

# 硅钙合金中钙含量的测定

薛光荣<sup>①</sup> 沈志希<sup>a</sup>

(中国航天科技集团公司上海空间电源研究所 上海市苍梧路 388 号 200233)

<sup>a</sup>(上海安谱科学仪器有限公司分析测试中心 上海市 200030)

**摘要** 研究了用一氧化二氮-乙炔火焰原子吸收光谱法测定硅钙合金中钙,并对样品消化处理条件和干扰因素进行了综合考虑。该法灵敏度高、步骤简单,操作容易掌握,干扰少等特点。其相对标准偏差均小于 1.0% ( $n=6$ )。加标回收率均为 97.0%—100.0% 范围内,本法完全达到了仪器分析质量与质量控制要求。

**关键词** 一氧化二氮-乙炔火焰,原子吸收光谱法,硅钙合金,钙。

**中图分类号:** O657.32 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-8138(2006)01-0055-03

## 1 前言

在航天空间电源系统的电池研制过程中,材料的质量含有元素成分显得十分重要。在硅钙合金中钙含量的测定尤其重要。最近几年,对硅钙合金中钙含量的测定,已有的文献均报道采用化学分析 EDTA 滴定法<sup>[1,2]</sup>。由于 EDTA 滴定法操作极其繁杂,分析要求也极为严格,稍有不慎即会带来分析误差。而空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定硅钙合金中钙含量,其仪器的电离干扰和化学干扰影响了测定的值。

作者研究并运用一氧化二氮-乙炔火焰原子吸收光谱法进行硅钙合金中钙含量测定。用一氧化二氮-乙炔火焰原子吸收光谱法测定硅钙合金中钙,方法具有很好的精密度与准确度,很好的灵敏度,分析速度快与容易掌握等特点。完全适用于硅钙合金中钙含量生产现场控制分析和样品系统分析。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器与工作条件

仪器: M-5 型原子吸收光谱仪(美国热能公司);钙空心阴极灯(美国热能公司);气体为一氧化二氮( $N_2O$ )-乙炔( $C_2H_2$ )。

原子吸收光谱仪测定条件:分析线波长为 422.7nm,空心阴极灯电流为 8.0mA,一氧化二氮流量为 6.5L/min,乙炔流量为 2.0L/min,光谱通带为 0.5nm,燃烧器高度为 12mm。

### 2.2 主要试剂

钙标准储备溶液 I (Ca 1000mg/L):准确称取经 105—110℃干燥至恒重的高纯试剂碳酸钙 2.4972g,置于 200mL 烧杯中,加入尽量少的盐酸(约 10mL),缓慢加热溶解,煮沸除去  $CO_2$ ,冷却到常温后移入 1L 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,备用。钙标准溶液 I (Ca 100mg/L):分取钙标准储备溶液 I 10.0mL 于 100mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混均;钼酸铵溶液:  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  30g/L;氯化锶溶液:  $(SrCl_2)$  40g/L;氯化钠溶液:  $(NaCl)$  60g/L;实验用水为纯水,电阻率在

<sup>①</sup> 联系人,电话:(021)64081789-107;E-mail:xueguangrong@hotmail.com

作者简介:薛光荣(1954—),男,上海市人,高级工程师,现从事仪器分析化学的研究与应用。

收稿日期:2005-08-12;接受日期:2005-08-30

12×10MΩ/cm 以上(有上海安谱科学仪器有限公司所提供的 ROM-151 型实验室用的纯水装置)。实验所用的试剂均为分析纯。

### 2.3 测定方法

准确移取 0.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0mL 钙标准溶液(100mg/L)置于 250mL 容量瓶中。(此时含 Ca 浓度为 0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0mg/L),加入钼酸铵溶液 15mL、氯化锶溶液 15mL、氯化钠溶液 20mL,然后用纯水稀释至刻度,混匀。在原子吸收光谱仪器工作参数及测定条件下,测定其吸收值,绘制钙校准曲线。通过校准曲线,求出试样中的钙含量,见表 1。

表 1 测定范围及线性

(吸收值)

元素	标准系列溶液(mg/L)						相关系数	直线回归方程
	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0		
Ca	0.0	0.012	0.025	0.037	0.049	0.062	0.9997	$y=161.64x-0.0162$

### 2.4 试样制备

准确称取 0.5g 左右的硅钙合金样品放入 100mL 烧杯中,样品经 20mL 硝酸-氢氟酸(10+1)加热溶解,待样品完全溶解后,冷却,置于 250mL 容量瓶中,加入钼酸铵溶液 15mL、氯化锶溶液 15mL、氯化钠溶液 20mL,然后用纯水稀释至刻度,混匀。如测定浓度高于测定范围上限,则分液后需补足钼酸铵溶液、氯化锶溶液和氯化钠溶液,待测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品测定结果

样品分析结果:相对标准偏差不大于 1.0%、其回收率均能保持在 97%—100%之内(回收率要求符合课题指标 97%—103%范围内)。见表 2。

表 2 样品测定结果

(n=6)

编号	钙的测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	RSD(%)	加入量(mg/L)	测得值(mg/L)	回收率(%)
	1.25	1.26	1.25	1.25	1.26	1.25					
1	1.25	1.26	1.25	1.25	1.26	1.25	1.25	0.42	0.5	1.74	98.0
2	2.55	2.56	2.57	2.55	2.56	2.56	2.56	0.29	1.0	3.52	97.0
3	3.81	3.80	3.79	3.80	3.81	3.80	3.80	0.20	1.5	5.26	97.3
4	5.13	5.15	5.16	5.16	5.15	5.13	5.15	0.27	2.0	7.10	97.5
5	6.31	6.32	6.32	6.31	6.30	6.34	6.32	0.22	2.5	8.76	97.6

### 3.2 实验方法的比较

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。见表 3。

表 3 钙含量测定的实验方法的比较

钙标准值(mg/L)	钙含量测定值(mg/L)								
	(EDTA 滴定法)			(空气-乙炔火焰原子吸收光谱法)			(一氧化二氮-乙炔原子吸收光谱法)		
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 1 次	第 2 次	第 3 次
2.00	分析数据波动大			3.32	3.37	3.33	2.07	2.05	2.05
4.00	分析数据波动大			5.10	4.88	4.87	4.06	4.06	4.05
6.00	8.32	9.25	9.59	7.28	6.98	6.90	6.06	6.05	6.04
8.00	11.48	12.13	12.76	8.78	8.99	8.44	8.08	8.07	8.07

从以上不同分析方法的测定数据证明了,用一氧化二氮-乙炔火焰原子吸收光谱法测定硅钙合金中钙含量时,精密度和准确度高,完全可以适用于产品质量控制。

### 3.3 分析线选择

用一氧化二氮-乙炔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 422.7nm,其特征浓度是

0.05mg/L·1%,检出限为0.001mg/L。由于422.7nm元素分析线的特征浓度和检出限与仪器性能有关<sup>[3,4]</sup>,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 火焰的选择

在测定钙的吸收值时,当样品基体组成保持一致,那么,一氧化二氮-乙炔火焰的吸收值要比空气-乙炔火焰中的吸收值要小一些。因为一氧化二氮-乙炔火焰温度高,适用于测定各种基体复杂的样品以及干扰元素共存的硅钙合金中钙。在试样中含有大量硅酸盐存在时更加显示这一特点。

### 3.5 样品处理和影响

用原子吸收光谱测定硅钙合金样品中钙时,在样品转变成溶液的处理过程中,从取样到称量分析过程中尽量缩短时间,并保持干燥。如果能够成功这种转变,可以从一个溶液中用原子吸收法测定各种含量。对硅钙合金中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。

### 3.6 共存离子干扰及其消除方法

试验进一步表明:试样在100mL体积中,当测定误差在±5%以内时,共存离子允许量(以mg/L计):Pb<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ti<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>(250);Zn<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、B<sup>3+</sup>(200)以上共存离子不影响硅钙合金中含钙量的测定。在标准溶液和样品中,加入氯化钠能防止硅酸聚合及试样粘底结块,同时抑制了化学干扰。在测定钙含量时,硅的存在,能降低其灵敏度。当在样品溶液中加入氯化铯、氯化钠和钼酸铵可以抑制这些干扰的影响。而且这几种添加剂对测定钙的灵敏度没有影响<sup>[5,6]</sup>,可以获得可靠的分析结果。

## 4 结论

综上所述,运用一氧化二氮-乙炔火焰原子吸收光谱法对硅钙合金中钙含量测定的分析,结果表明,该方法具有灵敏度高、选择性和重现性好。其精密度与准确度均能满足航天空间电源系统研制工作的要求。完全达到了实验室的仪器分析质量与质量控制的要求。

## 参考文献

- [1] 鞍钢,沈钢编.实用冶金分析[M].辽宁:科学技术出版社,1990,538—540.
- [2] Anon J.原子吸收光谱的新近出版物[J].*Anal. At. Spectrom.*,1997,12(12):543—555.
- [3] Kellner R,Merment J.*Chemical Analysis*[M].New York:Scientific Publishing Company,1995.106—259.
- [4] Pearl C.*Quantitative Chemical Analysis*[M].New York:Scientific Publishing Company,1969.201—255.
- [5] Cramer J M.*Atomic Absorption Spectrometry*[M].New York:Scientific Publishing Company,1982.222—297.
- [6] 李述信.原子吸收光谱分析中的干扰及消除方法[M].北京:地质出版社,1987.103—109.

## Measurement of Calcium in the Silicon Calcium Alloy

XUE Guang-Rong SHEN Zhi-Xi<sup>a</sup>

(Shanghai Institute of Space Power Source, China Aerospace Science and Technology Corporation, Shanghai 200233, P. R. China)  
<sup>a</sup>(Analyze the Test Center, Shanghai ANPEL Science Instrument Company, Shanghai 200030, P. R. China)

**Abstract** The amount of calcium in the silicon calcium alloy was determined by nitrous oxide-acetylene flame atomic absorption spectrometer. The optimum conditions were studied. The method has the advantages of high sensitivity, less interference and good in selectivity and reappearance. The relative standard deviations are all less than 1.0% ( $n=6$ ) with standard adding recovery of 97.0%—100.0%, which are satisfactory for quality of laboratory.

**Key words** Nitrous Oxide-Acetylene Flame, Atomic Absorption Spectrometry, Silicon Calcium Alloy, Calcium.