

ICP-AES 法测定钼酸铵及多钼酸铵中 14 个杂质元素

张 遴, 赵收创, 何学文

(陕西出入境检验检疫局, 西安 710068)

摘要: 提出了用浓硝酸沉淀并分离大量基体钼, ICP-AES 同时测定钼酸铵中 14 个杂质元素的方法, 考虑了钼基体、酸度、谱线干扰及背景影响等情况。在未引入其它任何试剂的情况下, 用硝酸既除去了大量的钼基体, 又调整了溶液的酸度, 用标准加入法测定钼酸铵中的杂质元素, 无需加入高纯基准试剂进行基体匹配, 有效降低了分析成本, 又消除了由于忽略基准物质中杂质元素的含量给分析测定带来的误差。回收率在 85%~112% 之间。

关键词: ICP-AES; 钼酸铵; 基体干扰; 杂质元素

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1001-4020(2004)09-0533-03

ICP-AES ANALYSIS OF AMMONIUM MOLYBDATE AND OTHER POLYMOLYBDATES FOR 14 IMPURITY-ELEMENTS

ZHANG Lin, ZHAO Shou-chuang, HE Xue-wen

(Shaan'xi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xi'an 710068, China)

Abstract: ICP-AES method was applied to the determination of 14 elements (Al Bi Ca Cd Co Cr Cu Fe Mg Mn Ni Pb Sb Ti) present as impurities in ammonium molybdate or other polymolybdates. Conditions of analysis (including the choice of analytical spectral lines, effect of acidity of the sample solution, the matrix interference and the working conditions of the instrument) were studied and optimized. To overcome the interference of the matrix element the molybdate sample (2g) was dried at 105°C and dissolved in water, and then conc. HNO₃ was added to separate molybdate as the light yellow crystalline precipitate of molybdic acid, and the impurity-elements were determined in the filtrate of HNO₃ (1+9). The molybdate remained in the filtrate was found to be around 500 μg · ml⁻¹, the interference of which was then eliminated by the standard addition method. The recoveries of these elements were in the range of 85%~112%.

Keywords: ICP-AES; Ammonium molybdate; Matrix interference; Impurity elements (Al Bi Ca Cd Co Cr Cu Fe Mg Mn Ni Pb Sb Ti)

随着我国对矿产资源开采的总量控制, 钼产品的出口已由原来的初级产品钼精矿、焙烧钼精矿逐步向深加工产品过渡。钼酸铵是焙烧钼精矿的深加工产品, 它不仅是重要的化工原料, 同时也是粉末冶金后序加工的重要原料, 用于进一步生产钼棒、钼丝。所以钼酸铵及其它多钼酸铵不仅是价值很高的出口产品, 而且作为纯钼制品的中间体对分析要求的精度很高。GB4325.6~22-1984 用化学法、吸光光度法及原子吸收光谱法, 其手段为分别测定其中各成分, 手续繁琐、费时。为适应我国对外贸发展

的需要, 缩短检验周期, 提高验放速度, 本文提出了用水溶解钼酸铵, 浓硝酸沉淀大量钼基体, 定容后干滤除去沉淀, 用 ICP-AES 同时测定钼酸铵中 14 个杂质元素的方法, 其特点简便、快速、准确、适用。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

IRIS/Advantage 全谱直读 ICP 光谱仪 (美国 Thermo Jarrell Ash 公司)

单元素标准溶液: 1mg · ml⁻¹

混合标准溶液: 10 μg · ml⁻¹

试剂为优级纯, 水为二次去离子水。

1.2 仪器工作条件

收稿日期: 2003-11-08

作者简介: 张 遴(1963-), 女, 西安市人, 高级工程师, 主要从事商品检验。

波长范围为 175~900nm,中阶梯光栅、电荷注入检测器(CID)为 512×512,检测器工作温度为-44℃,频率为 27.1MHz,功率为 1150W,蠕动泵转速为 110r·min⁻¹,辅助气为 0.5L·min⁻¹,载气压力为 28.06kPa。

1.3 样品处理

称取经 105℃烘干 2h 后的钼酸铵样品 2.000g 于 100ml 烧杯中,加入水 10ml,加热溶解,并逐步滴加浓硝酸 10ml,使其慢慢生成黄色晶型沉淀,继续加热数分钟变成白色沉淀后取下,冷却陈化,连同沉淀一起定容于 50ml 容量瓶中。用慢速滤纸干过滤,所得滤液待测定。

2 结果与讨论

2.1 分析线的选择^[1,2]

用仪器的 Thermo 程序进行扫描,研究各被测元素谱线的轮廓图形,分别考察各被测元素谱线附近的干扰及背景影响情况。通过查阅谱线表,选择若干条被测元素较为灵敏的谱线,配制钼基体浓度为 0.6mg·ml⁻¹,各被测元素为 2μg·ml⁻¹的溶液。选出不受钼基体干扰、背景低、信背比高、检出限低的谱线作为分析用谱线。表 1 列出了各被测元素的分析波长。按试验方法测定空白溶液和样品加标溶液,按三倍于标准差计算各元素的检出限。

表 1 分析线波长及检出限

Tab. 1 Wavelength of analytical spectral line and detection limits

元素 Element	波长 ¹⁾ Wavelength (λ/nm)	检出限 Detection limit (μg·ml ⁻¹)	元素 Element	波长 ¹⁾ Wavelength (λ/nm)	检出限 Detection limit (μg·ml ⁻¹)
Al	3 944(85)	0.029	Fe	2 332(144)	0.013
Bi	2 230(151)	0.036	Mg	2 795(120)	0.000 3
Ca	3 179(105)	0.006 9	Mn	2 576(131)	0.000 6
Cd	2 288(147)	0.001 2	Ni	2 270(148)	0.005 8
Co	2 378(141)	0.003 1	Pb	2 169(155)	0.033
Cr	2 677(125)	0.009 9	Sb	2 175(154)	0.029
Cu	2 178(154)	0.014	Ti	3 383(99)	0.002 9

注:1) 括号内数字代表光谱级数。

Note: Number in parathesis denotes the spectral degree.

2.2 酸度的影响^[3]

试验了 5%~20%(体积分数)HNO₃ 介质对 1μg·ml⁻¹的被测元素的影响。结果表明,随着酸度的增加,大多数元素的信号值略有下降,如果采用低酸度,容易析出沉淀而堵塞管路,酸度太高,信号值要减弱,本法选用 HNO₃(1+9)。

2.3 基体的影响

在确定分析谱线的基础上,测定 1μg·ml⁻¹被测元素,钼基体分别为 100,300,500,700μg·ml⁻¹,考察基体对各被测元素谱线强度的影响,试验结果表明,钼基体对各元素谱线强度及标准曲线的线性有很大的影响,必须消除钼基体的干扰。

样品前处理时,加入浓硝酸生成钼酸黄色晶型沉淀除去绝大部分的钼,但滤液中残留的钼基体仍会对被测元素产生一定的影响。用重量法测定了滤液中残留的钼,其残留量在 500μg·ml⁻¹左右,残留量除对铜、铅、铈稍有影响外,对其它元素基本不产生影响。

为了彻底消除残留钼基体的影响,用光谱纯三氧化钼进行基体匹配和对样品进行标准加入法对比试验,最终选择标准加入法来消除基体的影响。如果不需要测铜、铅、铈,或对其要求不高的话,也可用滤液直接测定,无需基体匹配或标准加入。

2.4 工作条件选择

(1) RF 功率的影响 试验结果表明,随着 RF 功率的增大,谱线及背景强度随之增加,但信背比却下降了。选择 RF 功率为 1150W。

(2) 载气流量的影响 载气流量的大小直接影响进样量和雾化率,载气流量增加,进样量增大,试样提升率增高,进入等离子体的试样粒子数增加,谱线的强度增加。但载气流量过大,虽然进入等离子体的试样粒子数增加,但在中心管的试样粒子喷出的速度加快,而迅速冲入等离子体,使其在等离子体中停留的量以及时间都将减少,来不及激发。同时载气流量的增大,等离子体的温度将降低,最终导致谱线的强度反而降低。本法采用载气流量为 0.5L·min⁻¹。

2.5 回收率试验

在钼酸铵和二钼酸铵样品中加入标准溶液做回收试验,试验结果见表 2,从表 2 中可以看出回收率都在 85%~112%之间。经采用 GB4325 法对照验证,试验结果见表 3,结果证明本法是准确、可靠的。

试验表明,采用浓硝酸沉淀基体钼,是在强硝酸介质中形成钼酸的黄色晶型沉淀,有效地避免了一般无机沉淀剂所产生的吸附共沉淀对待测元素的影响,用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钼酸铵及其它多钼酸铵中铝、铋、钙、镉、钴、铬、铜、铁、镁、锰、镍、铅、铈和钛,方法是切实可行。它既除去了基体,又未引入其它试剂;既节省了价格昂贵的高

表 2 回收率

Tab. 2 Recoveries

元素 Element	钼酸铵 in (NH ₄) ₂ MoO ₄				二钼酸铵 in (NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇			
	回收量 Am't recovered ($\rho/\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)		回收率 Recovery (%)		回收量 Am't recovered ($\rho/\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)		回收率 Recovery (%)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Al	0.192	0.413	96.0	103.3	0.197	0.416	98.5	104.0
Bi	0.170	0.377	85.0	94.3	0.195	0.396	97.5	99.0
Ca	0.224	0.392	112.0	98.0	0.201	0.429	100.5	107.3
Cd	0.190	0.391	95.0	97.8	0.194	0.397	97.0	99.3
Co	0.182	0.375	91.0	93.8	0.204	0.402	102.0	100.5
Cr	0.195	0.399	97.5	99.8	0.186	0.392	93.0	98.0
Cu	0.183	0.358	91.5	92.0	0.207	0.413	103.5	103.2
Fe	0.182	0.391	91.0	97.8	0.205	0.415	102.5	103.8
Mg	0.190	0.394	95.0	98.5	0.197	0.399	98.5	99.8
Mn	0.206	0.417	103.0	104.3	0.203	0.405	101.5	101.3
Ni	0.185	0.384	92.5	96.0	0.198	0.395	99.0	98.8
Pb	0.192	0.395	96.0	98.8	0.210	0.429	105.0	107.2
Sb	0.204	0.429	102.0	107.2	0.194	0.421	97.0	105.3
Ti	0.191	0.389	95.5	97.3	0.198	0.392	99.0	98.0

注: 1 号的加入量为 $0.200\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$; 2 号的加入量为 $0.400\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Note: 1 Addition $0.200\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$; 2 Addition $0.400\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 3 方法的对照验证

Tab. 3 Check analysis

元素 Element	本法 By this method		国标 GB4325 By standard method		元素 Element	本法 By this method		国标 GB4325 By standard method	
	钼酸铵 (NH ₄) ₂ MoO ₄	二钼酸铵 (NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇	钼酸铵 (NH ₄) ₂ MoO ₄	二钼酸铵 (NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇		钼酸铵 (NH ₄) ₂ MoO ₄	二钼酸铵 (NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇	钼酸铵 (NH ₄) ₂ MoO ₄	二钼酸铵 (NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇
	Al	1.70	1.6	<1.0		<1.0	Fe	0.137	1.68
Bi	<0.98	<0.98	<1.0	<1.0	Mg	0.58	0.50	0.3	0.3
Ca	19.0	1.98	15.0	1.3	Mn	<0.015	<0.015	<1.0	<1.0
Cd	1.17	1.10	<1.0	<1.0	Ni	2.50	2.50	2.49	2.48
Co	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	Pb	<2.34	<2.34	<1.0	<1.0
Cr	3.88	4.06	3.27	3.22	Sb	8.0	8.88	—	—
Cu	<0.4	<0.4	<1.0	<1.0	Ti	<0.083	<0.083	<1.0	<1.0

注: <1.0 为低于检出限。Note: <1.0 less detection limit.

纯基准物质,又克服了因此而带来的分析误差。此方法灵敏度高,费用低,简便快速,适用于各种牌号的钼酸铵及其它多钼酸铵的日常分析及进出口商品检测工作。

参考文献:

[1] 陈新坤. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用[M]. 天

津:南开大学出版社, 1987.

[2] [美] Akbar Montaser, Golightly D W, 陈隆懋, 邵友彬, 等翻译. 感藕等离子体在原子光谱分析法中的应用[M]. 北京: 人民教育出版社, 1992.

[3] 汤普森 M Z, 沃尔什 J M. ICP 光谱分析指南[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.

(上接第 532 页)

[4] 曾云龙, 唐春然, 沈国励, 等. 以聚氯乙烯-双硫脲-铜络合物为载体的长寿命硫氰根离子电极[J]. 分析化学, 2000, 28(1): 87.

[6] 李俊忠, 胡敏, 俞汝勤. 脂溶性的酞菁钴(III)为载体的高选择性亚硝酸根 PVC 膜电极[J]. 化学学报, 1995, 53: 1118.

[5] 曾云龙, 唐春然. 直接电位法测定工业废水中的硫氰根离子[J]. 分析实验室, 2001, 20(3): 66.

[7] 沈永嘉. 酞菁的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.