

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 硫酸氧钒中钙镁镍铜铝铁

成 勇

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川攀枝花 617000)

摘 要:采用盐酸溶解样品, 使用基体匹配法配制校准曲线消除基体效应的影响, 选择 Ca 317.933 nm、Mg 285.213 nm、Ni 211.647 nm、Cu 324.754 nm、Al 396.152 nm、Fe 238.204 nm 作为分析线, 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定硫酸氧钒中钙、镁、镍、铜、铝、铁。进行了 1.6 mg/mL 钒离子和 3.0 mg/mL 硫酸根共存体系中基体效应、光谱干扰和连续背景叠加对待测元素测定的影响试验。结果表明, 该质量浓度的硫酸根离子对测定不产生影响, 而钒对部分待测元素谱线产生光谱干扰, 钒基体效应对待测元素均产生正干扰。采用钒基体匹配和同步背景校正相结合的方式消除钒基体的影响, 并且优选出未受光谱干扰的各待测元素分析谱线及其背景校正和检测区域, 根据试验结果确定了 ICP-AES 工作条件。钙、镁、镍、铜、铝、铁的质量分数在 0.000 1%~0.10% 范围内与发射强度成线性, 各元素校准曲线的相关系数均大于 0.999, 背景等效浓度为 -0.000 3%~0.000 4%, 方法中各元素的检出限为 0.000 1%~0.000 3% (质量分数)。按照实验方法测定硫酸氧钒中钙、镁、镍、铜、铝、铁, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=8$)为 2.6%~14%。实验方法用于测定 2 个硫酸氧钒样品中钙、镁、镍、铜、铝、铁, 结果与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的测定结果相吻合。

关键词:电感耦合等离子体原子发射光谱法; 硫酸氧钒; 钙; 镁; 镍; 铜; 铝; 铁

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2016)02-0065-06

硫酸氧钒在工业领域应用广泛, 常用作脱硫脱碳脱硝剂、媒染剂、催化剂、还原剂、饲料添加剂、废气处理、以及陶瓷、玻璃着色剂等, 鲜见有关硫酸氧钒中元素检测方法的文献报道。含钒基体样品的检测方法主要有采用原子吸收光谱法或电感耦合等离子体原子发射光谱测定五氧化二钒、偏钒酸铵中钠钾或磷、砷、铁等杂质元素^[1-6]。针对硫酸氧钒应用领域的不断拓展, 产品所含微量杂质元素的限量指标越来越严格, 为保障硫酸氧化产品品质, 本文建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定硫酸氧钒中质量分数为 0.001%~0.10% 钙、镁、镍、铜、铝、铁的分析方法。研究了硫酸氧钒样品中高钒基体和硫酸根共存体系中基体效应、光谱干扰以及连续背景叠加等干扰因素对测定的影响^[7-10], 总结了钒基体对钙、镁、镍、铜、铝、铁等元素以及元素之间

的光谱干扰, 采用基体匹配法和同步背景校正法消除高钒基体对测定的影响, 可满足硫酸氧钒产品质量监督与检验的需要。

1 实验部分

1.1 主要仪器和工作条件

ICAP 6300 全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国热电公司); Elix 纯水机。

ICP-AES 最佳工作条件: 射频功率为 1 200 W; 辅助气(Ar)流量为 1.0 L/min; 雾化气压力为 0.24 MPa; 蠕动泵泵速为 55 r/min; 观察高度为 11.6 mm; 检测时间为 30 s。

1.2 试剂

钙标准储备溶液: 1 mg/mL, 称取 0.700 0 g 氧化钙(纯度不小于 99.99%)于 250 mL 锥形瓶中, 加

收稿日期: 2015-03-25

作者简介: 成 勇(1968—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为 ICP-AES、AAS、ICP-MS 和 GC-MS 分析方法的研究及应用; E-mail: luck2005_1@sina.com

入 50 mL 盐酸(1+1)加热溶解完全,冷却,转移到 500 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

镁标准储备溶液:1 mg/mL,称取 0.500 0 g 金属镁粉(纯度不小于 99.99%)于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 盐酸(1+1)加热溶解完全,冷却,转移到 500 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

镍标准储备溶液:1 mg/mL,称取 0.500 0 g 金属镍粉(纯度不小于 99.99%)于 250 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 硝酸加热溶解完全,冷却,转移到 500 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

铜标准储备溶液:1 mg/mL,称取 0.500 0 g 金属铜粉(纯度不小于 99.99%)于 250 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 硝酸加热溶解完全,冷却,转移到 500 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

铝标准储备溶液:1 mg/mL,称取 0.500 0 g 金属铝(纯度不小于 99.99%)于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 盐酸(1+1)加热至溶解完全,冷却,转移到 500 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

铁标准储备溶液:1 mg/mL,称取 0.500 0 g 金属铁粉(纯度不小于 99.99%)于 250 mL 锥形瓶,加入 50 mL 硝酸(1+1)加热至溶解完全,冷却,转移到 500 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

HCl、HNO₃、H₂SO₄ 均为优级纯;高纯五氧化二钒(质量分数大于 99.99%)。

实验用水为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)硫酸氧钒样品于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 5 mL HCl 并以约 10 mL 水冲洗杯壁,加热至样品溶解完全,冷却后转移至 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

1.3.2 标准溶液系列的配制

称取五氧化二钒按照 1.3.1 溶样方法制备为 1.6 mg/mL 钒基体溶液,作为基体匹配溶液。逐级稀释待测元素标准储备溶液后,加入待测元素标准工作溶液,最终配制成各待测元素质量浓度分别为 0、0.0050、0.050、0.10、0.25、0.50、5.0 mg/L 的标准溶液系列。标准溶液系列中待测元素质量浓度相当于样品中待测元素质量分数为 0、0.000 1%、0.001 0%、0.002 0%、0.005 0%、0.010%、0.10%。

2 结果与讨论

2.1 光谱干扰和分析谱线选择

硫酸氧钒待测溶液中含有 1.6 mg/mL 钒离子

和 3.0 mg/mL 硫酸根,分别以该质量浓度的钒、硫酸根及其混合溶液进行基体钒、硫对待测元素的光谱干扰试验。

试验表明:硫对各待测元素灵敏谱线没有光谱干扰,3.0 mg/mL 硫酸根在元素分析谱线扫描窗口内均无波峰出现,其信号基线较平直并且与空白溶液几乎完全重合。钒在少数分析谱线旁边有干扰谱峰,虽然积分区域内待测元素峰与干扰旁峰基本分离并无重叠,但是由于钒的旁峰谱线信号强度值远远高于待测元素谱线峰,通常不采用此类谱线作为测定硫酸氧钒中痕量元素的分析谱线。如 Al 309.271 nm 和 Ni 361.939 nm 分别受到了 V 309.311 nm 和 V 361.893 nm 的旁峰干扰,见图 1 和图 2。

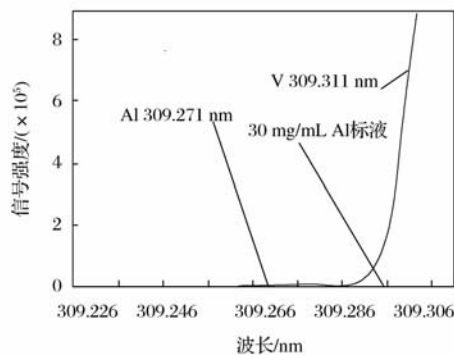


图 1 Al 309.271 nm 光谱干扰

Fig. 1 Spectral interference of Al 309.271 nm

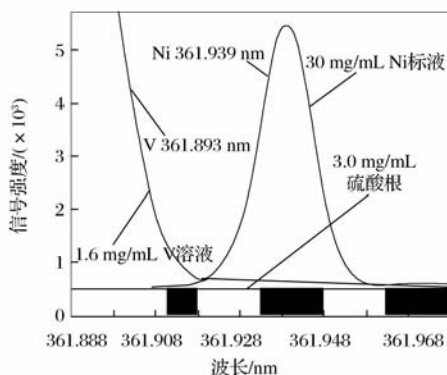


图 2 Ni 361.939 nm 光谱干扰

Fig. 2 Spectral interference of Ni 361.939 nm

多数灵敏度较高分析谱线未受基体钒、硫光谱干扰,如 Al 396.152 nm 和 Ca 183.801 nm 等,钒和硫在谱线窗口内无谱峰,而且信号基线平直,见图 3 和图 4。

从未受钒、硫光谱干扰且灵敏度较高的谱线中选择待测元素分析谱线,分析谱线及背景校正位置见表 1。

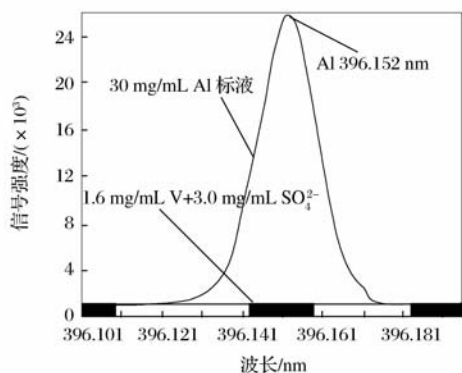


图3 Al 396.152 nm 光谱干扰

Fig. 3 Spectral interference of Al 396.152 nm

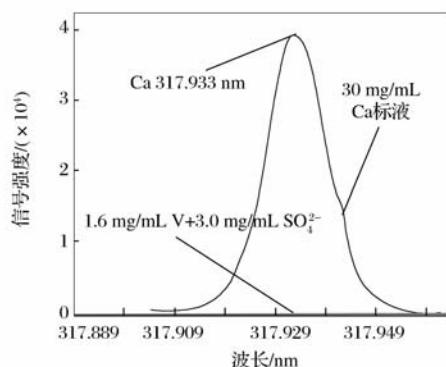


图4 Ca 317.933 nm 光谱干扰

Fig. 4 Spectral interference of Ca 317.933 nm

表1 元素分析谱线和背景校正位置

Table 1 The element analysis wavelength and the background correct position

元素 Element	波长 Wavelength/ nm	左背景校正点 Left background correction point(pixel)	右背景校正点 Right background correction point(pixel)	积分区域中心位置 Integral regional center position(pixel)	积分测量区域宽度 Integral measurement area width(pixel)
Ca	317.933	2	11	7	2
Mg	285.213	1	10	6	2
Ni	211.647	1	11	6	2
Cu	324.754	1	12	6	2
Al	396.152	1	11	6	2
Fe	238.204	2	11	6	2

2.2 基体效应影响

试验表明在分析谱线扫描窗口内 3.0 mg/mL 硫酸根产生一条与空白溶液基本重合的平直信号基线, 表明该浓度硫酸根基体对分析谱线不产生影响; 1.6 mg/mL 钒溶液的信号基线虽然也较为平直, 但其信号强度值明显高于空白水溶液产生的背景信号强度, 表明该浓度钒离子的基体效应对硅、铝、锰、铁、镍等待测元素的分析谱线产生了正干扰, 需要采用钒基体匹配和同步背景校正法消除其影响, 见图 5 和图 6。

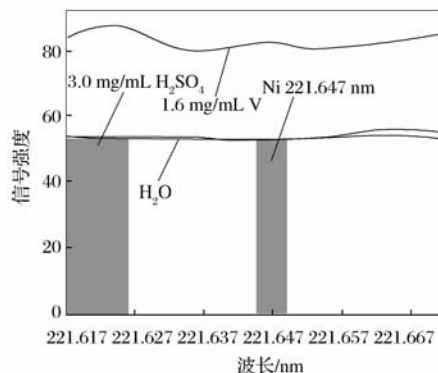


图6 Ni 221.647 nm 基体效应

Fig. 6 Matrix effect of Ni 221.647 nm

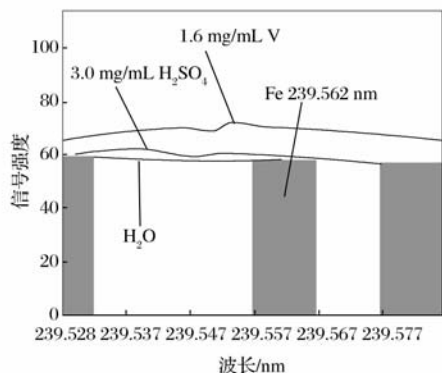


图5 Fe 239.562 nm 基体效应

Fig. 5 Matrix effect of Fe 239.562 nm

2.3 钒基体连续背景叠加影响

分别测定 10 mg/L 待测元素在不含钒基体溶液和 1.6 mg/mL 钒基体溶液中的信号强度、背景强度和净强度, 进行钒基体连续背景叠加影响试验, 见表 2。

结果表明: 待测元素在含有钒基体溶液中的信号强度、背景强度和信号净强度值均高于不含有钒基体的溶液时, 表明钒基体连续背景叠加抬升了元素分析谱线的背景基线, 导致其背景基线和元素检测信号强度均增强, 钒基体对测定存在正干扰, 因此需要采用钒基体匹配和同步背景校正法消除其影响。

表 2 钒基体连续背景叠加影响试验

Table 2 The vanadium base continuous background superposition impact test

元素 Element	不含钒基体溶液 The matrix solution not containing vanadium			1.6 mg/mL 钒基体溶液 The matrix solution containing 1.6 mg/mL of vanadium		
	信号强度 Signal intensity	背景强度 Background intensity	信号净强度 Net signal intensity	信号强度 Signal intensity	背景强度 Background intensity	信号净强度 Net signal intensity
	Ca	6 494.85	271.21	6 223.64	7 495.5	448.97
Mg	44 322.31	148.12	44 174.19	47 485.47	511.7	46 973.77
Ni	3 106.48	117.88	2 988.60	3 139.71	115.26	3 024.45
Cu	8 672.10	493.99	8 178.11	9 336.88	492.42	8 844.45
Al	4 800.67	744.14	4 056.53	5 025.79	815.54	4 210.26
Fe	5 672.49	75.06	5 597.43	6 005.22	78.14	5 927.09

2.4 校准曲线、背景等效浓度和检出限

按照仪器设定的工作条件对标准溶液系列进行测定,以待测元素质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线。线性方程和线性相关系数见表 3。

在仪器最佳工作条件下测定空白溶液,计算方法的背景等效浓度(BEC);同时对空白溶液连续测定 11 次,以 3 倍标准偏差计算方法中各待测元素的检出限,结果亦见表 3。

表 3 线性方程、相关系数、背景等效浓度以及检出限

Table 3 The linear equation, correlation coefficient, background equivalent concentration and detection limit

元素 Element	波长 Wavelength/nm	线性范围 Linear range w/%	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	BEC/%	检出限 Detection limit w/%
Ca	317.933	0.000 1~0.10	y=58 878 x+646.77	0.999 11	-0.000 1	0.000 3
Mg	285.213	0.000 1~0.10	y=124 343 x-264.18	0.999 70	-0.000 2	0.000 2
Ni	211.647	0.000 1~0.10	y=28 996 x-9.592 8	0.999 98	0.000 0	0.000 1
Cu	324.754	0.000 1~0.10	y=60 043 x-70.304	0.999 97	0.000 4	0.000 1
Al	396.152	0.000 1~0.10	y=37 601 x+40.788	0.999 96	0.000 1	0.000 3
Fe	238.204	0.000 1~0.10	y=37 717 x+56.353	0.999 17	-0.000 1	0.000 1

从表 3 可见:方法的背景等效浓度在-0.000 2%~0.000 4%之间,表明方法采取的基体匹配和同步背景校正措施有效消除了高钒高硫基体和试剂对测定结果的影响。方法中各元素的检出限为 0.000 1%~0.000 3%(质量分数),完全可以满足测定硫酸氧钒

质量分数为 0.001%~0.1%的钙、镁、镍、铜、铝、铁等元素的检测需要。

2.5 精密度试验

按照实验方法测定硫酸氧钒样品中钙、镁、镍、铜、铝、铁,并进行精密度试验,结果见表 4。

表 4 硫酸氧钒样品测定结果 (n=8)

Table 4 Determination results of vanadium sulfate sample

元素 Element	样品 1 Sample 1			样品 2 Sample 2		
	测定值 Found w/%	SD w/%	RSD/ %	测定值 Found w/%	SD w/%	RSD/ %
Ca	0.005 4	0.000 23	4.2	0.000 8	0.000 08	9.4
Mg	0.001 5	0.000 05	3.1	0.000 7	0.000 06	9.0
Ni	0.001 6	0.000 12	7.6	0.001 2	0.000 07	6.0
Cu	0.000 7	0.000 07	10	0.000 3	0.000 05	14
Al	0.004 8	0.000 12	2.6	0.000 9	0.000 05	6.3
Fe	0.003 8	0.000 19	4.9	0.003 5	0.000 24	6.8

3 样品分析

按照实验方法测定 2 个硫酸氧钒样品中钙、镁、镍、铜、铝、铁,并与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的测定结果进行对照,见表 5。从表 5 可以看出:使用本方法的测定结果与 ICP-MS 的测定结果相吻合。

表 5 样品中钙、镁、镍、铜、铝、铁测定结果

Table 5 Determination results of calcium, magnesium, nickel, copper, aluminum and iron in samples w/%

元素	样品 5		样品 6	
	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS
Ca	0.001 2	0.001 0	0.001 0	0.001 3
Mg	0.001 1	0.001 3	0.001 5	0.001 6

续表 5

元素	样品 5		样品 6		w/%
	ICP-AES	ICP-MS	ICP-AES	ICP-MS	
Ni	0.003 2	0.003 5	0.002 3	0.002 0	
Cu	0.004 0	0.003 7	0.004 2	0.004 6	
Al	0.003 9	0.004 3	0.002 9	0.002 6	
Fe	0.003 0	0.002 6	0.001 3	0.001 6	

参考文献:

[1] 郑国经. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器与方法的新进展[J]. 冶金分析, 2014, 34(11): 1-10.
ZHENG Guo-jing. New advances in inductively coupled plasma atomic emission spectrometric instruments and methods[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11): 1-10.

[2] 成勇. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定五氧化二钒中痕量硼和铋[J]. 冶金分析, 2015, 35(3): 56-60.
CHENG Yong. Determination of trace boron and bismuth in vanadium pentoxide by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(3): 56-60.

[3] 杨新能, 冯宗平, 羊绍松, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒铁合金中杂质元素[J]. 冶金分析, 2014, 34(11): 37-41.
YANG Xin-neng, FENG Zong-ping, YANG Shao-song, et al. Determination of impurity elements in ferrovanadium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11): 37-41.

[4] 陶柳佳. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定高纯五氧化二钒产品中的杂质元素[J]. 化工技术与开发, 2013, 42(7): 48-50, 14.
TAO Liu-jia. Determination of impurity elements in high purity vanadium pentoxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2013, 42(7): 48-50, 14.

[5] 陈荣庆. 粉末压片-X 射线荧光光谱法测定五氧化二钒中主次成分[J]. 冶金分析, 2008, 28(4): 8-12.
CHEN Rong-qing. Determination of major and minor

components in vanadic oxide by the powder press slice-X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(4): 8-12.

[6] 成勇. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定五氧化二钒中 19 种杂质元素[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(1): 82-84.
CHENG Yong. ICP-AES determination of 19 impurity elements in vanadium pentoxide[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2009, 45(1): 82-84.

[7] 郑敏辉. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝工业用晶粒细化剂中铝铁锰[J]. 冶金分析, 2015, 35(2): 57-60.
ZHENG Min-hui. Determination of aluminum, iron and manganese in grain refiner used in aluminum industry by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(2): 57-60.

[8] 高颂, 庞晓辉, 梁红玲. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 TG6 钛合金中镁钒铬铁钴铜锰钨钼[J]. 冶金分析, 2015, 35(3): 51-55.
GAO Song, PANG Xiao-hui, LIANG Hong-ling. Copper, manganese, molybdenum and tungsten in TG6 titanium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(3): 51-55.

[9] 李韶梅, 王国增, 赵军, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中铌和钽[J]. 冶金分析, 2012, 32(3): 48-50.
LI Shao-mei, WANG Guo-zeng, ZHAO Jun, et al. Determination of niobium and tantalum in ferroniobium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(3): 48-50.

[10] 庞昌信, 李燕发. ICP-AES 法测定铌铁合金中的 3 种金属杂质[J]. 有色金属分析, 2003, 6(3): 10-11.
PANG Chang-xin, LI Yan-fa. Determination of 3 elements in ferrocolumbium by ICP-AES[J]. Communication Analysis of Nonferrous Metals, 2003, 6(3): 10-11.

Determination of calcium, magnesium, nickel, copper, aluminum and iron in vanadyl sulfate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

CHENG Yong

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The sample was dissolved with hydrochloric acid. The influence of matrix effect was eliminated by preparation of calibration curve using matrix matching method. The Ca 317.933 nm, Mg 285.213 nm, Ni 211.647 nm, Cu 324.754 nm, Al 396.152 nm and Fe 238.204 nm were selected as the analytical lines. The contents of calcium, magnesium, nickel, copper, aluminum and iron in vanadyl sulfate were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The influence of matrix effect, spectral interference and continuous background overlapping on determination was investigated in coexistence system of 1.6 mg/mL vanadium ion and 3.0 mg/mL sulfate ion. The results showed that the determination was not affected by the sulfate ion at this concentration. However, the vanadium ion had spectral interference with the spectral lines of some testing elements. The matrix effect of vanadium exhibited positive interference to all testing elements, and was eliminated by matrix matching and synchronous background correction. Moreover, the analytical lines without spectral interference, the background correction and detection region were optimized and selected. The operation conditions of ICP-AES were confirmed according to the experimental results. When the mass fraction of calcium, magnesium, nickel, copper, aluminum and iron was in range of 0.000 1% and 0.10%, it was linear to the emission intensity. The linear correlation coefficients of calibration curves were higher than 0.999. The background equivalent concentration was -0.000 3%-0.000 4%. The detection limits of the proposed method were between 0.000 1% and 0.000 3% (mass fraction). The contents of calcium, magnesium, nickel, copper, aluminum and iron in vanadyl sulfate were determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD, $n=8$) were between 2.6% and 14%. The found results were consistent with those obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; vanadyl sulfate; calcium; magnesium; nickel; copper; aluminum; iron