

原子吸收分光光度法测定微量钠

本所三室 胡丰 王瑞陵 刘群柱

摘要

研究了用空气—乙炔焰原子吸收法测钠时共存物的干扰效应。在火焰的底部能存在正性电离干扰,按 $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{++} < \text{Ba}^{++} < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ 次序递增;在火焰的上部会出现负性干扰,其中最严重的是磷酸,盐酸次之,即使酸量很小,干扰就很严重,系化学干扰。其他负性干扰,主要归因于喷雾液盐浓度增高时,使雾化率和吸样速度减小。

本法使测量液共存 $\text{K}^+ 100-1000$ 微克/毫升作电离阻止剂,可消除电离干扰,已成功地分析了试剂中微量钠,精密度与准确度约在 $\pm 3\%$ 以内。本法优于会遭受 Ba、Ca、Sr 分子带发射干扰的火焰分光光度法。

前言

火焰分光光度法测钠时,会遭受碱土金属 Ca、Sr、Ba 的分子带光谱干扰^[1],而且受火焰温度波动的影响,故分析的准确度与精确度常达不到要求。我们以空气—乙

炔焰的原子吸收法代替,使喷雾测量液里含 $\text{K}^+ 500$ 微克/毫升,作电离阻止剂,可消除电离干扰,使分析的准确度及精密度大大提高。

实验部分

一、仪器和试剂

用 SP90 原子吸收分光光度计。光源为冶金部有色院五·七工厂制空心阴极钠灯。由 SP 93 空气压缩机和钢瓶装乙炔得空气—乙炔焰为原子化源。吸光信号在读出计上读数。

应选用含杂质钠尽可能低量的试剂,以重蒸馏水配成操作所须的溶液,测量时作空白扣除。钠的标准贮备液:用基准 NaCl 试剂,在 500°C 灼一小时,冷后称取,制成含 $\text{Na}^+ 1.000$ 毫克/毫升的标准贮备液。操作液含 $\text{Na}^+ 10.00$ 微克/毫升。

二、测量条件的选择

用含 $\text{Na}^+ 10.00$ 微克/毫升的标准溶液,研究了五种测量参数的效应(图 1—1 至 1—5)。分析钠要求贫燃料的火焰、窄的光谱通带。钠的基态原子富集在火焰下部。为延长寿命,宁选低电流操作空心阴极灯。选

(上接第31页)

235, 156 (1972).

(4) W. R. Hatch等, Anal. Chem., 40, 2085, (1968).

(5) C. Fellman, Anal. Chem., 46,

99, (1974).

(6) J. Olafsson, Anal. Chim Acta, 68, 207, (1974).

(7) S. Chilov, Talanta, 22, 205, (1975).

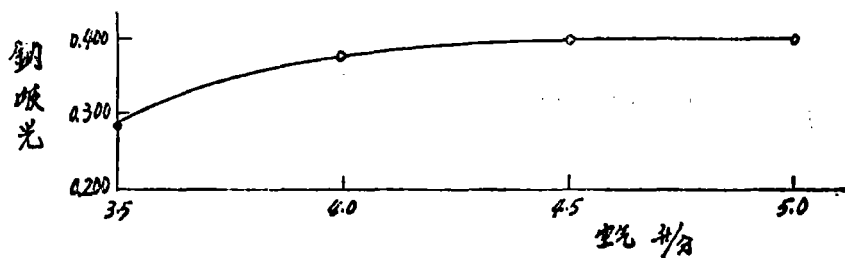


图 1—1 空气流速的影响

狭缝 0.02 毫米, 电流 4 毫安, 燃烧器位置 5 毫米, 乙炔 1000 毫升/分, Na5890/5896 埃

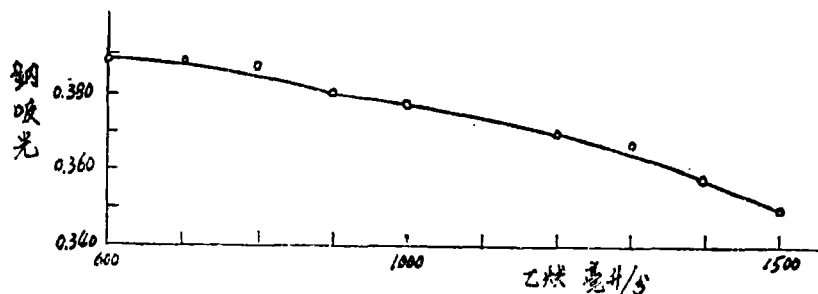


图 1—2 乙炔流速的影响

狭缝 0.02 毫米、电流 4 毫安、燃烧器位置 5 毫米、空气 4.5 升/分、Na5890/5896 埃

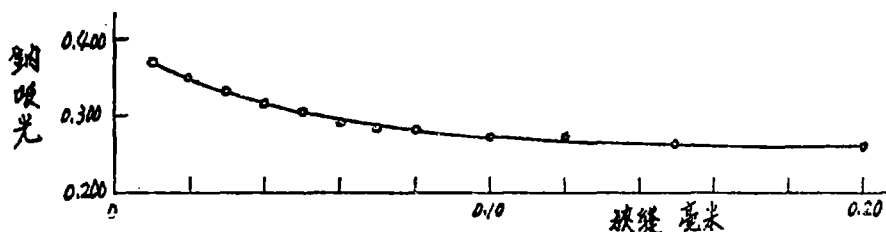


图 1—3 狭缝宽度的影响

空气 4.5 升/分、电流 4 毫安、乙炔 800 毫升/分、燃烧器位置 5 毫米、Na5890/5896 埃

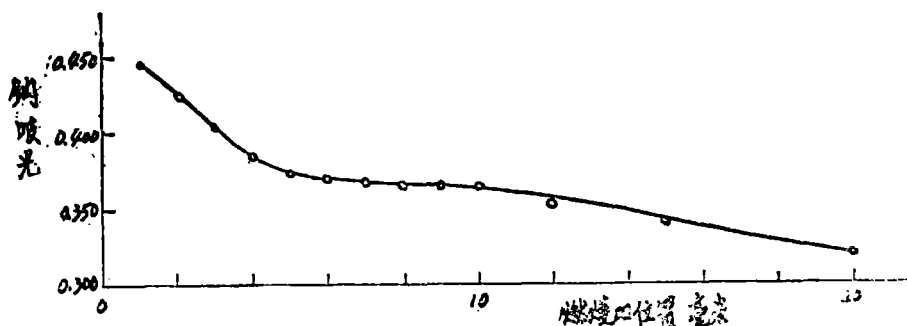


图 1—4 燃烧器位置的影响

空气 4.5 升/分、乙炔 800 毫升/分、电流 4 毫安、狭缝 0.02 毫米、谱线 Na5890/5896 埃

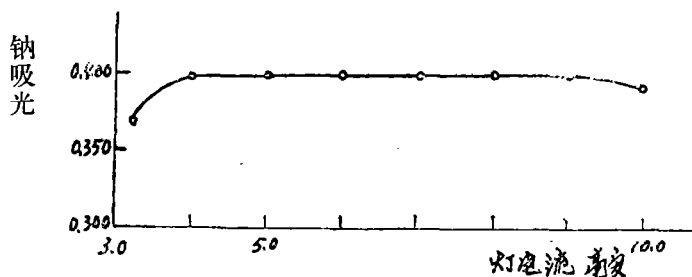


图 1—5 灯电流的影响

空气 4.5 升/分、乙炔 800 毫升/分、狭缝 0.02 毫米、燃烧器位置 5 毫米、谱线 Na5890/5896 埃

用的测量条件列于表 1。

因 Sp90 无法分辨 Na589.0/589.6 双线，较强的发射线 Na589.6 的吸光灵敏度，只相当于较弱发射线 Na589.0 的 35.8%^[2]。因而钠的标准曲线在高浓度时，严重弯向浓度轴(图 2)。

表 1 分析钠时的测量条件

谱 线	Na 589.0/589.6 毫微米	
灯 电 流	4.0	毫安
乙 炔 流 速	800	毫升/分
空 气 流 速	4.5	升/分
燃烧器位置	2	毫米
狭 缝	0.02	毫米

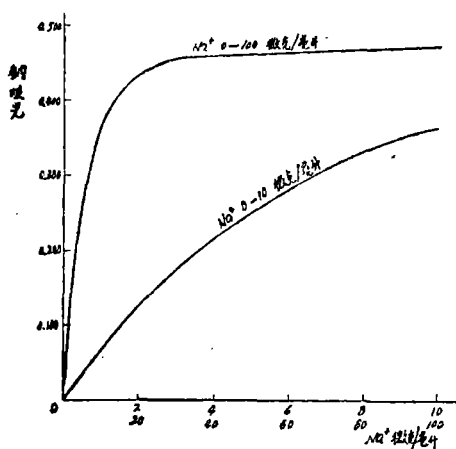


图 2 钠的标准曲线

三、干扰研究

阳离子的干扰，一般规律是：在火焰的下部作测量时常规观察到正性电离干扰；在火焰的上部作测量时，可能观察到负性干扰。

其他碱金属共有下测定钠时，干扰效应具明显的周期性。表 2—1 至表 2—4 的结果说明：正干扰的程度和干扰区域，均随 $Li < K < Rb < Cs$ 递增；负干扰常由高盐度造成，负干扰最严重的是 Li，其次为 K。钾和铯盐共存，均可使钠的吸光信号增至稳定最大值，且区域最大，故可选作电离阻止剂。我们选用廉价的钾盐。

其他阳离子的干扰效应，汇集于表 3。

酸的干扰：研究了硼酸、盐酸、硫酸、硝酸和磷酸对测定钠的影响。均不引起正干扰，硼酸、盐酸、磷酸有负干扰并依次更严重。表 2—5 和表 2—6 的结果表明：负干扰区亦在表的右下角。图 3 比较了四种酸的效应，和黄本立等^[3]的研究是一致的。

醇类的影响：研究了醇类对测定钠的影响，发现醇类有增强效应，情况类似于黄本立等^[4]的报告，但增强的程度比他们的结果小得多；喷雾含醇的水溶液测量其中钠时，信号具有较大的噪声，因此，我们的喷雾液不含醇。

四、用钾盐作为电离阻止剂的效应

综合上述干扰研究，在表 1 的测量条件下测定钠时，主要存在电离干扰。故选用廉

表2—1

氯化锂的影响⁺

Li 微克/毫升	在各燃烧器位置上钠回收 %									
	2毫米	4	6	8	10	12	14	16	18	20
0*	0.270	0.249	0.236	0.223	0.211	0.208	0.199	0.187	0.179	0.168
1	100.0	100.4	99.5	100.4	100.5	99.5	100.5	100.0	100.6	101.2
3	100.7	101.2	100.8	101.3	102.8	100.0	101.5	100.5	100.0	101.8
10	102.3	102.7	101.7	103.1	104.3	101.0	102.0	100.5	100.0	99.4
30	103.7	104.8	102.8	104.5	104.7	103.4	104.5	101.6	101.1	101.8
100	104.3	104.8	104.6	105.8	105.7	103.4	104.5	102.1	101.7	102.4
300	105.4	106.0	104.6	105.4	106.2	103.4	103.0	101.6	100.0	100.0
1000	102.6	104.0	105.4	101.8	102.4	98.1	98.5	102.1	93.9	92.9
3000	98.7	100.0	97.4	97.3	97.6	92.8	92.5	88.8	86.6	80.4
5000	94.4	94.4	91.5	91.0	93.8	86.5	84.4	79.7	74.9	69.6

* 各溶液均含 Na^+ 4.00微克/毫升, 以下各表均同。

* 该横排系不含干扰物时, 纯氯化钠液的吸光值。以下各表均同。

表2—2

氯化钾的影响

K^+ 微克/毫升	在各燃烧器位置上钠回收 %									
	2毫米	4	6	8	10	12	14	16	18	20
0	0.262	0.244	0.236	0.222	0.215	0.209	0.198	0.189	0.179	0.174
1	100.4	100.0	100.0	100.5	100.9	100.0	101.5	101.1	102.2	100.6
3	102.6	102.0	101.7	102.7	102.3	101.9	102.5	102.6	103.3	102.3
10	103.1	101.3	104.2	103.6	102.8	103.8	103.5	103.2	103.9	101.8
30	105.7	106.3	105.4	105.0	102.8	104.2	104.6	105.8	106.1	103.4
100	107.2	108.6	107.1	107.2	105.6	105.2	105.6	105.8	105.0	105.1
300	108.0	109.8	106.0	106.3	105.6	105.7	105.6	103.7	102.2	102.3
1000	107.6	108.6	106.0	105.9	105.6	103.9	102.0	103.2	100.0	98.8
3000	107.2	108.6	106.0	105.0	102.8	101.9	97.9	95.8	97.8	90.8
5000	106.5	108.2	103.0	103.6	100.4	97.5	96.0	92.1	91.1	85.1

表2—3

氯化铷的影响

Rb ⁺ 微克/毫升	在各燃烧器位置上钠回收 %									
	2毫米	4	6	8	10	12	14	16	18	20
0	0.270	0.248	0.236	0.226	0.215	0.204	0.197	0.191	0.178	0.168
1	100.0	100.0	99.2	99.2	100.4	101.0	99.5	99.5	100.6	100.0
3	100.7	100.4	100.5	100.9	100.9	102.4	101.5	101.0	102.8	101.2
10	100.7	101.2	101.3	100.9	102.3	104.9	102.5	102.6	102.8	103.6
30	103.0	103.2	102.9	104.0	106.5	107.8	105.6	103.6	105.6	107.1
100	103.7	104.4	105.1	106.6	108.4	109.8	108.2	106.3	107.3	109.6
300	105.2	107.2	108.0	106.2	109.3	109.8	109.2	108.8	109.6	108.3
1000	105.2	106.4	107.6	106.6	108.4	108.8	108.2	104.7	107.3	104.7
2000	103.7	104.9	104.6	103.2	104.2	105.4	103.6	100.5	101.7	102.4
3000	102.6	102.4	103.8	103.6	103.2	105.4	103.1	100.0	100.0	98.8

表2—4

氯化铯的影响

Cs ⁺ 微克/毫升	在各燃烧器位置上钠回收 %									
	2毫米	4	6	8	10	12	14	16	18	20
0	0.263	0.248	0.230	0.218	0.206	0.196	0.188	0.180	0.172	0.160
1	99.2	100.0	100.0	100.0	100.0	101.0	101.0	101.1	100.0	101.3
3	101.4	100.0	100.9	100.0	102.0	101.5	102.7	102.2	101.7	102.6
10	103.1	102.0	103.9	103.8	103.9	104.1	105.8	105.5	105.8	106.2
30	104.9	104.9	105.7	106.4	106.8	108.7	108.6	107.7	106.3	108.2
100	107.6	107.7	108.3	108.6	109.8	112.2	110.6	108.8	109.9	110.0
300	109.8	109.2	109.6	109.6	109.8	112.2	111.1	109.4	110.3	111.3
1000	109.1	108.9	109.2	109.6	109.2	111.2	109.6	106.6	108.7	106.9
2000	109.1	109.2	108.7	109.2	109.2	110.8	109.0	106.6	106.9	108.7
3000	109.1	109.2	109.2	108.7	110.1	111.2	109.0	107.7	107.4	106.3

表2—5 盐 酸 的 影 响

HCl N	在各 燃 烧 器 位 置 上 钠 回 收 %									
	2 m m	4	6	8	10	12	14	16	18	20
0	0.250	0.230	0.220	0.202	0.201	0.187	0.182	0.170	0.163	0.157
0.01	100.0	100.0	99.5	100.0	100.5	101.1	101.1	100.0	102.4	100.0
0.03	98.8	100.0	98.6	100.0	99.5	100.5	98.9	100.6	100.6	96.8
0.06	98.5	98.7	98.2	101.5	99.5	99.5	99.5	100.0	98.8	95.5
0.10	98.1	98.2	98.2	100.0	98.5	98.9	98.3	100.0	97.5	94.3
0.20	97.3	97.3	96.9	99.0	97.4	95.7	94.5	94.7	92.0	89.2
0.30	96.0	96.9	95.4	97.5	95.5	95.2	92.3	92.8	90.2	85.4
0.40	94.8	96.1	94.1	96.5	94.0	92.5	89.6	88.2	86.5	81.5
0.50	95.2	95.2	94.1	86.7	93.0	90.4	86.3	86.5	85.3	77.1

表2—6 磷 酸 的 影 响

H ₃ PO ₄ N	在各 燃 烧 器 位 置 上 钠 回 收 %									
	2 m m	4	6	8	10	12	14	16	18	20
0	0.252	0.241	0.229	0.223	0.210	0.199	0.192	0.181	0.174	0.160
0.01	101.3	100.4	100.9	101.3	100.0	100.0	100.5	99.4	95.4	95.6
0.03	100.0	99.0	100.0	100.9	99.0	98.5	96.9	93.9	89.6	88.7
0.06	100.0	99.0	98.7	98.2	95.2	95.5	93.2	87.8	82.7	81.3
0.10	98.7	97.7	97.0	96.4	92.4	91.0	86.5	80.6	78.7	71.2
0.20	95.2	93.7	91.2	90.5	84.3	79.4	74.5	69.6	62.1	55.0
0.30	92.5	89.6	86.5	85.2	78.1	72.4	66.1	58.6	54.0	45.6
0.40	90.0	87.1	83.0	80.7	70.9	65.3	60.4	52.5	46.0	38.7
0.50	86.8	82.5	78.2	76.2	64.8	58.8	53.6	45.8	38.5	32.5

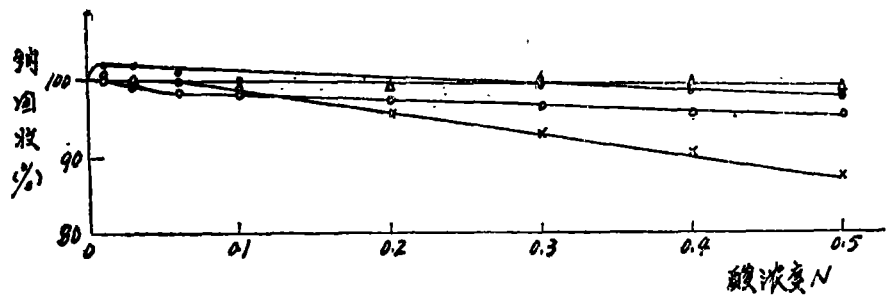


图3：酸的影响 • 硫酸、Δ硝酸、○ 盐酸、×磷酸、燃烧器2毫升、Na⁺4.00毫克/毫升

表 3

测 钠 时 共 存 物 的 干 扰

干 扰 物		正 干 扰 区		弱 干 扰 区		负 干 扰 区	
加入形	计量形	干扰物浓度 微克/毫升	燃烧器位置 毫 米	干扰物浓度 微克/毫升	燃烧器位置 毫 米	干扰物浓度 微克/毫升	燃烧器位置 毫 米
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	无	无	≤0.50 N	2—20	无	无
HNO ₃	HNO ₃	无	无	≤0.50 N	2—20	无	无
NH ₄ Cl	NH ₄ ⁺	无	无	1—2000	2—14	>3000	16—20
CaCl ₂	Ca ⁺	无	无	≤300	2—18	1000—3000	14—20
SrCl ₂	Sr ⁺	无	无	≤3000	2—12	>3000	16—20
AlCl ₃	Al ⁺	无	无	1—1000	2—16	2000—3000	16—20
H ₃ BO ₃	BO ₃ ⁻³	无	无	1—3000	2—14	3000—5000	16—20
HCl	HCl	无	无	≤0.30 N	2—12	>0.30 N	14—20
H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	无	无	≤0.10 N	2—8	0.10—0.50 N	10—20
RbCl	Rb ⁺	30—1000	2—20	<10	2—10	无	无
CsCl	Cs ⁺	30—3000	2—20	<3	2—20	无	无
MgSO ₄	Mg ⁺	100—2000	6—10	1—10	2—20	无	无
BaCl ₂	Ba ⁺	300—3000	2—10	1—100	2—20	无	无
LiCl	Li ⁺	30—300	2—14	<300	16—20	3000—5000	12—20
KCl	K ⁺	30—3000	2—8	<3	2—20	>5000	16—20

价的钾盐作电离阻止剂, 其实验效果列于表 4。钾盐可选氯化钾或硝酸钾。应选用含杂质钠尽可能低的试剂。

从表 4 可看出, 共存 K⁺ 500 微克/毫升, 可消除由其他元素电离造成的正干扰。但共存物浓度太高时, 能减少吸样速度和雾

表 4

K⁺ 500 微克/毫升共存下的干扰效应

共 存 物	计 量 形	1		2	
		加 入 量	Na 回 收 %	加 入 量	Na 回 收 %
NH ₄ Cl	NH ₄ ⁺	1.0毫克/毫升	99.5	3.0毫克/毫升	98.0
LiCl	Li ⁺	1.0毫克/毫升	97.3	3.0毫克/毫升	90.3
RbCl	Rb ⁺	1.0毫克/毫升	100.0	2.0毫克/毫升	98.8
CsCl	Cs ⁺	1.0毫克/毫升	97.3	2.0毫克/毫升	99.2
MgSO ₄	Mg ⁺	1.0毫克/毫升	98.2	3.0毫克/毫升	98.3
CaCl ₂	Ca ⁺	1.0毫克/毫升	95.5	2.0毫克/毫升	96.0
SrCl ₂	Sr ⁺	1.0毫克/毫升	96.4	2.0毫克/毫升	96.8
BaCl ₂	Ba ⁺	1.0毫克/毫升	99.1	2.0毫克/毫升	98.4
AlCl ₃	Al ⁺	1.0毫克/毫升	99.5	2.0毫克/毫升	95.2
H ₃ BO ₃	BO ₃ ⁻³	—	—	3.0毫克/毫升	99.5
HCl	HCl	0.20 N	98.4	0.40 N	94.5
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	0.20 N	97.2	0.40 N	95.9
HNO ₃	HNO ₃	0.50 N	96.4	1.0 N	98.4
H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	0.10 N	97.7	0.30 N	97.2

化率，使测量结果偏低。

五、分析程序

取含 Na<50 微克的试样溶液（样品量 W_s 毫克），移入 10 毫升容量瓶中，加入含 $K^+5.0$ 毫克的硝酸钾溶液*，用水定容，摇匀待测量。

标准系列：分别取钠标准液含 $Na^+0.00$ 、 10.0 、 20.0 、 40.0 、 60.0 微克置五个 10 毫

升容量瓶中，各瓶均加入含 $K^+5.0$ 毫克的硝酸钾溶液*，用水定容，摇均待测量。

按表 1 的工作条件测量上述配成的样品和标准的溶液。由标准系列的测量数据制成测钠标准曲线(图 4)，由该线查得样品液的含 Na^+ 量 m_{Na} 微克，分析结果由下式算出：

$$Na^+ \% = \frac{m_{Na}}{W_s \times 10}$$

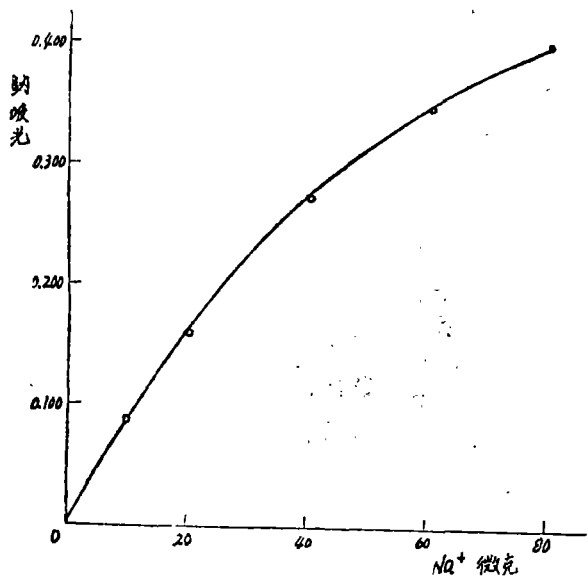


图 4 测钠标准曲线

六、试剂中微量钠的测定

按上节的程序分析了十五种化学试剂，结果列于表 5。检查增量 ($Na^+20.0$ 微克) 的回收表明：本原子吸收法可满意地测定试剂中微量钠，准确度(误差) $\geq \pm 3\%$ ，重现性亦较好，均优于火焰分光光度法。由于 Ba、Sr、Ca 的分子带发射干扰^[1]，使火焰分光光度法的结果大大偏高。

讨论和结论

钠遭受正性电离干扰和少数共存物的负干扰。其他碱金属对它的干扰主要是电离干扰，干扰的程度及干扰区的大小，均按 $Li < K < Rb < Cs$ 递增，负干扰 Li 比 K 稍大些，故具有典型的周期性。

在火焰下部测钠时，常发生共存物正干

* 若钾盐试剂含钠高，可减小 K^+ 到 1.0 毫克。

抗；在火焰上部测钠时，可能发生共存物的负干扰。正干扰的机理是电离干扰；负干扰多数原因是干扰物盐度过大，致使吸样速度和雾化率明显减小所造成。磷酸的效应可认为是典型的化学干扰。

我们选用常发生电离干扰的火焰下部作测量位置，以共存 K^+ 500 微克/毫升* 作电离阻止剂消除电离干扰，成功地测定了试剂

中微量钠，准确度及精密度均优于火焰分光光度法。

不同于火焰分光光度法，原子吸收法测钠时钾不发生光谱干扰。在表 1 的测量条件下，含 K^+ 100—3000 微克/毫升的分析测量液，能获一致的测量值(表2—2)，故制备测量液时，不必使其中钾控制到严格的 500 微克/毫升。

表 5 试剂中微量钠的测定

试 剂	厂 家 与 规 格	取量 毫克	原 子 吸 收 法		火 焰 分 光 光 度 法	
			含 Na^+ %	增量回收 %	含 Na^+ %	增量回收 %
$LiCl \cdot H_2O$	上海试剂总厂 C.P	40	0.0163	98.5	0.0153	102.5
		80	0.0169		0.0166	
$LiCl$	西德 Adnan 99%	10	0.089 ± 0.001	106.3	0.0775	102.0
		20	0.085 ± 0.002	102.2	0.0813	
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	上海试剂总厂 A.R.	50	<0.0002	98.0	<0.0002	98.5
		70	<0.0002		<0.0002	
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	西北大学化工厂 A.R.	50	0.0018	98.5	0.0014	101.5
		70	0.0023		0.0018	
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	北京化工厂 A.R.	50	<0.0002	96.5	<0.0002	92.5
		70	<0.0002		<0.0002	
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	天津试剂一厂 A.R.	50	0.0012	96.0	0.0294	154.5
		70	0.0009		0.0311	
KBr	北京化工厂 A.R.	50	0.0062 ± 0.0003	100.7	0.0064	107.5
		70	0.0061 ± 0.0001	100.0	0.0066	
NH_4Cl	上海金星化工厂 A.R.	50	0.0002	99.0	<0.0002	95.5
		70	0.0006		0.0003	
$RbCl$	张家坝化工厂 99%	50	0.0012	101.5	0.0034	104.5
		70	0.0020		0.0040	
$RbCl$	张家坝化工厂 工业	2	0.175	102.0	0.150	100.5
		3	0.180		0.177	

续表

试 剂	厂 家 与 规 格	取量 毫克	原 子 吸 收 法		火焰分光光度法	
			含 Na ⁺ %	增量回收 %	含Na ⁺ %	增量回收%
RbCl	张家坝化工厂 工业	40	0.0230	102.0	0.0260	107.5
		60	0.0232		0.0275	
CsCl	捷克 Chemapol C.P.	30	0.0403	99.5	0.0460	107.5
		50	0.0370		0.0434	
CaCl ₂	北京化工厂 493%	30	0.0190	98.5	0.107	193
		50	0.0192		0.141	
BaCl ₂ ·2H ₂ O	北京化学试剂研究所 A.R.	50	<0.0002	97.5	0.0430	192.5
		70	<0.0002		0.0486	
KI	英国进口分装 A.R.	30	0.0253	103.0	0.0263	103.0
		60	0.0262		0.0282	

参考资料

- (1) Dvorak, J., Rubeska, I. and Rezac, Z., "Flame Photometry: Laboratory Practice" P. 221, 223, 224, English translataion by Hester, R. E., Iliffe Books London 1971.
- (2) 大道寺英弘, 罔垣博《第三章 原子

吸光分析の光源》化学の领域 增刊 100 号 P 34 1973年

- (3) 黄本立, 裴蕴丽、王俊德《原子吸收光谱法测定溶液中的钠》中国科学院应用化学研究所集刊第十二集 28—34页, 1964年, 科学出版社
- (4) 黄本立、裴蕴丽、王俊德《原子吸收光谱法及火焰光度法测钠时几种醇溶剂的影响》, 物理学报 22 卷 7 期1966

(上接第53页)

BrO₃⁻ 1.0 毫克、IO₃⁻ 1.0 毫克、F⁻ 5.0 毫克、Cl⁻ 242 毫克对溴碘总量均无干扰。

Li⁺ 1.0 毫克、Na⁺ 158 毫克、K⁺ 30 毫克、Rb⁺ 0.13毫克、Cs⁺ 0.15毫克、Mg⁺⁺ 70 毫克、Ca⁺⁺ 25 毫克、Sr⁺⁺ 1.0 毫克、Ba⁺⁺ 0.2 毫克、Cu⁺⁺ 2.0毫克、Ca⁺⁺ 1.0毫克、Mn⁺⁺ 0.4 毫克、Zn⁺⁺ 1.0毫克、Al⁺⁺⁺ 1.25毫克、Fe⁺⁺⁺ 0.80毫克对溴碘总量测定亦无干扰。

以下离子超过一定量者有干扰: Hg⁺⁺ 50 微克、Ag⁺ 4 毫克、NO₂⁻ 1 毫克、NH₄⁺ 2

毫克、SO₄²⁻ >1 毫克、B₂O₃ >3 毫克有干扰。

参考文献

1. 陈国珍:《海水分析化学》, P 260.
2. 中国科学院青海盐湖研究所《卤水和盐的分析方法》, P 149, 科学出版社, 1973.
3. 分析化学文摘, (中文版), 1962, 1.0122.