

氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定钼铁中砷锡锑铋

杨利峰, 刘国军*, 吴志鸿, 王建新, 苗继伟, 刘颖场

(内蒙古北方重工业集团有限公司计量理化研究院, 内蒙古自治区特种钢及其制品检测及
测试技术企业重点实验室, 内蒙古包头 014033)

摘要:钼铁作为冶炼过程中钼元素的加入剂, 为保证冶炼质量, 需对砷、锡、锑、铋含量进行严格控制, 采用国标方法或原子荧光光谱法, 只能单个元素分别检测, 分析速度慢, 周期长。实验通过氢化物发生法使砷、锡、锑、铋在 0.264 mol/L 硼氢化钠-40% 盐酸的酸还原体系下还原为挥发性共价氢化物, 然后借助载气流将其导入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中进行测量, 从而建立了氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定钼铁中砷、锡、锑、铋的方法。确定各元素的分析谱线为 As 193.759 nm、Sn 189.989 nm、Sb 217.581 nm、Bi 223.061 nm; 为了消除基体效应的影响, 采用基体匹配法配制标准溶液系列绘制校准曲线, 各元素的校准曲线线性相关系数均不小于 0.999; 砷、锡、锑、铋的检出限分别为 0.0003%、0.0009%、0.0009%、0.0012%。方法应用于钼铁试样中砷、锡、锑、铋的测定, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 3.1%~4.8%; 各元素加标回收率为 92%~110%。

关键词:氢化物发生; 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES); 钼铁; 砷; 锡; 锑; 铋

中图分类号: O657.31; TF03+3

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)02-0053-06

随着科技的迅速发展, 对钢铁材料提出了更高的要求, 尤其是对有害元素砷、铅、锡、锑、铋的控制显得尤为重要, 若有害元素含量超过一定限度时, 会明显降低钢的高温机械性能, 增加钢的高温脆性, 降低钢的强度和韧性^[1]。同时由于有害元素在冶炼后期无法消除, 一旦超出规定限值将带来巨大的经济损失, 所以在冶炼初期需严格控制。而钼铁作为炼钢时钼元素的加入剂, 即炼钢的原材料, 需对有害元素的含量进行严格控制。钼铁中含钼 55%~75% (质量分数, 下同), 铁 25%~45%, 锑和锡的含量上限规定为 8%, 目前国标分析方法为 GB/T 5059.2《钼铁化学分析法 孔雀绿分光光度法测定锑量》和 GB/T 5059.4《钼铁化学分析法 极谱法测定锡量》, 也可采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定。但上述方法都需要各元素单独检测, 存在分析周期长的问题。有文献报道^[2-5]采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)直接测定钼铁中锑和锡, 而钼铁中砷和铋的测定方法鲜见报道, 由于钼铁中钼和铁含量较高, 会存在一定的基体效应。而采用氢

化物发生法, 即利用硼氢化钠-酸还原体系, 将样品溶液中的待测组分还原为挥发性共价氢化物, 然后借助载气流将其导入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中进行测定, 可有效将待测元素与基体进行分离, 进而消除基体效应, 提高检测灵敏度, 同时采用基体匹配法绘制校准曲线可进一步消除样品气溶胶被载气流导入等离子体带来的干扰, 实现钼铁中砷、锡、锑、铋同时测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作参数

ICAP7400 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电公司); ICP-AES 工作条件见表 1; 氢化物发生装置(美国热电公司), 见图 1。

1.2 试剂

砷标准储备溶液(钢铁研究总院): 1.00 mg/mL; 砷标准溶液: 0.100 mg/mL, 由砷标准储备溶液逐级稀释而成; 锡标准储备溶液: 1.00 mg/mL, 称取 0.1000 g 高纯锡(99.99%), 溶于 20% 盐酸, 移入

收稿日期: 2019-06-10

作者简介: 杨利峰(1984—), 女, 高级工程师, 硕士, 从事金属材料分析测试研究; E-mail: yanglifengwo@163.com

* 通讯联系人: 刘国军(1982—), 女, 高级工程师, 大学本科, 从事金属材料分析测试研究; E-mail: liuguojun0221@126.com

表 1 ICP-AES 工作条件

Table 1 Working conditions of ICP-AES

参数 Parameter	数值 Value
功率/W	1150
辅助气流量/(L/min)	1
雾化气流量/(L/min)	0.3
冷却气流量/(L/min)	12
泵速/(r/min)	50

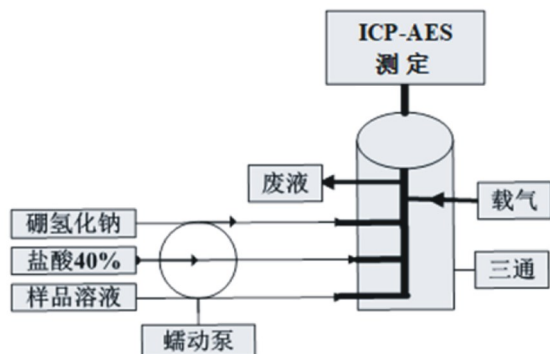


图 1 氢化物发生装置图

Fig. 1 Hydride generation device diagram

100 mL 容量瓶中,用 20% 盐酸稀释至刻度;锡标准溶液:0.100 mg/mL,由标准储备溶液逐级稀释而成,并加入 15 mL 20% 盐酸,定容至 100 mL,摇匀,临用前制备;锑标准溶液:0.100 mg/mL,称取 0.100 g 纯锑(纯度为 99.99%),溶于王水中,移入 1000 mL 容量瓶中,用 10% 盐酸稀释至刻度;铋标准溶液:0.100 mg/mL,称取 0.100 g 高纯铋(纯度不小于 99.999%),溶于 6 mL 硝酸中,煮沸去除氮的氧化物气体,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,稀释至刻度;钼标准溶液:1.00 mg/mL,称取 1.8402 g 钼铵(分析纯),溶于水,移入 1000 mL 容量瓶中,稀释至刻度;铁标准溶液:1.00 mg/mL,称取 0.100 g 基准纯铁(纯度为 99.98%),溶于 10% 盐酸,移入 1000 mL 容量瓶中,用 10% 盐酸稀释至刻度;硼氢化钠溶液:30 g/L,称取 3.0 g 硼氢化钠于含有 0.5 g 氢氧化钠的水中,用水稀释至 100 mL,现配现用;硫脲-抗坏血酸混合还原剂:称取 25 g 硫脲、20 g 抗坏血酸和 5 g 酒石酸钠溶于 350 mL 水中,再加 150 mL 盐酸混合均匀。

所用盐酸、硝酸、硼氢化钠均为分析纯。水为二次去离子蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 试样的处理及测定

准确称取 0.10 g (精确至 0.0001 g) 钼铁样品,

置于 100 mL 烧杯中,用少量水湿润,加 20 mL 硝酸(1+3),在 80~100℃ 缓缓加热至完全分解。冷却至室温,加入 20 mL 硫脲-抗坏血酸混合还原剂,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,并用 40% 盐酸定容至刻度,摇匀,静置 30 min。将待测液通过氢化物发生器还原为挥发性共价氢化物,然后借助载气将其导入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中进行测定。

1.3.2 标准溶液系列的配制

分别向 5 个 100 mL 容量瓶中加入适量的砷、锡、锑、铋标准溶液,再加入 55 mL 1 mg/mL 钼标准溶液,用 1 mg/mL 铁标准溶液定容到刻度,摇匀,配制成表 2 所示各元素含量的标准溶液系列。

表 2 标准溶液系列中各元素含量

Table 2 Content of each element in standard

元素 Element	solution series				
	S0	S1	S2	S3	S4
As	0	0.10	0.50	1.0	1.3
Sn	0	0.10	0.40	0.80	1.1
Sb	0	0.10	0.40	0.80	1.1
Bi	0	0.10	0.20	0.30	0.50

2 结果与讨论

2.1 光谱干扰试验

通常钼铁中砷、锡、锑和铋含量小于 1% (质量分数,下同),而钼含量为 50%~70%、铁含量为 30%~50%。根据含量范围和共存元素间谱线干扰情况,初选了各元素的分析谱线为 As 189.042 nm、As 193.759 nm, Sn 189.989 nm, Sn 283.999 nm, Sb 206.833 nm, Sb 217.581 nm, Sb 231.147 nm, Bi 190.234 nm, Bi 223.061 nm。由于钼铁中主要成分为钼和铁,分析过程中重点考虑钼和铁的干扰, Sn 283.999 nm 处的主要干扰元素为 Fe 283.982 nm, Sb 206.833 nm 处的主要干扰元素为钼^[6-8],为了进一步确定光谱干扰,分别在选定的波长处对含有砷(1.0 μg/mL)、锡(0.80 μg/mL)、锑(0.80 μg/mL)、铋(0.30 μg/mL)的混合标液,纯铁标液(1.0 mg/mL),纯钼标液(1.0 mg/mL),含有砷(1.0 μg/mL)、锡(0.80 μg/mL)、锑(0.80 μg/mL)、铋(0.30 μg/mL)、钼(0.55 mg/mL)、铁(0.40 mg/mL)的混合标液对各元素分析谱线进行描述。获得各分析谱线局部光谱图(图 2~5)。由图 2 可见:As 189.042 nm 谱线积分窗口内,纯铁、纯钼与纯砷标液的谱峰出现了部分重叠,说明铁、钼对砷元素在该波长处存在光

谱干扰,又因为试样中铁、钼的含量较高,因而加了铁和钼基体的砷标液谱峰受到影响,与纯砷标液相比,整体向铁和钼谱峰的方向倾斜,所以最终选择 As 193.759 nm 作为分析谱线。由图 3 和图 5 可见,Sn 189.989 nm、Bi 223.061 nm 谱线积分窗口内,纯铁标液、纯钼标准溶液均不产生波峰,因其强度信号为平直直线,虽略高于微量元素分析谱线的背景基线,采用同步背景校正可消除对其待测元素测定的影响。由图 4 可见,锑的分析谱线积分窗口内,纯铁标液、纯钼标准溶液在 Sb 217.581 nm 右侧产生微小波峰,但能与锑线的积分区域清晰分开,不影响检测结果。由于钼铁中除钼和铁含量较高,其

他杂质元素的含量非常低,因此其干扰可忽略不计。各元素分析谱线见表 3。

表 3 各元素分析谱线

Table 3 Analysis line of each element

元素 Element	As	Sn	Sb	Bi
波长 Wavelength/nm	193.759	189.989	217.581	223.061

2.2 氢化物发生条件的确定

氢化物发生-ICP-AES 要求共价氢化物的产生必须在短时间内完成,因此本法选择硼氢化钠-酸体系,在该体系内主要的影响因素包括硼氢化钠浓度和酸浓度。试样经硝酸处理后,在 40% 盐酸介质中,用硫脲-抗坏血酸将砷(V)和锑(V)还原为砷(III)和锑(III),再用硼氢化钠还原为氢化物。根据文献[9-13]报道,随着硼氢化钠溶液浓度的增加,被测元素的信号强度逐渐增强,当硼氢化钠浓度为 0.264 mol/L 以上时,信号强度趋于稳定,无明显增大,但若硼氢化钠溶液浓度太高会产生大量氢气,对 ICP 放电稳定性有较大影响,甚至产生熄火现象。本文最终选择硼氢化钾钠溶液浓度为 0.264 mol/L。

因为磷酸和硫酸黏度较高,对试样导入产生影响,因此通常选择硝酸和盐酸作为 ICP-AES 用酸。通过试验发现硝酸对待测元素的信号强度具有抑制作用,最终选择盐酸调节酸度,分别就体积分数为 20%、30%、40%、50%、60% 的盐酸对各元素信号强度的影响进行试验,见图 6~7。可见当盐酸浓度为 40% 时,各元素信号最佳。本文最终选择 40% 盐酸用于调节酸度。

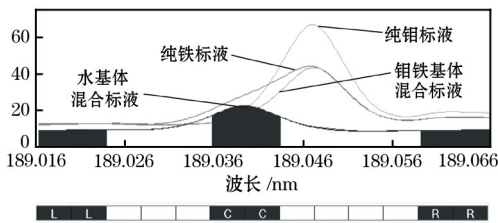


图 2 As 元素谱线重叠图

Fig. 2 Spectral lines overlap figure of As

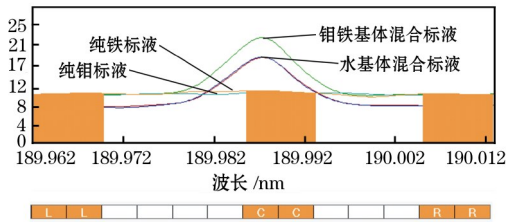


图 3 Sn 元素谱线重叠图

Fig. 3 Spectral lines overlap figure of Sn

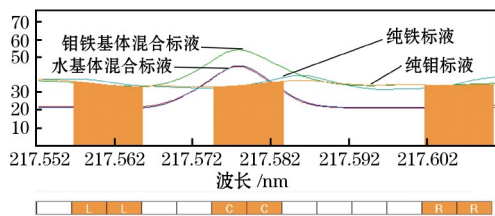


图 4 Sb 元素谱线重叠图

Fig. 4 Spectral lines overlap figure of Sb

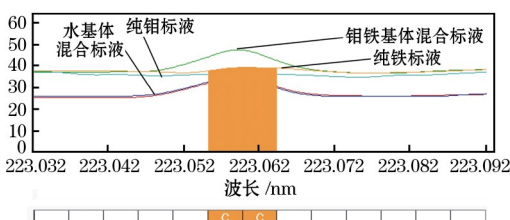


图 5 Bi 元素谱线重叠图

Fig. 5 Spectral lines overlap figure of Bi

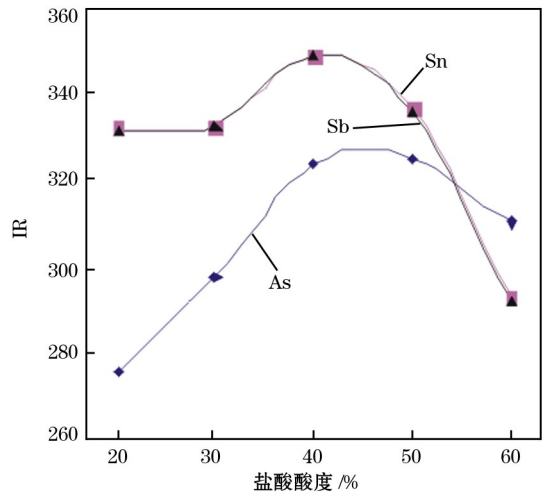


图 6 As、Sn、Sb 元素酸度实验

Fig. 6 Acidity test of As, Sn, Sb

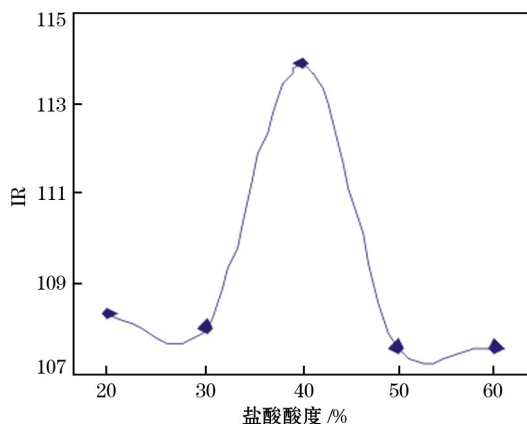


图 7 Bi 元素酸度实验
Fig. 7 Acidity test of Bi

2.3 基体效应的消除

氢化物发生法虽然可将待测物与基体进行有效的分离,但过程中仍会存在样品气溶胶被载气流导入等离子体从而产生干扰。由于钼铁中以钼和铁元素为主,所以主要考虑钼和铁元素的基体效应。按照 1.3.2 的方法分别配制不加基体和加入钼、铁基体的标准溶液系列并绘制校准曲线,并对同一钼铁样品进行分析,结果见表 4。

由表 4 可见,使用不加钼、铁基体的校准曲线其

表 4 基体效应对测定结果的影响

Table 4 Effect of matrix effect on determination results

元素 Element	理论值 Theoretical value	测定值 Found	
		不加钼、铁基体的 校准曲线 Calibration curve without molybdenum and iron matrix	加钼、铁基体的 校准曲线 Calibration curve with molybdenum and iron matrix
		w/%	
As	0.050	0.056	0.046
Sb	0.040	0.050	0.038
Sn	0.040	0.047	0.036
Bi	0.020	0.028	0.021

测定结果略高,而使用加钼、铁基体的校准曲线其测定结果与理论值更接近,所以本法选择在标准溶液系列中加入钼、铁进行基体匹配(见 1.3.2),以消除基体效应的影响^[14]。

2.4 校准曲线和检出限

按照仪器设定的工作条件对标准溶液系列进行测定,以各元素的质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线。其线性范围、相关系数和线性回归方程见表 5。在选定的实验条件下对空白溶液连续测定 10 次,计算其 3 倍标准偏差作为检出限,结果见表 5。

表 5 校准曲线的线性范围、线性回归方程和相关系数,方法检出限

Table 5 Linear range, linear regression equation and correlation coefficient of calibration curves, limit of detection of the method

元素 Element	分析谱线 Spectral line/nm	线性范围 Linear range/($\mu\text{g}/\text{mL}$)	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数(r) Correlation coefficient	检出限 Limit of detection w/%
As	193.759	0.1~1.3	$y=6728.008x+45.310$	0.99995	0.0003
Sn	189.989	0.1~1.1	$y=1745.707x+27.620$	0.99946	0.0009
Sb	217.581	0.1~1.1	$y=10948.396x+98.985$	0.99992	0.0009
Bi	223.061	0.1~0.50	$y=10186.351x+104.320$	0.99946	0.0012

2.5 精密度试验

按照实验方法测定 2 个钼铁试样(M1、M2)中

砷、锡、锑、铋,各元素测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 3.1%~4.8%(见表 6)。

表 6 精密度试验结果

Table 6 Results of precision test

元素 Element	M1			M2		
	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	RSD/ %	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	RSD/ %
As	0.045, 0.044, 0.046, 0.044, 0.046, 0.048	0.046	3.3	0.015, 0.016, 0.016, 0.015, 0.016, 0.017	0.016	4.8
Sb	0.037, 0.039, 0.040, 0.038, 0.037, 0.038	0.038	3.1	0.042, 0.040, 0.045, 0.043, 0.042, 0.041	0.042	4.1
Sn	0.036, 0.035, 0.035, 0.037, 0.039, 0.036	0.036	4.2	0.027, 0.026, 0.028, 0.029, 0.028, 0.026	0.27	4.4
Bi	0.021, 0.022, 0.020, 0.021, 0.021, 0.022	0.021	3.6	0.017, 0.016, 0.016, 0.015, 0.016, 0.015	0.016	4.8

2.6 加标回收试验

按照实验方法测定 1 个钼铁试样中砷、锡、锑、铋,进行加标回收试验,结果见表 7。

表 7 加标回收试验结果
Table 7 Results of recovery test

元素 Element	测定值 Found w/%	加入量 Added w/%	测定总量 Total found w/%	回收率 Recovery/ %
As	0.0210	0.0100	0.0318	108
Sn	0.0030	0.0060	0.0085	92
Sb	0.0240	0.0100	0.0345	105
Bi	0.0009	0.0020	0.0031	110

参考文献:

[1] 张玲,崔素君,马爱方.火花源发射光谱仪分析钢中的砷、锑、锡、铋、铅[J].冶金分析,2003,23(4):55-57.
ZHANG Ling, CUI Su-jun, MA Ai-fang. Analysis of arsenic, antimony, tin, bismuth, lead in steel by spark source emission spectrometer[J]. Metallurgical Analysis, 2003, 23(4):55-57.

[2] 王丽君,杜建民,苗国玉,等.ICP-AES 法快速测定钼铁中锡锑硅铜[J].冶金分析(Metallurgical Analysis),2004,24(3):79-80.

[3] 支国瑞,刘吉红,卢艳军,等.ICP-AES 测定钼铁中微量锑和锡[J].理化检验:化学分册,2002,38(9):459-461.
ZHI Guo-rui, LIU Ji-hong, LU Yan-jun, et al. ICP-AES Determination of micro amounts of antimony and tin in ferromolybdenum[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2002, 38(9):459-461.

[4] 严倩琳.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钼铁中硅、铜、磷、砷、铅、锡和锑元素[C]//第 25 届全国铁合金学术研讨会论文集.吉林:吉林铁合金有限责任公司,2017:44-48.

[5] 肖星,谭卉,赵小元.电感耦合等离子体发射光谱法测定钼铁中硅、磷、铜、锡、锑[J].涟钢科技与管理(LYS Science-Technology & Management),2015(4):45-47.

[6] 官东超,赵平涛.ICP-AES 同时测定锡多金属矿中锡钨钼铁铜铅锑砷[J].华东科技:学术版(East China Science & Technology),2017(9):5.

[7] 侯列奇,李洁.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金属钼中 10 种微量元素[J].理化检验:化学分册,2009,45(2):148-150.
HOU Lie-qi, LI Jie. Determination of elements of microamounts in molybdenum metal by inductively coupled

plasma atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2009, 45(2):148-150.

[8] 邓传东,孙琳,安身平,等.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定南红玛瑙中剧毒元素 As, Cd, Cr, Pb, Sb 的含量[J].中国无机分析化学,2018,8(6):9-13.
DENG Chuan-dong, SUN Lin, AN Shen-ping, et al. Determination of toxic elements As, Cd, Cr, Pb, Sb in southern red agate by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6):9-13.

[9] 罗治定,陈庆芝,金倩,等.预还原氢化物发生-原子荧光光谱法快速测定化探样品中的 As, Sb, Bi, Hg[J].中国无机分析化学,2018,8(2):17-21.
LUO Zhi-ding, CHEN Qing-zhi, JIN Qian, et al. Quick determination of As, Sb, Bi, Hg in geochemical samples by prereduction hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(2):17-21.

[10] 张巨成,曾宪津,张卓勇.氢化物发生-ICP-AES 法同时测定铅及其他氢化物及非氢化物元素[J].光谱学与光谱分析,1990,10(5):36-40.
ZHANG Ju-cheng, ZENG Xian-jin, ZHANG Zhuo-yong. Simultaneous determination of lead, arsenic, antimony, bismuth, tin, germanium and nonhydride-forming elements by ICP-AES with a modified cyclone nebulizer-hydride generator[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1990, 10(5):36-40.

[11] 连小安,周扬杰.氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定钼铁中的锑和锡含量[J].铁合金,2018(3):40-43.
LIAN Xiao-an, ZHOU Yang-jie. Simultaneous determination of antimony and tin in ferromolybdenum by hydride generation atomic fluorescence spectrometry method[J]. Ferro-Alloys, 2018(3):40-43.

[12] Ilander A, Väisänen A. The determination of antimony and arsenic concentrations in fly ash by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2011(2):178-183.

[13] Nereida Carrión, Miguel Murillo, Edie Montiel, et al. Development of a direct hydride generation nebulizer for the determination of selenium by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2003, 58(8):1375-1389.

[14] 辛仁轩.等离子体发射光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2005.

Determination of arsenic, tin, antimony and bismuth in ferromolybdenum by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

YANG Li-feng, LIU Guo-jun^{*}, WU Zhi-hong, WANG Jian-xin

MIAO Ji-wei, LIU Ying-yang

(Inner Mongolia Autonomous Region Key Laboratory of Testing and Testing Technology for Special Steel and Its Products, Measurement and Testing Technology Institute, Inner Mongolia North Heavy Industries Group Corp., Ltd., Baotou 014033, China)

Abstract: Ferromolybdenum is used as the additive of molybdenum in smelting process. In order to ensure the quality of smelting, the contents of arsenic, tin, antimony and bismuth should be strictly controlled. The national standard or atomic fluorescence spectrometry can only detect the single element. Moreover, the analysis speed is slow and the analysis period is long. Arsenic, tin, antimony and bismuth were reduced to volatile covalent hydrides in an acid reduction system containing 0.264 mol/L sodium borohydride and 40% hydrochloric acid. Then the produced volatile covalent hydrides were introduced to inductively coupled plasma optical emission spectrometer by carrier gas for measurement. Consequently the determination method of arsenic, tin, antimony and bismuth in ferromolybdenum by hydride generation-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-AES) was established. As 193.759 nm, Sn 189.989 nm, Sb 217.581 nm and Bi 223.061 nm were selected as the analytical lines for elements. In order to eliminate the influence of matrix effect, the standard solution series were prepared by matrix matching method to draw the calibration curve. The linear correlation coefficients of calibration curves of elements were higher than 0.999. The limit of detection for arsenic, tin, antimony and bismuth was 0.0003%, 0.0009%, 0.0009% and 0.0012%, respectively. The proposed method was applied for the determination of arsenic, tin, antimony and bismuth in ferromolybdenum sample. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) of measurements results were between 3.1% and 4.8%. The spiked recoveries were between 92% and 110%.

Key words: hydride generation; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; ferromolybdenum; arsenic; tin; antimony; bismuth