

使用 Agilent 5100 ICP-OES 分析浓盐水中的四种元素 (Ca、Mg、Si 和 Sr)

应用简报

特种化学品

作者

Mario Nerva、Nicola Cuboni

Theolab S.p.A.

C.so Europa 600/A

10088 Volpiano (TO) ITALY



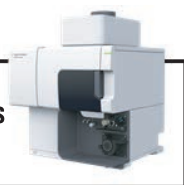
前言

氯碱法是一种通过电解 NaCl 生产氯气和氢氧化钠（苛性钠）的工业生产方法，而氯气和氢氧化钠是工业所需的商用化学品。

最常见的氯碱法为，在膜电解槽中电解氯化钠水溶液（浓盐水）。使用的氯化钠溶液必须具有高纯度，如果其中含有任何其他金属离子，那么这些金属离子也会穿过膜并污染氢氧化钠溶液。

因此，在氯碱法工艺之前，需要通过离子交换系统对氯化钠进行处理。离子交换系统还用于将浓盐水流中的钙、镁和锶浓度降至足够低的水平，以维持膜电解槽良好的性能。离子交换系统包括三根离子交换柱以及相关管路、阀门和仪器。通过离子交换系统后，浓盐水中的钙含量可从 3-5 ppm 降至 20 ppb 以下。在正常操作过程中，使浓盐水流过两根串联运行

Agilent 5110 ICP-OES
已得到验证



Agilent Technologies

的离子交换柱（一根主离子交换柱和一根次离子交换柱）。碱性浓盐水进入离子交换柱顶部，并向下流动穿过树脂柱床。当浓盐水与树脂接触时，溶液中的钙、镁和锶离子被“交换”为树脂中的钠离子。在浓盐水中剩余的钠离子过少而无法与钙、镁和锶离子进行交换时，树脂柱床“耗尽”，导致出口浓盐水中的钙离子“穿透”色谱柱，浓度超过 20 ppb。每 8 小时对主离子交换柱下游的浓盐水进行实验室分析，以确定发生穿透的时间，而发生穿透时表明需要对该主离子交换柱进行再生。应监测钙、镁和锶的穿透情况。

本研究采用 Agilent 5100 ICP-OES，分析从净化过程不同步骤采集的氯化钠浓盐水样品中的 4 种杂质元素，以便评估以下点的纯化效率：

1. 第一个纯化塔的输入口（样品类型 A）
2. 最后一个纯化塔的输入口（样品类型 B）
3. 最后一个纯化塔的输出口（样品类型 C）

在三个不同日期采集样品，得到每种类型的样品各三个（即 A1、A2 和 A3），其中 A1 在第 1 天从第一个纯化塔的输入口采集得到，以此类推至 C3，该样品在第 3 天从最后一个纯化塔的输出口采集得到。

5100 VDV ICP-OES 非常适用于分析浓盐水。它采用垂直炬管以及在 27 MHz 下运行的固态射频 (SSRF) 系统产生稳定的等离子体，能够处理溶解态固体含量高的溶液并提供长期分析稳定性，且炬管所需的清洁和更换次数较少。

本研究对 Agilent 5100 ICP-OES 测定浓盐水中 Ca、Mg、Sr 和 Si 的准确度和稳定性进行了评估。

实验部分

仪器

使用 Agilent 5100 ICP-OES 进行所有测量。样品引入系统由 SeaSpray 玻璃同心雾化器、双通道旋流雾化室和 1.8 mm 内径中心管炬管组成。

所有测量均采用轴向等离子体观测模式。利用 Agilent SPS 3 样品前处理系统自动输送样品。仪器操作条件汇总于表 1 中，分析所选择的波长如表 2 所示。

表 1. Agilent 5100 VDV ICP-OES 方法和仪器操作参数

参数	设置
RF 功率 (kW)	1.35
辅助气流速 (L/min)	1.1
等离子体流速 (L/min)	13.5
雾化器流速 (L/min)	0.7
泵速 (rpm)	10
样品泵管	白色/白色
废液泵管	蓝色/蓝色
背景校正	拟合
读取时间 (s)	10
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	30 (快速泵: 开启)
稳定时间 (s)	15
冲洗时间 (s)	40 (快速泵: 开启)
自动进样器清洗溶液	2% HCl

表 2. 分析所选择的波长

元素	波长
Ca	396.847 nm
Mg	279.553 nm
Sr	407.771 nm
Si	288.158 nm

标样和样品前处理

所有浓盐水 (30% NaCl) 样品均用纯水稀释 2 倍。

由于没有足够纯的氯化钠用于配制基质匹配标样，因此使用标准加入法 (MSA) 进行分析，从而在测定样品浓度时获得最佳准确度。

稀释前，三种类型样品中 4 种元素的典型浓度如表 3 所示。

通过在 1:2 稀释的浓盐水中加入不同体积的储备液，来配制标准加入样品。加标浓度如表 4 所示。

表 3. 稀释前浓盐水样品中分析物的典型浓度 (µg/L)

	Ca	Mg	Sr	Si
A 型	1000	10	1000	4000
B 型	10	1	20	4000
C 型	< 8	< 1	< 10	4000

表 4. 在标准加入法中加入浓盐水样品中的浓度 (µg/L)

样品 A				
Ca	Mg	Sr	Si	
500	20	500	1000	
1000	40	1000	2000	
2000	80	2000	4000	
样品 B				
Ca	Mg	Sr	Si	
20	10	100	1000	
40	20	200	2000	
80	40	400	4000	
样品 C				
Ca	Mg	Sr	Si	
5	5	10	1000	
10	10	20	2000	
20	20	40	4000	

结果与讨论

对采集的样品进行所有下列测试。

校准

图 1a、1b、1c 和 1d 表明，该方法的线性和灵敏度满足 1:2 稀释浓盐水 C1 (NaCl 浓度约为 150 g/L) 中 Ca、Mg、Si 和 Sr 的测定需求。

所有测量的元素均获得了优异的相关系数。

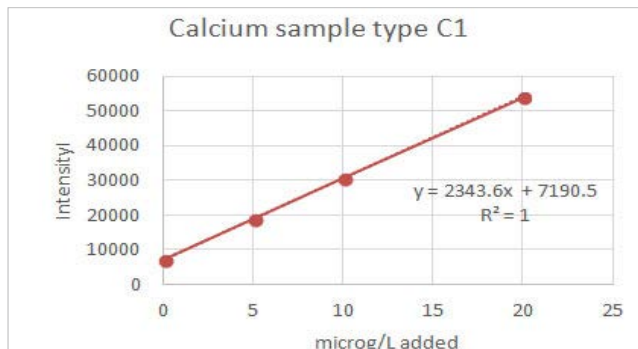


图 3a. 样品 C1 中 Ca 的标准加入曲线

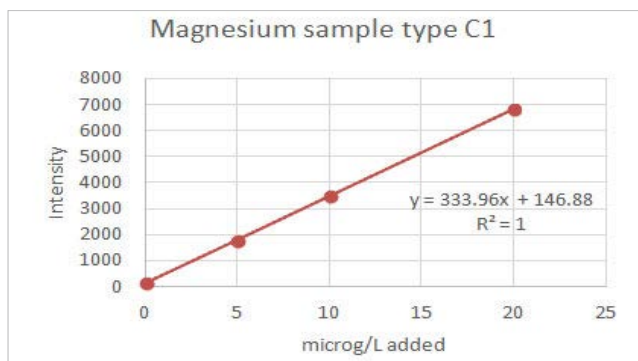


图 3b. 样品 C1 中 Mg 的标准加入曲线

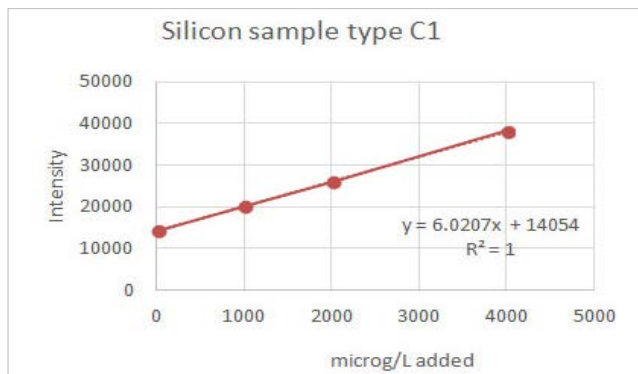


图 3c. 样品 C1 中 Si 的标准加入曲线

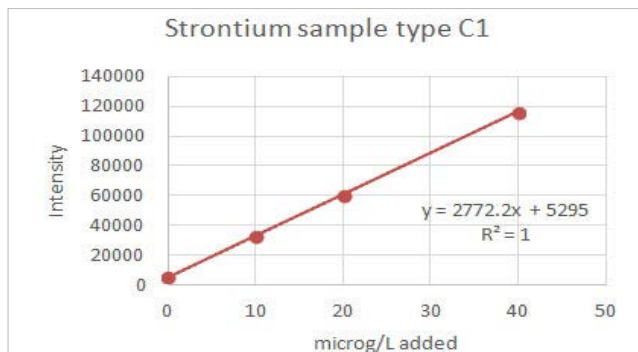


图 3d. 样品 C1 中 Sr 的标准加入曲线

纯化效率

由于样品 (A、B 和 C) 从离子交换纯化过程的不同步骤中采集得到, 因此它们可用于测定 Ca、Mg 和 Sr 的纯化效率。表 5 示出在采样第一天获得的效率 (样品 A1、B1 和 C1)。

表 5. 样品 A1、B1 和 C1 的实测浓度

元素	第一个纯化塔 <input/> 的输入 (样品 A1, $\mu\text{g/L}$)	第三个纯化塔 <input/> 的输入 (样品 B1, $\mu\text{g/L}$)	第三个纯化塔 <input/> 的输出 (样品 C1, $\mu\text{g/L}$)
Ca	1100	6.2	6.14
Mg	4.76	0.92	0.88
Sr	821.5	17.9	3.82
Si	4938	4759	4669

重复性

为检验 5100 ICP-OES 的重复性和稳定性, 在样品 C2 (按照样品前处理步骤所述的方法进行稀释) 中加入 10 $\mu\text{g/L}$ Ca 和 Mg 以及 5 $\mu\text{g/L}$ Sr, 然后在一个半小时内测量大约 50 次。

在这段时间内分析的所有元素均获得了优异的重复性, RSD 小于 6%, 如表 6 所示。

表 6. 稀释样品 C2 中加标元素的重复性结果

	Ca	Mg	Sr	Si
加标样品 C2 ($\mu\text{g/L}$)	13.53	10.78	9.95	3171
标准偏差	0.69	0.13	0.039	19.07
%RSD	5.10	1.21	0.39	0.60

表 7. 稀释样品 C3 中 4 种元素的实测值和加标回收率

样品类型 C					
元素	稀释样品 C3 中的加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	稀释样品 C3 中的实测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标稀释样品 C3 中的实测浓度 ($\mu\text{g/L}$) (5 次测量平均值)	未稀释样品 C3 中的计算浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
Ca	10	3.74	13.84	7.47	101.0
Mg	10	1.72	11.80	3.43	100.9
Sr	20	1.35	21.51	2.70	100.8
Si	2000	3359	5380	6718	101.1

加标回收率

为检验方法的准确度, 在样品 C3 (按照样品前处理步骤所述的方法进行稀释) 中加入 10 $\mu\text{g/L}$ Ca 和 Mg、20 $\mu\text{g/L}$ Sr 以及 2000 $\mu\text{g/L}$ Si。表 7 显示了经稀释的浓盐水样品 C3 中四种元素的实测浓度和回收率结果。使用该方法得到的经稀释浓盐水样品 C3 中 Ca、Mg、Sr、Si 的回收率结果处于加标浓度值的 $\pm 2\%$ 以内。这些优异的回收率表明, 5100 ICP-OES 能够在浓盐水所需的浓度下准确测定 Ca、Mg、Si 和 Sr。

仪器效率

在样品分析过程中, 测定了分析每个样品所需的时间和消耗的氦气量。样品测量时间为每个样品 115 秒。氦气消耗量为每个样品 36 L。

结论

Agilent 5100 ICP-OES 能够以优异的灵敏度、准确度和稳定性对浓盐水样品进行常规分析。只需将样品稀释 2 倍, 无需采用氦气加湿器。

该方法使用垂直炬管在轴向观测模式下运行, 分析效率与性价比兼具。

标准加入法可提供优异的结果, 解决了分析纯 NaCl 时的基质匹配问题, 且无需使用内标。

参考文献

“垂直炬管的优势 — 快速提供准确结果，轻松应对复杂样品”，安捷伦出版物，(2016)，5991-4854CHCN

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn



**Agilent 5110 ICP-OES
已得到验证**

本文档中列出的结果均由 5100 获得，但经验证后得知性能参数同样适用于 5110 ICP-OES。

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017 年 5 月 15 日，中国出版
出版号：5991-7914CHCN