

标准加入法测定二次盐水中的痕量杂质

离子膜二次盐水工艺要求见表 1，也有 Ca + Mg 0.02mg/L。由于高浓度 NaCl 的影响，准确测定这些痕量杂质只能使用标准加入法（Method of Standard Additions, MSA）。下面的方法主要针对 Leeman Labs 公司 Profile、Profile Plus 垂直型 ICP-AES。

表 1 二次盐水工艺要求 单位：mg/L

	Ca	Mg	Fe	Ba	Al	Mn	Ni	Sr	Si
含量	0.02	0.02	0.02	0.15	0.02	0.15	0.02	0.5	2.3

1 仪器工作参数：

- 1.1 功率：1.1kw；
- 1.2 氩气：冷却气 16-18L/min，辅助气 0 或 0.2-0.5 L/min，双铂网雾化气压力 53PSI；
- 1.3 样品提升量：2.2-2.5ml/min。提升时间 40sec，清洗时间 10-30sec。
- 1.4 积分时间：1.0sec；
- 1.5 谱线及背景点：

表 2 谱线及背景点位置

	Ca	Mg	Fe	Ba	Al	Mn	Ni	Sr	Si
谱线 nm	393.366	279.533	259.940	455.403	396.152	257.610	221.647	407.771	251.611
背景点	5	5	6	28	5	6	6	4	6

2 水和试剂：

- 2.1 水：普通蒸馏水和超纯水（18M Ω ·cm）；
- 2.2 试剂：至少优级纯，配制标准溶液的硝酸最好经亚沸蒸馏提纯。

3 器皿及清洗：

- 3.1 容量瓶：100、50mL 规格，PP 材质最佳；
- 3.2 移液管：1.0、2.0、5.0、10.0、20.0mL 规格；
- 3.3 试剂瓶：100、250mL 规格，PE、PP 材质最佳，存放常用标准溶液；
- 3.4 取样器皿：容量至少 1L，HDPE 材质；
- 3.5 清洗：所有器皿先去污，自来水冲洗、蒸馏水冲洗。再用 1：1 硝酸浸泡 24 小时或超声波清洗 10-20 分钟，再分别以蒸馏水和超纯水冲洗多次。容量瓶将水甩干。移液管和试剂瓶晾干或烘干，注意防止灰尘污染。

4 标准溶液：

- 4.1 标准溶液储备液：可购自国家标准物质中心等单位，1000mg/L，有效期通常一年。

4.2 常用标准溶液：50、100、200mg/L，2%硝酸，有效期半年。

4.3 混合标准溶液：根据样品中杂质含量、工艺要求、检测限等因素，配制混合标准溶液系列用于标准加入法分析，常用系列见表 3。有效期一般为 3 个月。个别元素由于灵敏度较差，可能需要加大浓度。

用于 Si 测定的 Si 常用标准溶液系列：

Si 2 #：50mg/L；Si 3 #：100mg/L；Si 4 #：200mg/L。（视储备液情况，超纯水稀释或酸度为 2%硝酸。）

表 3 空白及混合标准溶液系列 单位：mg/L

	Ca	Mg	Fe	Ba	Al	Mn	Ni	Sr	酸度
1 #	0	0	0	0	0	0	0	0	2%
2 #	2	1	2	5	3	5	3	5	2%
3 #	3	2	3	10	5	10	5	10	2%
4 #	5	3	5	20	10	20	10	20	2%

5 配制待测溶液：

取 4 个 100mL 容量瓶，分别加入 1.0mL 空白（1 #）和 3 种混标（2 #、3 #、4 #），以二次盐水定容，摇匀待测。

以表 3 混合标准系列配制的待测溶液，测定二次盐水中最高杂质含量分别为：Ca 20 μ g/L；Mg 15 μ g/L；Fe 20 μ g/L；Ba 100 μ g/L；Al 50 μ g/L；Mn 100 μ g/L；Ni 50 μ g/L；Sr 100 μ g/L。如果个别元素超过最高值，可以减少二次盐水取样量重新配制、测定。

测定 Si 时，取 4 个近干的 100mL 容量瓶，分别加入 1.0mL 空白（可能为超纯水）和 3 种 Si 常用标准溶液，加入 20.0mL 二次盐水，以超纯水定容，摇匀待测。此系列测定二次盐水中最高 Si 含量为 1.0mg/L。

6 测定：

点火稳定 10-30 分钟后即可开始测定。注意状态栏的提示，及时更换样品瓶。

7 几点说明：

7.1 本方法只是一个指导性建议，针对具体仪器及具体样品应作必要的调整。

7.2 建立方法 protocol 时必须选择 Method of Standard Additions。Report 格式中必须选择 MSA。

7.3 由于 Ca、Mg 是最容易被污染的元素，要非常重视器皿的清洗及保存，最好能减少空气中的颗粒物等。

7.4 采用 4 点的标准加入法，对大部分元素相关系数 r 应该大于 0.995。

7.5 方法完全掌握后，可以只加入 2 个标准采用 3 点的标准加入法。

7.6 在满足测定要求的前提下，为降低溶液盐度，可以减少二次盐水取样量，例如 50.0mL、25.0mL 等。

附录一：测试练习方法

- 一、 利用分光光度法练习：选择显色稳定的方法，采用 4 点（包括空白）标准建立标准曲线，相关系数必须 0.9999。
- 二、 将配制的混合标准溶液系列在 ICP 上利用标准曲线法建立 4 点（包括空白）标准曲线，任何一个元素标准曲线的相关系数必须 0.9995。谱线参数见表 4。

表 4，标准曲线法验证混合标准溶液系列测试参数

	Ca	Mg	Fe	Ba	Al	Mn	Ni	Sr	Si
谱线 nm	317.933	285.213	259.940	455.403	396.152	257.610	221.647	421.552	251.611
背景点	5	5	6	28	5	6	6	4	6
S1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S2	2	1	2	5	3	5	3	5	50
S3	3	2	3	10	5	10	5	10	100
S4	5	3	5	20	10	20	10	20	200

注意：Ba 和 Sr 可能需要选用次灵敏线。

- 三、 以纯水当样品进行 4 点标准加入法测定，任何一个元素的相关系数必须 0.999。
- 四、 标准加入法测定实际样品，对大部分元素相关系数应该 0.995。

附录二：其它相关样品测定方法概要：

- 一、 碱：用超纯盐酸酸化，再用 MSA 方法测定；
- 二、 盐样：盐样先用超纯水按一定比例溶解，再用 MSA 方法测定；
- 三、 一次盐水：用 MSA 方法测定；
- 四、 盐酸：低温浓缩后再稀释，再用标准曲线法测定。

注意：对前三类样品，最好先用标准曲线法测定以估计杂质大致含量，再用 MSA 方法测定。

LEEMAN LABS PROFILE ICP-AES 操作步骤（高盐）

一、环境要求：

无震动、无光线直射、排气良好。室内无腐蚀性气体，尘埃粒子少。

温度：15-30℃，每小时变化不超过 2℃，相对湿度：80%。

最佳条件：20℃，每小时变化不超过 1℃，相对湿度：70%。

二、一般操作参数：

氩气纯度：99.995%；氩气压力：0.52-0.60MPa；冷却气流量：15-18L/min；

辅助气流量：0 或者 0.2-0.5L/min；双铂网雾化气压力：约 53PSI；

功率：通常 1.1Kw；样品提升量：2.2-2.5mL/min。

三、ICP-AES 操作方法：

- 1、接通稳压源开关，3 分钟后接通 ICP 主电源开关，再按下绿色启动按钮，ICP 进入 standby 状态；
- 2、打开计算机，进入 WINICP 程序，进入可以控制的联机状态；
- 3、打开循环水装置（否则连锁）；
- 4、打开氩气，调节氩气压力至 0.55-0.65MPa（否则连锁）；
- 5、**打开排风装置；（注意：排风装置没有连锁，点火前必须再次确认排风装置已经打开）**
- 6、连接蠕动泵胶管，进样针插入纯水中，检查确保没有漏气，启动并调整泵速和泵管压紧程度，使样品提升量符合要求；
- 7、点燃等离子体火炬（点火过程中应密切注意有无异常情况，若有异常情况立即中止点火程序）；
- 8、点火后稳定 10-30 分钟，期间可以进行校正光路、谱线定位、扫描图谱、研究光谱干扰等工作。
- 9、样品测定结束熄火前应先用 10-20%硝酸在线清洗 5-10 分钟，再用纯水在线清洗 5-10 分钟。
- 10、熄灭等离子体火炬。5 分钟后关循环水泵、氩气阀门、排风装置，退出 WINICP 程序，关计算机。通常情况下可以保持仪器在 standby 状态。
- 11、关机：按下红色电源开关，切断主电源开关，关稳压源开关。

四、日常维护：

- 1、每个工作日，拆下矩管，置于王水中浸泡，自来水、蒸馏水冲洗，晾干或烘干备用；
- 2、2-7 个工作日更换进样泵管，10-30 个工作日更换排液泵管；
- 3、1-3 个月取下过滤网，清洗，晾干后装上；
- 4、3-6 个月更换循环水（蒸馏水）；
- 5、1-2 年检查一次地线接地电阻（4 欧姆）；
- 6、不定时用 1：1 硝酸处理雾化器；
- 7、不定时蠕动泵滚轴加油、雾室酸处理、更换各种密封圈等。