

采用石墨炉原子吸收法测量核电厂水中钙离子方法的研究

孙雪平*, 王静

(海南核电有限公司, 海南 昌江, 572733)

摘要: 核电站水样品中钙离子的含量较低, 一般在几 $\mu\text{g/L}$ 以下, 利用石墨炉原子吸收光谱法进行测定时, 测定结果容易受空白、试剂、仪器参数、石墨管纯度等影响, 往往相对误差很大。而采用离子色谱法测量又会因为样品中含有高浓度硼酸或磷酸盐而引起色谱柱的污染和堵塞。因此本文通过研究调整优化仪器工作参数后, 利用测定单双倍试剂空白消除空白水对测定结果影响, 应用纵向塞曼效应扣背景石墨炉原子吸收光谱仪, 最终建立石墨炉原子吸收分析核电厂一回路水中微量钙离子的分析方法。

关键词: 核电厂; 石墨炉; 原子吸收; 钙

Research of the method of nuclear power plant water calcium by graphite furnace atomic absorption measurement

SUN Xue-ping WANG jing

(Hainan Nuclear Power Co.Ltd., Changjing of Hainan Prov.572733,China)

Abstract: Nuclear power plant samples with low content of Calcium ions in water, generally under a few $\mu\text{g/L}$, using graphite furnace atomic absorption spectrometry to determine when the determination results are easily influenced by blank, reagent and instrument parameters, even the purity of graphite tube as well, always the relative error is very large. And measured by ion chromatography will cause the chromatographic column pollution and congestion because of samples containing high concentration of boric acid or phosphate. Therefore, this article through studies after adjusting and optimizing instrument working parameters, using the reagent blank determination of single and double times to eliminate blank water effect on the determination results, application of longitudinal zeeman effect background of graphite furnace atomic absorption spectrometer, eventually establish

a graphite furnace atomic absorption analysis of nuclear power plant primary circuit to the analysis calcium ions in water.

Key words: Nuclear power plant; Graphite furnace. Atomic absorption; calcium

1 引言

现代高参数大容量核电机组热力系统对水汽品质的要求越来越高，钙离子含量也是一、二回路中水样监督控制的重要指标。核电厂化学技术规范中要求一回路水中钙含量低于 $50\mu\text{g/L}$ ，而反应堆硼和水补给系统的水箱中的要求钙含量低于 $5\mu\text{g/L}$ 。如此微量的钙的测定，对分析人员、仪器、试剂材料、方法、环境等都提出了更高的要求，目前核电厂普遍采用石墨炉原子光谱仪分析水汽样品中微量钙。由于样品中钙的含量极低，并且钙元素极易引起污染，对于正常运行的发电机组来说，其含量一般在几 $\mu\text{g/L}$ 以下，所以分析结果的相对误差可能很大，也将直接影响对发电机组运行状况的正确判断。如何减小微量钙分析结果的相对误差，提高分析数据的准确性，是核电厂化学人员对水汽品质监督工作必须解决的难题。

2 实验部分

2.1.1 仪器:

原子吸收光谱仪：PerkinElmer AAnalyst800/600型。

钙空心阴极灯：PerkinElmer 。

石墨管：热解涂层横向加热/高净热解涂层横向加热。

规格齐全pp材质试剂瓶：清洗配制标准和水样测试中使用的所有试剂瓶，先用分析纯或以上级别的硝酸(1+1)浸泡24h 以上，再用高纯水清洗3次以上至干净。

2.1.2 试剂:

试剂水：除盐水再经过MILLIPORE高纯水仪处理，比阻抗值 $>18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

硝酸溶液，(1+1)：用默克Merck优级纯（GR）浓度65% 2.5L硝酸配制。

硝酸溶液，(1+199)：用上述1+1硝酸溶液配制。

钙标准溶液，1000mg/L：默克Merck100mL钙标准溶液（货号1.70308.0100）。

钙标准中间液，1000 $\mu\text{g/L}$ ：准确移取钙标准溶液0.5ml于500mL 试剂瓶中，用1+199

硝酸溶液稀释至500ml。此标准中间液用于分析时配制标准工作溶液。

钙标准工作液，2.5 $\mu\text{g/L}$ ：准确移取钙标准中间液1ml于500mL试剂瓶，用1+199硝酸溶液稀释400ml。此标准工作液应在绘制工作曲线前现配现用。

氩气：纯度99.999%以上。

2.2 实验方法

2.2.1 仪器参数的选择

参考PerkinElmer 公司石墨炉方法测量钙元素的推荐条件，将仪器的主要工作参数选择如表1。

表 1 石墨炉原子吸收法测微量钙的试样条件

Table1 Graphite furnace atomic absorption method of measuring calcium sample conditions

检测波长	422.7nm
灯电流	10 mA
光谱带宽	0.7 nm
吸收值计算条件	峰面积
干燥1 温度/保持时间	110 $^{\circ}\text{C}$ /30s
干燥2 温度/保持时间	130 $^{\circ}\text{C}$ /20s
灰化温度/保持时间	800 $^{\circ}\text{C}$ /15s
原子化温度/保持时间	2500 $^{\circ}\text{C}$ /5s
清除温度/保持时间	2600 $^{\circ}\text{C}$ /3s
扣背景开启状态	开
溶液基体	0.5% HNO_3
进样体积	20 μL

2.2.2 工作曲线的绘制

以1+199 HNO_3 溶液为校正空白液和稀释液，系列标准溶液的浓度为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 $\mu\text{g/L}$ （通过自动进样器以2.5 $\mu\text{g/L}$ 钙标准工作液自动计算稀释完成进样），分别测定单倍试剂空白液吸光度 $A_{0\#}$ 和各浓度标准液吸光度 A_i ，将测定结果（ $A_i - A_{0\#}$ ）与其对应的标准浓度绘制成标准工作曲线^[1]。标准曲线如下图1：

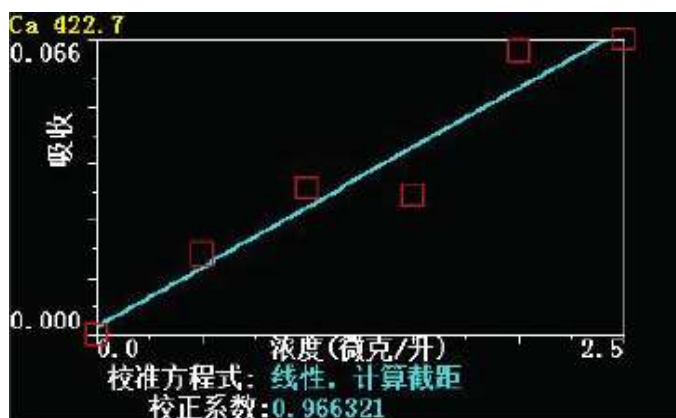


图 1 推荐条件下的钙元素标准曲线

Fig.1 The standard curve of Calcium under the recommend condition

2.2.3 水样测定

量取1mL 1+1HNO₃ 溶液于100mL 容量瓶中，用待测水样稀释至标线，摇匀，酸化消解样品。按标准溶液测定方法，测定其吸光值A_x。

量取2mL 1+1HNO₃ 溶液于100mL 容量瓶中，用试剂水稀释至标线，摇匀。按标准溶液测定方法，测定其双倍试剂空白溶液吸光值A_{0双}。

$$\text{HNO}_3 \text{中所含钙的对应吸光值 } A_{\text{HNO}_3} = A_{0\text{双}} - A_{0\text{单}}$$

$$\text{试剂水中所含钙的对应吸光值 } A_{\text{水样}} = 2A_{0\text{单}} - A_{0\text{双}}$$

水样中所含钙的对应吸光度可按下式计算：

$$A_{\text{水样}} = A_x - (A_{0\text{双}} - A_{0\text{单}})$$

通过标准工作曲线计算A_{水样}对应的钙浓度。

3 方法研究与讨论

3.1 空白溶液

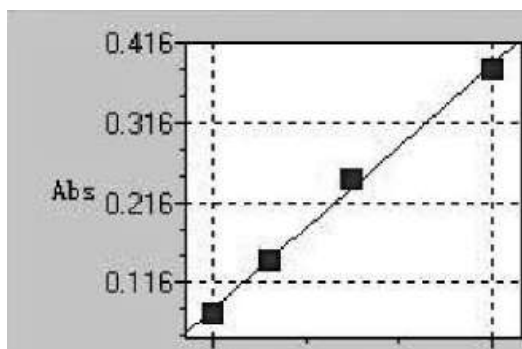
在微量钙元素的测定中，空白溶液对测定结果影响显著，需要高度重视。研除了尽量使用纯度更高的试剂水和硝酸，避免污染外，还需要保证配制和处理空白溶液、标准溶液、待测水样使用的水和试剂绝对一致并纯净。为了消除试剂水中可能存在的微量钙对测试结果的影响，进行单、双倍试剂空白溶液的吸光度测定，利用双倍试剂

空白吸光值减去单倍试剂空白吸光值得到纯粹的试剂空白（即加入水样中1+1 HNO₃中含有的钙对应的吸光值）。在做空白溶液或水样之前，应空烧石墨管数次，至吸光度较低（0.01左右）且无明显变化，以防止石墨管内残留的钙或钙化物影响测定结果。

3.2 石墨管处理与选择

研究发现，元素钙像其他碱土金属一样可以与石墨管形成熔点很高的类盐碳化物，同时该元素很容易产生污染。经反复试验发现，如果使用未经任何措施处理过的石墨管，即使用普通石墨管，单是进空白样品（即高纯水）上机测试吸光度为0.7Abs左右甚至更大。说明普通石墨管含钙量较大，无法进行试验。因此对石墨管的处理与选择进行以下两种研究：

- （1）使用经氯氧化锆处理过的石墨管测定时，检测灵敏度可以大大提高^[2]，并且在0-2.5μg/L的浓度范围内可以得到线性相关性较好的标准曲线（见图2）。



方程系数: $K_1=3.2745$ $K_0=-0.2729$ 线性相关系数: $R^2=0.99842$

图2 经氯氧化锆处理后的标准曲线

Fig2. The standard curve of zirconium oxychloride after treatment

- （2）使用PerkinElmer公司生产的高净石墨管，减少石墨管中的杂质沉积，并且能较好的降低空白的信号值，也能大大的改善测量钙元素的标准曲线的线性系数，线性系数能达到0.999左右。

3.3 仪器工作条件的优化

3.3.1 灯电流

试验前应找到灯最佳的工作条件，因为测定的是微量的成份，所以需要优先考虑仪器的最低检出限，信噪比显得比灵敏度更为重要，所以灯电流的设置不能过低，以7-10mA为宜，并且灯能量 ≤ 80 ，以延长灯寿命。

3.3.2 升温程序

确定灰化温度和原子化温度是测定过程中的关键，适合的灰化温度可以在保证被测组分没有明显损失的前提下尽可能消除基体干扰。而适合的原子化温度可以使元素的原子完全蒸出而不残留，且能延长石墨管使用寿命。

(1) 干燥

干燥温度不要太高，升温不要过快，以免试样沸腾飞溅，使准确度降低，两步干燥是很好的选择，先缓慢升温到110℃左右维持一段时间，待水分基本蒸干后再升温到130℃彻底干燥。

(2) 灰化

灰化程序是为了除去基体组分，减少溶液中共存元素的干扰。现在核电厂热力系统水汽样品纯度一般很高，大部分元素组分一般在20 $\mu\text{g/L}$ 以下。所以灰化温度和时间可适当减少，不会对测定结果产生明显影响，温度过高反而造成钙元素的损失，降低测定灵敏度。通过实验确定最佳灰化温度750℃，持续时间15S已经足够。试验结果见图3。

(3) 原子化

因为样品浓度低，吸光值小，原子化温度要尽量选择与最大吸光值对应的温度，通过实验确定最佳原子化温度为2550℃。取待测水样，加入2.5 $\mu\text{g/L}$ 钙标准溶液，进行最佳灰化温度和原子化温度实验，试验结果见图4。

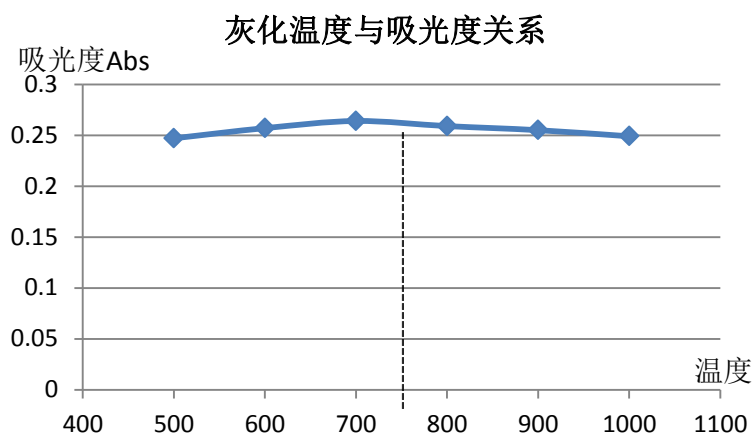


图3 石墨炉测量钙元素灰化温度与吸光度关系图

Fig.3 The ash temperature and graphite furnace measuring Calcium absorbance diagram

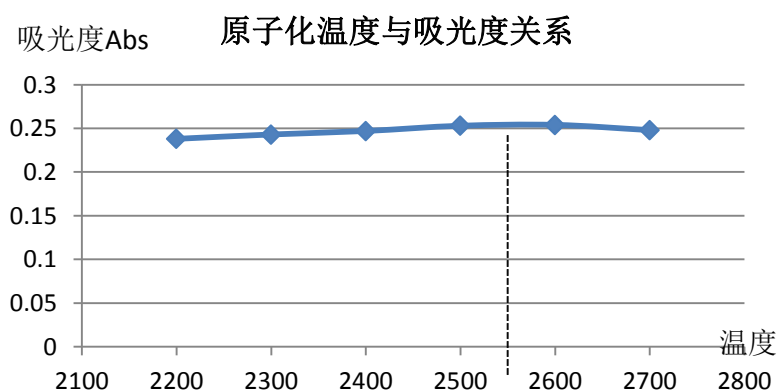


图4 石墨炉测量钙元素原子化温度与吸光度关系图

Fig.4 Graphite furnace atomization temperature measuring Calcium and absorbance diagram

3.4 溶液酸度对测定结果的影响

利用单倍试剂空白和双倍试剂空白吸光度来计算 HNO_3 和试剂水中钙的吸光值是基于在一定范围内酸度与吸光值之间没有相关性。试验结果见表2。

表 2 不同浓度 HNO_3 基体对钙测定结果的影响

Table2 The different concentrations of HNO_3 substrate on the result of determination of Calcium

溶液	空白溶液		2.5 $\mu\text{g/L}$ 钙标准溶液	
	双倍试剂 (1% HNO_3 基体)	单倍试剂 (0.5% HNO_3 基体)	双倍试剂 (1% HNO_3 基体)	单倍试剂 (0.5% HNO_3 基体)
吸光度	0.0144	0.0123	0.2523	0.2513
	0.0152	0.0125	0.2514	0.2488
	0.0149	0.0128	0.2545	0.2508
平均值	0.0148	0.0125	0.2529	0.2499
差值	0.0023		0.0030	

由上表可以看出， HNO_3 加入量的改变对钙标准溶液的吸光值几乎没有改变，只是增加了 HNO_3 自身含有钙的吸光值，所以 $A_{\text{HNO}_3} = A_{0\text{双}} - A_{0\text{单}}$ 的公式可以成立。但实际试验中加入标准溶液中的 HNO_3 浓度建议不要超过1%，否则会减少石墨管使用寿命。

3.5 吸光值计算条件

由于钙元素属于高温元素，在2600 $^{\circ}\text{C}$ 左右才发生原子化，并且钙容易引起污染，在石墨管中容易与石墨管发生反应形成类盐碳化物^[3]，并沉积在石墨管中。因此采用石墨炉测量微量钙元素时，吸光度的重现性很难以把握，故需要对钙吸光度的计算方式开展试验对比。分别采用峰面积和峰高的计算方式，对钙元素标准溶液（0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 $\mu\text{g/L}$ ）建立标准曲线，结果如下表3与图5、6：

表3 石墨炉测钙元素峰面积与峰高对比计算比较

Table3. Graphite furnace Calcium element peak area and peak high contrast Calculation comparison

样品名称	配制浓度 ($\mu\text{g/L}$)	计算条件：峰面积			计算条件：峰高		
		空白校正信号	峰面积	背景面积	空白校正信号	峰高	背景高度
空白	/	0.0000	0.0030	0.0012	0.0000	0.0902	0.0351
标液1	0.5	0.0818	0.0848	0.0122	0.0686	0.1588	0.0299
标液2	1.0	0.1564	0.1594	0.0183	0.1409	0.2311	0.0380
标液3	1.5	0.1824	0.1854	0.0243	0.2093	0.2995	0.0412
标液4	2.0	0.2455	0.2485	0.0335	0.2612	0.3514	0.0461
标液4	2.5	0.2819	0.2849	0.0367	0.3023	0.3925	0.0454

采用不同计算方式建立的标准曲线如下图:

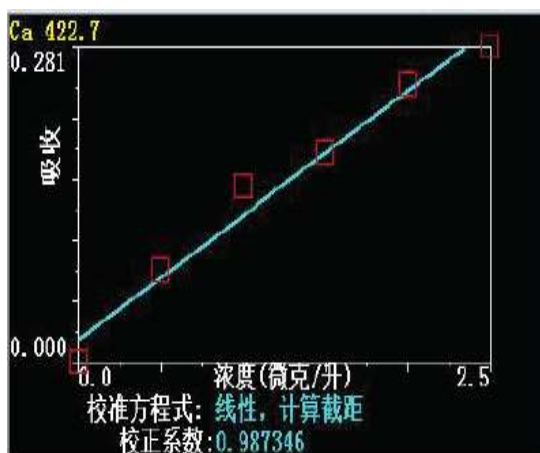


图5采用峰面积计算的钙元素标准曲线

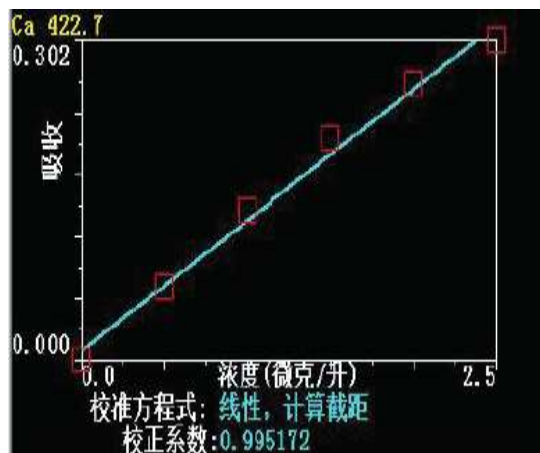


图6 采用峰高计算的钙元素标准曲线

Fig5 Standard curve of Calcium by using the peak area Fig6. Standard curve of Calcium by using the peak height

根据试验结果对比, 以及建立的标准曲线的相关系数可以看出, 虽然采用峰高计算方式的背景高度相对较高, 并且偏差大一点, 但是测量出得结果更准确以及灵敏度更高, 建立的标准曲线相关系数更好。因此在测量钙元素推荐用峰高计算方式。

4 结论

本文以通过定量实验, 分别从实验室的实验条件、仪器参数、空白、试剂等多方面出发, 探讨了采用石墨炉原子吸收光谱法测定核电厂一二回路水中微量的钙元素含量的最佳条件, 最终研究的该方法灵敏度高、准确度高、标准曲线相关系数 R^2 能到达0.999以上, 并且测量质控能控制在 $\pm 10\%$ 以内, 操作简便, 满足日常工作中样品分析要求。

参考文献

- [1] 刘珍. 化验员读本(仪器分析) [M]. 第4版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 219~238.
- [2] 石墨炉原子吸收光谱法测定超高纯试剂中钙的研究. 陈旗. 苏州市晶协高新电子材料有限公司
- [3] 原子吸收光谱分析应用基础. 张扬祖. 华东理工大学出版社 2007.11