

文章编号 : 0254 - 5357(2008)02 - 0146 - 03

电感耦合等离子体发射光谱法同时测定 玻璃中铝钙铁钾镁钠钛硫

杜米芳

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 , 河南 洛阳 471039)

摘要 : 通过选择分析谱线、处理样品方法和消除干扰因素等实验 , 建立了电感耦合等离子体发射光谱法同时测定玻璃中的 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 和 SO_3 的方法 , 克服了利用常规化学法测定玻璃中各氧化物步骤繁琐、耗时长、工作量大的不足。方法的回收率为 95.0% ~ 103.0% , 精密度(RSD , $n = 10$) 为 0.20% ~ 1.72%。方法具有快速、简便、线性范围宽等优点 , 分析误差满足常规化学分析法的要求。用于钠钙硅玻璃及其制品的分析 , 结果令人满意。

关键词 : 氧化物同时测定 ; 电感耦合等离子体发射光谱法 ; 玻璃
中图分类号 : O657.31 文献标识码 : B

Simultaneous Determination of Al , Ca , Fe , K , Mg , Na , Ti and S in Glass Samples by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

DU Mi-fang

(Luoyang Ship Materials Institute , Luoyang 471039 , China)

Abstract : A method for the determination of Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , Na_2O , TiO_2 and SO_3 in glass samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry was developed. The sample pre-treatment , selection of analytical lines and interference elimination were studied. The recovery of the method is 95.0% ~ 103.0% for the elements with precision of 0.20% ~ 1.72% RSD($n = 10$). The method provides the advantages of wide dynamic linear range , high efficiency and simple operation over the conventional chemical method and has been applied to the determination of these components in sodium-calcium-silicon glass samples and their products with satisfactory results.

Key words : simultaneous determination of oxides ; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry ; glass

随着玻璃在建筑、装饰等领域的广泛应用 , 各个厂家对于玻璃的品种与质量要求越来越高。Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、Ti、S 含量的不同对玻璃产品的质量和性能有着重要的影响 , 其中测定玻璃中 Fe、S 的含量对控制熔窑参数和提高玻璃的熔制质量有指导作用。各厂家对于玻璃中以上 8 种元素的含量控制越来越精确、严格。目前对于硅酸盐玻璃中 Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、Ti、S 含量的测定 , 国标^[1]规定 : Al_2O_3 采用乙酸锌反滴定法 ; CaO 、 MgO 采用 EDTA 络合滴定法和原子吸收光谱法 ; 总 Fe 采用分光光度法和原子吸收光谱法 ; K_2O 、 Na_2O 采用原子吸收光谱法和火焰光度法 ; TiO_2 采用分光光度法 ; SO_3 采用硫酸钡重量法。在采用国标^[1]方法测定一个样品中的多个元素时 , 操作繁琐 , 工作量大 , 耗时长。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES) 可以用于多

元素的同时测定^[2-8] , 如玻璃中各氧化物含量的测定^[9-14]。文献中使用碱熔法 - ICP-OES 测定 , 不足之处在于溶解样品操作繁琐 , 而且碱熔样品的盐分含量较高 , 不利于 ICP-OES 的测定 ; 有的方法仅能测定玻璃中的单个或少数元素。本文通过大量实验和分析 , 用 ICP-OES 法同时测定玻璃中的 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 和 SO_3 , 建立的方法已经应用于生产实际中 , 效果良好。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

VISTA-PRO 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Varian 公司) , 其工作条件列于表 1。

收稿日期 : 2007-06-07 ; 修订日期 : 2007-08-15

作者简介 : 杜米芳 (1968 -) , 女 , 河南宜阳人 , 高级工程师 , 从事化学、仪器分析及科研工作。E-mail : dumf0027@sina.com。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Optimal operating conditions for ICP-OES determination

参数	设定值	参数	设定值
射频功率	0.9 kW	稳定时间	15 s
冷却气流量	15 L/min	样品提升时间	30 s
辅助气流量	1.5 L/min	雾化器清洗时间	10 s
雾化气流量	0.80 L/min	重复测量次数	3
泵速	25 r/min		

1.2 主要试剂和标准样品

HCl (6 mol/L)、HF (12 mol/L)、HClO₄ (18 mol/L) 等所用试剂均不低于分析纯, 水为蒸馏水。

钠钙硅玻璃国家一级标准物质 GBW 03117。

1.3 分析步骤

将试样研磨至粒径 0.08 mm 以下, 在恒温干燥箱中于 100 ~ 108℃ 烘干不少于 1 h。称取试样约 0.15 g (精确至 0.0001 g), 置于铂金皿中, 用水润湿, 加入 1.0 mL HClO₄ 和 5 ~ 8 mL HF, 于低温电炉上蒸发至白烟冒尽。重复处理一次, 逐渐升高温度, 驱尽白烟。冷却, 加 10 mL 6 mol/L HCl 及适量水, 加热溶解。再冷却后移入 250 mL 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀, 待测。同时做空白试液。

分别称取已知成分、不同含量的玻璃标准样品, 同未知样品做相同的处理, 移入 250 mL 容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀, 作为标准溶液, 待测。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的选择

由于测定玻璃中 Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、Ti、S 各元素所要求的仪器工作参数不尽相同, 如果根据各元素的特性选择不同的仪器条件, 会使测定时间延长, 速度很慢。本实验根据玻璃标准溶液, 在不同功率、不同辅助气流量和不同雾化气流量下各元素的灵敏度和稳定性情况, 采用最优化条件使各元素同条件测定。多元素能够快速、同时测定的仪器参数见表 1。考虑到测定 S 的谱线 181.972 nm 位于紫外区, 在进行标准化前, 本实验首先利用高纯氦气冲洗光学系统 30 min 以上, 驱赶空气和水蒸气, 以避免空气和水蒸气对紫外光的吸收, 从而提高测定紫外波段 S 元素的灵敏度, 改善测定 S 的检出限。

2.2 酸度的选择

改变溶液 HCl 介质浓度为 0.12 mol/L、0.24 mol/L、0.36 mol/L、0.48 mol/L、0.60 mol/L、0.72 mol/L, 进行峰值扫描, 观察不同浓度的 HCl 介质对元素发射信号的影响。结果表明, HCl 的酸度在 0.72 mol/L 以下基本上不影响各元素的测定。本实验选择酸度为 0.24 mol/L HCl。

2.3 分析谱线的选择

从仪器提供的每种元素的几十条谱线中, 筛选出数条适合玻璃中 Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、Ti、S 等元素测定的谱线, 比较了谱图、背景轮廓和强度值, 选择出背景低、信噪比高、干扰小的谱线为待测元素的谱线。经过样品溶液多次扫

描, 本实验选择的各元素最佳分析谱线列于表 2。

表 2 分析谱线的选择

Table 2 Choice of analytical spectral lines for elements

元素	分析波长 λ /nm	元素	分析波长 λ /nm
Al	394.401	Mg	285.213
Ca	317.933	Na	589.592
Fe	238.204	Ti	336.122
K	766.491	S	181.972

2.4 干扰与扣除

由于等离子体的高温, 玻璃中各元素的 ICP-OES 分析中化学干扰较少。因表面张力、黏度、密度和盐分等造成雾化器提升效率的差异而引起物理干扰, 本实验利用基体匹配法进行消除。至于光谱干扰, 可通过改变波长选择、改变称样量对样品浓度进行适当的控制来克服。

由于杂散光、谱带展宽低强度的分子连续发射、光栅的鬼线等产生的背景, 考虑较高浓度元素对测定的影响, 本实验通过选择最合适的测定波长, 优化仪器参数来寻求方法的最优化设置。利用计算机操作软件, 选择 Fitted 背景校正进行背景扣除。

2.5 线性范围和检出限

在仪器最佳工作条件下, 以试剂空白作空白, 测定空白溶液和标准溶液, 建立校准曲线。本实验建立的利用 ICP-OES 法测定玻璃中 Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、Ti 和 S 等元素方法的线性关系良好, 测定各元素的相关系数均在 0.9980 以上 (表 3)。

对空白样品连续测定 10 次, 用 10 次测定结果的 3 倍标准偏差 ($3s$) 计算得到方法的检出限 (L_D) 结果见表 3。

表 3 方法的线性范围和检出限

Table 3 Linear ranges and detection limits for elements provided by the method

元素	工作曲线	相关系数	L_D ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Al	$Y = 1937738X - 156.873$	0.9998	93.6
Ca	$Y = 456844X + 7189.4$	0.9997	120.0
Fe	$Y = 746930X + 108.615$	0.9990	129.0
K	$Y = 2.27958 \times 10^6 X + 4246.4$	0.9999	23.0
Mg	$Y = 6545296X - 1285.93$	0.9992	39.5
Na	$Y = 8.77197 \times 10^6 X + 132608$	0.9994	90.9
Ti	$Y = 3.7423 \times 10^6 X + 30.0894$	0.9999	18.9
S	$Y = 3.74 \times 10^6 X + 30.0$	0.9983	1700

2.6 精密度和准确度

对同一个玻璃样品重复测定 10 次, 由表 4 结果可见, 方法的精密度 (RSD) 为 0.20% ~ 1.72%。

为考察方法的准确度, 对样品进行加标回收试验, 获得各元素的回收率为 95.0% ~ 103.0%, 基本可以满足分析的要求。利用本法对 84-3 标玻、钠钙硅玻璃国家一级标准物质 GBW 03117 (国家建筑材料测试中心研制) 和钠钙硅浮法玻璃样品进行测定, 测定值与标准值和利用化学分析法测定结果进行比较, 表 5 结果表明, 不同方法的测定结果一致, 表明本法具有较好的准确度。

表4 方法的精密度

Table 4 Precision test of the method

元素氧化物	RSD/%	元素氧化物	RSD/%
Al ₂ O ₃	0.20	MgO	0.25
CaO	0.21	Na ₂ O	0.31
Fe ₂ O ₃	0.47	TiO ₂	0.29
K ₂ O	0.32	SO ₃	1.72

表5 测定结果对比

Table 5 Comparison of the analytical results

样品 编号	项目	w _B /%							
		Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
1#	标准值	2.34	6.4	0.23	1.10	3.93	13.79	0.04	
	本法测定值	2.33	6.38	0.23	1.08	3.95	13.75	0.041	
2#	标准值	2.56	6.37	0.18	1.10	3.98	13.77	0.057	0.17
	本法测定值	2.56	6.38	0.19	1.11	3.98	13.78	0.057	0.18
3#	化学分析值	0.80	8.69	0.32	0.30	3.90	14.03	0.015	0.20
	本法测定值	0.82	8.66	0.32	0.31	3.89	14.01	0.014	0.19
4#	化学分析值	0.90	8.50	0.15	0.40	4.00	13.85	0.050	0.14
	本法测定值	0.89	8.48	0.16	0.38	4.06	13.87	0.058	0.14

① 1#样品为84-3标玻, 2#样品为钠钙硅玻璃国家一级标准物质 GBW 03117, 3#和4#样品为钠钙硅浮法玻璃。

3 结语

本文研究了利用电感耦合等离子体发射光谱法测定玻璃中 Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、Ti、S 各元素谱线等工作条件选择及干扰的消除, 采用基体匹配, 可准确测定玻璃中 Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、TiO₂、SO₃ 的含量。方法快速, 数据准确可靠, 可以在其他的玻璃厂家及科研院所推广应用。

4 参考文献

- [1] GB/T 1347—88, 钠钙硅玻璃化学分析方法[S].
- [2] 陈新坤. 电感耦合等离子体原子发射光谱法原理和应用[M]. 天津: 南开大学出版社, 1987: 196.
- [3] 夏玉宇. 化验员实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 822—824.
- [4] 吕水源, 王凯云, 刘伟, 等. ICP-AES 同时测定混合矿物素中的磷、钙、铁、铜、锌、锰、镁、钴[J]. 光谱实验室, 2003, 20(2): 266—268.
- [5] 李青霞, 崔东艳, 钱延强. 电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰石、白云石中的多元素[J]. 冶金标准化与质量, 2005, 43(4): 6—8.
- [6] 熊晓燕. ICP-AES 法测定黄铜中的铅铁铋镍铝[J]. 广东有色金属学报, 2004, 14(2): 145—147.
- [7] 张晓峰. ICP-AES 法测定铜合金中磷、铋、镍、铁、铈、锡、铅[J]. 冶金分析, 2003, 23(4): 49—50.
- [8] 关剑侠. ICP-AES 法测定普碳钢和低合金钢中 As, Sn, Pb, Sb, Bi[J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 65—68.
- [9] 杜桂荣, 曹淑琴, 谢树军. ICP-AES 法测定硼硅酸盐玻璃中的常量及微量元素[J]. 化学分析计量, 2007, 16(1): 35—37.
- [10] 王虹, 沙德仁, 周亚红. 电感耦合等离子体发射光谱法测定玻璃中的硼[C]// 瓦里安公司第二届 ICP-OES 用户交流论文集, 2004: 27—31.
- [11] 王虹, 沙德仁, 李勇. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定玻璃中的硫和磷[J]. 分析试验室, 2007, 26(1): 112—115.
- [12] 陈爱芹, 马江顺. ICP-AES 法测定彩屏玻璃中的着色剂[J]. 理化检验-化学分册, 2005, 41(2): 851—852.
- [13] 钟志光, 张海峰, 张少萍, 等. 高压消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定电子电气产品陶瓷和玻璃中的铅、镉、铬和汞[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(8): 51—54.
- [14] 王惠敏, 林雪梅, 梁智红, 等. ICP-AES 法同时测定玻璃组分中的 Ca、Mg、Ti、Fe、Pb、Cd、Al、Si、B、Zn、Cu 元素[J]. 分析测试技术与仪器, 2005, 11(2): 114—116.

北京市湛兴技术服务中心

北京市湛兴技术服务中心是国内一家从事 ICP 炬管、雾室、雾化器等配套装置的生产研究和技术服务的单位。中心专业设备齐全, 制作工艺规范, 关键技术由具有 50 多年玻璃真空制品制作经验的高级实验师樊天益领衔, 经过 20 多年的生产实践, 积累了丰富的炬管和雾化器制作经验, 产品以其优良的品质、合理的价格博得了国内外用户的青睐。

北京市湛兴技术服务中心得到了国家地质实验测试中心强有力的技术支持, 通过双方科研生产技术人员努力和严格的生产质量检测管理, 使其配套产品的品质达到了国内领先水平。

北京市湛兴技术服务中心生产各种 ICP 光谱、质谱仪使用的炬管、雾室、雾化器, 还可以根据客户的要求, 制作各种特殊用途的产品。主要产品:

- ☆ 复合型 标准型 - ICP 炬管
- ☆ 雾室/同心玻璃雾化器
- ☆ 标准同心玻璃雾化器

北京市湛兴技术服务中心愿以高质量的产品竭诚为广大的 ICP-AES/MS 用户提供优质的服务。

地址: 北京市西城区百万庄大街 26 号

邮编: 100037

电话: 010-68327412 010-68999504

传真: 010-68327412

E-mail: zhanxing-ICP@sohu.com

fanli-zx@sohu.com

网址: http://www.bunaas.com