

$N_2O - C_2H_2$ 火焰原子吸收光谱法 测定特规氢氧化钾中钙含量

薛光荣

(中国航天科技集团公司空间电源研究所,上海 200233)

文 摘 提出用 $N_2O - C_2H_2$ 火焰原子吸收光谱法进行特规氢氧化钾中钙含量的测定,并对样品消化处理条件和干扰因素进行了综合考虑。实验表明:该方法具有很高的灵敏度、很好的重现性,同时具有步骤简单、操作容易掌握、干扰少等特点。测定样品含钙量时,其相对标准偏差均小于 1.0%,标准加入回收率均为 97.0% ~ 100% ($n=5$),适用于特规氢氧化钾中钙含量的测试,此方法达到了实验室的仪器分析质量与质量控制要求。

关键词 $N_2O - C_2H_2$ 火焰,原子吸收光谱法,特规氢氧化钾,钙

Measurement of Calcium of Special Compasses Potassium Hydroxide With $N_2O - C_2H_2$ Atomic Absorption Spectrometry

Xue Guang rong

(Shanghai Institute of Space Power Source, Shanghai 200233)

Abstract Measurement of calcium content with $N_2O - C_2H_2$ flame atomic absorption in special compasses is put forward, and the condition and the interference factor for sample digestion are considered. Results show that this method possess very good sensitivity, very good repeatability, simple processing steps, easy to operate, less interference, etc. The relative standard deviations are all less than 1.0% and the standard adding recovery is 97.0% ~ 100% ($n=5$), the practice shows that the method is fully suited to measure the calcium content in potassium hydroxide. This law can achieve the instrumental analysis quality of laboratory and quality control requirement.

Key words $N_2O - C_2H_2$ flame, Atomic absorption spectrometry, Special compasses potassium hydroxide, Calcium

1 引言

在化学电源的研制过程中,材料中元素的成分是十分重要的影响因素,其中特规氢氧化钾中钙含量的测定尤其重要。近几年,对含有较多共同被测离子的特规氢氧化钾中钙含量的测定,已有的文献均报道采用化学分析法和 $Ar - C_2H_2$ 火焰原子吸收

光谱法。由于化学分析方法操作极其繁杂,分析要求也极为严格,稍有不慎即会带来分析误差^[1-2];而采用 $Ar - C_2H_2$ 火焰原子吸收光谱法测定特规氢氧化钾中钙含量,测试仪器的电离干扰和化学干扰带来分析误差。基于此,作者研究运用 $N_2O - C_2H_2$ 火焰原子吸收光谱法进行特规氢氧化钾中钙含量的测

收稿日期:2004-08-02;修回日期:2004-10-20

作者简介:薛光荣,1954年出生,高级工程师,主要从事仪器、分析化学的研究与应用工作

定,同时用 AR - C₂H₂火焰原子吸收光谱法进行对比测试。用 N₂O - C₂H₂火焰原子吸收光谱法进行特规氢氧化钾中钙含量测定,具有很高的精确度、准确度及很高的灵敏度,分析速度快与容易掌握等特点,完全适用于含有较多共同被测离子特规氢氧化钾中钙含量生产现场控制分析和样品系统分析。

2 实验

2.1 仪器

M - 5型原子吸收光谱仪、钙空心阴极灯(美国热能公司);气体为 N₂O - C₂H₂。仪器工作参数及测定条件见表 1。

表 1 仪器工作参数及测定条件

待测元素	元素分析线/mm	灯电流/mA	光谱通带/mm	燃烧器高度/mm	燃气流量/L·min ⁻¹	测定范围/mg·L ⁻¹
Ca	422.7	6	0.4	13	6.5	0.5 ~ 50

2.2 试剂

(1)钙标准浸渍液 (Ca, 1 000 mg/L):准确称取 2.498 g 碳酸钙(110 烘干)置于 200 mL 烧杯中,加 2 mol/L 盐酸溶液 30 mL,缓慢加热溶解。冷却到常温后移入 1 L 容量瓶中,稀释至满刻度,混匀,备用。钙标准浸渍液 (Ca, 100 mg/L):分取 10.0 mL 钙标准浸渍液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至满刻度,混匀。

(2)氯化镧 LaCl₃溶液: 30 g/L。

(3)柠檬酸氢二铵 C₆H₁₄N₂O₇: 20 g/L。

(4)盐酸 HCl溶液: 2 mol/L。

实验所用试剂均为分析纯或分析纯以上的试剂。

(5)实验用水为去离子水(由上海安谱科学仪器有限公司所提供的实验室去离子水装置制备)。

2.3 测定方法

准确移取 0.5、0、10.0、15.0、20.0、25.0 mL 钙标准溶液置于 250 mL 容量瓶中,加入 30 g/L LaCl₃ 5 mL 和 20 g/L C₆H₁₄N₂O₇ 5 mL,然后用去离子水稀释至满刻度,混匀。此时含 Ca 浓度为 0.2、0.4、0.6、0.8、10.0 mg/L,在符合原子吸收光谱仪工作参数及测定条件下,对钙的吸光度进行测定,结果见表 2。

表 2 吸光度测试结果¹⁾

Ca 浓度 /mg·L ⁻¹	吸光度 (ABS) /10 ⁻³
0.0	0
2.0	8
4.0	16
6.0	23
8.0	31
10.0	40

注: 1)相关系数为 0.999 5;直线回归方程 $Y=0.00394X - 0.00047$ 。

2.4 试样制备

准确称取 0.2 ~ 1.0 g 的特规氢氧化钾样品(由于试样易吸水,应采用差减称样方法)放入 250 mL 烧杯中,用 50 mL 去离子水稍许加热溶解,冷却后,置于 250 mL 容量瓶中,加入 30 g/L LaCl₃ 5 mL 和 20 g/L C₆H₁₄N₂O₇ 5 mL,然后用去离子水稀释至满刻度,混匀。如被测浓度高于测定范围上限,则分液后补足 LaCl₃和 C₆H₁₄N₂O₇。

3 结果与讨论

3.1 测定结果

钙含量及回收率的测定结果见表 3、表 4,可看出测量值相对标准偏差不大于 1.0%、其回收率能保持在 97% ~ 100%内。

表 3 钙含量测定结果 (n = 10)

试样编号	样品测定值 /mg·L ⁻¹										平均值 /mg·L ⁻¹	标准偏差 /10 ⁻⁴ mg·L ⁻¹	相对误差 /%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
1 [#]	1.25	1.26	1.25	1.25	1.26	1.25	1.25	1.26	1.25	1.26	1.26	72	0.56
2 [#]	2.55	2.56	2.57	2.55	2.56	2.56	2.57	2.57	2.56	2.56	2.56	73	0.29
3 [#]	3.81	3.80	3.79	3.80	3.81	3.80	3.80	3.81	3.81	3.82	3.81	85	0.22
4 [#]	5.13	5.15	5.16	5.16	5.15	5.13	5.12	5.13	5.14	5.14	5.14	140	0.27
5 [#]	6.31	6.32	6.32	6.33	6.30	6.32	6.33	6.30	6.31	6.32	6.32	110	0.17
6 [#]	7.52	7.54	7.53	7.54	7.52	7.52	7.54	7.54	7.53	7.52	7.53	94	0.13

表 4 钙的回收率测试结果 (n=5)

Tab 4 Test results of calcium recovery rate

试样 编号	钙的浓度 /mg·L ⁻¹	标准液钙加入 量/mg·L ⁻¹	样品测定值 /mg·L ⁻¹					平均值 /mg·L ⁻¹	回收率 /%
			1	2	3	4	5		
1 [#]	1.25	1.0	2.23	2.24	2.23	2.23	2.23	2.23	98.0
2 [#]	1.25	1.5	2.74	2.74	2.73	2.74	2.73	2.74	99.3
3 [#]	1.25	2.0	3.23	3.22	3.23	3.22	3.23	3.23	99.0
4 [#]	1.25	2.5	3.74	3.73	3.73	3.72	3.73	3.73	99.2
5 [#]	2.50	2.5	4.99	4.98	4.99	4.98	4.98	4.98	99.2
6 [#]	3.75	2.5	6.23	6.22	6.23	6.23	6.22	6.23	99.2

3.2 实验方法的对比测试结果

应用具有可比性的不同分析方法,对同一标准样品进行分析,将所得到的测定结果作相互比较后,根据其符合程度来比较测定的准确度。用这种比较实验方法是分析质量控制方法的一种有效途径(表5)。

表 5 两种实验方法测定钙含量的比较

Tab 5 Two kinds of comparisons of experiment method of calcium content mg/L

样品 标准值	AR - C ₂ H ₂ 火焰 原子吸收光谱法			N ₂ O - C ₂ H ₂ 火焰 原子吸收光谱法		
	1	2	3	1	2	3
	2.00	4.21	4.36	4.15	2.03	2.04
4.00	6.01	5.95	5.86	4.01	4.04	4.02
6.00	8.23	7.95	8.86	6.01	6.03	6.02
8.00	9.21	9.31	9.78	8.05	8.04	8.05

从以上比较实验的测定数据进一步证明了,用 N₂O - C₂H₂火焰原子吸收光谱法测定特规氢氧化钾中钙含量时,精度和准确度高,完全可以用于产品质量控制。

3.3 元素分析线选择

用 N₂O - C₂H₂火焰原子吸收光谱法测定钙含量时,完全可避免化学干扰和物理干扰。要得到良好的特征浓度和满意的线性分析曲线,选择钙的元素分析线是 422.7 nm,其特征浓度是 0.09 mg/L · 1%,检测限为 0.001 mg/L。由于 422.7 nm 元素分析线的特征浓度和检测限与仪器性能密切相关,仪器的光电倍增管在钙的灵敏度太高时会呈现出信噪比不好,影响测定值,所以要特别引起注意。

3.4 火焰条件选择

在测定钙的吸光度时,当样品相同时, N₂O - C₂H₂火焰的吸光度要比 AR - C₂H₂火焰中的吸光度要小。因为 N₂O - C₂H₂火焰温度高,适用于测定各种基体复杂的样品以及干扰元素共存的特规氢氧化钾中的钙含量。当试样中含有大量硅酸盐时效果更加明显。

3.5 燃烧器高度选择

在进一步研究特规氢氧化钾中钙含量的分析中发现,在测定样品时火焰燃烧器的高度不同,干扰的情况也不同。为此,必须选择合适的燃烧器高度,这样在测定中能够减少甚至完全消除各种化学与物理干扰因素,但是测量高度过高或过低时,灵敏度会发生很大变化。本方法在测定钙含量时,火焰燃烧器高度选择为 13 mm 时,完全能满足测定技术指标与实际情况的需要,见表 6。

表 6 燃烧器高度与吸光度的关系

Tab 6 Relationship between fluidizer head and absorbance

燃烧器高度 /mm	吸光度 (ABS) /10 ⁻³
9	26
10	28
11	30
12	33
13	34
14	32
15	28

3.6 工作电流选择

实验证实,工作电流的大小对光源辐射强度、共振线的轮廓、空心阴极灯的寿命都有较大的影响。

工作电流降低,虽然灵敏度有所提高,信噪比高、稳定性较差;工作电流提高可以提高测定的稳定性,但灵敏度降低^[3]。因此在使用 N₂O - C₂H₂火焰原子吸收光谱法测定钙含量时,由于原子化发射强、噪声大,分析中必须选择合适的工作电流。既要考虑灵敏度,又要保证测定的稳定性,为此最佳选择值为 6 mA (表 7)。

表 7 灯电流与吸光度的关系

Tab 7 Relationship between absorbing value and lamp current

灯电流 /mA	吸光度 (ABS) /10 ⁻³
3	17
4	18
5	20
6	21
7	19
8	17
9	15

3.7 测定方法与条件

要提高对样品测定的灵敏度,除了找出测定钙的最佳条件外,还应该用化学法提高原子化的效率,在一定的外界条件下,通常被测元素形成分子的键能大小是决定原子化的主要因素。将试样制备成偏酸性溶液时,测试灵敏度高。由于特规氢氧化钾溶液属强碱性试样,必须改变溶液的酸碱度、降低溶液的黏度和表面张力^[4],否则吸收量增加使火焰温度偏高,影响测量精度。要提高精度和准确度,不但要靠仪器的性能稳定,同时也要严格控制测定条件。应用 N₂O - C₂H₂火焰原子吸收光谱法测定钙含量时,各种干扰的情况与所用的火焰条件、火焰位置等因素密切相关,要特别引起注意。

3.8 样品状态转变过程的控制

用原子吸收光谱测定特规氢氧化钾中钙含量样品时,首先必须把颗粒样品转变成溶液。鉴于特规氢氧化钾中含有易吸水的成分,因而从取样直到称量分析过程中尽量缩短时间,并保持干燥。如果能够很好地完成这种转变,可以从一个溶液中用原子

吸收法测定各种杂质含量。对氢氧化钾经常用于获取液态样品,合适的溶解样品应满足两项要求:一是消化处理分解完全;二是消化处理过程中不应引入任何要求测定的元素。

3.9 共存元素的干扰效应

试验进一步表明:试样在 100 mL 体积中,共存离子允许量: Pb²⁺、Mn²⁺、Cu²⁺、Fe²⁺、Mg²⁺ (250 mg/L); Zn²⁺、Na⁺、B³⁺ (200 mg/L)以上共存离子不影响特规氢氧化钾中含钙量的测定。大量 Si能使测试结果偏低 7%,当用 N₂O - C₂H₂火焰原子吸收光谱法测定钙含量时,硅酸盐的影响可用钼酸铵消除或用 C₆H₁₄N₂O₇ 避免,而且这两种添加剂对测定钙含量的灵敏度没有影响^[5],可以获得可靠的分析结果。

4 结论

运用 N₂O - C₂H₂火焰原子吸收光谱法对特规氢氧化钾中钙含量测定的分析结果表明:该方法具有很高的灵敏度、很好的重现性,步骤简单、操作容易掌握、干扰少等特点。测定样品中钙含量时,其相对标准偏差均小于 1.0%。标准加入回收率均为 97.0% ~ 100% (n = 5)之内,适用于特规氢氧化钾中钙含量的测试,其精度与准确度均能满足空间电源产品研制工作的质量控制要求。检测手段可靠,结果令人满意。

参考文献

- 1 Anon J. Atomic absorbs newly tests the method Anal At Spectrom, 1997: 12 (12): 543 ~ 555
- 2 Kellner R, Mement J. Chemical Analysis New York: Publishing Company, 1995: 159 ~ 286
- 3 Cramer J M. Atomic Absorption Spectrometry. New York: Publishing Company, 1982: 43 ~ 46
- 4 邱德仁. 原子光谱分析. 上海: 上海复旦大学出版社, 2002: 277 ~ 284
- 5 李述信. 原子吸收光谱分析中的干扰及消除方法. 北京: 北京地质出版社, 1987: 103 ~ 109

(编辑 李洪泉)