

文章编号: 1003-7837(2005)04-0020-04

ICP-MS 法测定钼铁中 Sb, Cu, Sn, Si, P 元素的研究

黄冬根¹, 廖世军¹, 党志¹, 刘晶磊², 章新泉², 童迎东²

(1. 华南理工大学应用化学系, 广东广州 510640; 2. 江西省分析测试中心, 江西 南昌 330029)

摘要:将钼铁样品用 HNO₃ 低温溶解完全后, 加入内标元素⁴⁵Sc, 采用内标法, 用 ICP-MS 仪进行测定。文中讨论了基体钼对测定的影响。本方法的加标回收率为 98.0%~102.5%, 相对标准偏差 RSD 为 1.6%~3.5%。本方法具有简便、快速、准确等特点, 可用于钼铁样品中微量杂质元素的分析。

关键词:ICP-MS; 钼铁; 杂质元素; 分析

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A

钼铁广泛应用于冶炼结构钢、耐热钢、耐酸钢及工具钢, 其杂质元素的含量对钼铁的使用影响很大。分析仪器和分析方法的不断发展, 使得多种杂质元素含量的同时测定成为可能。成勇^[1]、Spitsberg^[2] 等用 ICP-AES 法测定了钼铁中的多种杂质元素; V. Krivan^[3] 以离子交换进行前处理、Hasegawa^[4] 采用固相吸附进行分离, 用 ICP-MS 法测定了高纯钼中溶解后多种以阳离子形式存在的杂质元素。关于钼铁的分析也制定了国家标准分析法^[5]。用国家标准方法测定的结果准确, 但因分别采用分光光度法、原子吸收、极谱法、重量法进行测定, 使用的试剂种类多, 介质酸度要求严, 共存离子干扰严重。ICP-AES 存在基体钼及铁的多谱线干扰, 需用基体匹配进行克服。ICP-MS 法具有检测限低、同时快速测定多元素等特点, 目前已得到广泛应用, 但是受基体影响大。用 ICP-MS 法同时测定钼铁中的多种杂质元素, 目前国内外未见报道。本文使用 SCIEX ELAN250 型 ICP-MS 质谱仪, 采用内标校正法, 直接测定了钼铁中 Sb, Cu, Sn, Si 和 P 的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

加拿大 SCIEX 公司生产的 SCIEX ELAN250

型 ICP-MS 质谱仪。

1.2 试剂及标准溶液

试剂: 优级纯 HNO₃, 分析纯 H₂O₂, 二次蒸馏水。

内标溶液: 用常规方法将高纯 Sc 的氧化物配制成质量浓度 1.000 g/L Sc 的标准单一内标储备液, 介质是体积分数 1% 硝酸, 然后稀释成质量浓度是 100.0 mg/L Sc 的标准内标使用液, 介质是体积分数 1% 硝酸。

基体溶液: 用 H₂O₂ - HNO₃ 溶解高纯钼粉 (99.95%), 配制成 10.0 g/L 的储备液。

标准溶液: 用光谱纯或基准试剂配制成 Sb, Cu, Sn, Si 和 P 单一标准储备液, 浓度都是 1.000 g/L, 介质是体积分数 1% 硝酸, 然后配制成各元素浓度都是 10.000 mg/L 混合标准溶液, 介质是体积分数 1% 硝酸。使用前稀释配制成各元素的浓度都是 0.000, 0.500, 1.000 mg/L 的体积分数 1% 硝酸介质系列标准液。

1.3 分析步骤

准确称取 0.1000 g 试样, 置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 10 mL (1+2) 硝酸, 在低温电炉上加热溶解。溶解到清亮后, 冷却, 倒入 100 mL 容量瓶中, 用 1% HNO₃ 洗涤烧杯并定容到刻度, 记为母

收稿日期: 2004-12-01

作者简介: 黄冬根(1964-), 男, 高级工程师, 在读博士。

液. 然后从母液中分取 10.0 mL 样品液放入另一个 100 mL 的容量瓶中, 加入 1.0 mL 内标使用液, 用 1% HNO₃ 定容. 同时做空白试验. 样品分析液、空白试验液与标准系列溶液分别用 ICP-MS 测定.

透镜电位、偏转电极电位、CEM 电位、采样深度等的设定十分重要. 这些参数的设定对信号响应强度以及对基体元素产生氧化物离子(MO⁺)、氢氧化物离子(MOH⁺)和双电荷离子(M²⁺)有很大的影响. 经优化选定, 得出一组对所有待测元素都有较大响应的参数, 具体见表 1.

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的确定

仪器工作参数如正向功率、雾化气流速度、离子

表 1 仪器主要工作参数的设定
Table 1 SCIEX ELAN250 operation parameters setting

电感耦合等离子体		质谱仪		测量方式	
正向功率	1.2 kW	CEM 电位	-4.4 kV(DC)	分辨率(10%峰高)	0.8 amu
反射功率	<5 W	偏转电位	3250 V(DC)	扫描方式	M
冷却气流速	12 L · min ⁻¹	离子透镜电位(DC)/V		测量方式	M
雾化器流速	0.85 L · min ⁻¹	B: 3.9, P: -5.9		测量时间	0.05 s
辅助气流速	1.44 L · min ⁻¹	E1: 16.9, E2: -130		重复次数	3 次
样品提升速率	0.75 L · min ⁻¹			循环时间	1.0 s

2.2 谱线干扰与测定同位素的选择

为了正确了解谱线干扰的情况, 我们在进行样品分析之前用所作的试剂空白溶液, 在 $m/z=0\sim 260$ 之间进行定性扫描, 质谱图中形成了许多离子

峰, 如 $m/z=31(^{14}N^{16}O^1H)$ 会影响 P 的测定, 具体见图 1. 为避免有干扰, 在考虑灵敏度和准确度的情况下, 本试验所选择的待测同位素列于表 2.

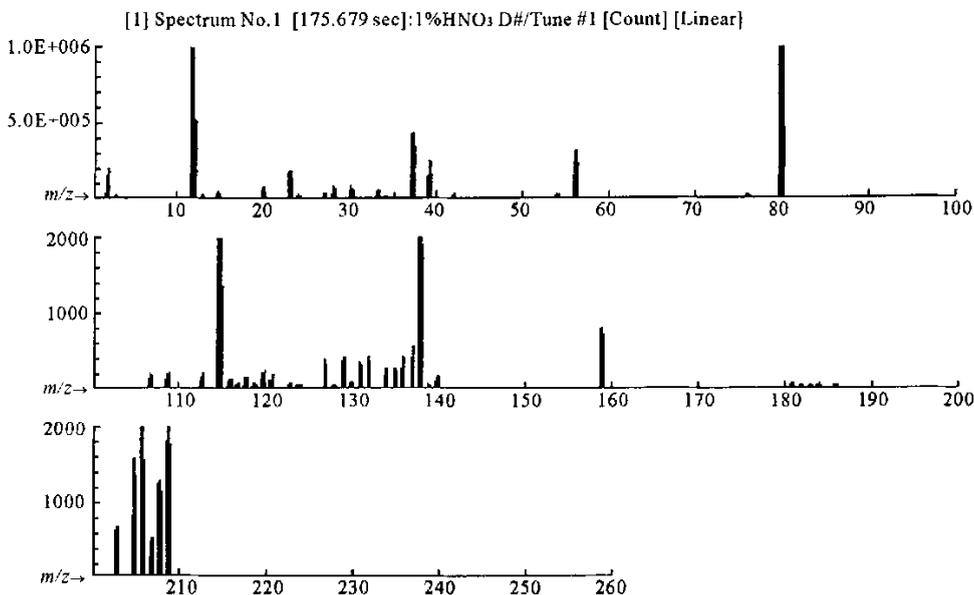


图 1 1% HNO₃ 溶液质谱图
Fig. 1 Mass chromatogram of 1% HNO₃ (v/v) for the range from 0 to 260

2.3 基体效应及校正

在 ICP-MS 分析中,当待测溶液中可溶性总固体量较大时,溶液中基体元素对被测元素有较大影响,造成分析元素信号强度下降和漂移.目前克服基体效应的方法主要有:基体分离、基体稀释、基体匹

配法、外标法及内标法.对于铅铁样品难于进行有效的基体分离而同时得到阴阳两种杂质元素且不受污染.本文以⁴⁵Sc 为内标元素,可以有效地克服铅所产生的基体影响,具体数据见表 2.

表 2 测定同位素的选择、基体抑制及内标对测定值的补偿作用

Table 2 Measured isotopes selection, the suppression of matrix and the compensation of internal element for analytical values

待测元素	同位素	标准质量浓度 /(mg · L ⁻¹)	未加内标基体(铅)质量浓度 /(mg · L ⁻¹)		加入内标 Sc 基体(铅)质量浓度 /(mg · L ⁻¹)	
			0	50	0	50
			Sb	¹²¹ Sb	0.50	0.496
Cu	⁶³ Cu	0.50	0.497	0.492	0.499	0.496
Sn	¹¹⁸ Sn	0.50	0.494	0.487	0.496	0.494
Si	²⁸ Si	0.50	0.482	0.463	0.492	0.486
P	³¹ P	0.50	0.490	0.474	0.495	0.492

2.4 基体铅对测定结果的影响

经过样品的分取稀释,测定液中铅基体的浓度大约是 50 mg/L,一组标准系列溶液中不加铅基体溶液,另一组标准系列溶液中加入铅基体溶液并使其浓度为 50 mg/L,具体测定结果列于表 2.从表 2 可以看出:加入内标 Sc 元素后,浓度为 50 mg/L 基体铅对各测定元素无影响.

2.5 待测元素的检测限

用分析样品的试剂空白连续测定 11 次,检出限定义为 11 次测定信号强度的标准偏差的 3 倍所对应的待测元素的浓度值.表 3 给出了用硝酸溶解铅铁样品时, Sb, Cu, Sn, Si 和 P 五种元素的检测限.

2.6 分析方法的验证

2.6.1 标准加入法回收试验

称取同一样品两份(重量一样),一份用本文的方法直接进行测定;另一份样品在溶样之前分别加入 Si 200 μg, Sn 和 Sb 各 5 μg, Cu 20 μg, P 10 μg, 后面的试验步骤与前一份完全一样,用 ICP-MS 进行测定.测定结果列于表 3,元素 Sb, Cu, Sn, Si, P 的加标回收率是 98.0%~102.5%.

2.6.2 不同测定方法对比试验

将同一样品分别按本文的方法和铅铁国家标准方法 GB5059-85 进行测定,测定结果列于表 3.从表 3 可以看出,两种分析方法所得结果相吻合.

2.6.3 方法的精密性

采用 Sc 为内标,不仅改善了准确度,而且使测定精度也明显得到改善.7 次平均结果的 RSD 为 2.3%~3.5%,具体数据见表 3.

表 3 对比试验、加标回收结果及样品分析结果

Table 3 Contrast testing and standard recoveries results, analytical results of sample

待测元素	GB5059-85 法测定结果/%	本法测定结果 /%	空白值 /(ng · mL ⁻¹)	加入量 /μg	回收量 /μg	回收率 /%	RSD(n=7) /%	检测限 /(ng · mL ⁻¹)
Sb	0.0196	0.0197	7.2	5.0	4.95	99.0	2.5	1.70
Cu	0.0790	0.0770	8.6	20.0	20.5	102.5	3.0	1.00
Sn	0.0210	0.0230	3.7	5.0	4.90	98.0	2.3	2.00
Si	0.352	0.366	120.5	200.0	197.0	98.5	3.5	9.50
P	0.035	0.035	72.6	10.0	9.82	98.2	3.5	8.50

2.7 试样分析

我们用本文介绍的方法及所采用的仪器,测定了多家公司委托我们所作的钼铁样品的全分析(按

国标指定的项目进行),样品分析结果列于表4。表4中的标准样品的编号为GBW01423。结果表明,相对标准偏差是1.6%~3.5%。

表4 钼铁样品的分析结果

Table 4 Analytical results of ferromolybdenum samples

样品 编号	Sb/%		Cu/%			Sn/%		Si/%		P/%		
	测定值	RSD	测定值	RSD	标准值	测定值	RSD	测定值	RSD	标准值	测定值	RSD
1	0.0197	2.5	0.077	3.5	—	0.023	1.6	0.336	1.9	—	0.035	1.9
2	0.0183	2.2	0.0568	3.5	—	0.0218	2.2	0.356	2.0	—	0.032	2.0
3	0.0188	1.6	0.0614	2.8	—	0.0223	2.5	0.349	2.2	—	0.032	2.2
4	0.0243	2.5	0.0233	2.3	—	0.0186	2.9	0.368	2.0	—	0.031	2.0
标准样品	—	—	0.175	—	0.177	—	—	0.226	—	0.23	—	—

3 结 论

用硝酸溶解钼铁,溶液中的基体钼大约是50 mg/L,选择内标元素⁴⁵Sc,可有效地克服因基体效应带来的测量偏差;测量同位素的正确选择,最大程度地减少了测定过程中的谱线干扰。本方法的加标回收率为98.0%~102.5%,相对标准偏差RSD为1.6%~3.5%。该方法具有简单、快速、准确的特点,能准确测定钼铁样品中的微量杂质成分。

参考文献:

[1] 成勇,肖军,宁燕平,等. ICP-AES法测定钼铁中Mo, Si,

Cu, Sb, Sn[J]. 冶金分析, 2003, 23(3): 28-30.

[2] Spitsberg A T, Otis J S. Difficulties with direct-current/arc optical emission spectrometric analysis of molybdenum powder for chromium, iron, and nickel[J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(11): 1707-1711.

[3] Krivan V, Theimer K H. Trace characterization of high-purity molybdenum by ICP-MS involving analyte-matrix separation[J]. Spectrochimica Part B, 1997, (52): 2061-2076.

[4] Hasegawa S, Yamaguchi H, Yamada K, et al. Determination of trace elements in high-purity molybdenum by solid-phase extraction/ICP-MS[J]. Materials Transactions, 2004, 45(3): 925-9.

[5] GB5059-85. 钼铁的化学分析法[S].

Study on the determination of impurities elements of Sb, Cu, Sn, Si and P in ferromolybdenum by ICP-MS

HUANG Dong-gen¹, LIAO Shi-jun¹, DANG Zhi¹, LIU Jing-lei², ZHANG Xin-quan², TONG Ying-dong²

(1. Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Analysis and Testing Center of Jiangxi, Nanchang 330029, China)

Abstract: A method for the determination of impurities elements of Sb, Cu, Sn, Si and P in ferromolybdenum is developed. After the ferromolybdenum was dissolved completely in nitric acid at low temperature, adding internal standard elements of ⁴⁵Sc, by use of internal elements calibrated method, the content of Sb, Cu, Sn, Si and P in ferromolybdenum is determined directly by ICP-MS. The effect of matrix molybdenum element on the determination is discussed. The standard recovery of this method is 98.0%—102.5%, the relative standard deviation is 1.6%—3.5%. This method is simple, rapid and accurate, can be used in the testing of ferromolybdenum.

Key words: ICP-MS; ferromolybdenum; impurities elements; analysis