

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.03.010

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定红外干扰烟幕材料中的镁、铝、铜

梁玉兰¹ 张普敦¹ 陶然婷¹ 聂凤泉² 师宏心² 吴昱²
金青君² 赵建峰² 毕鹏禹^{2*}

(1. 北京化工大学 分析测试中心, 北京 100029; 2. 防化研究院, 北京 102205)

摘 要 某红外干扰烟幕材料中镁、铝、铜元素的含量直接影响其干扰性能。化学滴定法是测定金属元素含量的传统方法,但这种方法过程繁琐、冗长,只能依次测定,且在铝和铜同时存在下无法对镁元素定量分析。建立了一种采用浓硝酸消解样品,对消解液过滤、稀释后直接用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定某红外干扰烟幕材料中镁、铝、铜元素含量的方法。当 Mg、Al、Cu 的分析线选择 279.5、167.0 和 324.7 nm 时,其检测限分别达到 0.013、0.040 和 0.025 $\mu\text{g/mL}$,且样品测定的加标回收率均在 102%~105%,相对标准偏差在 1.0%~3.0% ($n=8$),表明方法的准确度和精密度均良好。还对方法的总标准偏差进行了溯源,并与络合滴定法结果进行了比较。显著性检验表明两种方法的结果无显著性差异,但 ICP-OES 法更简便、快速,并能对三种元素同时测定,因此可完全替代传统的化学滴定法。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱;红外干扰烟幕材料;显著性检验;镁;铝;铜

中图分类号: O657.31; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)03-0048-07

Determination of Magnesium, Aluminum and Copper in IR Interfering Smoke Material by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

LIANG Yulan¹, ZHANG Pudun¹, TAO Ranting¹, NIE Fengquan², SHI Hongxin²,
WU Yu², JIN Qingjun², ZHAO Jianfeng², BI Pengyu^{2*}

(1. Analysis & Test Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029 China;

2. Research Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract The contents of magnesium (Mg), aluminum (Al) and copper (Cu) in an IR interfering smoke material directly affect the anti-interference performance. Chemical titration is a traditional method for determining the content of metal element, it is complicated and time consuming, and each element can only be determined sequentially. Besides, the quantification of Mg cannot be performed in the presence of both

收稿日期: 2019-10-24 **修回日期**: 2019-12-12

作者简介: 梁玉兰, 女, 在读研究生, 主要从事光谱分析新方法研究。E-mail: 18811018078@163.com

* **通信作者**: 毕鹏禹, 男, 副研究员, 主要从事新型烟火材料及分析测试技术研究。E-mail: bipy1982@163.com

本文引用格式: 梁玉兰, 张普敦, 陶然婷, 等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定红外干扰烟幕材料中的镁、铝、铜[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 48-54.

LIANG Yulan, ZHANG Pudun, TAO Ranting, et al. Determination of Magnesium, Aluminum and Copper in IR Interfering Smoke Material by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 48-54.

Al and Cu. An inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) coupled with a sample pretreatment method was developed in this work to quantitatively determine Mg, Al and Cu. Specifically, the sample was digested with concentrated nitric acid, and the ICP-OES analysis was directly performed on the digested solution after filtration and dilution. When the resonance lines 279.5, 167.0 and 324.7 nm were selected for determination of Mg, Al and Cu, the limits of detection (LODs) of them were 0.013, 0.040 and 0.025 $\mu\text{g/mL}$, respectively. The spiked recoveries for the three elements were in the range 102%—105%, and the relative standard deviations (RSDs) were in the range 1.0%—3.0% ($n=8$), indicating that both the accuracy and the precision of the method are good. The total standard deviation of the developed method was traced and compared with the results of complexometric titration. It showed that there was no significance difference between the results of the two methods. However, the developed ICP-OES method was simpler and faster, and able to determine the three elements simultaneously. It can completely substitute traditional chemical titration method.

Keywords ICP-OES; IR interfering smoke material; significance test; magnesium; aluminum; copper

前言

烟幕材料是现代战争中用于对付敌方光电侦察和制导武器攻击的一种快速、经济、有效的无源干扰手段。这类材料具有良好的电磁特性,可使红外波穿过发烟剂微粒形成的烟幕时,造成电导损耗、松弛极化损耗和磁损耗,从而实现电磁波的衰减^[1]。近期,本单位研制出一种新型红外干扰烟幕材料,与传统的红外干扰烟幕材料相比,具有易清洗、环境友好等特点^[2]。新型红外干扰烟幕材料中主要含有镁、铝、铜三种金属元素,其含量很大程度决定了红外干扰效果的优劣。

镁、铝、铜元素的测定方法有很多,最经典的是络合滴定法^[3-5],但这种方法需要消耗较多的试剂和人力。在络合滴定过程中三种金属元素相互干扰,因此对每一种元素都需建立特定的干扰消除方法(如:仔细调节 pH 值、加入不同掩蔽剂等),且络合滴定指示剂终点变色不如酸碱滴定敏锐,给定量测定带来误差^[3-6]。分光光度法也常用于金属元素的分析,分析前需要将各种金属离子与显色剂进行衍生化反应,以提高选择性和灵敏度^[7-8],通常很难有一种通用的显色剂来同时满足多种金属离子的检测。近年来 X 射线荧光光谱法(XRF)也用于多种金属元素的同时测定^[9-10],其结果的准确性往往受基体效应影响较大。此外,激光诱导击穿光谱(LIBS)作为一种新技术也用于金属元素的同时分析^[11-12]。电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法可用于多种金属同时测定^[13-16],不过,绝大多数的 ICP-OES 法致力于对微量元素的分析,高含量样品的同时测定鲜有研究。为了快速准确地测定烟幕材

料中几种主要金属元素的含量,研究了一种电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES)法同时测定镁、铝、铜含量的方法,并将其与化学滴定法进行了比较,研究表明,该方法简便、快速,结果准确可靠。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

iCAP 6000 SERIES 电感耦合等离子发射光谱仪(Agilent Technologies Inc, 美国),BSA124S-CW 分析天平(赛多利斯集团, 德国),0.22 μm 水性滤膜(上海安谱实验科技股份有限公司),一次性注射器(常州悦康医疗器材有限公司)。酸式滴定管、锥形瓶(250 mL)、烧杯,容量瓶(50、100、250 mL)等。

红外干扰烟幕材料样品由淮南皖淮机电股份有限公司提供,镁、铝、铜标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$, 北京钢研纳克检测技术股份有限公司),浓硝酸(AR 级,北京化工厂),六亚甲基四胺(AR 级,北京化工厂),1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN, AR 级,阿拉丁),氟化铵(AR 级,天津市风船化学试剂科技有限公司),乙醇(AR 级,北京化工厂),乙二醇四乙酸二钠(99%,天津赛恩思生化科技有限公司),二甲酚橙(AR 级,北京化工厂),ZnO(AR 级,北京化工厂),盐酸(AR 级,北京化工厂)。

1.2 标准溶液的配制

分别取镁、铝、铜标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$) 0.40、0.30 和 0.80 mL 转移至 100 mL 容量瓶中,用纯水定容,记为溶液 1[#]。溶液 1[#] 的镁、铝、铜浓度分别为 4.00、3.00 和 8.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

再分别取镁、铝、铜标准储备溶液 0.50、0.40

和 0.70 mL 转移至 100 mL 容量瓶中,用纯水定容,记为溶液 2[#]。溶液 2[#] 的镁、铝、铜浓度分别为 5.00、4.00 和 7.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.3 样品预处理

准确称取 0.25 g(精确到 0.000 1 g)烟幕材料置于 50 mL 烧杯中,加入一定体积的浓硝酸,并在电炉上加热,微沸下消解 10 min。溶液冷却后将其转移至 100 mL 容量瓶中,并用纯水多次润洗烧杯,润洗液及烧杯中的少许黑色不溶物一起转移至容量瓶中,定容。静置 12 h 左右至溶液完全澄清,得储备溶液 3[#],溶液 3[#] 容量瓶底部有少量黑色粉末沉淀为石墨微粉。

取溶液 3[#] 上层清液 0.65 mL 转移至 50 mL 容量瓶中,用纯水定容,得溶液 4[#]。取 10 mL 溶液 3[#] 上层清液用水相针式过滤器过滤(0.22 μm),再取滤液 0.65 mL 定容至 50 mL 容量瓶中,得溶液 5[#]。另取 10 mL 溶液 4[#] 用水相针式过滤器过滤(0.22 μm),得溶液 6[#]。溶液 4[#]、5[#]、6[#] 直接用于 ICP-OES 法测定。

1.4 电感耦合等离子体发射光谱实验条件

电感耦合等离子体发射光谱的实验条件为:冲洗泵速 50 r/min,RF 功率为 1 150 W,辅助气、雾化气和冷却气的流速分别为:0.5、0.55 和 12 L/min,最大积分时间 30 s,冲洗时间 30 s。

1.5 络合滴定法测定铜和铝

1.5.1 EDTA 标准溶液的配制及标定

准确称取 0.2 g(精确到 0.000 1 g)ZnO 粉末到 100 mL 烧杯,加入 2 mL 盐酸(6 mol/L),完全溶解后转移到 250 mL 容量瓶,得到浓度 $C_{\text{Zn}}=0.01 \text{ mol/L}$ 的 Zn^{2+} 标准溶液。再称取 3.733 0 g EDTA 二钠盐溶解,并定容到 1 000 mL 容量瓶中摇匀。移取 25.00 mL 的 EDTA 溶液于锥形瓶中,加入 5 mL 六亚甲基四胺溶液(200 g/L)调节 pH 值为 5~6,加入 2~3 滴二甲酚橙指示剂,此时溶液变为黄色,用 Zn^{2+} 标准溶液对 EDTA 标定至溶液恰好变为红色,平行测量 3 次。EDTA 标准溶液的摩尔浓度 C_{EDTA} 按公式(1)计算:

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{C_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}}}{V_{\text{EDTA}}} \quad (1)$$

其中, C_{Zn} 为 Zn^{2+} 标准溶液的浓度(mol/L), V_{Zn} 为滴定消耗的 Zn^{2+} 标准溶液体积(mL), $V_{\text{EDTA}}=25.00 \text{ mL}$ 。

1.5.2 返滴定法测定铜和铝的总浓度

准确移取配好的烟幕材料溶液 10.00 mL 于

250 mL 锥形瓶中,加入过量的 EDTA (40~50 mL),此时溶液酸度很高($\text{pH}=1\sim 2$)。煮沸溶液以加速 Al^{3+} 与 EDTA 络合(溶液为蓝色)。待溶液冷却后,加入 5 mL 六亚甲基四胺溶液调节 pH 值到 5~6。最后加入 2~3 滴二甲酚橙指示剂,此时溶液变为黄色,用 Zn^{2+} 标准溶液返滴定过量的 EDTA 到溶液恰好变为红色。铝和铜的总摩尔浓度 $C_{\text{Al}+\text{Cu}}$ 通过公式(2)计算:

$$C_{\text{Al}+\text{Cu}} = \frac{C_{\text{EDTA}} V'_{\text{EDTA}} - C_{\text{Zn}} V'_{\text{Zn}}}{V_{\text{sample}}} \quad (2)$$

其中, V'_{EDTA} 、 V'_{Zn} 和 V_{sample} 分别为加入的过量 EDTA 体积(mL)、返滴定消耗的 Zn^{2+} 标准溶液体积(mL)和加入的样品溶液体积(10.00 mL)。

1.5.3 直接滴定法测定铜浓度

准确移取 10.00 mL 烟幕材料溶液于 250 mL 锥形瓶中,加 5 mL 六亚甲基四胺溶液调节 pH 值到 5~6,再加入 5 mL NH_4F 水溶液(5%),此时溶液呈蓝色。滴加 3~4 滴 PAN 指示剂(0.2%),溶液变为紫色。用 EDTA 标准溶液进行滴定直到溶液再变为蓝色即为终点。溶液中 Cu 的摩尔浓度 C_{Cu} 通过公式(3)计算:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{sample}}} \quad (3)$$

溶液中 Al 的摩尔浓度 C_{Al} 通过公式(4)计算:

$$C_{\text{Al}} = C_{\text{Al}+\text{Cu}} - C_{\text{Cu}} \quad (4)$$

然后将 Cu 和 Al 的摩尔浓度分别换算为质量百分数即可。

2 结果与讨论

2.1 分析线选择

在原子发射光谱法中,每种金属元素都有多条分析谱线。这些谱线的位置不同,发射强度也各异。分析线的选择原则是:1)各条谱线相互之间没有重叠,因为谱线重叠会对测定结果带来误差;2)谱线发射强度足够大,以保证有足够的测定灵敏度。对于本工作中的待测样品,存在的主要元素为镁、铝、铜,其最强和次强峰分别为 Mg 279.5 nm、Mg 279.0 nm; Al 167.0 nm、Al 308.2 nm; Cu 324.7 nm、Cu 327.3 nm。对配制的镁、铝、铜混合标准溶液(溶液 1[#] 中 Mg、Al、Cu 的真实浓度分别为 4.00、3.00、8.00 $\mu\text{g/mL}$; 溶液 2[#] 中 Mg、Al、Cu 的真实浓度分别为 5.00、4.00、7.00 $\mu\text{g/mL}$ 。)分别进行测定,在不同分析线下得到的结果见表 1。可以看出,Al 167.0 nm 和 Cu 324.7 nm 谱线得到的结果更接近真实值,因此

选定为 Al 和 Cu 的定量谱线。不过两种溶液中 Mg 279.0 nm 和 Mg 279.5 nm 测得的结果误差各异,考虑到检测灵敏度,选择最高发射线强度的 Mg 279.5 nm 作分析线。

表 1 不同分析谱线下标准溶液的测定结果

Table 1 Measurement results of standard solutions at different resonance lines						
标准溶液	Mg 279.0 nm	Mg 279.5 nm	Al 167.0 nm	Al 308.2 nm	Cu 324.7 nm	Cu 327.3 nm
溶液 1 [#] /($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	3.97	4.12	2.98	2.79	8.25	8.41
相对误差/%	-0.75	2.95	-0.60	-7.03	3.13	5.06
溶液 2 [#] /($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	4.85	5.05	4.01	3.81	6.94	7.13
相对误差/%	-3.08	1.00	0.15	-4.83	-0.87	1.80

2.2 浓硝酸的加入量

对消解用浓硝酸的用量进行了考察。分别在称取的样品中加入 3、5、8 和 10 mL 浓硝酸,在电炉上加热至微沸并保持 10 min,直到样品完全溶解且无烟冒出为止。将得到的溶液完全转移至四个 100 mL 容量瓶中定容摇匀,并取 0.65 mL 稀释到 50 mL 容量瓶中进行 ICP-OES 测定。不同浓硝酸加入量下,分别在 Mg 279.5 nm、Al 167.0 nm、Cu 324.7 nm 分析线下测得的 Mg、Al、Cu 元素浓度,见图 1。可以看出,在 3~10 mL 范围内,三种元素的测定浓度基本一致,说明加入 3 mL 浓硝酸即可实现对称量样品的完全消解。考虑到电炉加热时浓硝酸可能的挥发,实验过程中选择实际加入体积为 3~5 mL。

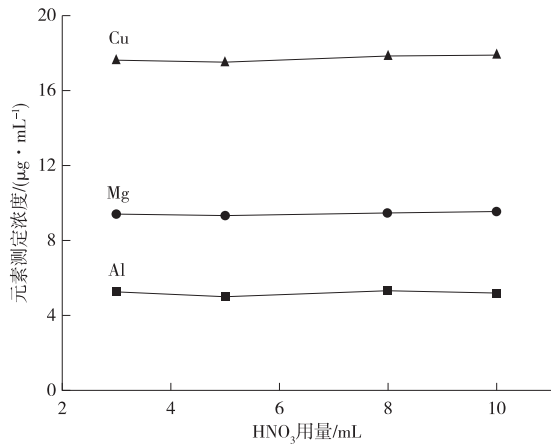


图 1 浓硝酸加入量对镁、铝、铜元素测定的影响
Figure 1 Effect of the volume of concentrated HNO₃ (mL) on the measurement results of Mg, Al and Cu.

2.3 烟幕材料中石墨微粉对测定结果的影响

烟幕材料中含有少量石墨微粉,在样品处理过程中可能会干扰测定结果。为考察石墨微粉的影响,取一定量的镁、铝、铜标准溶液混合,并在电炉上加热至近干,然后加入与实际样品相同量的石墨微粉,再加入 3~5 mL 浓硝酸,在微沸下消解 10 min。消解液按照样品预处理的相同方法进行处理。表 2

给出未加石墨微粉(记为溶液 7[#])和加入石墨微粉后按照样品预处理方式进行处理后的测定结果(未过滤直接稀释记为溶液 8[#]、过滤后稀释记为溶液 9[#]、先稀释再过滤记为溶液 10[#])。表 2 表明,不加石墨微粉的对照样品中(溶液 7[#]),三种元素的实测结果均偏高;加有石墨微粉的样品中,三种处理方式下 Al 的测定结果无明显差别;但溶液 8[#] 和 10[#] 的 Mg 测定结果更接近真实值,而溶液 9[#] 的 Cu 测定结果更接近真实结果。结合实际样品的加标回收实验结果,最终选择溶液 9[#] 的样品处理方式。

表 2 未加石墨微粉和加入石墨微粉后稀释液的测定值

Table 2 Measurement values of the diluted solutions with and without graphite powder				
元素	溶液 7 [#] 1)	溶液 8 [#]	溶液 9 [#]	溶液 10 [#]
Mg	5.643(5.60)	5.619	5.681	5.617
Al	2.851(2.80)	2.880	2.897	2.904
Cu	9.347(9.45)	9.142	9.225	9.096

注:1)第二列括号里为配制值。

2.4 样品处理方式对测定结果的影响

根据上面的讨论,在进入 ICP-OES 前,需对待测定样品做进一步处理以消除或减小石墨微粉的影响。分别采用储备液澄清后直接稀释(溶液 4[#])、储备液过滤后稀释(溶液 5[#])和储备液稀释后过滤(溶液 6[#])三种方式对消解液进行处理。另取 5 mL 的样品储备溶液(溶液 3[#])上清液 3 份,分别加入 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的镁、铝、铜标准储备溶液 2.00、1.00 和 3.75 mL,混合均匀后按照与溶液 4[#]、5[#]、6[#] 相同的方式处理。需要强调的是,加入金属离子标准溶液后,原样品的总体积增加,因此进行加标回收率计算时需考虑体积的变化。不同方式处理后的测定结果和加标回收率见表 3。由表 3 看出,溶液 5[#] 的加标回收率最接近 100%,表明这种样品处理方式更为理想。因此在后续的实际样品分析中均采用储备液过滤后稀释的方式对样品进行处理。

表 3 样品在不同处理方式下的测试 results 和加标回收率

Table 3 Measurement results of sample with different pretreatments and spiked recoveries					
溶液号	元素	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) ^a	加标量/ mL	加标测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) ^b	回收率/ %
溶液 4 [#]	Mg	4.40	2.00	4.46	117
	Al	2.61	1.00	2.41	117
	Cu	8.55	3.75	8.44	116
溶液 5 [#]	Mg	4.28	2.00	4.10	103
	Al	2.44	1.00	2.19	104
	Cu	8.18	3.75	7.78	104
溶液 6 [#]	Mg	4.48	2.00	2.37	119
	Al	4.44	1.00	4.59	122
	Cu	8.51	3.75	8.61	120

注:^a原样体积为 5 mL,^b加标样的体积为 11.75 mL。

2.5 方法的线性和检测限

在优化的仪器实验条件下,对系列标准溶液进行了测定,几种元素的标准曲线、线性方程和相关系数如表 4 所示。同时对空白溶液进行连续 9 次测定,得到三种元素在空白溶液中的标准偏差,并分别以 3 倍和 10 倍的标准偏差计算检出限(LOD)和定

量限(LOQ),结果见表 4。表 4 表明三种元素定量的线性关系都很好,检测限和定量限最低达到了 13 ng/mL 和 44 ng/mL。

表 4 方法的线性、检测限及定量限

Table 4 Linearity,limits of detection and limits of quantitation of the developed method				
元素	线性方程	相关系数	检测限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
Mg	$y=11\,589.11x+106.23$	0.999 8	0.013	0.044
Al	$y=19.80x+0.56$	0.999 6	0.040	0.132
Cu	$y=396.64x+7.40$	0.999 7	0.025	0.083

2.6 精密度实验

在优化的仪器实验条件下对原溶液过滤后再稀释的样品平行测定 8 次,结果如表 5 所示。各元素的相对标准偏差(RSD)均小于 3%,表明方法精密度良好。根据表 5 的结果,结合样品称样量可以计算出 Mg、Al、Cu 元素在烟幕材料样品中的质量百分浓度分别为 13.57%、7.61%和 26.50%。

表 5 精密度实验

Table 5 Precision experiments($n=8$)											
元素	测定浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$								平均浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	标准偏差/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	相对标准 偏差/%
Mg	4.485	4.440	4.396	4.533	4.485	4.479	4.546	4.478	4.480	0.048	1.1
Al	2.263	2.655	2.295	2.639	2.619	2.573	2.615	2.433	2.512	0.072	2.9
Cu	8.728	8.933	8.736	8.773	8.677	8.545	8.867	8.720	8.747	0.120	1.3

2.7 测量结果的总标准偏差

一个完整测量过程的标准偏差(即不确定度)分别依据公式(5)和(6)向最终的结果传递。当计算式为加减法时($R=ax+by-cz$, a 、 b 、 c 分别为影响因素 x 、 y 、 z 的系数),其标准偏差按绝对方差传递:

$$S_R^2 = a^2 S_x^2 + b^2 S_y^2 + c^2 S_z^2 \tag{5}$$

S_R 为总标准偏差; S_x 、 S_y 、 S_z 分别代表影响因子 x 、 y 、 z 的标准偏差。

当计算式为乘除法时($R = \frac{nxy}{z}$, n 为系数),其标准偏差按相对方差传递:

$$\frac{S_R^2}{R^2} = \frac{S_x^2}{x^2} + \frac{S_y^2}{y^2} + \frac{S_z^2}{z^2} \tag{6}$$

采用 ICP-OES 测定时,烟幕材料中 Mg、Al、Cu 元素的质量百分浓度 ω 计算式(7)为:

$$\omega = \frac{c \times 10^{-6} \times \frac{V_3}{V_2} \times V_1}{m} \times 100\% \tag{7}$$

其中 c 为从校准工作曲线上求得各元素的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$); V_1 、 V_2 、 V_3 分别为原样溶解后(溶液

3[#])的定容体积(100.00 mL)、用于稀释的部分溶液 3[#] 的体积(0.65 mL)和稀释后定容的溶液体积(50.00 mL), m 为样品质量(g)。

公式(7)表明,测定结果的总标准偏差来源于 c 、 V 和 m 的测定或量取。

测量结果 c 的标准偏差见表 5。体积测量包括溶解定容与稀释定容两部分,其中 V_1 和 V_3 为容量瓶定容,而 V_2 为移液管移取,结合公式(5)和(6)易求得这部分的相对标准偏差基本是由移液管移取时带进来的,即 $\frac{S_V^2}{V^2} = \frac{2}{65^2}$ 。样品称量引入的标准偏差按照公式(5)计算为 $S_m^2 = 0.000\,1^2 \times 2$ 。故此,Mg、Al、Cu 测量结果的总标准偏差可根据公式(6)求得:

$$\frac{S_w^2}{\omega^2} = \frac{S_c^2}{c^2} + \frac{S_V^2}{V^2} + \frac{S_m^2}{m^2} \tag{8}$$

根据公式(8)可求得 Mg、Al、Cu 结果的总相对标准偏差(RSD)分别为 2.42%、3.60%和 2.57%。因此可求得三种元素的总标准偏差(S_w)分别是:0.33%、0.28%和 0.68%。

2.8 红外干扰烟幕材料样品的络合滴定分析

红外干扰烟幕材料中 Mg、Al、Cu 元素含量均在常量分析范围(5%~30%),因此,多数情况下优先采用络合滴定法测定(Cu 元素也可采用间接氧化还原滴定法——间接碘量法)。由于 Al³⁺与 EDTA 形成络合物的速度较慢,且需通过加热来加速反应,因此对其采用返滴定法测定;又因为 Al³⁺和 Cu²⁺与 EDTA 形成络合物的稳定常数接近(lgK_{AlY} = 16.1,lgK_{CuY} = 18.8),故实验中返滴定法测定的是 Al³⁺和 Cu²⁺的总浓度。由于 Mg²⁺与 EDTA 形成络合物的稳定常数较小(lgK_{MgY} = 8.7),在弱酸性条件下 Mg²⁺对 Al³⁺和 Cu²⁺测定无干扰。

测定 Cu²⁺时,Mg²⁺的干扰通过调节 pH 值至微酸性消除,而 Al³⁺的干扰需通过加入掩蔽剂 NH₄F 消除。由于 CuY 络合物显蓝色,实验选择 PAN 作指示剂代替常见的二甲酚橙以提高滴定终点变色敏锐性。

Mg²⁺需要在碱性条件下(pH≥10)滴定,以消除酸效应影响。由于 Cu²⁺和 Al³⁺的 K_{CuY}和 K_{AlY}均远大于 K_{MgY},且二者在碱性条件下会发生部分水解,因此滴定 Mg²⁺时需对二者进行掩蔽。设计几种复合掩蔽剂,如 NH₃-NH₄F 缓冲溶液、乙二胺-NH₄F 体系、邻二氮菲-NH₄F 体系等,但经计算可知,即使 Cu²⁺和 Al³⁺被完全掩蔽,残留的离子(<10⁻⁸ mol/L)仍会严重影响 Mg²⁺测定,因此在 Cu²⁺和 Al³⁺存在的情况下无法用络合滴定法准确测定 Mg²⁺。

采用络合滴定法得到样品中的 Al 和 Cu 的质量百分浓度 ω 分别为 7.08%和 25.89%。根据公式(1)~(4),并考虑滴定时重复 3 次的测定偏差,采用和测量总标准偏差相同的方法可以得到络合滴定法测定 Al 和 Cu 的总相对标准偏差(RSD)分别为 3.08%和 1.39%,相应地总标准偏差(S)为 0.22%和 0.36%。

2.9 ICP-OES 法和络合滴定结果的显著性检验

为了比较 ICP-OES 法和络合滴定的结果,对二者的结果进行显著性检验,包括 F 检验和 t 检验。

根据 2.7 和 2.8 节求得的总标准偏差,可计算出 Al 和 Cu 的 F_{Al} = 1.62, F_{Cu} = 3.57,可见二者均远小于 F_{0.01(7,2)} = 99.36。因此两种方法的总标准偏差无显著性差异。

两种方法中 Al 和 Cu 的合并标准偏差分别为: S_{p(Al)} = 0.27%, S_{p(Cu)} = 0.63%。因此计算的 t 值

($t = \frac{\overline{x_1} - \overline{x_2}}{S_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$)为: t_{cal(Al)} = 2.90, t_{cal(Cu)} = 1.43,二者均小于 t_{0.01(9)} = 3.25。说明两种方法的总体均值也不存在显著性差异。

F 检验和 t 检验结果表明,在置信度 99%的条件下,ICP-OES 法的测量结果与络合滴定结果无论在精密度还是准确性方面均没有显著性差异,即 ICP-OES 法测定结果与络合滴定测定结果一致。可见,采用建立的 ICP-OES 方法代替传统化学滴定法,同时测定红外干扰烟幕材料中 Mg、Al、Cu 元素是完全可行的。

3 结论

建立了一种电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对红外干扰烟幕材料中镁、铝、铜三种元素的同时测定的方法,结果与传统化学滴定法无显著性差异。该方法具有简单快速、灵敏度好、准确度高等优点,与传统化学滴定方法相比显著提高了工作效率,实现了对化学滴定法的替代,能够满足日常大批量样品快速准确检测要求。

参考文献

[1] 陈兵,李澄俊,徐庆红. 红外烟幕消光性能及选材途径分析[J]. 解放军理工大学学报(自然科学版),2004,5(6):58-61.

CHEN Bing, LI Chengjun, XU Qinghong. Extinction property of particulate and technique path for choosing material of IR smoke screen[J]. Journal of PLA University of Science and Technology(Natural Science Edition),2004,5(6):58-61.

[2] 毕鹏禹,吴昱,聂凤泉,等. 层状超分子烟幕材料红外干扰性能研究[J]. 火工品,2015(2):1-5.

BI Pengyu, WU Yu, NIE Fengquan, et al. Study on the infrared interference property of layered supramolecular smoke material[J]. Initiators & Pyrotechnics,2015(2):1-5.

[3] 韩晓. 碱分离-EDTA 络合滴定法测定铝基催化剂中的氧化铝[J]. 中国无机分析化学,2019,9(5):38-41.

HAN Xiao. Determination of aluminium in aluminum palladium catalyst by alkali separation-edta complexometric titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(5):38-41.

[4] 贾林,胡玲. 火药中铅、铜、铝的连续络合滴定分析方法研究[J]. 山东化工,2005,34(6):34-35.

JIA Lin, HU Ling. A continuous EDTA titration about Pb/Cu/Al in the propellant[J]. Shandong Chemical Industry,2005,34(6):34-35.

- [5] 刘慧云,王金英,吴宏杰,等. EDTA 络合滴定法测定推进剂中铝含量[J]. 火工品, 2016(2):57-60.
LIU Huiyun, WANG Jinying, WU Hongjie, et al. EDTA complexometric titration measuring aluminum content of propellant[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2016(2):57-60.
- [6] 吴怡萍,张焱,彭光. PAN 法络合滴定测定硝酸铜含量[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(4):77-78.
WU Yiping, ZHANG Yan, PENG Guang. Determination of content of cupric nitrate by EDTA complexometric titration with PAN as indicator[J]. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(4):77-78.
- [7] 雷建平,陈瑜,干宁,等. 环境与生物样品中铝测定的吸光光度和荧光光度分析方法进展[J]. 无机化学学报, 2000, 16(1):13-20.
LEI Jianping, CHEN Yu, GAN Ning, et al. Advancement of spectrophotometry and spectrophotofluorimetry for aluminum determination in environmental and biological samples[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2000, 16(1):13-20.
- [8] 陈海春. 饮用水中钙和镁的分光光度分析[J]. 辽宁化工, 2012, 41(7):719-720.
CHEN Haichun. Simultaneous determination of Ca and Mg in drinking water by spectrophotometry[J]. Liaoning Chemical Industry, 2012, 41(7):719-720.
- [9] DHARA S, MISRA N L. Elemental characterization of nuclear materials using total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. TRAC Trend. Anal. Chem., 2019, 116:31-43.
- [10] MARGUI E, QUERALT I, GARCIA-RUIZ E, et al. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the direct multi-element analysis of dried blood spots[J]. Spectrochim. Acta B., 2018, 139:13-19.
- [11] 韩鹏程,史烨弘,李瑞华,等. 用激光诱导击穿光谱在空气中定量测量土壤中氮元素方法的研究-基于 CN 分子谱线[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(5):23-27.
HAN Pengcheng, SHI Yehong, LI Ruihua, et al. A research on quantitative determination of nitrogen in the soil by using laser induced breakdown spectroscopy in the air-based on CN molecular spectral line[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5):23-27.
- [12] BOCKOVA J, TIAN Y, YIN H L, et al. Determination of metal elements in wine using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Appl. Spectrosc., 2017, 71(8):1750-1759.
- [13] 吕茜茜. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定冰铜中砷和汞[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4):24-26.
LYU Qianqian. Determination of arsenic and mercury content in copper matte by microwave digestion-ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4):24-26.
- [14] 王树英,左文家,郭雅尘,等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定石灰石中 5 种氧化物含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3):17-22.
WANG Shuying, ZUO Wenjia, GUO Yachen, et al. Determination of five oxides in limestone by inductively coupled plasma Optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3):17-22.
- [15] EBRAHIMI-NAJAFABADI H, PASDARAN A, BEZENJANI R R, et al. Determination of toxic heavy metals in rice samples using ultrasound assisted emulsification microextraction combined with inductively coupled plasma optical emission spectroscopy[J]. Food Chem., 2019, 289:26-32.
- [16] CARTER J A, SLOOP J T, MCSWEENEY T, et al. Identifying and assessing matrix effect severity in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using non-analyte signals and unsupervised learning[J]. Anal. Chim. Acta., 2019, 1062:37-46.