

文章编号: 1006-9941(2006)02-0099-03

微波消解-火焰原子吸收光谱法测定某推进剂中 Pb、Cu 和 Ca 元素含量

雷蓓, 张敏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用 HNO_3 消解与微波消解相结合的样品预处理方法, 利用火焰原子吸收光谱仪测定某推进剂中金属元素 Pb、Cu 和 Ca 的含量。结果表明, 各分析元素的回收率为 99.38% ~ 100.60%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.13% ~ 3.23% ($n=5$), 该方法简便快速、准确可靠。

关键词: 分析化学; 微波消解; 火焰原子吸收光谱法; 推进剂; 铅; 铜; 钙

中图分类号: O65; TJ55; V512

文献标识码: A

1 引言

火药样品中金属元素含量的检测方法, 目前主要是化学分析法和原子吸收光谱分析法^[1]。这两种方法都要求对火药样品进行预处理, 使其完全分解后才能进行定量测试工作。而现在火药样品的预处理方法主要是湿消解法, 其实质就是用强氧化性酸的氧化作用破坏有机成分, 使待测金属元素以可溶形式存在。这种方法主要是使用硝酸与高氯酸的混合酸约 10 ~ 20 mL, 在控温电热板上缓慢加热分解, 直至样品全部分解、消解液澄清透明为止, 全过程需要 2 ~ 3 h。此法优点是温度低, 设备简单易得, 投入费用少等。但存在分解速度慢、溶解能力差、消耗试剂多、空白值高以及产生有毒有害的酸雾会造成环境污染等缺点。尤其是当有机物未完全分解, 在浓缩蒸干时, 高氯酸极易引起爆炸。

微波加热不同于传统加热, 主要在于被加热物质的体积和时间梯度更大, 溶液和多相体系的不同组分对微波能量的吸收不同。此外, 溶液中的带电粒子和偶极子在微波电磁场中的取向会对它们间的相互作用产生影响, 这将提高反应速率和产率。由于微波制样的技术特点具备了传统的样品制备方法无法比拟的许多优点: 如加热速度快、加热均匀、无温度梯度、无滞后效应、样品用量少、酸用量少、消解能力强、耗时短等, 因此已在食品、环境、医药中得到了广泛的应用^[2-9], 然而该技术在火炸药的应用并未见报道。

本文报道了用 HNO_3 消解与微波消解相结合的样品预处理方法, 建立了湿消解与微波消解相结合的新方法, 实现了简便、快速与安全的火药预处理方法, 并通过火焰原子吸收光谱仪测定了推进剂中金属元素 Pb、Cu 和 Ca 的含量。

2 实验部分

2.1 仪器及其主要工作参数

SpectrAA-220FS 型原子吸收光谱仪 (美国 Varian 公司), MDS-2002A 压力自控密闭微波消解仪 (上海新仪公司), DB-3 国华控温电热板。吸收光谱仪的工作参数如表 1 所示。

表 1 原子吸收光谱仪工作参数

Table 1 Operation parameters for atomic absorption spectrometer

element	λ /nm	slit /nm	I /mA	air flow rate /L · min ⁻¹	acetylene flow rate /L · min ⁻¹
Pb	217.0	1.0	10.0	13.50	2.00
Cu	324.8	0.5	4.0	13.50	2.00
Ca	422.7	0.5	4.0	13.50	2.10

2.2 试剂及标准溶液

(1) 试剂: 硝酸、过氧化氢均为优级纯, 实验用水由艾柯实验室专用超纯水机提供 (电阻率大于 18.1 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

(2) 标准溶液: Pb、Cu、Ca 标准储备溶液 ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 由国家标准物质研究中心提供, 逐级稀释配制至所需线性浓度范围内。即 Pb: 0, 2, 5, 10, 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Cu: 0, 1, 3, 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Ca: 0, 5, 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

收稿日期: 2005-04-27; 修回日期: 2006-01-06

作者简介: 雷蓓 (1978 -), 女, 助理工程师, 主要从事火炸药分析研究。
通讯联系人: 张敏, e-mail: zhangmin0801@126.com

2.3 实验方法

准确称取该推进剂试样(西安近代化学研究所提供)0.1 g(准确至0.1000 g),置于聚四氟乙烯高压微波消解溶样杯中,加入4 mL HNO₃,稍浸泡后置于电热板上缓慢加热约20 min,待大量硝烟跑完后(冷至约40 ℃以下),剩余约1~2 mL消解液,从电热板上取下并一次加入2 mL H₂O₂,再将溶样杯放入外消解罐中,最后置于微波消解仪中,按表2设定工作参数运行,运行结束后取出冷却,移至100 mL容量瓶中定容摇匀,随同做试剂空白,待测。

表2 微波消解仪预设工作参数

Table 2 Preset operation parameters for microwave digestion instrument

working step	preset pressure/MPa	working time/min
step 1	2	2
step 2	5	2
step 3	7	3

3 实验

3.1 标准曲线

在设定的工作参数下,用配制的Pb、Cu、Ca标准系列溶液,由光谱仪自动拟合工作曲线。Pb、Cu、Ca元素的标准曲线图(见图1~3),它们的相关系数分别为 $r = 1.0000$ 、 $r = 0.9956$ 、 $r = 0.9967$ 。

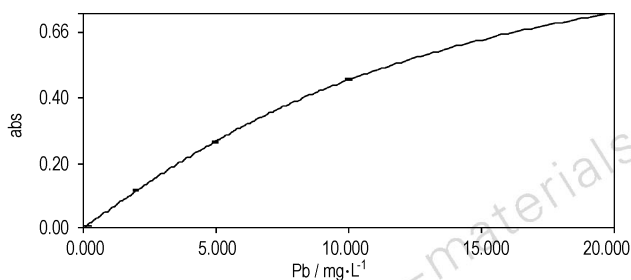


图1 Pb元素标准曲线

Fig. 1 The standard curve for lead element

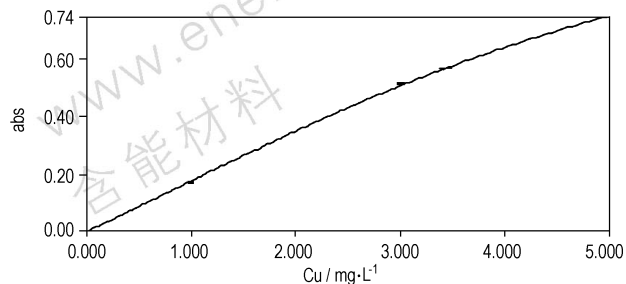


图2 Cu元素标准曲线

Fig. 2 The standard curve for copper element

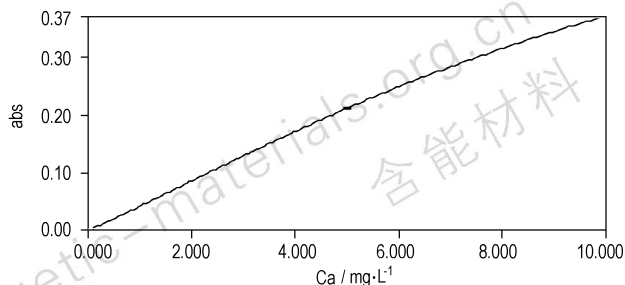


图3 Ca元素标准曲线

Fig. 3 The standard curve for calcium element

由Pb、Cu、Ca元素的标准曲线的相关系数可知,这三种元素分别在 $0 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内有很好的相关性,符合定量分析的要求。

3.2 精密度实验

按仪器工作条件,用火焰原子吸收光谱法测定样品中的Pb、Cu、Ca含量,平行测定5次,计算出Pb、Cu和Ca的含量分别为 7.37 、 2.35 、 $2.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准偏差分别为 1.34% 、 3.23% 、 1.13% ,结果见表3。

表3 精密度的测定结果

Table 3 Determination results of the precision ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

element	found/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$					average / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD ¹⁾ /%
Pb	7.49	7.26	7.36	7.29	7.45	7.37	1.34
Cu	2.35	2.22	2.39	2.41	2.38	2.35	3.23
Ca	2.24	2.20	2.22	2.25	2.19	2.22	1.13

Note: 1) RSD stands for relative standard deviation.

3.3 回收率实验

在上述精密度实验Pb、Cu和Ca的溶液中,分别加入配好的 5.00 、 1.00 、 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液,按仪器工作条件进行测定,结果见表4。从表4可见,Pb、Cu和Ca的回收率分别为 99.51% 、 100.60% 和 99.38% 。

表4 回收率的测定结果

Table 4 Results of recovery tests ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

element	concentration of solution / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	added / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	found / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	recovery ¹⁾ /%
Pb	7.37	5.00	12.31	99.51
Cu	2.35	1.00	3.37	100.60
Ca	2.22	1.00	3.20	99.38

Note: 1) recovery = found value / (concentration of solution + added concentration).

4 结 论

从该方法的精密度实验、回收率实验可知,该分析方法精确、可靠,完全符合测定要求;避免使用高氯酸可能引起的安全事故,同时该方法加热速度快、耗时短、样品用量和酸用量少、消解能力强,为火炸药的金属分析提供了一种良好的分析方法。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家军用标准. 金属元素-原子吸收光谱法[S]. GJB 770A-97,1997,127-134.
- [2] 宋慧坚. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜中铅和镉[J]. 光谱实验室,2005,22(4):794-796.
SONG Hui-jian. Determination of lead and cadmium in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2005, 22(4): 794-796.
- [3] 翁棣, 翟国庆. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定壳聚糖中的痕量镉[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(4):567-569.
WENG Di, ZHAI Guo-qing. GFAAS determination of trace amount cadmium in chitosan by micro wave[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(4): 567-569.
- [4] 付迎, 韩颖. 化妆品中铅、镉含量的测定[J]. 光谱实验室,2004,21(5):688-689.
FU Ying, HAN Ying. Determination of lead and cadmium in cosmetic[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*,2004,21(5):688-689.
- [5] 张卫锋, 洪振涛, 邓香连, 等. 微波消解、石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的铅[J]. 光谱实验室,2005,22(6):1204-1206.
ZHANG Wei-feng, HONG Zhen-tao, DENG Xiang-lian, et al. Determination of lead in the soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*,2005, 22(6): 1204-1206.
- [6] 许良, 张学富, 席海山, 等. 微波消解-FAAS法测定三种蒙成药中铜、铁、锰、钙和镁[J]. 光谱实验室,2004,21(5):916-918.
XU Liang, ZHANG Xue-fu, XI Hai-shan, et al. Determination of Cu, Fe, Mn, Ca and Mg in mongolian medicine by microwave digestion-FAAS Method [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2004, 21(5): 916-918.
- [7] 杨屹, 侯翔燕, 王书俊, 等. 微波消解-AAS法测芦荟中微量金属元素锌、锰、镉、铅[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(12):1672-1675.
YANG Yi, HOU Xiang-yan, WANG Shu-jun, et al. Determination of trace zinc, manganese, cadmium and lead in aloe by microwave-digestion atomic absorption spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(12): 1672-1675.
- [8] 李秀萍, 李丽华, 张金生. 微波消解 MPT-AES法测定茶叶中的 Fe、Cu [J]. 现代仪器,2005,11(2):27-29.
LI Xiu-ping, LI Li-hua, ZHANG Jin-sheng. The determination of copper and iron in tea sample by microwave digestion and MPT-AES[J]. *Modern Instruments*, 2005, 11(2): 27-29.
- [9] 朱利亚, 刘云, 胡秋芳, 等. 微波消解技术在难处理贵金属和金 Pt-Pd-Rh-Ir 分析中的研究与应用[J]. 分析实验室,2005,24(9):63-65.
ZHU Li-ya, LIU Yun, HU Qiu-fang, et al. Study and application for microwave-assisted digestion technique for analysis of Pt Pd Rh Ir in precious metal alloys [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2005, 24(9): 63-65.

Determination of Lead, Copper and Calcium in Propellant by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Microwave Assisted Digestion

LEI Pei, ZHANG Min

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A new method for respective determination of Pb, Cu and Ca in a propellant sample was proposed by flame atomic absorption spectrometry with the microwave assisted digestion to the sample digested by HNO₃. The results of determining Pb, Cu and Ca in the propellant samples, show that the RSDs (relative standard deviations) are in the range of 1.13% ~ 3.23% (n = 5) and the recovery is 99.38% ~ 100.60%. The method is simple, rapid and highly accurate.

Key words: analytical chemistry; microwave assisted digestion; flame atomic absorption spectrometry (FAAS); propellant; lead; copper; calcium