

无火焰原子吸收分光光度法 直接测定有机相溶液中痕量锶、钡

徐 洋

(地矿部石油地质中心实验室, 无锡 214151)

本文主要介绍有机相溶液痕量金属元素锶、钡的原子吸收光谱直接测定法。与原有灰分法相比, 该方法简便快速, 大大简化了样品的预处理过程, 同时其灵敏度和准确度也得到提高。

关键词 原子吸收光谱 有机相溶液 锶、钡

作者简介 徐 洋 男 31岁 工程师 分析测试

有机相溶液中锶、钡的测定, 以前常用灰份法分析, 将有机溶溶样品加热碳化, 在马弗炉中灰化, 然后用无机酸(常用硫酸)溶解, 再用原子吸收光谱仪测定。然而, 该方法没有充分考虑到锶、钡的硫酸盐是不溶于水的沉淀, 致使测定的精度和准确度很不稳定, 从而使测定的锶、钡结果不能很好地反映实际含量。本文采用有机相溶液直接分析法, 即有机相溶液经二甲苯稀释后, 加入锶、钡的无机标准, 制成乳状液, 直接用原子吸收法光谱仪测定。

1 仪器与试剂

日立 170-70 型塞曼效应原子吸收光谱仪, 056 型记录仪, 锶空心阴极灯, 钡空心阴极灯; 优级纯的氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、和盐酸(HCl), 分析纯的二甲苯($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$)和超纯水, 乳化剂(复合的非离子型表面活性剂), 载气(氩气纯度 $\geq 99.99\%$)。

锶标准溶液: 称取氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3.0400g, 溶于 0.3mol/L 盐酸中, 移入 1000mL 容量瓶中, 同 0.3mol/L 盐酸稀释至刻度, 摇匀。 $\rho(\text{Sr}^{2-}) = 0.1\text{mg/mL}$ 。

钡标准溶液: 称取 1.7787g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 溶于少量煮沸过超纯水中, 移入 1000mL 容量瓶中, 用煮沸过的超纯水稀释至刻度, 摇匀。 $\rho(\text{Ba}^{2-}) = 1\text{mg/mL}$ 。

2 分析步骤

称取待测有机溶液 1~5g, 置于 25mL 比色管中, 用二甲苯稀释并定容。吸取此溶液 3 份, 每份为 2.5mL 置于 10mL 比色管中(其中两份加入不同量的被测元素水溶液标准), 各加乳化剂 0.3mL, 以超纯水定容 5mL, 激烈摇动数分钟使其乳化, 立即进行原子吸收光谱仪测定, 按标准加入法求出结果。

3 条件试验

3.1 有机溶液的乳化

史超等(1983)在乳状液法直接测定原油痕量镍的研究中采用二甲苯(AR)作为原油的溶剂,当溶有原油的二甲苯与水之间的体积比近似为1:1时,形成的乳状液最稳定(表1)。此外,乳化剂的用量(表2),加入0.1mL,其稳定时间可达半小时。为保证质量,本实验采用0.3mL乳化剂。

表1 二甲苯与水比例试验

二甲苯 (mL)	水 (mL)	乳化剂 (mL)	稳定时间 (min)
4	1	0.5	立即分层
1	3.5	0.2	1
1	6	0.2	1
2	2.5	0.2	36

表2 乳化剂用量试验

乳化剂 (mL)	稳定时间 (min)
0.1	30
0.5	45
1.0	100

(据史超等,1983)

注:原油试样为0.5g (据史超等,1983)

3.2 干燥条件

由于有机溶液易扩散、挥发,当干燥采用阶跃式升温时,温度跳跃过大,很容易喷溅,温度过低,灰化阶段也会喷溅。从表3可以看出,采用斜坡式升温选择的干燥温度较为合理,镉为250℃~300℃,钡为200℃~250℃。

表3 斜坡升温试验

最终温度 (℃)	镉吸光度 (A)	钡吸光度 (A)	备注
120	0.031	0.037	灰化时有喷溅
160	0.037	0.043	
180	0.050	0.056	
200	0.055	0.0587	
250	0.0594	0.0590	
300	0.060	0.057	

镉:0.06mg/L;钡:0.8mg/L (以下同)

3.3 灰化条件

从表 4、5 可以看出, 铯、钡的最佳灰化条件是 1300℃/20s、1300℃/30s。

表 4 灰化温度的选择

灰化温度 (℃)	铯吸光度 (A)	钡吸光度 (A)
800	0.048	0.056
1100	0.047	0.050
1300	0.050	0.056
1450	0.040	0.045
1560	0.032	0.037

表 5 灰化时间的选择

灰化时间 (s)	铯吸光度 (A)	钡吸光度 (A)
1.5	0.050	0.057
20	0.053	0.053
30	0.051	0.058
40	0.051	0.054

3.4 原子化条件

从表 6、7 可以看出, 铯、钡的最佳原子化条件是 2800℃/7.5s、2800℃/10s (原子化时间包含净化时间 3~5s)。

表 6 原子化温度的选择

原子化温度 (℃)	铯吸光度 (A)	钡吸光度 (A)
2660	0.036	0.034
2740	0.045	0.046
2820	0.052	0.056

表 7 原子化时间的选择

原子化时间 (s)	铯吸光度 (A)	钡吸光度 (A)
2	0.050	0.052
5	0.052	0.054
7.5	0.053	0.054
10	0.050	0.056

3.5 线性范围

以二甲苯为有机溶剂, 分别加入铯、钡标准, 配成 0、0.03、0.06、0.09、0.12、0.15、0.165mg/L 的铯标准系列及 0、0.08、0.16、0.24、0.30、0.34mg/L 的钡系列, 作标准曲线, 从图 1 可以看出, 铯、钡的线性范围分别为 0~0.15mg/L、0~3.0mg/L。

3.6 测量精度

以轮南 2、轮南 8 两原油样为标本, 进行精度试验。手动进样, 6 次为一组, 结果见表 8,

$$\text{标准偏差公式: } \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum X^2 - (\sum X)^2/n}{n-1}}$$

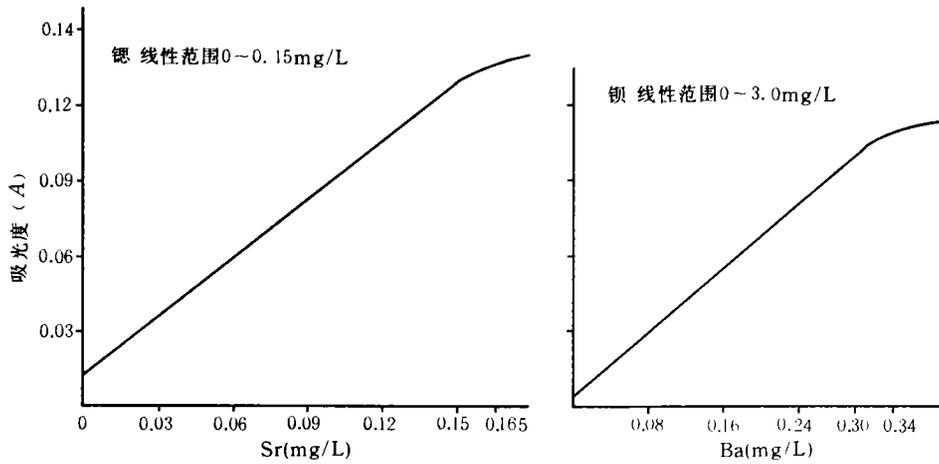


图1 锶、钡的线性范围
 锶线性范围 0~15mg/L, 钡线性范围 0~3.0mg/L

表8 精度试验表

轮南2			轮南8		
序号	锶吸光度 (A)	钡吸光度 (A)	序号	锶吸光度 (A)	钡吸光度 (A)
1	0.0645	0.078	1	0.060	0.082
2	0.0625	0.076	2	0.062	0.086
3	0.0640	0.083	3	0.057	0.078
4	0.0637	0.081	4	0.061	0.083
5	0.0650	0.077	5	0.063	0.085
6	0.0643	0.081	6	0.061	0.081
平均值	0.064	0.0793	平均值	0.0607	0.0825
标准偏差	0.00447	0.00374	标准偏差	0.00141	0.00387

3.7 原油的标准加入回收实验

从表9可以看出, 锶、钡的回收率在 85%~107% 及 90.0%~104% 之间, 基本能满足实验的需要。

表 9 原油的标准加入回收实验

样品号	原油铯/钡含量 (mg/L)	铯/钡标准加入 (mg/L)	铯/钡加入回收 (mg/L)	铯/钡回收率 (%)
油 89-沙 7	0.10/0.50	0.06/0.08	0.053/0.076	88.3/95.0
油 89-沙 9	22.30/6.80	0.06/0.08	0.064/0.072	106.67/90.0
油 89-沙 16	9.80/39.00	0.06/0.08	0.051/0.083	85.0/103.75
油 89-沙 17	2.50/40.10	0.06/0.08	0.057/0.081	95.0/101.25
轮南 2	1.10/4.90	0.06/0.08	0.064/0.073	106.67/91.25
轮南 8	0.60/1.10	0.06/0.08	0.054/0.075	90.0/93.75

4 分析条件

4.1 铯的分析条件

空心阴极灯(铯灯),测定波长 4670 Å,灯电流 10mA;狭缝为 3 档;石墨炉为管式;保护气 3L/min;载气微(氩);时间响应为 2;扩展为 1X;光电倍增管电压 350V;干燥条件为斜坡式 1A/S,最高温度为 300℃;灰化条件 1300℃/20s;原子化条件 2800℃/7.5s;进样体积 10μL。

4.2 钡的分析条件

空心阴极灯(钡灯),测定波长 5535 Å,灯电流 17.5mA;狭缝为 3 档;石墨炉为管式;保护气 3L/min;载气微(氩);时间响应为 6;扩展为 1X;光电倍增管电压 400V;干燥条件为斜坡式 1A/s,最高温度为 250℃;灰化条件 1300℃/30s;原子化条件 2800℃/10s;进样体积 10μL。

5 结果讨论

(1)本方法所用水必须经过煮沸除去水中的 CO₂,储存时应装有相应的去除 CO₂ 装置,以免碳酸根的存在影响测定结果。

(2)有机溶液乳化时,必须用高效振荡仪剧烈摇动比色管数分钟,否则,即使乳化剂用量足够,也会过早分层。且每次测定前,也应摇动数秒。

(收稿日期:1993 年 9 月 15 日)

参 考 文 献

- 1 史超等. 无火焰原子吸收分光光度法直接测定原油中痕量铯. 石油实验地质, 1983, 5(3)

A DIRECT MEASUREMENT ON TRACE STRONTIUM AND BARIUM FROM ORGANIC SOLUTION WITH LIQUID PHASE NON-FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

Xu Yang

(Central Lab of Petroleum Geology, MGMR)

Abstract

The paper introduces a direct measurement on trace metal elements of strontium and barium in organic liquid phase by atomic absorption spectrophotometry. Compared with an ash test, it is simpler and quicker, by which sample preparation can be greatly simplified, with an improved sensitivity and accuracy.

(上接 98 页)

A LINEAR REGRESSION APPLIED TO PROCESSING THE ANALYTICAL DATA OF THERMALLY RELEASED MERCURY

Hang Yiping

(Jingzhou Normal University)

Tian Shuyun You Gexin

(Research Party of Petroleum Geology, MGMR)

Abstract

The paper mainly describes the application of the linear regression method to processing the analytical data of thermally released mercury for chemical exploration. As the experimental data from all the sampling points in a measured area are taken into consideration, the functional expressions derived from the linear regression will completely reflect an overall regularity for experiments, thereby distinguish the mercury geochemical anomaly. The method brings about far less error than that of Beer's law.