

18/1978

KALSÍUM OG MAGNÍUMMÆLINGAR MEÐ ATOMIC

ABSORPTION, PERKIN-ELMER.

Einar Gunnlaugsson

Kalsíum og magníummælingar
með Atomic Absorption
Perkin-Elmer.

1. Undirbúningur sýnis og standarda.

Aður en farið er að mæla, þarf að athuga, hvort tækið sé í fullkomnu lagi og tilbúið til notkunar. Jafnframt þarf að undirbúa sýni og standarda. Standarda er best að geyma í sterkum lausnum og þynna þá síðan í hvert skipti, sem mælt er. Heppilegur styrkleiki standarda svo þeir verði stöðugir nokkurn tíma er:

$$100 \text{ ppm Mg}^{++} = 0,1658 \text{ gr/l af MgO}$$

$$250 \text{ ppm Ca}^{++} = 0,6243 \text{ gr/l af CaCO}_3$$

Sterkasta lausn af Ca^{++} , sem tækið mælir, er 7 ppm og sú sterkasta af Mg^{++} er 0,5 ppm. Standardar þurfa því að vera þynntir niður í þessi gildi og þaðan af lægri.

Við mælingu á vatni og C-lausnum er bætt út í 5% La_2O_3 -lausn, til þess að losna við áhrif SiO_2 og F og fleiri efna. Er þá bætt út í 1 ml fyrir hverja 5 ml sýnis. La_2O_3 þarf að bæta út í standarda í sömu hlutföllum og í sýni.

5% La_2O_3 er gert á eftirfarandi hátt:

58.65 gr La_2O_3 er bleytt í vatni

250 ml HCl bætt út í

þynnt í 1 líter.

1.1 Þynning sýna

Eftirfarandi þynningar sýna eru heppilegar í flestum tilfellum:

	<u>Ca^{++}</u>	<u>Mg^{++}</u>
kalt vatn	óþynnt	1/10
heitt vatn:		
Svartsengi	1/250	1/25
Námafjall	óþynnt	óþynnt
Námafjall, vatn í gjám	1/25	1/25
Reykjanes	1/250	1/25

	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺
Hengill	óþynnt	óþynnt
Reykir	óþynnt	óþynnt
Árnessýsla	óþynnt	óþynnt
Krísuvík	1/10	óþynnt
Þingeyjarsýsla	1/10	1/10
Borgarfjörður	1/10	

2. Skýringar á tækkum og mælum

- POWER - Takki til að kveikja og slökkva á tækinu
- IGNITE - Takki til að tendra logann. Þessi takki virkar ekki nema öryggispinni fyrir brennara sé tengdur.
- CURVATURE ONSET - Takki notaður til að rétta af efri enda á boginni vinnukúrfu. Þessi takki er ekki virkur ef MODE takkinn EMISSION er á.
- CURVATURE MAGNITUDE - Þessi takki ákvarðar lengd þess hluta vinnukúrfunnar, sem ekki er bein lína. Takkinn er ekki virkur ef MODE takkinn EMISSION er á.
- EXPANSION - Þessi takki er til að stilla aflestur á styrk, eða til að þenja út skalann. Annar hvor MODE takkinn CONCENTRATION eða EMISSION verða að vera inn og það verður að þrýsta á UNLOCK takkann svo þessi takki virki.
- LAMP CURRENT - Þessi takki ákvarðar strauminn til lampans. Til þess að nota þennan takka þarf að styðja á LAMP takkann. Aflesturinn, sem fæst, er í milliamperum. Látið lampann aldreifá fá meiri straum en maximum. (Ca og Mg lampi max 25 mA).
- SIGNAL - Stöðurnar TC1 til TC4 eru fyrir beinan útlestur. „Noise“ truflun minnkar og tíminn, sem það tekur að ná jafnvægi, eykst frá TC1 - TC4. Í stöðunum INT 3 og INT 10 tegrar lestur, sem fæst á 5 og 12 sek. og frystir þær uns ný mæling er gerð. Staðan PEAK er notuð til að lesa af gildi, sem nær hámarki, en er þar stuttan tíma (Notað fyrir Grafít brennara).
- GAIN - Þessi takki er til að breyta spennu til "photomultiplier detectors". MODE takkarnir ENERGY eða EMISSION verða að vera inn til að færsla GAIN takka hafi áhrif. Ef stillt er ABSORBANCE eða CONCENTRATION er takkinn ekki virkur, því þá er sjálfvirkt „Gain control“ í sambandi.

MODE-takkar.

- READ - Þegar SIGNAL er á INT 3 , INT 10 eða PEAK er þessi takki notaður við mælingu.
- CONC - Notað til að lesa beint styrk efnis. Er þá EXPANSION notað til að stilla rétt gildi á standard.
- ABS - til að gera mælingar á absorbance.
- EMission - til að gera emission mælingar. EXPANSION er notað til að stilla styrk.
- ENERGY - Með því að ýta þessum takka inn er "gain control" ekki virkt. Þetta er gert til þess að hægt sé að stilla á mestu orku fyrir viðkomandi bylgjulengd.
- CAMP - Með því að ýta á þennan takka er hægt að lesa strauminn til lampans í mA.
- A/Z - Með því að ýta á þennan takka er mælirinn (aflestur) stilltur á núll. Þá skal draga upp eimað vatn. Þetta er notað með CONC , ABS og EM
- DATA LOGGER - Þessi takki kveikir á TR-1 teletypewriter (þakki notað)
- UNLOCK - Þegar ýtt er á þennan takka er hægt að nota EXPANSION-takka ef SIGNAL er stillt á INT 3 , INT 10 eða PEAK.
- DECIMAL - Þessi takki ákvarðar hvar komma skuli vera.
- WAVELENGTH - teljari segir til um bylgjulengdina á monochromator í nanometrum.
- COARSE ADJUST - til að stilla gróflega á bylgjulengdina.
- FINE ADJUST - til að fínstillja á bylgjulengdina.
- SLIT - til að stilla raufarvídd fyrir monochromator.
- NORMAL - er yfirleitt notað fyrir loga.
- ALT - er aðallega notað fyrir grafitofn.
- WAVELENGTH DRIVE - Þessi takki kveikir á sjálfvirku skanni yfir bylgjulengdir.
- FUEL - Takki til að opna og loka fyrir gasflæði.
- Fuel Flowmeter - Mælir til að fylgjast með flæði gassins.
- FUEL FLOW - Þessi takki er til að stilla flæði gassins.
- Oxidant flowmeter - mælir til að fylgjast með flæðishraða loftsins (eða hláturgassins).
- OXIDANT FLOW - Þessi takki er til að stilla flæði loftsins.
- Oxidant selector valve - Takki til að opna og loka fyrir loftstraum til tækisins og breyta yfir á hláturgas.

3. Mæling á Ca⁺⁺ og Mg⁺⁺

1. Athugið hvort réttur lampi er í tækinu. Ef svo er ekki, skiptið um lampa, en losið hann ekki úr lampahaldaranum.
2. Athugið hvort gas sé tengt, kveikið á loftdælu, skrúfið frá krana á loftdælu og setjið tækið í samband.
3. Stillið LAMP CURRENT og GAIN á lægsta gildi (snúið rangsælis)
4. Kveikið á tækinu með því að styðja á POWER-takkann.
5. Hreinsið brennara og hafið loftstraum á á meðan. Hafið eimað vatn undir innsogspípu. Athugið hvort slanga með úrgangsvatni sé niður í plastflösku og að flaskan sé ekki yfirfull. Að minnsta kosti 13 cm af vatni verða að vera í flöskunni.
6. Stillið strauminn til lampans. Styðjið þá á LAMP og snúið LAMP CURRENT réttisælis uns aflestur er 20 mA (Ca og Mg lampi). Látið lampa aldrei fá meira en 25 mA straum.
7. Ýtið á ENERGY-takka.
8. Stillið SLIT á 0.7 NORMAL.
9. Stillið bylgjulengd gróflega á rétt gildi með COARSE ADJUST.
Bylgjulengd Ca⁺⁺ er 422.1
" Mg⁺⁺ er 285.2
10. Hækið GAIN og fínstillið bylgjulengd. Hafið GAIN þannig að mælirinn sé ca. á miðju.
11. Stillið brennara-hæð fyrir viðkomandi efni.
Hæð brennara fyrir Ca⁺⁺ er 6.
" " " Mg⁺⁺ er 7-8.
12. Stillið á CONC.
13. Athugið hvort FUEL sé í lokaðri stöðu og hvort öryggispinni sé tengdur.
14. Skrúfið frá gaskút. Skrúfið ekki meira frá en svo að hægt sé að skrúfa fyrir með einu handtaki.
15. Stillið flæðið úr kútnum á 12 psi.
16. Þrýstingur á loftstraumnum á að vera 60-80 psi.

17. Snúíð „oxidant selector valve" á AIR.
Stillið OXIDANT FLOW á 45.
18. Opnið fyrir gas. Stillið gasflæðið inn á tækið á 32 á mæli tækisins.
19. Kveikið á loftræstingu.
20. Tendrið logann með því að styðja á IGNITE uns loginn tindrast.
(Ef ekki kemur logi, notið þá eldspýtu).
21. Setjið hæsta standard viðkomandi efnis (Ca^{++} 7 ppm, Mg^{++} 0,5 ppm) við innsogið og stillið útslagið á hentugt gildi með EXPANSION-takka. Til þess að þetta sé hægt þarf annað hvort CONC eða EM takkinn að vera inni og þrýsta þarf á UNLOCK. UNLOCK er notaður aðeins þegar INT 3 eða INT 10 eru stilltir.
22. Mælið síðan alla standarda og skolið með eimuðu vatni á milli. Stillið þá á 0 með A/Z. Við mælingu er hægt að nota SIGNAL TC1, TC2, TC3, TC4, INT3 og INT10 og ABS þarf að vera inni. ABS gefur absorbance og ekki er hægt að expandera. CONC er hægt að expandera og er því þægilegur.
Minimum tími fyrir hverja stöðu til að ná jafnvægi er:

<u>Staða</u>	<u>Tími</u>
TC1	2 sek
TC2	6 "
TC3	17 "
TC4	55 "
INT3	5 " tími sem tegrað er
INT10	12 " " " " "

INT3 virðist vera nokkuð þægilegur við venjulegar efnagreiningar. Gott er þá að mæla einn standard í 5-10 hvert skipti.

23. Þegar notað er INT3 og INT10 er stutt á READ takka til að fá aflestur. Þegar READ ljósið slokknar má lesa af mælinum.
24. Þegar mælingu er lokið á að draga upp eimað vatn í minnst 3 mínútur.

25. Lokið fyrir gas, en látið loft streyma inn í ca. 1 mín.
26. Lokið fyrir loft.
27. Skrúfið GAIN niður, svo og LAMP CURRENT.
28. Slökkvið á tækinu.
29. Slökkvið á dælu og loftræstingu. Lokið fyrir gas.

Ca
Standard Conditions

STANDARD CONDITIONS FOR CALCIUM

STOCK STANDARD SOLUTION

Calcium, 500 µg/ml. To 1.249 g of primary standard calcium carbonate, CaCO₃, add 50 ml of deionized water. Add dropwise a minimum volume of HCl (approx. 10 ml) to effect complete solution of the CaCO₃. Dilute to 1 liter with deionized water.

OPERATING PARAMETERS

Perkin-Elmer Instrument Settings

Instrument	503, 403, 306, 305(A,B), 303	300, 300S	103, 107, 290(B)
Wavelength - 422.7 nm	211 - VIS	423	459
Slit Setting	4 (1.4 nm)	0.7 nm	0.7 nm
Light Source	Hollow Cathode Lamp		
Flame Type	Air-acetylene flame Reducing		

SENSITIVITY

For the standard conditions described above, the sensitivity is about 0.08 µg/ml Ca for 1% absorption. A standard containing 4 µg/ml Ca will typically give an absorbance reading of about 0.22 absorbance units (about 40% absorption).

LINEAR WORKING RANGE

For the standard conditions described above, the working range for Ca is linear up to concentrations of approximately 7 µg/ml in aqueous solution.

March 1973

Ca

Standard Conditions

-2-

OTHER ANALYTICAL LINES

<u>Wave-length</u>	503, 403, 306, 305(A,B), 303	300, 300S	103, 107, 290(B)	<u>Slit</u>	<u>Relative Sensitivity</u>
422.7 nm	211 - VIS	423	459	0.7 nm	1.
239.9 nm	240 - UV	240	129	0.7 nm	120.

FLAME ADJUSTMENT

The absorption of calcium is dependent on the fuel-to-air ratio and the height of the light beam above the burner. The fuel flow should be adjusted to yield maximum absorption for a calcium standard before beginning the analysis.

INTERFERENCES

Silicon, aluminum, phosphate, and sulfate depress the sensitivity for calcium. Sidiropoulos (1471) has reported similar depression of calcium sensitivity by titanium and zirconium. Lanthanum or strontium at concentrations of 0.1 to 1% can be added to sample and standards to control these interferences, and simultaneously, a slight ionization interference for calcium in the air-acetylene flame. Acid concentration of the standards should be matched with that of the samples.

OTHER FLAMES

The nitrous oxide-acetylene flame will provide a sensitivity of 0.05 µg/ml for 1% absorption. Ionization interferences should be controlled by adding a large amount of alkali salt to the samples and standards. The analysis appears to be free from chemical suppressions in the nitrous oxide-acetylene flame. It is probably preferable to determine calcium in the nitrous oxide-acetylene flame especially in samples containing large amounts of silica.

FLAME EMISSION

The most sensitive emission wavelength for calcium is at 422.7 nm. A nitrous oxide-acetylene flame is recommended. Calcium can also be determined at the 239.9 nm wavelength, but with reduced sensitivity. An air-acetylene flame may also be used with reduced sensitivity.

March 1973

Mg
Standard Conditions

STANDARD CONDITIONS FOR MAGNESIUM

STOCK STANDARD SOLUTION

Magnesium, 1000 µg/ml. Dissolve 1.000 g of magnesium ribbon in a minimum volume of (1+1) HCl. Dilute to 1 liter with 1% (v/v) HCl.

OPERATING PARAMETERS

Perkin-Elmer Instrument Settings

Instrument	503, 403, 306, 305(A,B), 303	300, 300S	103, 107, 290(B)
Wavelength-285.2 nm	285 - UV	285	210
Slit Setting	4 (0.7 nm)	0.7 nm	0.7 nm
Light Source	Hollow Cathode Lamp		
Flame Type	Air-acetylene flame Oxidizing (lean, blue)		

SENSITIVITY

For the standard conditions described above, the sensitivity is about 0.007 µg/ml Mg for 1% absorption. A standard containing 0.3 µg/ml Mg will typically give an absorbance reading of about 0.19 absorbance units (about 35% absorption).

LINEAR WORKING RANGE

For the standard conditions described above, the working range for Mg is linear up to concentrations of approximately 0.5 µg/ml in aqueous solution.

March 1973

Mg

Standard Conditions

-2-

OTHER ANALYTICAL LINES

<u>Wave-length</u>	<u>503, 403, 306, 305(A,B), 303</u>	<u>300, 300S</u>	<u>103, 107, 290(B)</u>	<u>Slit</u>	<u>Relative Sensitivity</u>
285.2 nm	285 - UV	285	210	0.7 nm	1.0
202.6 nm	203 - UV	203	064	0.7 nm	24.

INTERFERENCES

Silicon and aluminum depress magnesium absorption in the air-acetylene flame. The addition of lanthanum (0.1 to 1.0%) will generally remove these interferences, as will the use of a nitrous oxide-acetylene flame.

FLAME EMISSION

The most sensitive emission wavelength for magnesium is at 285.2 nm. A nitrous oxide-acetylene flame is recommended. Magnesium can also be determined at the 333.7 and 382.9 nm wavelengths, but with reduced sensitivity. An air-acetylene flame can also be used, with reduced sensitivity.