

# 定量校准曲线法测定超高纯试剂丙酮中铁含量的研究

陈 旗

**摘 要:**目前最常用的分析曲线法(标准曲线法、校准曲线法)、内标法、标准加入法等,对丙酮这类基体成分丰富的样品测定,其定量校准存在显著的系统误差。实验证实,通过保证标准系列中基体组成、浓度及酸度与待测样基本相同,来制作工作曲线进行定量校准(下称定量校准曲线法),能得到较为理想的结果。

**关键词:**石墨炉原子吸收光谱法;定量校准曲线法;超高纯试剂;丙酮

## Study on the Determination of Micro-amount iron in Super-pure Chemical Reagents acetone by quota calibration curve method

Chen Qi

(Suzhou Chuangxie Electronic Material Technical Co., Ltd. Suzhou 215000, China)

**Abstract:** At present, most commonly used has the analytic curve method (standard curve method, calibration curve method), the internal standard method, the standard joins the method and so on. The acetone that kind of substrate ingredient rich sample determination, its quota calibration uses the above method insufficiently to be ideal, has the remarkable system error. The author tests confirmed that, through the guarantee standard series in the substrate composition, the density and the acidity with treats measured type basic same, manufactures the working curve to carry on the quota calibration (next name to quota calibration curve method), can obtain the more ideal accuracy effect.

**Key words:** graphite furnace atomic absorption; quota calibration curve method; super-pure Chemical Reagents; acetone

### 前 言

原子吸收光谱法<sup>[1]</sup>因具有灵敏度高、准确度高、选择性好、分析速度快、应用范围广等优点而被普遍采用,但它是一种相对而不是绝对的分析技术,其对被测元素的定量是通过对标准溶液或标准物质的定量相比较而得到的,同时通过选择合适的定量技术或选择合适的标准物质或溶液,可消除许多干扰。目前应用原子吸收光谱法进行定量测定时,可使用标准曲线法、标准加入法、稀释法和内标法<sup>[2]</sup>。选择一种合适的定量校准技术,也能较理想地消除基体干扰。但对丙酮这类有机试剂基体成分复杂而丰富的样品测定,其定量校准采用上述方法不够理想,存在显著的系统误

差。笔者实验证实,通过保证标准系列中基体组成、浓度及酸度与待测样基本相同,来制作工作曲线进行定量校准(下称定量校准曲线法),能得到较为理想的效果。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器

1.1.1 TAS-990G 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)

1.1.2 ASC--990 型石墨炉自动进样器(北京普析通用仪器有限责任公司)

1.1.3 铁元素空心阴极灯

1.1.4 载气:高纯氩 99.99%

1.1.5 恒温水浴锅

## 质量改进

1.1.6 马弗炉

1.1.7 量筒

1.1.8 石英蒸发皿

1.2 试剂

1.2.1 优极纯浓硝酸

1.2.2 超高纯试剂丙酮 ( 苏州市创协电子科技有限公司产品 )

1.2.3 0.1% 硝酸溶液, 由优极纯浓硝酸配制

1.2.4 实验用水为超纯水(电阻大于 18 欧姆)由摩尔型超纯水器制备

1.2.5 铁的标准储备液, 浓度为 20ug/ml

1.2.6 铁的标准使用液, 浓度为 0.2ug/ml

1.2.7 铁的标准物质(5±0.01)ng/ml

1.3 仪器分析条件

表 1 仪器工作条件

元素	波长 /nm	灯电流/mA		光谱带宽 /nm	进样量/ul	滤波常数	石墨管
		元素灯	氩灯				
Fe	248.3	3.0	2.0	0.2	10	0.1	热解涂层石墨管

表 2 石墨炉升温参数

元素	干燥温度/时间	灰化温度/时间	原子化温度/时间	清扫温度/时间
	℃/S	℃/S	℃/S	℃/S
Fe	100/25	600/25	2100/3	2400/2

1.4 标准系列制备

1.4.1 标准曲线法标准系列制备

吸取 Fe 标准应用液 0.0、1.0、1.5、2.0、2.5、5.0、10.0ml 于 100ml 容量瓶中, 使用 0.1% 硝酸溶液定容至刻度, 摇匀, 此溶液中含 Fe 分别为: 0.0、10.0、15.0、20.0、25.0、50.0、100.0 ng/ml。

1.4.2 定量校准曲线法标准系列制备

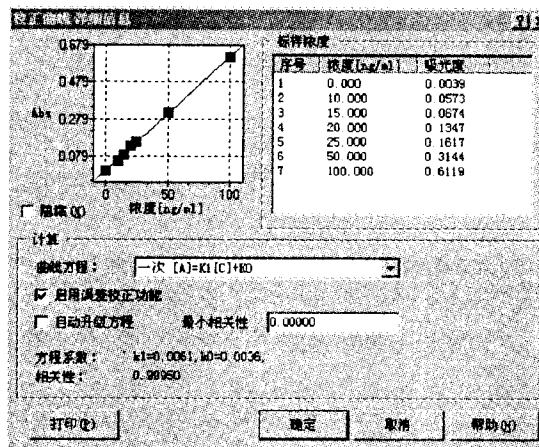
基体溶液制备; 用量筒量取 100.0ml 超高纯试剂丙酮置于石英蒸发皿中, 在恒温水浴锅上蒸干, 蒸干后将石英蒸发皿放置于马弗炉中于 400℃ 六个小时。取出冷却, 然后用 0.1% 的硝酸溶液溶解, 多次转移定容至 100.0ml 容量瓶中摇匀, 备用。吸取若干丙酮消解后待测液的上清液混匀而成。

同上法依次吸取标准工作液 0.0、1.0、1.5、2.0、2.5、5.0、10.0 ml 于 100.0ml 容量瓶中, 加入 5ml 基体溶液, 多次转移定容至 100.0ml 容量瓶

中摇匀, 配制成 0.0、10.0、15.0、20.0、25.0、50.0、100.0 ng/ml 浓度系列标准溶液, 待测。

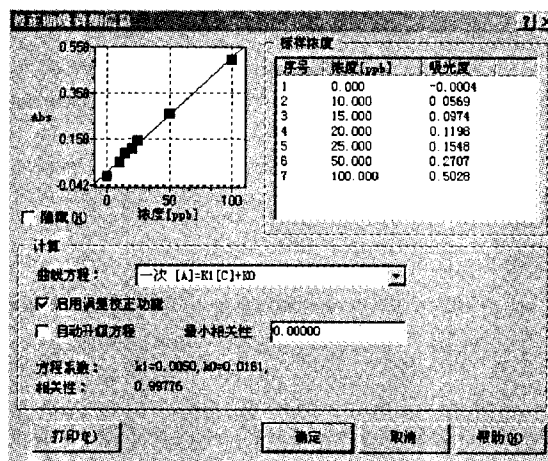
1.4.3 相关曲线测定

上述 1.4.1 和 1.4.2 两组标准系列溶液分别上机测定, 得到图 1 及图 2 的线性方程及相关性系数。



标准曲线: 0.0、10.0、15.0、20.0、25.0、50.0、100.0 ng/ml。0.1% HNO<sub>3</sub> 介质。

吸光度与铁浓度的相关方程:  $A=0.0061C+0.0036$ , 相关性系数  $r=0.99950$ 。



标准曲线: 0.0、10.0、15.0、20.0、25.0、50.0、100.0 ng/ml。0.1% HNO<sub>3</sub> 介质。

吸光度与铁浓度的相关方程:  $A=0.0050C+0.0161$ , 相关性系数  $r=0.99776$ 。

## 2 结果与讨论

2.1 灵敏度分析

根据灵敏度的定义<sup>[3][4]</sup>, 校正曲线  $A=KC$  的斜

## 质量改进

率  $K$  值越大,表示灵敏度越高。从图 1 曲线方程可知,用超纯水配制的标准曲线(简称超纯水线,下同)斜率较用基体溶液配制的工作曲线(简称基体线,下同)斜率稍大,亦即前者的灵敏度稍高,但两者相差不大,仅为 0.11%,这是由于后者加入基体,使得待测液中金属元素含量总体水平提高,对灵敏度造成一定影响。但表 1 的测定结果分析,用基体线对标准物质( $5 \pm 0.01$ )ng/ml 的定量更为准确,测定值为 4.998ng/ml,基本上为其标定值( $5 \pm 0.01$ )ng/ml 的中心值,而采用超纯水线定量,其测定值为 4.982ng/ml,与标定值的中

心值相差 1.8%。这说明前者虽然损失一些灵敏度,但能较完全地消除基体干扰,减小了系统误差;后者因无法抵消由基体带来的干扰而准确度略差。

### 2.2 两条曲线系统误差的检验分析

#### 2.2.1 用超纯水线、基体线分别对同一样品测定数据进行定量分析

用超纯水线、基体线分别对同一样品测定数据进行定量分析,并进行  $t$  检验,各统计参数见下表。

#### 2.2.2 用标准物质来检验两线的系统误差

样品测定次数 $n=6$	1	2	3	4	5	6	平均值 ng/ml	标准偏差 $S$	$t$
用超纯水线测得样品浓度 ng/ml	4.998	4.996	4.994	4.996	4.998	4.995	4.996	0.0016	6.12
用基体线测得样品浓度 ng/ml	4.998	4.998	5.001	5.002	4.998	5.002	4.999	0.0022	1.11

根据  $t$  检验法: $t=|X-u_0|/S/n^{1/2}$  计算得到超纯水线  $t_1=6.12$ ,基体线  $t_2=1.11$ ,查  $t_{\alpha}, f$ (双边)表, $p=0.95$ , $f=5$  时, $t_{0.05}(5)=2.57$ ,则  $t_1 > t_{0.05}(5)$ , $t_2 < t_{0.05}(5)$ 。由此可知,在 95%可信度上,基体线无系统误差存在,而超纯水线有系统误差存在。

### 2.3 干扰分析

由于超高纯有机试剂丙酮中含有丰富的金属元素,其待测液中的基体成分较为复杂,若使用常规的校准技术,即采用超纯水配制标准溶液,制作标准曲线,从理论上讲,标准溶液中的成分只有铁元素,用此曲线来对基体丰富的丙酮样品进行定量,显然是欠科学的。原子吸收光谱法的定量原理是通过标准溶液或标准物质测定值相比较而得到的,是一种相对的定量方法。

虽然该方法具有较高的选择性,但因丙酮基体中的干扰是复杂的,甚至有未知的因素,因此还是不能完全避免干扰的存在。所以对于此种样品不能单纯地采用超纯水线简单地对其定量,而应采用丙酮待测液作为基体来配制工作曲线。由于保证了标

准工作液中的组成、浓度和酸度与待测液基本相同,这样由基体带来的干扰就能通过回归曲线的定量校准得到消除。这一点在上述对准确度、系统误差的分析中已得到充分证实。

### 3 结论

定量校准曲线法保证了标准系列中的基体组成、浓度及酸度与待测样品基本相同,通过对空白的扣除及曲线平移进行回归定量,这样能更完全地消除基体的干扰,较理想地减少系统误差,因此,更适用于对超高纯试剂丙酮这类基体丰富的样品进行测定和定量,其结果更可靠。

#### 参考文献:

- [1] 刘珍.化验员读本(仪器分析)[M]北京:化学工业出版社,2004年4月第4版 219-238
  - [2] 黄财标.原子吸收光谱法测定茶叶中铅含量的定量校准曲线探讨[M]2001 No.3 P.12-14
  - [3] 黄一石.仪器分析[M]北京:化学工业出版社,2002年6月第1版 189-200
  - [4] 武汉大学.分析化学,北京:高等教育出版社,1995
- 作者单位:苏州市创协电子科技新材料有限公司(江苏 215000)