

ICP-AES 法测定高浓度钙和锶

毕玉敬^{1,2}, 李海军¹, 赵 静^{1,2}, 宋彭生¹, 孙 柏¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 应用 ICP-AES 法测定高浓度 Ca、Sr 混合溶液, 选择了合适的分析谱线。在较高浓度时, 混合溶液中 Ca、Sr 之间无显著影响, 配制样品及标准时可忽略两者之间的相互影响。测定时酸效应较明显。当待测样品与标准均采用水配制, 待测样品总盐浓度在 0.65% 以内时, 测定结果与标准浓度相对误差小于 1%。

关键词: ICP-AES; 钙; 锶

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)04-0034-04

1 前 言

近年来,在我国西部发现了大量油田水资源,这些油田水的化学类型按照苏林分类属于氯化钙型^[1]。以柴达木盆地油田水为例,富含氯化锂、氯化钙、氯化锶等矿物^[2]。氯化钙-氯化锶-水三元体系是该油田卤水体系的一个次级体系,研究此体系能为该油田水的开发利用过程中锶、钙的分离提供基础数据。

要准确描述上述三元各组分的含量及各相区的界限、相互关系等,离不开准确的分析方法。当锶-钙离子共存时,用络合滴定法分析锶、钙,相互之间会产生严重的干扰。已经报道的钙、锶共存时的分析方法有极谱法^[3]、丙酮萃取法^[4]、硝酸盐析法^[5]、电导法^[6]等。这些方法的前处理过程比较复杂,需要多次沉淀、烘干、溶解及过滤操作,分析样品的耗时长、过程复杂,数据精度不能满足要求。在氯化钙-氯化锶-水体系中,两种盐的浓度较高,而且两种盐的浓度比例变化较大,针对该问题,本文在已有 ICP-AES 法测定钙^[8]、锶^[9]基础上,从分析谱线、钙-锶之间的相互影响和酸效应等 3 个

方面,用 ICP-AES 仪进行了同时测定高浓度钙、锶的方法研究。

2 实验部分

2.1 主要实验试剂与仪器

六水合氯化钙, G. R, 天津华北特种试剂有限公司, 二次重结晶后, 配制 1% 储备液; 六水合氯化锶, G. R, 天津华北特种试剂有限公司, 二次重结晶后, 配制 1% 的储备液; 水, 经离子交换和二次蒸馏过的纯水, pH = 6.60, 电导率 $< 1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; 盐酸, G. R, 甘肃白银化学试剂厂; 硝酸, G. R, 甘肃白银化学试剂厂。BP 210S 型分析天平(德国赛多利斯公司); ICAP 6500 DUO 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电公司)。

2.2 仪器工作条件

雾化器, 高盐雾化器; 泵速, 50 r/min; 雾化气流速, 0.55 L/min; RF 功率, 1 150 W; 冷却气流量, 12 L/min; 辅助气流量, 0.5 L/min。

收稿日期: 2011-03-31; 修回日期: 2011-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20773152); 青海省科技创新能力促进计划项目(2009-Z-725)资助

作者简介: 毕玉敬(1986-), 男, 硕士, 重要研究方向为溶液化学。

通信作者: 孙柏。E-mail: sunb@isl.ac.cn。

2.3 实验方法

根据多元素混合标准溶液的配制原则^[10],同时考虑氯化钙-氯化锶-水三元体系饱和时钙锶质量比,采用搭配法配制了系列混合标准(以下简称混标)。此外,分别配制了氯化钙、氯化锶单盐系列标准(以下简称Ca单标、Sr单标),作为对比标准使用。为配置标准溶液,分别配置了所需两种盐的储备液。用质量滴定法,同时标定储备液中阴、阳离子的含量,两者相对偏差 $<0.2\%$,取其平均值作为储备溶液的标准浓度。

根据氯化钙-氯化锶-水三元体系 28°C 时溶解度,选取不同锶钙质量比配制待测样品,溶剂分别采用纯水和 1% 硝酸配制。本文中储备液、待测液单盐样品标准浓度均采用质量百分数。

3 实验结果与讨论

3.1 分析谱线选择

分析谱线的选择,直接影响测定结果的准确性及测定方法的可信度。根据谱线库提供的谱线和灵敏度数据,选出多条干扰较小的谱线进行测定。通过每条分析谱线测定样品浓度与标准浓度对比、工作曲线的相关系数以及待测样品与标准的相对误差,选择合适的分析谱线。

在2.2仪器工作条件下分别采用单标和混标溶液系列进行测定, CaCl_2 、 SrCl_2 的质量浓度在 0.5% 以内时,同时考虑与其对应的发射强度呈较好的线性关系,作为谱线的选择标准。各分析谱线对应标准曲线线性相关系数列于表1。虽然Ca 317.933 nm 、 373.690 nm 和Sr 228.200 nm 、 346.446 nm 分析谱线的相关系数还可以,但测试标准样品结果与标准值相对偏差较大。最终选取Ca 183.801 nm 、 315.887 nm 和Sr 215.284 nm 、 216.596 nm 作为检测谱线。

3.2 基体匹配

在氯化钙-氯化锶-水体系中两种被测元素的发射强度变化范围较大,为了提高分析准确度,配制混合标准溶液时,按照体系中预计的 CaCl_2 、 SrCl_2 浓度变化趋势配制,使标准溶液与待测溶液的化学成分和物理状态基本一致,以消除基体干扰。

3.3 样品中元素之间相互影响

表2为采用不同标准测定的Ca、Sr浓度对比。实验数据表明,使用混标测定的结果与单标测定结果的相对误差很接近,测定浓度相对误差均稳定在 1% 左右。说明Ca、Sr共存在较高浓度时,两者之间无显著影响,故在配制和测定高浓度Ca、Sr混合液时,可以忽略这两种元素之间的相互影响。

表1 不同波长下标准曲线相关系数对比

Table 1 Comparison among the correlation coefficient of standard curve at different wavelength

元素	检测波长/nm	线性相关系数	w测定值/%	w标准值/%	相对误差/%
Ca单标	183.801	0.999 963	0.282 0	0.279 7	0.82
	315.887	0.999 947	0.282 1	0.279 7	0.86
	317.933	0.999 990	0.263 8	0.279 7	-5.68
	373.690	0.999 776	0.262 7	0.279 7	-6.08
Sr单标	215.284	0.999 965	0.260 4	0.259 8	0.23
	216.596	0.999 975	0.260 1	0.259 8	0.12
	228.200	0.999 841	0.267 4	0.259 8	2.93
	346.446	0.999 954	0.275 1	0.259 8	5.89

表 2 不同标准对 Ca、Sr 测定结果的影响

Table 2 Effect of different kinds of standards on the measurement results of Ca and Sr

标准	样品	检测波长/nm	w 测定值/%	w 标准值/%	相对误差/%
Ca 单标	A	Ca 183.801	0.305 5	0.300 1	1.80
		Ca 315.887	0.302 2	0.300 1	0.70
Ca 183.801		0.302 2	0.300 1	0.70	
Ca 315.887		0.301 2	0.300 1	0.37	
Sr 单标		Sr 215.284	0.079 9	0.080 1	-0.25
		Sr 216.596	0.080 2	0.080 1	0.12
混标		Sr 215.284	0.078 9	0.080 1	-1.50
		Sr 216.596	0.080 1	0.080 1	-0.00
Ca 单标	B	Ca 183.801	0.121 7	0.119 9	1.50
		Ca 315.887	0.120 2	0.119 9	0.25
Ca 183.801		0.120 7	0.119 9	0.67	
Ca 315.887		0.120 8	0.119 9	0.75	
Sr 单标		Sr 215.284	0.246 6	0.249 8	-1.28
		Sr 216.596	0.246 7	0.249 8	-1.22
混标		Sr 215.284	0.248 0	0.249 8	-0.70
		Sr 216.596	0.248 4	0.249 8	-0.55

表 3 不同酸度对测定结果的影响

Table 3 Effect of different acidity conditions on the measurement results of Ca and Sr

标准溶剂	样品	样品溶剂	检测波长/nm	w 测定值/%	w 标准值/%	相对误差/%
H ₂ O	1	H ₂ O	Sr 215.284	0.149 9	0.150 1	-0.13
H ₂ O		H ₂ O	Sr 216.596	0.149 6	0.150 1	-0.33
H ₂ O		H ₂ O	Ca 183.801	0.300 3	0.299 9	0.13
H ₂ O		H ₂ O	Ca 315.887	0.300 3	0.299 9	0.13
1% HNO ₃	2	1% HNO ₃	Sr 215.284	0.094 5	0.100 1	-5.59
1% HNO ₃		1% HNO ₃	Sr 216.596	0.094 7	0.100 1	-5.39
1% HNO ₃		1% HNO ₃	Ca 183.801	0.281 6	0.300 4	-6.26
1% HNO ₃		1% HNO ₃	Ca 315.887	0.280 1	0.300 4	-6.76
H ₂ O	3	1% HNO ₃	Sr 215.284	0.101 8	0.100 1	1.70
H ₂ O		1% HNO ₃	Sr 216.596	0.101 9	0.100 1	1.80
H ₂ O		1% HNO ₃	Ca 183.801	0.307 4	0.300 4	2.33
H ₂ O		1% HNO ₃	Ca 315.887	0.304 6	0.300 4	1.40
1% HNO ₃	4	H ₂ O	Sr 215.284	0.116 2	0.124 9	-6.97
1% HNO ₃		H ₂ O	Sr 216.596	0.116 4	0.124 9	-6.81
1% HNO ₃		H ₂ O	Ca 183.801	0.272 4	0.294 9	-7.63
1% HNO ₃		H ₂ O	Ca 315.887	0.272 0	0.294 9	-7.77
1% HNO ₃	5	1% HNO ₃	Sr 215.284	0.646 1	0.642 9	0.50
1% HNO ₃		1% HNO ₃	Sr 216.596	0.636 9	0.642 9	-0.93
1% HNO ₃	6	1% HNO ₃	Ca 183.801	0.493 0	0.497 6	-0.92
1% HNO ₃		1% HNO ₃	Ca 315.887	0.498 0	0.497 6	0.08

3.4 酸效应

雾室及雾化器构成的进样系统,对于雾化性能有重要影响。衡量雾化器的主要性能指标是雾滴直径,光谱分析要求细小而均匀的气溶胶^[10]。向溶液中加入一定量的酸,可以细化雾滴,但会降低雾化器的试液提升量。通常 ICP-AES 测定天然矿泉水样品时,因样品中有不溶于纯水的微粒,为了提高灵敏度,酸度控制在 5% 以内。由于本研究的样品皆为水溶液的均质体,只考察了用纯水与 1% 硝酸配制标准和被测样品时,不同酸度所产生的酸效应。分别用纯水和 1% 硝酸配制标准和被测样品溶液,采用 Sr 215.284 nm、216.596 nm 和 Ca 183.801 nm、315.887 nm,测定了已知 Sr、Ca 浓度的样品,实验数据归纳于表 3。

对比表 3 中数据可以看出,当标准溶液与被测样品酸度一致时,测定相对误差较小,可在 1% 以内,如 1[#]、5[#] 和 6[#] 3 组数据所示。用水配标准,分别测定酸配和水配样品,测定偏差相对较小(<2.5%),其中标准溶液与被测样品都用水配时,测定的相对偏差最小,可<0.5%。反之,用酸配标准,测定水配和酸配样品时,可产生较大的负偏差,均>7%。

4 结 论

通过本实验可以看出,对高浓度 Sr、Ca 离子样品的测定时,可以通过选择合适测定谱线、控制标准溶液和被测样品的酸度及总盐度,测量相对误差可以控制在 1% 以内。待测样品与标准均采用水配制为佳。测定盐浓度在

0.65% 以内时,相对误差可控制在 1% 以内。在较高测定浓度时,Ca、Sr 之间无显著影响,配制样品及标准时可忽略两种元素之间的相互影响。

参考文献:

- [1] 付建龙,吴蝉,舒树兰,等.柴达木盆地西部第三系油田卤水资源可利用性分析[J].盐湖研究,2006,14(03): 22-25.
- [2] 吴伟.南冀山油田水中锶的分析与分布规律初探[D].西宁:中国科学院青海盐湖研究所,2007.
- [3] Zlotowski I, Kolthoff I M. Polarographic Behavior of Alkaline Earth Metals. II. The Polarographic Determination of Calcium Alone and in the Presence of Other Alkaline Earth Metals [J]. J. Phy. Chem, 1945, 49(4): 386-405.
- [4] Kobe K A, Motsch W L. Determination of Strontium in the Presence of Calcium [J]. Anal. Chem. 1951, 23(10): 1498-1499.
- [5] Willard H H, Goodspeed E W. Separation of Strontium, Barium, and Lead from Calcium and Other Metals-By Precipitation as Nitrates [J]. Ind. Eng. Chem, 1936, 8(6): 414-418.
- [6] Assarsson G O, Balder A. Determination of Calcium and Strontium in a Mixture [J]. Anal. Chem, 1952, 24(10): 1679.
- [7] Assarsson G O, Balder A. Equilibria between 18 and 114°C in the aqueous ternary system containing Ca^{2+} , Sr^{2+} and Cl^- [J], J. Phys. Chem, 1953, 57(7): 717-722.
- [8] 陶丽萍,石华,陈建帮.利用 ICP-AES 中钙的主次灵敏线同时测定各种盐湖卤水中的钙[J].光谱实验室,2009, 26(3): 591-593.
- [9] 吴伟,李冰,董迈青,等. ICP-AES 法测定南冀山油田水中的锶[J],盐湖研究,2007,15(3): 48-50.
- [10] 辛仁轩.等离子体发射光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2005.

(下转第 52 页)

Improvement of the Synthetic Process of Tetrabromobisphenol A

CHEN Jian-fu

(Zhangzhou Institute of Technology, Department of Food and Biology Engineering,
Zhangzhou, 363000, China)

Abstract: The tetrabromobisphenol A was synthesized with acetonitrile as organic solvent from bisphenol-A, bromine and hydrogen peroxide. The influence on the production of bisphenol A was discussed by the way of feeding, stirring speed, the ratio of $n(\text{Br}_2)/n(\text{BPA})$, temperature, the rate of oxidant. The production rate of bisphenol A can be up to 95.2% under given laboratory conditions.

Key words: Bisphenol-A; Acetonitrile; Tetrabromobisphenol A; Bromine

(上接第 37 页)

Determination of Calcium and Strontium at High Concentration by ICP-AES

BI Yu-jing^{1,2}, LI Hai-jun¹, ZHAO Jing^{1,2}, SONG Peng-sheng¹, SUN Bai¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: The mixed solution that contained high concentration of calcium and strontium was determined by ICP-AES. The applicable analytical lines were chosen. The interaction between calcium and strontium is not serious in mixed solution at high concentration. The interaction can be neglected when preparing standard and samples. The acid effect is obvious. The relative error can be controlled within 1% when acidity of determined sample corresponds with standard sample and the salt concentration is less than 0.65%.

Key words: ICP-AES; Calcium; Strontium