

1986年6月
第2期

北京钢铁学院学报
Journal of Beijing University
of Iron and Steel Technology

№2
June 1986

空气—乙炔火焰原子吸收法测钙时 某些有机络合剂的增感效应

李建强 · 邵光均

(分析化学教研室)

摘 要

本文考察了二十种常用有机络合剂对钙吸光度的影响,结果表明:四种脂肪酸对钙的吸收信号有抑制作用;而其它试剂都有不同程度的增感作用,其中以磺基水杨酸的增感作用最大。

较全面地研究了磺基水杨酸对空气—乙炔火焰原子吸收测钙的影响,发现磺基水杨酸不但可作为钙的增感剂,同时又是干扰抑制剂,尤其适用于钢铁中钙的测定,回收实验结果较满意。并对有关机理进行了初步探讨。

关键词: 空气—乙炔火焰、原子吸收光谱法、钙、磺基水杨酸、增感效应

Enhancement Effects of Some Organic Complexing Agents on Atomic Absorption Spectrometry of Calcium Using Air-Acetylene Flame

Li Jianqiang, Shao Guangdi

Abstract

The effects of the twenty organic complexing agents on the absorbance of calcium in AAS by air-acetylene flame are examined. The atomic absorption signals for Ca are enhanced by all agents added except four aliphatic acids, especially sulphosalicylic acid(SS) is the most remarkable. The

effects of SS on calcium absorption are investigated in detail. The mechanism of the enhancement and suppression effects are explored preliminarily.

In the presence of 0.1M SS, with increasing the absorbance of Ca to about 150%, the interference of some ions is suppressed partly, so that the linearity of calibration curves is improved.

It is revealed that sulphosalicylic acid acts not only as an atomic absorption enhancer but also as an interference suppressor in the determination of calcium by air-acetylene flame AAS. The results obtained for artificial steel samples are satisfactory.

Key words: air-acetylene flame, atomic absorption spectrometry, calcium, sulphosalicylic acid, enhancing effect.

前 言

空气—乙炔火焰原子吸收法测钙的灵敏度和选择性均不如一氧化二氮—乙炔火焰法,但后者受到设备及安全等条件限制。为此我们考察了二十种有机络合剂对空气—乙炔火焰原子吸收测钙的影响,发现磺基水杨酸具有较大的增感作用,得到与J. Komárek等人^[1-3]类似的结果。

J. Komárek等人用磺基水杨酸作为 $N_2O-C_2H_2$ 火焰AAS测钙的干扰抑制剂,且发现钙的原子吸光度提高约16%。我们较全面地研究了磺基水杨酸(SS)对Air— C_2H_2 火焰AAS测钙的影响,并对增感及抑制干扰的机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

WFD—Y₂型原子吸收分光光度计,钙空心阴极灯,铁空心阴极灯。

工作条件:

钙分析线—422.7nm; 铁分析线—248.3nm;

钙灯电流—10mA; 铁灯电流—15mA;

狭缝宽度—0.1mm; 燃烧器高度—12mm;

空气流量—6.5l/min; 乙炔流量—1.6l/min。

1.2 主要试剂

钙标准溶液: 取一定量干燥的光谱纯碳酸钙溶于适量盐酸,配成含钙1mg/ml的贮备液。

磺基水杨酸(分析纯): 1M水溶液。

盐酸、硫酸, (优级纯)。

其它试剂均为分析纯。

1.3 一般操作说明

(1) 所有盐及金属离子由氯化物加入。

(2) 所有试剂均为二次水, 最好用重蒸水配制。因树脂的分解产物对Ca的吸收信号有强烈抑制作用。

(3) 测钙的喷雾液保持0.5%盐酸介质, 同时配制试剂空白, 以检查试剂纯度并加以扣除。

1.4 双叉毛细管的构造及使用

参考文献^[4]自制, 接喷雾器端的塑料毛细管长约4cm, 双叉管的提升量为1:1。

双叉管中, 一根吸钙标准溶液, 另一根吸水(测纯Ca吸光度)或吸被研究的有机络合剂。二管皆吸水或一根管吸水, 另一根管吸试剂空白时, 用以调零或测试剂空白的吸光度。

用单毛细管喷雾进行比较时, 所吸溶液浓度皆为双叉毛细管法时的一半。

2 结果与讨论

2.1 某些有机络合剂对钙吸光度的影响

我们用双叉毛细管及单毛细管喷雾法, 初步考察了二十种常用有机络合剂(酒石酸、抗坏血酸、柠檬酸、氮三乙酸、EGTA、水杨酸、硫脲、乙二胺、氨基乙酸、TTA、偶氮胂Ⅲ、偶氮胂Ⅱ、邻菲罗啉、8-羟基喹啉、三乙醇胺、EDTA、邻氨基酚、邻氨基苯甲酸、磺基水杨酸)对钙吸光度的影响。由测得的最大吸光度对应的相对吸光度可见: 所用四种脂肪酸对钙的吸收信号均有抑制作用, 其它试剂都有不同程度的增感作用(相对吸光度依次增加), 其中以磺基水杨酸的增感作用最大, 且用单毛细管喷雾时增感作用更为明显, 可使钙的吸光度增大约50%(用双叉毛细管喷雾时, 吸光度增大约26%)。以下用单毛细管法着重研究磺基水杨酸对钙的增感效应。

2.2 磺基水杨酸浓度对钙吸光度的影响

固定钙的浓度(4 $\mu\text{g}/\text{ml}$), 改变磺基水杨酸的用量, 在实验部分所列条件下, 测钙的吸光度, 结果如图1。

由图中曲线1及1'可见随磺基水杨酸浓度的增加, 钙的吸光度先降低, 有一最低点, 又逐渐增大, 当SS浓度大于0.01M以后, 出现正干扰, 至浓度大于0.04M以后, 钙的吸光度基本上达到最大稳定值。

2.3 磺基水杨酸对干扰离子的作用

实验表明Mg对钙的测定有正干扰, Mn有微弱负干扰, Cr及Al有严重负干扰。为研究磺基水杨酸的作用, 固定钙的浓度(4 $\mu\text{g}/\text{ml}$), 其它条件同上节, 分别加入Mg(40 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、Mn(40 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、Cr(40 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、Al(2 $\mu\text{g}/\text{ml}$), 在不同量的磺基水杨酸存在下测钙的吸光度。结果见图1中曲线2、3、4、5。

由图可知, 当磺基水杨酸浓度大于0.04M时, Mg、Mn、Cr的干扰被消除, 且得到稳定的、比Ca单独存在时高的吸光度, 即增感效应加强。其原因有待进一步研究。对

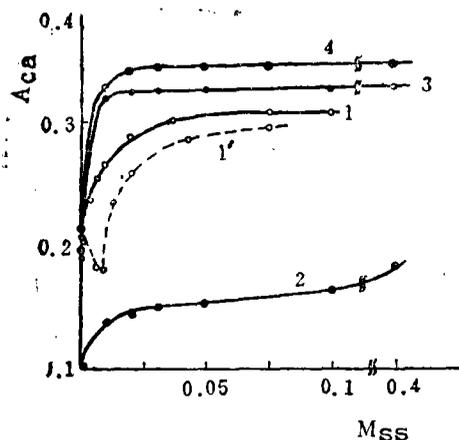


图1 磺基水扬酸(SS)对钙及其干扰的影响

Fig.1. Influence of SS on calcium absorption.

- 1—Ca(4 μ g/ml);
- 1'—Ca(4 μ g/ml), the abscissa enlarged to 5 times.
- 2—Ca(4 μ g/ml)+Al(2 μ g/ml);
- 3—Ca(4 μ g/ml)+Cr(40 μ g/ml);
- 4—Ca(4 μ g/ml)+Mg or Mn(40 μ g/ml).

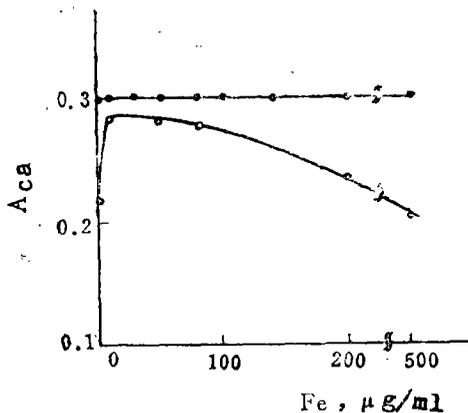


图2 铁的干扰及抑制

Fig.2. Interference of iron and its suppression.

- Ca(4 μ g/ml)+Fe;
- O+SS(0.1M).

Al的干扰不能完全消除。

铁对钙的干扰情况较复杂,与火焰状态及铁的含量有关。本文所选条件(富燃焰)下,铁对钙的干扰及磺基水扬酸的作用如图2所示。

由图2可见,当Fe含量小于350 μ g/ml时为正干扰,且有最大值,以后为负干扰。在0.1M磺基水扬酸存在下,可消除500 μ g/ml铁的干扰。实验证明,当铁含量小于1mg/m时,均有较稳定的结果。

2.4 磺基水扬酸存在下钙的工作曲线

空气-乙炔火焰原子吸收法测钙的工作曲线如图3。比较四条曲线可见,磺基水扬酸(0.1M)存在时,工作曲线直线范围加宽、斜率增大,且可消除Fe的干扰。

对所得数据进行回归分析,求得曲线的斜率a、截距b、回归系数 γ 并列于表1中:

表1 工作曲线的回归分析

Table 1. The regression analysis of calibration curves.

Condition	Ca	Ca+SS	Ca+Fe	Ca+Fe+SS
a	0.063	0.073	0.050	0.068
b	-0.007	-0.003	-0.006	-0.006
r	0.998	0.999	0.998	0.999

由表中结果可见,磺基水扬酸的存在使工作曲线的斜率增大、截距更小、回归系数提高,即工作曲线得到全面改善,为一条通过原点的直线。特征浓度最高可达

0.05 $\mu\text{g/ml}$ /1%。

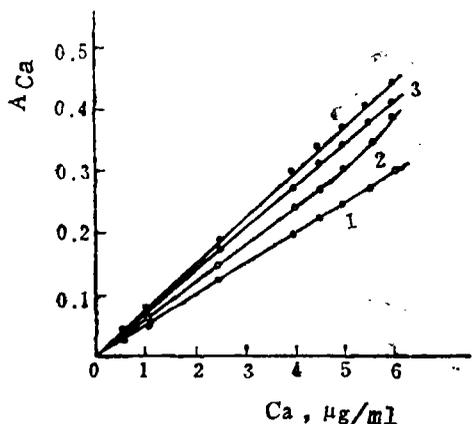


图3 钙的工作曲线

Fig.3. Calibration curves for calcium.

○—absence of SS;
 ●—SS(0.1M).
 1,3—absence of Fe;
 2,4—Fe(500 $\mu\text{g/ml}$).

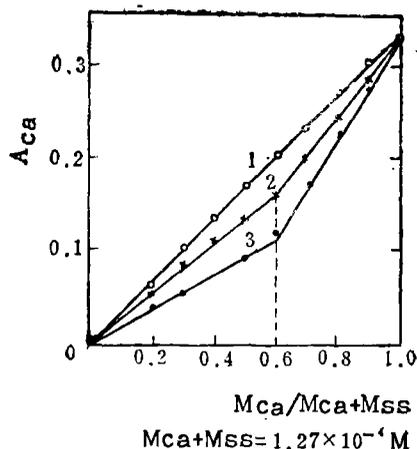


图4 连续变化法曲线

Fig.4. Continuous variation curves

for Ca-SS.

1—Ca; 2—Ca—SO₄²⁻; 3—Ca—SS.

由以上结果可见，磺基水杨酸可作为空气—乙炔火焰AAS测钙的增感剂及干扰抑制剂，尤其适用于铁基样品的测定（允许1mg/ml以下铁存在）。实验证明磺基水杨酸还可校正水溶液中饱和的甲基异丁酮对工作曲线的影响（使工作曲线不过原点），故大于1mg/ml的铁可用MIBK萃取除掉，而水相可直接用于配制测钙的喷雾液，可用于标准加入法测微量钙。

磺基水杨酸的用量选用0.1M，因当浓度再大时，钙的吸光度无明显增加，但原子化器的记忆效应加强。下文是用纯铁为合成样进行回收实验。

2.5 回收实验

以BH1500—3号基准纯铁加入一定量钙为合成样，或以其打底作标准系列法工作曲线。先用甲基异丁酮萃取除去90%以上基体铁（视Ca含量而定），使水相残余Fe量在喷雾液中不超过1mg/ml，直接移取定量水相，调节酸度（1—3%盐酸），加入磺基水杨酸（0.1M），定容后测钙原子吸光度。用标准加入法与标准系列法分别进行5次测定，结果见表2：

以上结果满足分析要求。

2.6 增感及抑制作用机理的初步探讨

由图1可见，磺基水杨酸对钙吸光度的影响机理较为复杂，且与磺基水杨酸浓度有关。

2.6.1 低浓度磺基水杨酸的负干扰及对Fe干扰的抑制作用

用连续变化法研究了SS低浓度时的负干扰机理，结果如图4所示。所得曲线在纯钙工作曲线的下方（负干扰），且在Ca：SS=3：2处有转折点。在同样条件下，Ca与

表2 合成样的回收实验结果

Table 2. Recovery of artificial samples

Analytical method	Added Ca μg (500mgFe)	Found Ca (average of 5 times)	Standard deviation	Coefficient of variation (%)	Recovery ratio (%)
Standard addition method	50	48.5	2.2	4.5	97
Standard series method	150	149	3.9	2.6	99.3

SO₄²⁻的连续变化法结果(曲线2)与之极为相似(文献[5]报导:在化学计量火焰中, Ca与SO₄²⁻形成摩尔比为1:1的难挥发的CaSO₄)。本文结果可推测:当磺基水杨酸浓度较低时,在富燃中,钙与磺基水杨酸形成的络合物分解成难挥发的混晶2CaSO₄·CaO,影响了钙的原子化,发生负干扰。但由曲线2、3位置可知,磺基水杨酸的影响比SO₄²⁻的影响小,这可能是由于磺基水杨酸及其络合物分解时放热,使火焰温度提高所致。

我们又用连续变化法研究了磺基水杨酸抑制铁的干扰的机理,结果见图5。由图可见连续变化法曲线位于纯铁工作曲线的下方,且在1:1处有一转折点。表明铁与磺基水杨酸形成1:1热稳定的化合物,而消除了铁对钙的化学干扰。

2.6.2 高浓度磺基水杨酸的影响

喷雾方法的影响:由2.1比较两种喷雾方法所得结果可见,单毛细管法(即钙与磺基水杨酸充分混合后进入火焰)比双叉毛细管法测得结果更高。在研究酸度对钙吸光度影响时发现,磺基水杨酸存在与否A_{Ca}-HCl%曲线无明显差别。故增感作用发生在液相还是气相中尚需进一步实验证明。

有机试剂中取代基的影响:比较2.1中含有不同取代基的有机试剂对钙吸光度的影响可见,一般有机酸(仅含氧给予体)对钙的测定均为负干扰,这可能使钙更易形成氧化物所致;其它试剂,无论是否含有羧基、羟基及苯环均有一定程度的增感作用,但以磺基水杨酸的增感作用最大,可见磺酸基起了重要作用。

火焰状态的影响:固定钙(5μg/ml)及SS浓度(0.04M),分别测定乙炔流量为1.8、1.6、1.2(l/min)时,不同观测高度的钙吸光度,作图6。由图中曲线的相对位置可见:有SS存在时,最大吸光度值增加,位置向燃烧器移动;富燃中增感作用较强,且随乙炔流量的增加,最高点向火焰上方移动。另外本工作中发现喷雾液混溶了MIBK

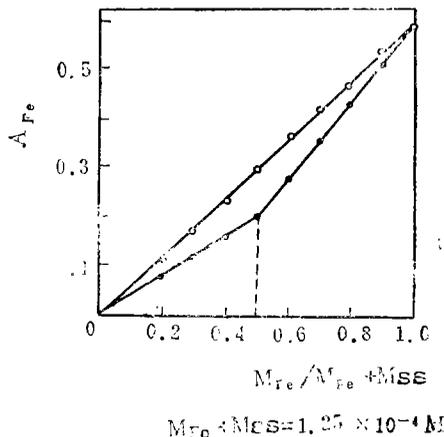


图5 Fe-SS 连续变化法曲线
Fig.5. Continuous variation curves
for Fe-SS:
○—Fe; ●—Fe-SS.

时,工作曲线斜率降低且不过原点,可能由于MIBK降低火焰温度的结果^[6],但磺基水杨酸存在时能消除此影响。故可推测,磺基水杨酸的存在使火焰还原性增强,温度提高,有利于钙的原子化。又,过量磺基水杨酸的存在使钙分散于易挥发和分解的磺基水杨酸基体中,使钙进入火焰后,即很快挥发和原子化,提高了原子化效率,抑制了某些干扰。

总之,影响是多方面的,机理是复杂的,还有待进一步研究。

3 结 论

(1)考察了二十种常用有机络合剂对空气—乙炔火焰原子吸收测钙的影响。其中四种脂肪酸对钙的吸收信号均有抑制作用,这可能是脂肪酸仅含氧给予体,使钙易形成氧化物所致;其它试剂都有不同程度的增感作用,以磺基水杨酸(SS)的增感作用最大。

(2)较全面地研究了SS的增感作用。在0.1M SS存在下,钙的吸光度增大50%,Fe(500 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、Mg、Mn或Cr(40 $\mu\text{g}/\text{ml}$)的干扰被抑制,改善了工作曲线的线性关系(斜率增大、截距接近于零、相关系数更近于1、直线范围扩大)。还可消除与水混溶的MIBK的影响,在Fe含量不超过1mg/ml时,均能得到满意的分析结果。

(3)综上所述,磺基水杨酸可作为空气—乙炔火焰原子吸收测钙的增感剂和干扰抑制剂,尤适于铁基样品的分析, MIBK萃取除去90%以上的基体铁后,在0.1M SS存在下,测钙的吸光度),回收实验结果满足分析要求。

(4)本文用连续变化法研究了SS低浓度时对钙的负干扰及消除铁干扰的机理;又根据喷雾液的pH,络合剂的取代基及火焰状态的影响,探讨了SS高浓度时对钙的增感及消除干扰的机理,并作出了初步解释。

参 考 文 献

- (1) Komárek, J.; Jambor, J.; Sommer, L.: Z. Anal. Chem., 262(1972), 94.
- (2) Komárek, J.; Mahr, V.; Sommer, L.: Chem. Listy, 75(1981), 877.
- (3) Komárek, J.; Sommer, L.: Talanta, 29, (1982) 159.
- (4) 吕尚景: 理化检验(化学分册), 19(1983), 32.
- (5) 莫胜钧: 机械工程学会理化检验学会三届年会(1984)论文集, 148页.
- (6) Cresser, M. S.: Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., 5(1982), 35.

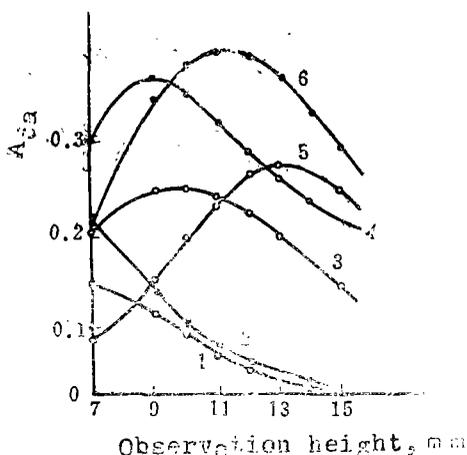


图6 火焰状态影响

Fig. 6. Influence of flame condition on Ca absorption in the absence and presence of SS.

○—Ca; ●—Ca+SS.
C₂H₂ flow-rate(l/min): 1,2—1.2;
3,4—1.6 5,6—1.8.