

原子吸收光谱法测定硫酸盐型卤水中 Ca 的改进

张旭^① 曹宏杰

(青海省柴达木综合地质矿产勘察院测试中心 青海省格尔木市昆仑南路 12 号 816000)

摘要 采用原子吸收光谱法, 加入定量氯化锶消除 SO_4^{2-} 干扰, 过量的氯化锶作为释放剂, 对测定硫酸盐型卤水中的钙元素的最佳测定条件进行了探讨, 研究了元素间的干扰情况, 并进行了检出限、准确度、精密度试验, 结果均可满足要求。

关键词 原子吸收光谱法; 钙; 氯化锶; 硫酸盐型卤水

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2011)01-0069-03

1 引言

柴达木盆地盐湖多且分布广, 卤水资源丰富, 为生产钾钠锂盐的主要矿产资源地。其卤水资源类型很多, 主要有氯化物型、硫酸盐型卤水等。卤水中钙离子的测定早有报道, 分原子吸收光谱法^[1]、火焰原子吸收和发射光谱法^[2]。但是因为硫酸盐型卤水中 SO_4^{2-} 含量较高, 火焰原子吸收和发射光谱法仅仅对卤水中的阳离子干扰进行了细致描述, 并未对根本上影响 Ca^{2+} 测定的 SO_4^{2-} 离子干扰进行说明及解决, 原子吸收光谱法对如何消除 SO_4^{2-} 离子干扰做了细致的说明。本文以原子吸收光谱法为参考, 并对其改进, 根据卤水中 SO_4^{2-} 的含量, 定量加入 SrCl_2 消除 SO_4^{2-} 离子的干扰, 过量的 Sr 还可以作为释放剂, 抑制许多微量元素如铝、铍、钛、硅酸盐, 硫酸盐等能与钙形成不易解离的耐热化合物, 影响钙的原子化^[3], 以达到测定 Ca 的要求, 可获得满意的结果。实验结果表明, 本方法操作简单、结果可靠、实用性强。

2 实验部分

2.1 主要仪器

Z2000 型塞曼原子吸收分光光度计(日本日立公司)。

2.2 主要试剂

2.2.1 标准溶液

钙标准溶液: 0.1mg/mL, 称取烘干并在干燥器中冷却的碳酸钙基准试剂 2.4975g 于 100mL 烧杯中, 加入 20mL 蒸馏水、10mL 盐酸, 待溶解完全后, 移入 1000mL 容量瓶中, 用二次去离子水稀释至刻度并摇匀。分取 100mL 置于 1000mL 容量瓶中, 加入 1mL 盐酸, 用二次去离子水稀释至刻度并摇匀。

① 联系人, 手机: (0) 13897069460; E-mail: hanbin16@126.com

作者简介: 张旭(1982—), 男, 郑州市人, 助理工程师, 主要从事卤水和岩石矿物分析和研究工作。

收稿日期: 2010-04-01; 接受日期: 2010-05-12

2.2.2 实验试剂

硫酸根标准溶液: 1.0g/L, 用优级纯无水硫酸钠配制; 氯化锶溶液: 100g/L(GR)。实验用水为二次去离子水。

2.3 仪器条件

波长: 422.7nm; 光谱通带: 1.3nm; 灯电流: 7.5mA; 燃烧器高度: 7.5mm; 乙炔流量: 2.2L/min; 空气流量: 15.0L/min。

2.4 实验方法

吸取原卤水稀释 10 倍的水样 10mL 置于 100mL 容量瓶中, 根据 SO_4^{2-} 的含量加入和 SO_4^{2-} 定量反应完全的 SrCl_2 溶液, 待沉淀完全, 加入过量的 SrCl_2 10mL, 再加入 1mL 的盐酸后, 加水稀释至刻度, 摇匀, 用原子吸收光谱法测定, 同时做空白试验, 钙的标准工作系列: 0、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0、16.0mg/L。

3 结果与讨论

3.1 干扰离子的影响及消除

硫酸盐型卤水中的主要离子为 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 以及一些含量较低的微量元素。文献指出^[3], 在本实验条件下, K、Na 含量达 1000mg/L, 镁含量达 100mg/L 时不影响钙的测定。本文通过试验表明: K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 对 Ca^{2+} 的测定影响很小, 对 Ca^{2+} 测定影响最大的是 SO_4^{2-} 。本文在 100mL 容量瓶中加入不同量的 SO_4^{2-} , 分别加入相同的钙标准溶液 (4.0mg/L), 再加入 1% 的盐酸进行测定, 见图 1 中曲线 2。由曲线 2 可以看出 SO_4^{2-} 的含量越高对钙的干扰越大。见图 1。

根据待测溶液中 SO_4^{2-} 的含量, 加入和 SO_4^{2-} 定量反应完全的 SrCl_2 溶液, 待沉淀完全消除干扰后, 过量 10mL, 分别加入相同的钙标准溶液 (4.0mg/L) 和相应试剂进行测定, 见图中曲线 1。由曲线 1 可以看出加入 SrCl_2 可完全消除 SO_4^{2-} 的干扰, 见图 1。

3.2 介质的选择及酸度的影响

本方法考察了 HCl、 HNO_3 两种不同的介质对相同实验的不同影响。结果表明, HNO_3 介质抑制测定过程中钙离子的灵敏度; 而在 HCl 介质中在 0—1% 的酸度之间, 本方法对钙的测定均无太大影响, 结果见表 1, 在 1% 的 HCl 介质下, 钙离子的灵敏度达到最高, 因此本方法选择 1% 的 HCl 介质。

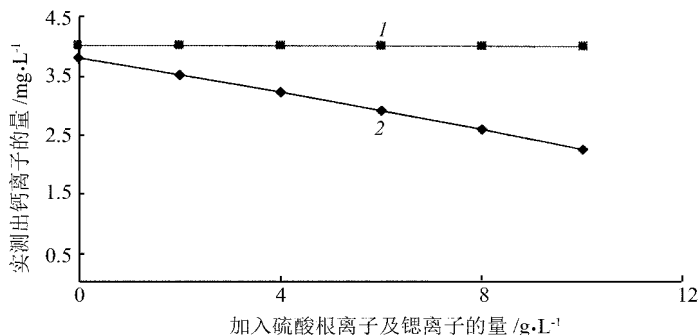


图 1 硫酸根离子对钙离子干扰及消除
1——消除硫酸根影响后的曲线; 2——硫酸根离子对钙离子的干扰曲线。

表 1 酸度的影响

加入钙离子的量(mg/L)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
HCl 酸度(V/V)	0	0.5	1	2	4	6	8	10
测得钙离子的量(mg/L)	3.98	3.99	4.01	3.90	3.71	3.58	3.44	3.32
HNO_3 酸度(V/V)	0	0.5	1	2	4	6	8	10
测得钙离子的量(mg/L)	3.98	2.45	2.61	2.67	2.68	2.68	2.69	2.69

3.3 精密度及方法检出限

取稀释 10 倍样品 10mL 于 100mL 容量瓶中,按照试验方法,对同一样品进行 12 次测定后,测得结果,计算相对标准偏差为 1.2%,方法检出限为 0.11mg/L。

4 样品分析

按照试验方法,抽取 2009 年青海省柴达木综合地质矿产勘察院测试中心对青海不同地区的 7 个卤水样进行分析,并在卤水试样中加入标准溶液后按分析步骤,测定钙离子的含量并计算回收率在 99.2%—100.3% 之间,结果见表 2。

表 2 钙离子测得的结果及回收率

样品	实测值(mg/L)	加标量(mg/L)	测得总值(mg/L)	回收率(%)
1#	1.27	5	6.27	100.0
2#	2.35	5	7.34	99.8
3#	3.68	5	8.64	99.2
4#	4.97	10	14.94	99.7
5#	6.6	15	21.57	99.8
6#	8.02	15	22.99	99.8
7#	12.3	20	32.36	100.3

5 结论

本方法通过加入定量或者过量的 SrCl₂ 作为释放剂,在 1% 的 HCl 介质下测定硫酸盐型卤水中的 Ca,实验结果表明本方法操作简单、结果可靠、实用性强。

参考文献

- [1] 李文波,祝云军,曹宏杰.原子吸收光谱法测定硫酸盐型卤水中的钙[J].光谱实验室,2005,22(6):1277—1279.
- [2] 张桂芹,孙建之,马培华等.火焰原子吸收和发射光谱法测定盐湖卤水种的钙[J].光谱实验室,2007,24(3):416—418.
- [3] 中华人民共和国地质矿产行业标准.地下水水质检验方法 火焰原子吸收光谱法测定钙镁[S].DZ/T0064.12-9.北京:中国标准出版社,1993.33—34.

Determination of Ca Improvement in Sulfate Type Brine by Atomic Absorption Spectrometry

ZHANG Xu CAO Hong-Jie

(Test Center of Qinghai Province Comprehensive Geological Mineral Reconnaissance Institution, Geermu, Qinghai 816000, P. R. China)

Abstract The amount of calcium in sulfate brine was determined by atomic absorption spectrometry with joining quantitative or excessive strontium chloride as the release reagent. The experimental test conditions were optimized. The interference between elements was discussed. The detection limit, accuracy, precision were investigated, that could meet the requirements.

Key words Atomic Absorption Spectrometry; Calcium; Strontium Chloride; Sulfate Type Brine