

分光光度法多组分分析系统同时测定合金钨、钼含量

江冬青 江 焱

(南开大学中心实验室 天津 300071)

摘 要 本文应用 DU-8B 分光光度计 Multicomponent Analysis 系统提出了合金样品中钨和钼的同时测定方法,比较详细地研究了各种实验条件的影响。此法不仅能够有效地消除钨和钼之间的相互干扰,而且合金样品主要离子对测定无影响。钨和钼在合金样品溶液中的回收率为 104%~94%,结果满意。

关键词 分光光度法 多组分分析系统 钨 钼

0 引言

分光光度法在分析合金样品时,须将样品中的干扰物进行预分离。分离的方法有溶剂萃取待测组分,或者在测定时加入掩蔽剂,以消除干扰,DU-8B 分光光度计 Multicomponent Analysis 系统是利用矩阵计算将重叠谱进行分离,求出单组份含量,该方法区别于常规分析是要求标准溶液配制中同时加入干扰物,形成一个与样品相同混合光谱,在测定时干扰物和待测组分一起参加计算,同时算出含量,无需进行样品预处理分离。本文应用该方法对合金样品中的钨和钼同时测定方法进行了探讨,消除了钨和钼的相互干扰,得到了满意的测试结果。

1 原理和方法¹

当样品为混合物时,样品在某一波长的吸收强度为几种组分在该波长下吸收之和,即:

$$\sum A_{\lambda} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

其中 A_1, A_2, \dots, A_n , 为 n 个组分的吸收强度,当选不同波长时,就会得到一组吸收强度方程组矩阵 $\lambda (A_1, A_2, \dots, A_n)$, 根据 Beel 定律 $A = \varepsilon CL$ 改变组分浓度,就可得到一组吸光度与浓度的方程组矩阵 $A(C_1, C_2, \dots, C_n)$; 用矩阵计算解出各浓度值 C_n 值,以求出标样吸光度与浓度之间的曲线关系,从而求出未知组分含量。合金样品中钨、钼在强酸介质中水杨基荧光酮和溴化十六烷基三甲基铵与钨、钼生成稳定的三元配合物,实验结果表明 W-SAF-CTMAB 的 λ_{\max} 为 516nm, Mo-SAF-CTMAB 的 λ_{\max} 为 525nm, 当二者共存时,吸收光谱互相重叠(见图 1)。在测定时选择两个最大吸收波长为测定波长。根据上述方法,产生吸收光谱矩阵数据,计算钨、钼组分含量²。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

美国贝克曼公司 DU-8B 分光光度计与 IBM 计算机联机系统³

钼、钨标准储备液 $10.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}, 1.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 水杨基荧光酮(SAF)溶液:称取 16.8mg SAF 加入 $2.5\text{mL} 5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$, 乙醇溶解移至 50mL 棕色容量瓶,用乙醇稀至刻度避光保存。 $1.0\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)溶液:称 1.822g 十六烷基三甲基溴化铵,溶解于 500mL 二次水中。

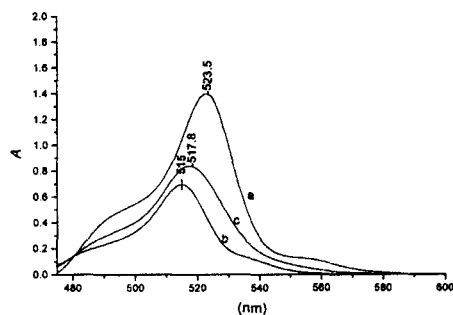


图 1

a. 钼的吸收光谱 b. 钨的吸收光谱 c. 钼和钨混合吸收光谱

2.2 实验方法

与常规分析方法不同,多组分分析系统要求混合标准溶液配制:钨、钼的标样浓度线性范围在 $0.1\sim 0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,最大波长钨、钼标准曲线线性回归计算为 $A_w = 0.4756C + 0.121, A_{Mo} = 0.8453C + 0.0312$; 相关系数为 $r_w = 0.99992, r_{Mo} = 0.99730$ 。因此,取不同体积的标样储备液,分别放入 25mL 比色管中,依次加入 1.5mL $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$, 0.6mL SAF, 1.0mL CTMAB, 显色后用二次水定容至刻度。所得混合标准溶液中 W 和 Mo 浓度(见表 1)。

表 1 标准溶液中 W 和 Mo 的浓度

单位: $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$					
	1#	2#	3#	4#	5#
W	0.105	0.144	0.212	0.239	0.287
Mo	0.109	0.202	0.067	0.236	0.135

样品溶液配制:称 0.1000g 合金样品,加 5.0mL 浓 HCl,加热溶解,冷却后,用二次水定容至 100mL 待用。取 2.0mL 样品溶解液,放入 25mL 比色管中,依次加入 1.5mL $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl,0.6mL SAF,1.0mL CTMAB,显色后用二次蒸馏水定容至刻度。实验选择 $\lambda_w=516\text{nm}$ 、 $\lambda_{\text{Mo}}=525\text{nm}$ 参比波长 600nm。用多组分分析系统输入程序,依次对标样溶液和样品溶液进行测定。经计算给出钨、钼含量。

3 结果与讨论

3.1 标准溶液配制与常规方法不同,必须为混合配制。即待测组分和干扰组分同时出现在标准溶液里,另外各标样间最好不要出现成比例的线性关系,否则计算失败。

3.2 实验表明 pH 值在 1.0~2.5 之间,显色稳定,稳定时间大于 40min(见图 2)⁴。

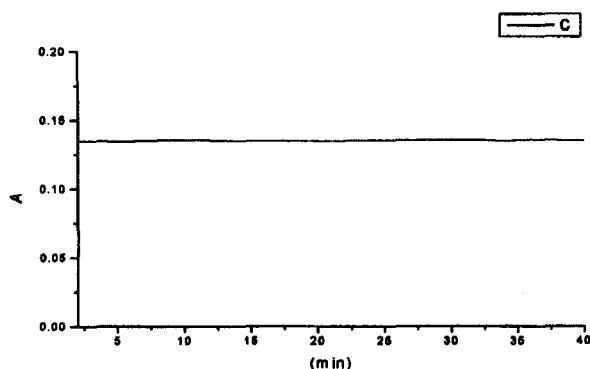


图 2 稳定性曲线

3.3 回收率及标准偏差计算,用标准加入法,取 5 个 2mL 样品溶液,分别放入 25mL 比色管中,同时加入 W ($5.0\mu\text{g}$),Mo ($5.0\mu\text{g}$),按上述方法测定,计算出添加 W、Mo 的回收率(见表 3)。标准偏差计算 $\text{RSD}(\%)_w=11.38$, $\text{RSD}(\%)_{\text{Mo}}=8.6$ 。

表 2 W 和 Mo 的回收率

次数	加入量 / μg		回收量 / μg		回收率 / %	
	W	Mo	W	Mo	W	Mo
1	5.0	5.0	5.2	5.1	104	102
2	5.0	5.0	5.1	5.0	102	99.6
3	5.0	5.0	5.2	5.0	103	101
4	5.0	5.0	5.1	5.1	101	101
5	5.0	5.0	4.9	5.2	98.4	104

表 3 加入其他元素对 W 和 Mo 回收率和影响

元素	加入量 / μg	结果 / W / μg					RSD 回收率		结果 / Mo / μg					RSD 回收率	
		1	2	3	4	5	/%	/%	1	2	3	4	5	/%	/%
Mn	1.25	3.9	3.9	4.1	3.8	3.8	14.1	95~103	4.9	4.9	4.9	5.0	5.1	11.6	98~102
Ni	1.25	3.8	3.9	4.0	3.9	4.0	8.4	95~100	4.9	4.9	5.0	4.9	5.1	11.6	98~102
Cr	1.25	3.9	3.8	4.0	3.9	3.8	10.2	95~100	4.9	4.9	5.0	4.8	4.9	8.4	96~100
Cu	1.25	3.7	4.0	3.8	3.9	4.0	13.0	93~100	5.1	4.9	5.0	4.8	4.8	13.2	94~102
Al	1.25	3.8	4.0	3.9	3.9	3.9	7.1	95~100	4.9	5.0	4.9	5.1	4.9	8.9	98~100
P	1.25	4.1	3.7	4.0	3.9	3.9	15.3	95~105	4.8	4.7	5.0	4.9	4.9	12.2	98~102
S	1.25	3.8	3.8	3.8	3.8	3.9	5.4	95~98	4.9	5.0	5.0	4.8	4.9	8.3	96~100
Fe	2.50	3.9	3.8	3.8	3.7	3.9	6.9	95~98	4.8	4.9	4.9	4.8	4.9	7.9	96~98

3.4 其它干扰物的影响,分别在 25mL 溶液中加入 $4.0\mu\text{g}$ W 和 $5.0\mu\text{g}$ Mo 并且加入最高量 1.25mg 的 Ni、Mn、Cr、Cu、Al、S、P、Fe (2.5mg) 离子中,测定其 5 次 W ($4\mu\text{g}$)、Mo ($5\mu\text{g}$),计算 W、Mo 含量、RSD

(%)及回收率(%),结果表明上述离子在该浓度下不干扰测定见表 3。

最后按比例 Fe (80)、Ni (10)、Cr (5)、Mn (0.90)、Al (1.35%)、S (0.01%)、P (0.01%)、混配

(下转第 28 页)

存在抑制 Mg 的信号。

2.1.2 共存离子的影响 研究表明:Fe、Zn、Ni 浓度在 $12\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以下,Ca、Mg、Mn、Sn、Ga、Cr、Ti、K 浓度在 $20\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以下对 Fe、Cu、Zn、Mn、K 的测定均无干扰和相互影响。

溶液中 Ti、V、Si 的存在对 Mg 的测定有抑制作用。其它共存元素 Fe、Cu、Zn、Mn、Ni、Ca、Sn、Ga、Cr、K 含量为 $20\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以下对 Mg 的测定基本无影响。向溶液中加入 $5.0\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的镧盐溶液作为释放剂可消除基体及共存离子的干扰。

2.2 方法的精密度

精密度试验:对同一种样品进行了 6 次重复性测定,结果(见表 3)。

表 3 方法精密度

元素名称	Fe	Cu	Zn	Mn	K	Mg
测得结果(%)	0.0025	0.0039	0.00082	0.00088	0.00050	0.0010
	0.0028	0.0037	0.00076	0.00090	0.00053	0.0012
	0.0026	0.0039	0.00077	0.00092	0.00053	0.0012
	0.0027	0.0040	0.00079	0.00085	0.00052	0.0011
	0.0026	0.0040	0.00080	0.00088	0.00055	0.0013
	0.0027	0.0038	0.00078	0.00087	0.00052	0.0010
相对标准偏差(%)	1.47	2.69	2.53	2.55	2.98	2.57

Determination of impurities in aluminium oxide by FAAS

Wang Jingang Chu Lianqing Wang Yi

(The 46th Institute of Electronic Science and Technology Group Company, P.O.Box55, Tianjin 300192)

Abstract The determination of Iron, Copper, Zinc, Manganese, Magnesium and Potassium in Aluminium Oxide by Flame Atomic Absorption Spectrometry was developed in this paper. The interference and corrections of coexist elements were discussed. The method was simple, accuracy and stability. The recoveries of Iron, Copper, Zinc, Manganese, Magnesium and Potassium were 98%, 103%, 99%, 95%, 104% and 100% respectively. The relative standard deviation were 1.47%, 2.69%, 2.53%, 2.55%, 2.98% and 2.57% respectively.

Key words FAAS, Aluminium Oxide Impurity

(上接第 22 页)

成模拟合金样品,不加 W、Mo 标样,按该方法测定吸收光谱。见图 3 说明这些离子在 480~580nm 处没有吸收特性,该方法采用样品本身背景校正,不干扰钨、钼测定⁵。

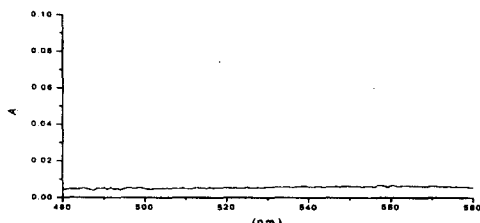


图 3 干扰组分的吸收光谱

从表 2,3 可以看出,多组分分析系统操作简

Simultaneous determination of tungsten and molybdenum in alloy by spectrophotometry with multicomponent analysis system

Jiang Dongqing Jiang Yan

(Central Laboratory of Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract A method for simultaneous determination of tungsten and molybdenum in alloy was developed by DU-8B spectrophotometry with multicomponent analysis system. The method eliminated the mutual interference between tungsten and molybdenum. No matrix interferences from main ions in alloy. The recovery of tungsten and molybdenum in alloy ranged from 104% to 96%. The proposed method gave a satisfactory result for the determination of tungsten and molybdenum in alloy.

Key words Spectrophotometry Multicomponent analysis system Tungsten Molybdenum

2.3 标准加入回收试验

吸取一定量 Fe、Cu、Zn、Mn、Mg、K 标液,加入样品中,操作同样品分析步骤。回收率结果见表 4。

2.4 试样分析结果

表 4 回收率测定结果

元素	Fe	Cu	Zn	Mn	K	Mg
本底值($\mu\text{g/mL}$)	0.260	0.390	0.079	0.088	0.052	0.022
加入量($\mu\text{g/mL}$)	0.20	0.40	0.10	0.10	0.10	0.050
实测值($\mu\text{g/mL}$)	0.456	0.802	0.178	0.183	0.154	0.072
回收率(%)	98	103	99	95	104	100

采用本方法对样品进行分析,获得了满意的结果。测定结果见表 5。

表 5 试样分析结果(%)

元素	Fe	Cu	Zn	Mn	K	Mg
样品 1	0.0026	0.0039	0.00079	0.00088	0.00052	0.0011
样品 2	0.0018	0.0020	0.0011	0.0012	0.00078	0.00084

参考文献

- 1 蒋炜,任凤莲,秦文忠.火焰原子吸收光谱法测定氧化铝中杂质元素.理化检验(化学分册),2002,38(6):306
- 2 王艳君,蒋晓光. ICP-AES 法测定氧化铝中硅、钙、铁、钛、钒和锌.冶金分析,2002,22(3):37

便,计算简单,准确率高,重现性好,是可行的方法。

参考文献

- 1 J.B.Andrew, K.Taewoong, Irving, S.F.Michael, Anal.Chem, 70 (3) 623, (1998)
- 2 潘教麦,陈亚森,严恒太.显色剂及其在光度中的应用,上海:上海科学技术出版社,1981
- 3 刘明光,江冬青.光谱仪器与计算机联机及其为数据处理软件设计,分析仪器[J],2000,3(15)
- 4 金继红,陈家玮,张永文.小波变换-偏最小二乘法用于钨、钼、钛的分光光度法同时测定,分析化学,2000.06(6):791
- 5 赵中一等.微晶固相反射散射分光光度法测定钼的研究,分析实验室.1999.05,18(3):39