

试验研究

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定焦炭中的磷

张莉

(山东省冶金科学研究院, 山东 济南 250014)

摘要:用HNO₃和HF溶解样品,加HClO₄冒烟,采用ICP-AES直接测定焦炭中的磷。分析谱线为213.618 nm,通过同步背景扣除消除背景干扰及光源噪音,选定了仪器的最佳工作条件。结果表明,该方法简单快捷,检出限为0.010 μg/mL,RSD(n=8)为1.034%,加标回收率在98.7%~101.4%,用于实际样品分析,测定结果与标准值和其他方法的测定值相符。

关键词:电感耦合等离子体原子发射光谱法;焦炭;磷

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2013)01-0044-02

1 前言

焦炭中磷的测定方法通常使用光度法(GB/T 212—2003煤中磷的测定方法),但是由于磷钼蓝的稳定性差,测定时对试剂和操作等都有很高的要求,并且测量过程繁琐,速度慢。而电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有灵敏度高、分辨率好、准确度高、线性范围宽、检出限低等特点,应用日益广泛^[1]。

本研究提出利用ICP-AES分析测定焦炭中的磷,对影响测定的各种因素进行分析,确定了样品的溶解条件、仪器的最佳工作参数和最佳分析线,方法快速、简便、灵敏度高,检出限以磷元素计算达0.010 μg/mL,标准加入回收率在98.7%~101.4%。

2 实验部分

2.1 主要仪器和工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪IRIS Intrepid II XSP(Thermo);电子天平CP124S,感量0.1 mg(Sartorius)。仪器工作条件:高频输出功率RF功率1 150 W;氩气压力0.5 L/min;雾化压力 17.2×10^4 Pa;辅助气流量0.5 L/min;样品冲洗时间30 s;冲洗泵速1.85 L/min;分析泵速1.85 L/min;冲洗时间30 s;积分时间短波5 s,长波10 s。

2.2 主要试剂

硝酸(ρ 约1.42 g/mL);盐酸(ρ 约1.19 g/mL);氢氟酸(ρ 约1.13 g/mL);高氯酸(ρ 约1.67 g/mL)。以上试剂均为优级纯。磷标准溶液100 μg/mL,山东省冶金科学研究院配制,浓度为1 000 μg/mL:取25.00 mL该母液,稀释10倍,配成250 mL浓度为100 μg/mL磷标准工作液。氩气为钢瓶装高纯氩

(纯度为99.99%),实验用水均为三级水。

2.3 实验方法

2.3.1 样品的处理

准确称取1.000 0 g空气干燥试样于灰皿中,按照焦炭工业分析测定方法(GB/T 2001—1991)的要求进行灰化,冷却后将灰渣全部转入聚四氟乙烯烧杯中,用少许水润湿,防止灰飞出。加5 mL HNO₃、5 mL HF于可调压电热板上低温加热溶解,待试样基本清透后加5 mL HClO₄蒸发至近干,取下稍冷,加30 mL水溶解盐类。冷却至室温后转入100 mL容量瓶,稀释至刻度,摇匀。若有沉淀用中速滤纸干过滤,然后将试液引入等离子体光源进行测定。

2.3.2 工作曲线的绘制

采用标准溶液加试剂空白打底,依次加入磷标准溶液(见表1),按上述实验方法处理,配制不同含量梯度的标准系列。将标准溶液依次导入等离子火炬中进行曲线校正,根据输入的标准溶液浓度值和测定对应谱线的强度值,由计算机自动给出线性相关系数,相关系数达到0.999 8。

表1 磷标准工作液的加入量

加入标液量/mL	0	2	3	4	5
含量/%	0	0.02	0.03	0.04	0.05

3 结果与讨论

3.1 仪器最佳工作参数的选择

按实验方法配制一试剂空白溶液,加入100 μg磷标准溶液,以水定容至100 mL容量瓶中,将该溶液引入ICP光源,分别考察在不同RF发射功率、雾化器压力、辅助气流量、分析泵速、积分时间等实验条件下磷元素光谱强度的变化情况。由实验可知:当RF功率1 150 W时,磷元素发射光强度大且信背比较高,因此实验选择1 150 W;雾化压力在 17.2×10^4 Pa时,谱线有较大强度;辅助气流量为0.5 L/min时其信号强;分析泵速的改变对测试结果没有明显

收稿日期:2012-11-27

作者简介:张莉,女,1980年生,2006年毕业于北京工业大学材料学专业,硕士。现为山东省冶金科学研究院标准样品研究所工程师,从事标准样品研制和材料分析等工作。

的影响,选择 1.85 L/min;积分时间的选择是以磷元素的分析精度来衡量的,经过实验确定最佳积分时间为短波 5 s,长波 10 s。

3.2 溶样条件的选择

分别使用 HCl 和 HF、HNO₃ 和 HF 溶解后冒 HC-IO₄ 烟以及 H₂SO₄ 和 HF 溶解样品做试验,结果发现采用 HNO₃ 和 HF 溶解样品后加 HClO₄ 冒烟效果较好,大部分试样能清透,不需要再进行过滤处理。所以选择 HNO₃、HF 溶样,再冒 HClO₄ 烟,但是一定注意不要蒸干,否则会使可溶性的磷酸盐变成不溶性的磷的氧化物,使得结果偏低。

3.3 分析谱线的选择

分析谱线的选择直接影响到测定结果的准确性以及分析方法的可信度,因此,待测元素波长的选择是分析过程中的重要环节。分析线应选择灵敏度高、光谱干扰小、强度适中、信背比高的谱线作为待测元素的分析线。分析时,从仪器提供的谱线库中选择若干条谱线进行叠加、对照,记录谱线信号和背景强度。最终选择 213.618 nm 作为分析线。

3.4 基体效应和干扰

在焦炭的灰渣中,Si、Ca、Al、Mg 的含量较高,Si 在样品处理过程中被挥发掉,Ca、Al、Mg 可视为其基体元素。常见的共存元素为 Fe、Mn、Ti、K、Na 等。实验中,分别测量已知含量的焦炭标准样品和以试剂空白打底加入相同量标准溶液的试样,发现它们的强度是一致的,也就是说焦炭基体对测量的影响很小,可以以试剂空白加标液来做标准曲线。

背景干扰和重叠干扰是通过选择分析线和调扣背景点来消除或减少的。在分析线两侧的适当位置作同步背景扣除,消除基体、试剂与杂散光等

引起的背景干扰及光源噪音,进一步提高了测量的准确度和精密度。

3.5 方法的检出限、精密度和回收率

按照实验方法对空白溶液重复测定 10 次,取 3 倍标准偏差作为方法的理论检出限。实验表明,该方法的检出限较低,为 0.010 μg/mL。取标准样品 GBW11106,重复测量 8 次,结果见表 2。

表 2 精密度实验 %

测量结果	平均值	标准值	RSD
0.033 8,0.034 1,0.034 0,0.034 2, 0.033 7,0.033 5,0.034 3,0.033 3	0.033 9	0.034	1.034

由表 2 可知该方法的精密度良好。为验证方法的准确性,在标准样品(样品编号 YSBC 28801b-06)中加入一定量的标准溶液后用该方法测定,同时也用磷钼蓝光度法测定,对比结果见表 3。

表 3 加标回收实验 %

标准值	加入量	ICP法	回收率	光度法
0.018	0.01	0.028 4	101.4	0.028 0
0.018	0.02	0.037 5	98.7	0.038 2
0.018	0.03	0.048 1	100.2	0.047 7

由表 3 数据可以看出,该方法的加标回收率在 98.7% ~ 101.4%,结果满意,测量结果与光度法一致,准确性好。

4 结 论

采用 ICP-AES 测定焦炭中的磷,其准确度和精密度好,测定元素的回收率在 98.7% ~ 101.4%。本方法简单快捷,满足分析和生产的要求。

参考文献:

- [1] 辛仁轩.电感耦合等离子体光源:原理、装置、和应用[M].北京:光谱实验室编辑部,1984.

Determination of the Phosphorus in Coke by ICP-AES

ZHANG Li

(Shandong Metallurgical Science Research Institute, Jinan 250014, China)

Abstract: The sample is dissolved by nitrate and hydrofluoric acid, adding hydrofluoric acid heated to smoke. The phosphorus in coke was investigated by ICP-AES. The analytical line is 213.618 nm, the background interference and the light source noise were eliminated by deducting synchronous background, and the working conditions of the instruments were selected. The results show that the method is simple and fast, detecting limit is 0.010 μg/mL, RSD(n=8) is 1.034% and the recovery is from 98.7% to 101.4%. This method was applied to sample analysis, and the results were in good agreement with other method.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES); coke; phosphorus

信息园地

“石特牌”螺纹钢成为上海期货交易所注册品牌

2012年12月27日,上海期货交易所发布公告,山东石横特钢集团有限公司生产的“石特牌”螺纹钢正式成为其注册品牌。这标志着今后石横特钢生产的大规格螺纹钢可直接在上海期货交易所交割,拓宽了现货销售渠道,显著提高了该企业的产品竞争力。

期货交割品牌的注册,流程复杂且审核严格。据了解,目前成为注册品牌的钢企均为业内知名企业,截至目前全国共有沙钢、永钢、河钢等 34 家企业获得注册品牌,其中山东省内仅有济钢、莱钢、日钢和石横特钢 4 家企业。(冉敏,肖富君)