

文章编号: 0254-5357(2007)06-0507-02

火焰原子发射光谱法测定碳化钛中微量钠

黄俭惠, 邱丽, 施意华

(桂林矿产地质研究院测试中心, 广西 桂林 541004)

摘要: 对火焰原子发射光谱法测定碳化钛中微量钠的条件进行了试验。样品用硝酸-氢氟酸溶解, 在 0.30 mol/L 硝酸介质中, 以硝酸钾作消电离剂消除钠的电离干扰, 饱和硼酸溶液络合试液中过量的氟离子。方法检出限为 0.015 $\mu\text{g/mL}$, 样品加标回收率为 97.6% ~ 105.6%, 方法的精密度(RSD, $n=6$) 小于 2.5%。

关键词: 火焰原子发射光谱法; 微量钠; 碳化钛; 硼酸

中图分类号: O657.31; O614.112 **文献标识码:** B

Flame Atomic Emission Spectrometric Determination of Microamount of Sodium in Titanium Carbide Samples

HUANG Jian-hui, QIU Li, SHI Yi-hua

(Guilin Research Institute for Geology and Mineral Resources, Guilin 541004, China)

Abstract: A method for the determination of microamount of sodium in titanium carbide samples by flame atomic emission spectrometry is reported in this paper. The samples are dissolved with mixed acid of $\text{HNO}_3 + \text{HF}$. In the medium of 0.30 mol/L nitric acid, potassium nitrate is added to eliminate the ionization interference from Na and boric acid is used to complex excessive fluorine ions. The detection limit of the method for sodium is 0.015 $\mu\text{g/mL}$ and the recovery is 97.6% ~ 105.6% with precision of less than 2.5% RSD ($n=6$).

Key words: flame atomic emission spectrometry; microamount of sodium; titanium carbide; boric acid

碳化钛粉是一种重要的粉末冶金材料^[1], 它的纯度和性能对其成型和烧结产品的机械性能有重大影响。因此, 准确测定碳化钛中的钠十分重要。火焰原子发射光谱法测定钠是一种灵敏度高、精密度好、基体干扰小和检测方便的方法^[2-5], 将其应用于碳化钛中钠的测定尚未见报道。技术难点主要是由于碳化钛样品中钛含量很高, 需加入过量氢氟酸才能将样品分解^[6-7], 但要除去过量的氢氟酸, 钛又易水解成偏钛酸(H_2TiO_3)析出, 使分析测定无法进行。如果不除去过量的氢氟酸, 它将腐蚀雾化器等玻璃器皿, 并使测定结果严重偏高(因为玻璃器皿中的钠会进入试液)。本文参考文献[7], 通过试验, 采用硼酸络合试液中过量的氟离子, 有效地克服了上述难点, 实现了准确测定碳化钛中微量钠。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

日立 Z-5000 型偏振塞曼效应原子吸收光谱仪(日本日立公司)。工作条件为: 波长 589.0 nm, 狭缝宽度 1.3 nm, 燃气(乙炔)流量 2.2 L/min, 助燃气(空气)流量 15 L/min, 燃烧器高度 7.5 mm, 积分时间 5 s。

1.2 标准溶液和主要试剂

Na 标准储备液: 准确称取 0.9430 g 已于 105 ~ 110 $^{\circ}\text{C}$

干燥 2 h 并置于干燥器中冷却至室温的基准试剂 NaCl 于 100 mL 烧杯中, 加水溶解后, 移入 500 mL 容量瓶中, 用水定容, 混匀。换算后, 此溶液 $\rho(\text{Na}_2\text{O}) = 1.000 \text{ g/L}$ 。

Na 标准溶液: 取上述 Na 标准储备液, 用水稀释至 $\rho(\text{Na}_2\text{O}) = 0.050 \text{ g/L}$ (以下 Na 标准溶液浓度均已换算为 Na_2O 的浓度)。

HNO_3 、HF、饱和 H_3BO_3 溶液: 均为优级纯; KNO_3 溶液: 25 g/L, 优级纯; 实验用水为去离子纯净水。

1.3 实验方法

准确称取 0.2000 ~ 0.5000 g (精确至 0.0001 g) 碳化钛粉末试样于铂皿(或聚四氟乙烯坩埚)中, 用少量水润湿, 加入 10 mL HNO_3 、2 mL HF, 放在低温电炉上加热溶解, 蒸至小体积(约 2 ~ 3 mL), 取下, 加入 20 mL 饱和 H_3BO_3 溶液和 10 mL KNO_3 溶液, 移入 100 mL 聚乙烯容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。同时做空白试验。按 1.1 节仪器工作条件测定 Na 的发射值, 计算机直接打印结果。

1.4 工作曲线

移取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL 0.050 g/L Na 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入 2 mL HNO_3 、20 mL 饱和 H_3BO_3 溶液、10 mL KNO_3 溶液, 以水定容, 混匀。与试液同批上机按 1.1 节仪器工作条件测定 Na 的发射值, 计算机直接打印结果。

收稿日期: 2007-03-31; 修订日期: 2007-05-20

作者简介: 黄俭惠(1965-), 女, 广西玉林人, 工程师, 从事分析测试工作。E-mail: Luhandi@rigm.ac.cn。

2 结果与讨论

2.1 消电离剂的选择

钠存在电离干扰,通常是加入碱金属盐作消电离剂加以消除^[2]。本文选用KNO₃作为消电离剂。取2 mL 0.050 g/L Na标准溶液10份,分别置于100 mL容量瓶中,依次加入0~14 mL KNO₃溶液,以相应空白溶液为参比测定钠的发射值。图1结果可见,加入3~14 mL KNO₃溶液,钠的发射值稳定。本实验选择加入10 mL KNO₃溶液。

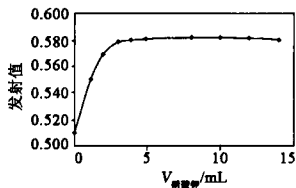


图1 硝酸钾溶液对钠发射值的影响

Fig.1 Effect of KNO₃ dosage on emission value of Na

2.2 无机酸的选择

于一组100 mL容量瓶中,分别加入2 mL 0.050 g/L Na标准溶液,加入不同量的HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄和H₃PO₄,按1.1节仪器工作条件测定Na的发射值。结果表明,随着HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄浓度增加,Na的发射值略有下降;H₃PO₄浓度增加,Na的发射值严重下降;浓度低于1.5 mol/L的HNO₃对Na的测定无影响。本实验选用0.3 mol/L HNO₃。

2.3 硼酸的影响

由于采用HNO₃-HF分解样品,浓缩至小体积时仍有少量HF残留,为避免其对玻璃器皿的腐蚀,需要除去过量的HF,通常采用HClO₄冒烟的方法除去;但采用HClO₄冒烟时,会析出H₂TiO₃,使Na的测定结果很不稳定,所以本实验采用加入饱和H₃BO₃溶液络合氟离子以消除其影响。

同时实验考察了H₃BO₃对测定Na的影响:于一组100 mL容量瓶中,分别加入2 mL 0.050 g/L Na标准溶液和不同量的饱和H₃BO₃溶液,用水稀释至刻度,摇匀。按1.1节仪器工作条件测定Na的发射值。图2结果表明,在100 mL溶液中加入0~30 mL饱和H₃BO₃溶液对测定无影响;但加入量太大时,容易堵塞雾化器。本实验选用加入20 mL饱和H₃BO₃溶液。

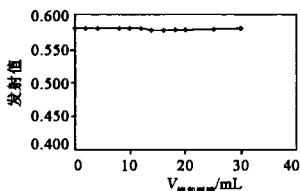


图2 硼酸对钠发射值的影响

Fig.2 Effect of H₃BO₃ dosage on emission value of Na

如果试液中加入20 mL饱和H₃BO₃溶液不能完全络合残余的HF,那么玻璃器皿将被腐蚀,玻璃中的Na会进入试液影响结果的准确性。以下实验考察了H₃BO₃溶液对HF

的络合情况:取不同量的HF分别置于聚四氟乙烯坩埚中,加入2 mL HNO₃、10 mL KNO₃溶液、20 mL饱和H₃BO₃溶液,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。按1.1节仪器工作条件测定Na的含量。表1结果表明,在100 mL溶液中含20 mL饱和H₃BO₃溶液足以络合试液中剩余的氟离子。

表1 20 mL H₃BO₃对不同量氟离子的络合情况

Table1 Complexing effect for different content of F⁻ with 20 mL H₃BO₃

V(HF)/mL	ρ(Na)/(g·L ⁻¹)	V(HF)/mL	ρ(Na)/(g·L ⁻¹)
0	8.0×10 ⁻⁶	0.80	8.0×10 ⁻⁶
0.16	10.0×10 ⁻⁶	1.00	9.0×10 ⁻⁶
0.20	9.0×10 ⁻⁶	1.50	8.0×10 ⁻⁶
0.30	10.0×10 ⁻⁶	1.80	13.0×10 ⁻⁶
0.50	9.0×10 ⁻⁶	2.00	11.0×10 ⁻⁶

2.4 共存离子的影响

在试液中除了Ti⁴⁺含量较高之外,其他元素含量甚微,不干扰测定。基体Ti⁴⁺在测定液中含量高达5 g/L时对测定无影响(未试验更高含量)。

2.5 线性范围和检出限

对Na₂O标准工作系列溶液进行测定,获得线性回归方程为y=0.8097x+0.1598,相关系数为0.9993。对空白溶液重复测定10次,计算出方法的检出限为0.015 μg/mL。

2.6 回收率和精密度

由于没有相应的国家级标准样品,本文采用标准加入法考察方法的回收率(R),以验证制定方法测定结果的准确性。表2结果表明,方法回收率为97.6%~105.6%,可见本法具有较高的准确度。

取碳化钛样品用制定的方法进行6次平行测定。表2结果表明,方法的精密度(RSD)小于2.5%,可见本法的分析结果重现性较好。

表2 方法的回收率和精密度

Table 2 Recovery and precision tests of the method

m _{碳化钛} /g	回收率试验		回收率 R/%	样品 编号	精密度试验			
	m(Na)/μg				w(Na)/10 ⁻⁶ RSD/%			
	加入量	测定值			测定值	平均值		
0.2500	25.0	25.2	100.8	1 [#]	35.4	34.4	34.4	2.35
	50.0	49.6	99.2		34.6	33.4		
	100	99.8	99.8		33.4	34.9		
0.5000	25.0	24.4	97.6	2 [#]	57.6	59.1	58.0	2.15
	50.0	49.1	98.2		56.6	56.9		
	100	105.6	105.6		59.8	57.9		

3 结语

采用硝酸-氢氟酸分解样品,原子发射光谱法测定碳化钛中微量钠,方法简便,具有较高的精密度和准确度,能满足生产测试的需要。

致谢:本实验得到桂林矿产地质研究院测试中心靳晓珠高级工程师的指导,在此谨表谢意。

(参考文献下转第510页)

(参考文献上接第508页)

4 参考文献

- [1] 刘阳,曾令可,胡晓力,等. 碳化钛的合成及其应用研究进展[J]. 中国陶瓷,2002,38(5):7-10.
- [2] B·威尔茨. 原子吸收光谱法[M]. 李家熙,陈耀惠,郭铁铮,等译. 北京:地质出版社,1985:375,209-211.
- [3] 郝万鹏,马立平,韩益清,等. 原子发射法测定血清中钾、钠[J]. 陕西医学检验,1993,8(3):162-163.
- [4] 王秀敏,陈彦昌,谷俊涛,等. 火焰原子发射光谱法测定枣汁饮料中钾和钠[J]. 分析试验室,2004,23(8):75-77.
- [5] 段科欣,陈明凯,夏志诚,等. 火焰原子发射法测定石脑油中钠含量[J]. 化工技术与开发,2003,32(3):21-22,32.
- [6] 黄敏,冯丽莉,董勤龄. ICP-AES分析碳化钛基陶瓷粉料[J]. 痕量分析,1991,7(3-4):90-92.
- [7] 向伦强. 碳化钛粉中总碳、游离碳的测定[J]. 钛工业进展,2004,21(1):45-47.