

ICP-AES 测定钼铁中微量锑和锡

支国瑞, 刘吉红, 卢艳军*, 杨体绍, 马宏彦

(河南安阳钢铁集团公司 中心试验室, 安阳 455004)

摘要: 讨论了 CID 作检测器, ICP-AES 测定钼铁中微量锑和锡, 选择了最佳分析谱线和仪器重要参数, 通过试验大量钼和铁的影响, 用铁量匹配绘制校准曲线对试样进行直接测定的方法, 检出限锑为 0.0011%, 锡为 0.0004%, 回收率为 99%~103%。

关键词: ICP-AES; CID; 钼铁; 锑; 锡

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4020(2002)09-0459-03

ICP-AES DETERMINATION OF MICRO AMOUNTS OF ANTIMONY AND TIN IN FERROMOLYBDENUM

ZHI Guo-ru, LIU Ji-hong, LU Yan-jun, YANG Ti-shao, MA Hong-yan

(Central Laboratory Anyang Iron and Steel (Group) Co. Ltd, Anyang 455004, China)

Abstract: It was reported that in the ICP-AES determination of microamounts of antimony and tin in ferromolybdenum, charge injection device (CID) was used as detector in the measurement. The optimum analytical conditions (*i. e.* the choice of analytical wavelength the rationization of sample dissolution and etc) and the working parameters of the instrument were studied thoroughly. As a result of the study of the interference of matrix components (Mo and Fe) to the determination of Sb and Sn, it was ascertained that in the preparation of calibration curve, about 40% (mass percentage) of pure iron should be added as a correction for its matrix interference. Limits of detection for Sb and Sn were found to be 0.0011% and 0.004% respectively. Recoveries obtained were in the range of 99% to 103%.

Keywords: ICP-AES; CID; Ferromolybdenum; Antimony; Tin

钼铁是一种铁合金, 炼钢时作为钼元素加入剂, 含钼 55%~75%、铁 25%~45%, 余下为一些低含量杂质元素, 其中锑和锡的含量上限均为 0.08%^[1]。国家分析标准中, 使孔雀绿与五价锑生成绿色络合物, 以甲苯萃取, 光度法测定锑含量^[2]; 以硫酸铍作载体沉淀四价锡, 在 2~3mol·L⁻¹ 底液中以氮气、氩气或氦气除氧, 极谱法测定锡^[3]。本文使用以 CID 作检测器的电感耦合等离子体发射光谱仪, 选用最佳条件, 不经分离和富集, 对试样中的锑和锡两种组分进行同时测定, 取得满意效果。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

IRIS1000 电感耦合等离子体发射光谱仪, 功率

1150W, 辅助气流 0.5L·min⁻¹, 雾化器压力 159kPa, 进样速率 1.85ml·min⁻¹, 冲洗时间 30s, 积分时间 10s, 波长和光谱级次, 锑 217.581nm{154}, 锡 189.989nm{176}。

锡标准溶液: 1mg·ml⁻¹, 称取高纯锡粒 0.2000g, 用盐酸 20ml 缓缓加热溶解后, 边摇动边用水稀至 200ml 容量瓶中, 混匀备用。

锑标准溶液: 1mg·ml⁻¹, 称取光谱纯三氧化二锑粉 0.5980g, 用盐酸 50ml 溶解后, 移入 500ml 容量瓶中, 并用盐酸(1+8)稀至刻度, 混匀备用。

混酸: 盐酸 100ml、硝酸 20ml 及水 120ml 混合。

试验中使用高纯铁(纯度 99.98%), 三氧化钼(光谱纯), 去离子水。

1.2 校准曲线的绘制

分别取锑和锡标准溶液 10ml 于 100ml 容量瓶中, 用盐酸(5+95)稀至刻度, 混匀。此混合标准溶液含锑和锡量均为 100μg·ml⁻¹。

收稿日期: 2001-03-26

* 河南安阳彩显玻璃有限公司品保部

称取纯铁 0.2000g 于 5 个 100ml 钢铁量瓶中, 加入混酸 15ml 溶解后, 依次加入 $100\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 锡锑标准溶液 0.00, 0.50, 1.50, 3.00, 5.00ml, 用水稀至刻度, 相当于试样中锑和锡的含量为 0.00%, 0.010%, 0.030%, 0.060%, 0.10%。开动仪器测定, 绘制校准曲线。

1.3 试验方法

本文各个试验中的有关质量分数均相对于称样 0.5000g 来定的, 使用的容量瓶为 100ml, 溶样酸 15ml。

称取样品 0.5000g, 加入混酸 15ml, 在电热板上加热至完全溶解, 冷却后, 用去离子水稀至刻度, 摇匀。对照校准曲线, 在 ICP 光谱仪上测定含量。

2 结果与讨论

2.1 分析波长的选择

由于锑和锡的含量均不太高, 分析波长的选定原则是力争最小的光谱干扰和最大的信号强度。

对于锑, 以 $206.833\text{nm}\{162\}$ 和 $217.581\text{nm}\{154\}$ 强度最大。但是, 前者紧邻一条钼线 206.820nm , 锑 $206.833\text{nm}\{162\}$ 几乎被淹没在钼的背景中(见图 1), 所以, 钼铁测定中最好不要用; 而后者虽然附近有一条铁线 217.545nm , 但仪器可以清晰分辨, 在测定时, 采用仅扣左侧背景的办法, 可以完全避开铁的干扰(见图 2), 因而, 测定中确定使用 $217.581\text{nm}\{154\}$ 谱线。

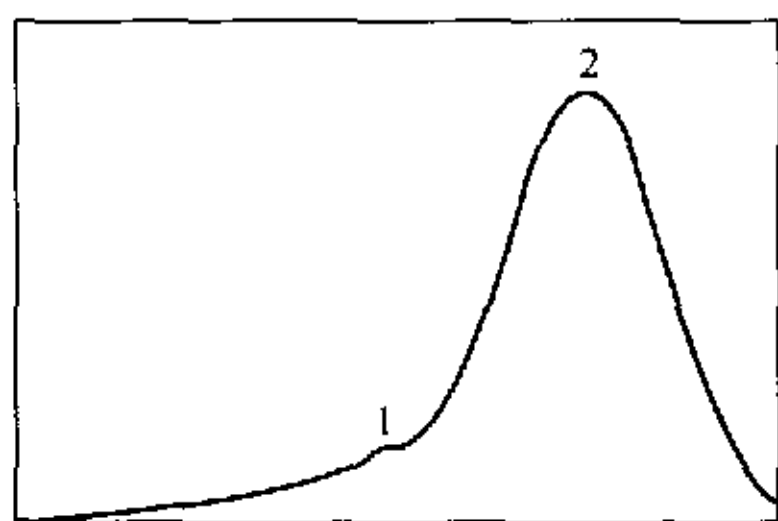


图 1 Mo 206.820nm 对 Sb 206.833nm 的干扰
1. Sb 206.833nm{162}, 0.05% 锑
2. Mo 206.820nm, 60% 钼

对于锡, 以 $189.989\text{nm}\{176\}$ 谱线最强, 试样中主要元素又没有谱线干扰, 所以方法中确定使用该线, 应引起注意的是由于铁线 235.489nm 与锡线 $235.484\text{nm}\{142\}$ 几乎重叠, 以及铁线 242.938nm 、钼线 242.941nm 与锡线 $242.949\text{nm}\{138\}$ 几乎重叠, 所以锡的这两条谱线特别强, 是一种假象。

2.2 溶样及酸度

• 460 •

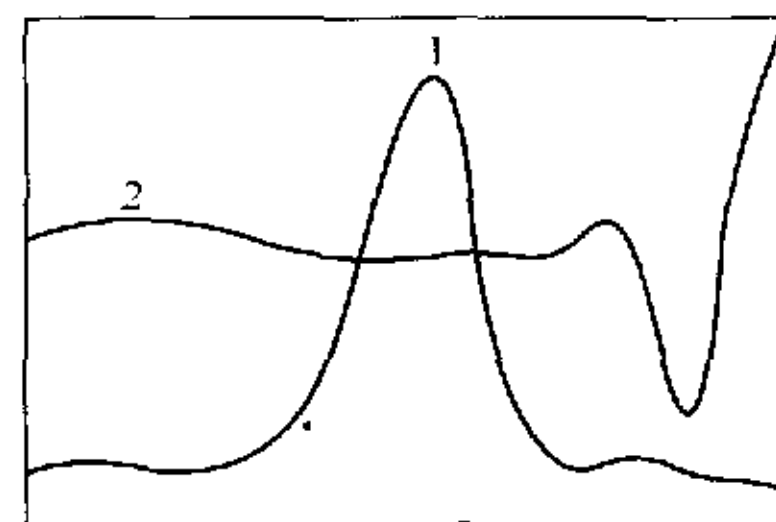


图 2 Mo 217.581{154} 和 Fe 217.545nm 的分辨曲线
1. 0.05% 纯锑 2. 40% 的铁

按照国家分析标准, 试样须经硫酸冒烟。本方法为减少麻烦, 直接用盐酸和硝酸混酸溶样, 其测定结果与用国标法溶样未发现明显不同。

硝酸酸度小于 8%、盐酸酸度 4%~8% 对锑和锡均未发现干扰, 但小于 4% 的盐酸则会使锑信号降低。

一般认为, 锑和锡的测定应在较高盐酸酸度下进行, 锑的测定还要求添加酒石酸或柠檬酸, 以防水解, 这一点对于一般的离子显色光谱法是至关重要的, 它是由显色反应的选择性决定的; 但是对于 ICP, 由于有较高的激发温度, 并不要求被测组分必须以离子或特定离子形态存在, 仅仅要求以某种微粒形式均匀分布在溶液中, 即可被引入等离子体激发出相应光谱。所以对于本试验, 并没有采用极高酸度和添加酒石酸, 但测定结果依然稳定可靠。这种方式的应用须符合下面两个条件: 一是较高的激发温度, 这是保证被测组分无论以何种微粒存在于溶液中, 均可最终激发出相同的原子或离子光谱的关键, 化学或物理干扰不存在或可忽略; 二是较短的放置时间和较低的分析浓度, 这是保证如锡和锑这样的易水解元素不会因为水解趋势而从溶液中析出大颗粒而破坏分布均匀性的必要条件。这在 ICP 对多元素同时分析时, 可以更多的照顾其它元素的要求, 有利于简化分析方法。

2.3 仪器参数的选择

2.3.1 功率和积分时间

当仪器功率达到 1150W 时, 两个元素的发射信号均达最高值, 故功率定为 1150W, 积分时间达到 5s 时, 单位时间的强度值进入平台, 不再上升; 当积分时间达到 6s 时, 两元素 10 次测定的相对标准偏差均低于 1%, 确定积分时间 10s 较为稳妥。

2.3.2 雾化器压力

试验结果表明, 雾化器压力对雾化效率影响很明显, 本法将雾化器压力定为 159kPa。

2.4 钼和铁影响

钼和铁对锑和锡的谱线间干扰见分析波长的选择。钼和铁对锡的背景影响不大,但是对锑的影响却相当明显,如图2中的峰2,可看出铁背景与0.05%锑的相对强度,可以CID作检测器的ICP发射光谱仪,可实现总信号与背景值的同时测定,使用同时扣背景功能,便可同时获得净发射信号。

试验表明,钼量在50%~75%之间时,锡的净信号与纯锡相同,对于锑,信号增加2%;铁含量在20%~50%之间时,对锡没有发生影响;对于锑,随着铁量的增加,信号逐渐小幅下降,综上所述,在配制标准系列时,加入40%的纯铁以校正铁的影响,而钼对锑的影响则用0.98的系数来校正。

2.5 方法检出限

用一个低含量试样进行10次平行操作(从溶样开始),取其3倍标准偏差作方法检出限,结果见表1。

表1 方法检出限

元素	测定值 w(%)	标准偏差	检出限 w(%)
Sb	0.0071 0.0076 0.0067($\times 2$)	0.00038	0.0011
	0.0072($\times 3$) 0.0064 0.0065 0.0068		
Sn	0.0015($\times 4$) 0.0016 0.0017	0.00014	0.0004
	0.0014($\times 2$) 0.0012 0.0013		

2.6 方法准确度性

用本法进行试样的加标回收试验,回收率在

(上接第458页)

呈黄红色,其水溶液加盐酸产生黄色沉淀。而丽春红3R溶于水呈樱桃红色,微溶于醇,并在溶解反应中不产生与上述丽春红2R类似的反应结果。

合成偶氮染料在西方不但被禁止作为食用色素,甚至被禁止作为纺织品染料,在出口食品和纺织品中检出量要求为零,因此快速有效的定性定量分析偶氮色素有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] Ghorpade V M, Deshpande S S, Salunkhe D K. Food Additive Toxicology[M]. Mareel Dekker, New York; Maga J A, Tu A T, (Editors). 1995. 179~233.
- [2] Ministry of Food. Food Standards Committee Report on Colouring Matters Recommendations relating to the use of colouring matters in foods[R]. London; H. M.

表2 钼铁样品加标回收试验(n=3)

样号	元素	测定值 w(%)	加入量 w(%)	测得总值 w(%)	回收率 (%)
1	Sb	0.0159	0.0300	0.0466	102
	Sn	0.00307	0.0400	0.0434	101
2	Sb	0.0069	0.0800	0.0860	99
	Sn	0.0026	0.0400	0.0437	103

99%~103%,见表2。

本法测定结果与北京钢铁研究总院的测定结果对比情况见表3。

表3 样品测定结果对比(n=3)

序号	元素	本法测定值 w(%)	北钢院测定值 w(%)
1	Sb	0.0052	0.0048
	Sn	0.0018	0.0019
2	Sb	0.0032	0.0035
	Sn	0.0016	0.0014

由表2和表3结果可知,本法可以实现对钼铁中锡和锑的直接准确测定。

参考文献:

- [1] GB/T3649-1987,钼铁[S].
- [2] GB/T5059.2-1985,钼铁化学分析方法:孔雀绿分光光度法测定锡量[S].
- [3] GB/T5059.4-1988,钼铁化学分析方法:极谱法测定锡量[S].
- [4] Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Instruments 1970 No. 1102 and 1973 No. 1340[A]. Food and Drugs, Composition and Labelling, The colouring Matter in Food Regulations[S]. London H. M. S. O. 1970 and 1973.
- [5] Colour Index Vol. 6[M]. Revised third edition 1975.
- [6] GB 6227-1986,食品添加剂日落黄[S].
- [7] Chen Q C, Mou S F, Hou X P, et al. Determination of eight synthetic food colorants in drinks by high-performance ion chromatography[J]. Chromatography A, 1998, 827: 73~81.