

ICP-AES 法直接测定饱和盐水中的微量元素

ICP-030

摘要：使用岛津公司 ICPE-9000 电感耦合等离子发射光谱仪，对氯碱行业饱和盐水中的钙、镁等 8 种微量元素采用直接进样法进行了检测，该方法具有灵敏度高，检出限低，分析速度快，重现性好，操作简单，可行度高等特点。

关键词：ICP-AES 饱和盐水 直接进样 杂质

在全世界的工业领域内对盐水中的金属元素浓度的检测都是非常重要的。无论是原材料如钠盐，镁盐，氯化物，溴化物的生产，还是成品盐如食用盐，路面防冻盐，水软化剂的生产，都要使用商用加工过的盐水。另外，盐水中得到的硫酸钠在纸浆，纸，纺织物和玻璃的生产过程中有重要作用。检测盐水中的痕量元素和相关化学物质对于保证工艺流程的安全，高效运行是必须的。饱和盐水还用于石油工业来提高油井的恢复率，盐水被注入到油井中迫使剩余的石油被抽取出来，因为盐水要渗入地下，所以必须进行检测以保护环境不被污染。除

了用于商业用途外，盐水还是环境污染的源头之一，例如盐水渗透到饮用水供给系统中会污染水质并导致饮用水必须经过预处理后才可以饮用。采用 ICP 来检测盐水，主要有两个技术难点，第一是，样品中高浓度易离子化的碱金属元素会干扰其他元素的检测结果，第二是样品中溶解的大量固体物质，很容易堵塞进样系统，尤其是雾化器。为此常常需要对样品进行稀释并花费大量的冲洗时间。本文采用标准加入法进行测定，弥补了稀释测定方法，因机体随时变化造成的痕量测定中的基体效应干扰。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后,用去离子水冲洗,干燥备用;实验所用HCl试剂优级纯试剂,高纯氯化钠(>99.99%),实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

移取 10 mL 饱和氯碱盐水于 50 mL 容量瓶中，分别加入 1 mL 浓盐酸（样品呈碱性，加入浓盐酸酸化），加入去离子水定容至刻度，摇匀待测。然后采用 5% 高纯 NaCl (> 99.99%) 和 1% HCl 基体匹配法配制标准曲线进行测定。

1.4 仪器参数和分析线的选择

以 5% 高纯 NaCl (> 99.99%) 和 1% HCl 为基体，配制 Al、Ba、Ca、Fe、Mg、Mn、Ni 和 Si 的标准溶液，各种元素的标准曲线浓度，如表 1。

表 1 各元素标准溶液 (mg/L)

元素	Al	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Ni	Si
Blank	0	0	0	0	0	0	0	0
STD1	0.004	0.02	0.004	0.02	0.004	0.02	0.004	0.02
STD2	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05
STD3	0.04	0.2	0.04	0.2	0.04	0.2	0.04	0.2
STD4	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5
STD5	0.4	2	0.4	2	0.4	2	0.4	2

1.5 仪器测定条件

按表 2 仪器工作条件

表 2 仪器测定条件

观测方向	雾化器类型*	炬管类型	雾化室	辅助气 (L/min)	等离子体气 (L/min)	载气 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
纵向	同心	高盐	旋流	1.2	14	0.9	27.12	1.2

*连接加湿器

结果与讨论

2.1 标准曲线

标准曲线法计算结果。各元素的标准曲线如下：

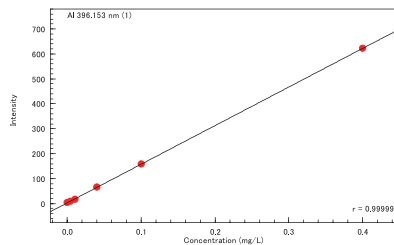


图 1 铝的标准曲线

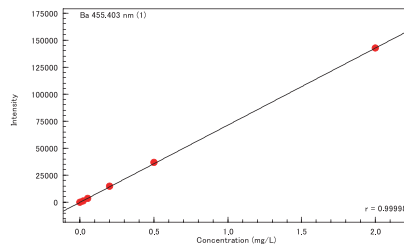


图 2 钡的标准曲线

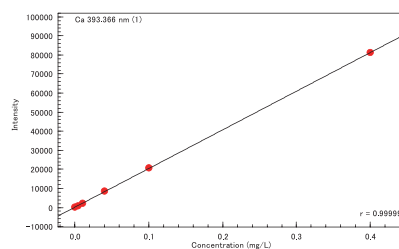


图 3 钙的标准曲线

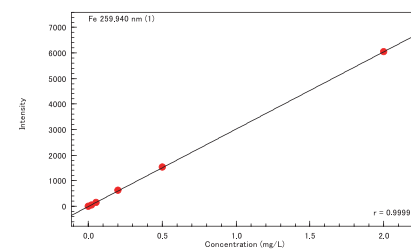


图 4 铁的标准曲线

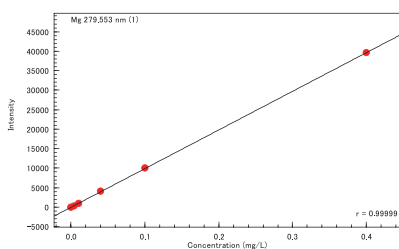


图 5 镁的标准曲线

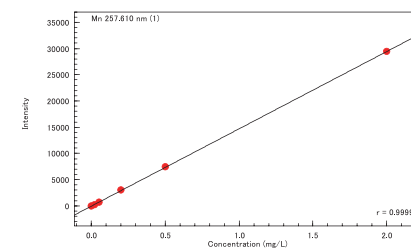


图 6 锰的标准曲线

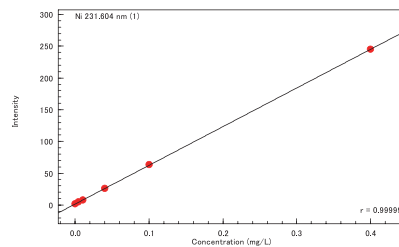


图 7 镍的标准曲线

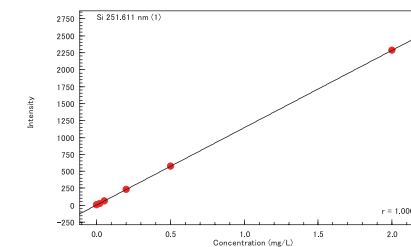


图 8 硅的标准曲线

2.2 方法的检出限和入槽盐水工艺要求

为了考察仪器的检出能力，将超纯氯化钠用超纯水按照饱和盐水的浓度配置溶液，并将其当作样品空白进行检测，重复 10 次，计算其标准偏差 (SD)，并根据 $MDL=3 \times SD$ 的公式得到表六中的相关元素检出限，其结果见表 3。从检出限结果看，ICPE-9000 检出限完全满足饱和盐水的工艺要求。

表 3 各元素检出限 (mg/L)

元素名称	Al	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Ni	Si
检出限	0.002 (0.01)	0.00005 (0.00025)	0.00002 (0.0001)	0.0007 (0.0035)	0.00002 (0.0001)	0.0002 (0.001)	0.002 (0.01)	0.001 (0.005)
入槽盐水 工艺要求	≤ 0.02	≤ 0.1	$\leq 0.02^*$	≤ 0.1	$\leq 0.02^*$	≤ 0.15	≤ 0.02	$\leq 2^{**}$

* : Ca + Mg, ** : SiO₂, (): 样品溶液换算结果

2.3 精密度试验

连续测定同一个检测下限溶液 3 次，检测下限精密度测定结果如表 4。

表 4 检测下限精密度测定结果 (mg/L)

元素名称	Al	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Ni	Si
测定次数	0.004 (0.02)	0.02 (0.1)	0.004 (0.02)	0.02 (0.1)	0.004 (0.02)	0.02 (0.1)	0.004 (0.02)	0.02 (0.1)
STD1-1	0.0042	0.0194	0.00400	0.0198	0.00392	0.0200	0.0037	0.0207
STD1-2	0.0040	0.0196	0.00401	0.0198	0.00393	0.0199	0.0039	0.0200
STD1-3	0.0040	0.0196	0.00399	0.0197	0.00394	0.0200	0.0038	0.0194
平均值	0.0040	0.0195	0.00400	0.0198	0.00393	0.0200	0.0038	0.0200
标准偏差	0.0001	0.0002	0.00001	0.0001	0.00001	0.0001	0.0001	0.0007
RSD(%)	2.58	0.80	0.16	0.41	0.18	0.26	2.75	3.29

(): 样品溶液换算结果

2.4 稳定性试验

同一样品连续测定 10 次，稳定性试验结果如表 5。

表 5 稳定性试验结果 (mg/L)

元素名称	Al	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Ni	Si
测定次数	0.1 (0.5)	0.5 (2.5)	0.1 (0.5)	0.5 (2.5)	0.1 (0.5)	0.5 (2.5)	0.1 (0.5)	0.5 (2.5)
STD4-1	0.099	0.499	0.100	0.498	0.100	0.497	0.101	0.513
STD4-2	0.101	0.500	0.101	0.501	0.100	0.500	0.101	0.503
STD4-3	0.099	0.496	0.099	0.496	0.099	0.493	0.099	0.495
STD4-4	0.100	0.497	0.099	0.495	0.099	0.494	0.100	0.497
STD4-5	0.098	0.489	0.098	0.493	0.099	0.490	0.100	0.491
STD4-6	0.099	0.493	0.099	0.496	0.100	0.495	0.101	0.497
STD4-7	0.098	0.489	0.099	0.499	0.099	0.492	0.101	0.495
STD4-8	0.099	0.494	0.100	0.501	0.100	0.498	0.101	0.499
STD4-9	0.099	0.490	0.099	0.497	0.099	0.495	0.102	0.496
STD4-10	0.100	0.495	0.100	0.500	0.100	0.498	0.101	0.503
平均值	0.099	0.494	0.099	0.498	0.100	0.495	0.101	0.499
标准偏差	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001	0.003	0.001	0.006
RSD(%)	0.79	0.77	0.71	0.53	0.53	0.59	0.59	1.21

(): 样品溶液换算结果

结论

使用岛津公司 ICPE-9000 电感耦合等离子发射光谱仪，对氯碱行业饱和盐水中的钙、镁等 8 种微量元素采用直接进样法进行了检测，该方法具有灵敏度高，检出限低，分析速度快，重现性好，操作简单，可行度高等特点。