

技术交流

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定电解钴中杂质元素

王凌 冉文生 张辽生 刘立新

(新疆产品质量监督检验研究院, 新疆 乌鲁木齐 830004)

摘 要 :金属钴试样经酸消解后,未经基体分离直接以全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定其中杂质元素。确定了仪器的最佳工作条件,选择了合适的分析谱线,采用钇作为内标物质,补偿基体效应。方法测定各元素的检出限在 $0.0001 \sim 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内。方法用于样品的测定,相对标准偏差为 $1.5\% \sim 7.5\%$,回收率为 $94.0 \sim 104.0\%$,各元素的测定值与国家标准方法的测定值相符合。

关键词 :电感耦合等离子体原子发射光谱法;钴;杂质元素

中图分类号:O657.31 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2011)06-0027-03

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of impurity elements in electrolytic cobalt

Wang Ling, Ran Wen-shen, Zhang Liao-shen, Liu Li-xing

(XinJiang Uygur Autonomous Region Products Quality Supervision & Inspection Institute, URUMQI, Xinjiang 830004, China)

Abstract :Cobalt metal sample after with acid digestion, directly without matrix with the full spectrum of separation direct-read inductively coupled plasma atomic emission of impurity element determination. To determine the best working conditions of instrument, choose a suitable analytical spectral lines, adopt yttrium as internal standard material, compensation matrix effect. Method for determining the detect limit the elements in $0.0006\% \sim 0.001\%$ between. Methods used for sample, the relative standard deviation is determined $1.5\% \sim 7.5\%$, recovery of $94.0 \sim 104.0\%$, the result obtained were in consistency with those found by methods of the national standards.

Keywords : Inductively coupled plasma emission spectrometry; Cobalt; Impurities

钴具有钢灰色金属光泽、高熔点和良好的稳定性、永磁性、耐高温性,是制造耐热合金、硬质合金、防腐合金、磁性合金和各种钴盐的重要原料,是一种重要的战略物资。电解得到的金属钴中含有锰、镁、铁、镍、锌、镉等多种杂质元素,当它作为原材料参与生产时,材质中的杂质含量直接影响到产品的化学成分,从而影响到产品的物理和化学性能。快速、准确地测定电解钴中的杂质元素含量,对于控制冶炼生产中各项技术指标具有至关重要的作用,建立简便、准确的测定方法具有一定的实际意义,是控制产品质量的重要手段。

国家标准分析中大部分元素主要采用分光光

度法、原子吸收法和极谱法进行测定,这些方法样品前处理周期较长、操作繁琐、消耗试剂比较多^[1]。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)可以简便、快速地同时进行多元素的测定^[2-4],本文利用ICP-AES的这个特点,研究了未经基体分离,用ICP-AES同时测定金属钴中的多个杂质元素,取得满意的结果。

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

PE - Optima 4300 型 全谱直读电感耦合等离子

收稿日期 2011-5-30

作者简介:王凌(1967-),女,高级工程师,主要从事金属材料的研究。Email: xjwangling2008@sohu.com

体发射光谱仪, 锌、铋、铅、锡、锑、砷、铁、镍、铝、镉、铜、镁、硅和锰标准储备液均为 $1.000\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

内标元素钇标准溶液为 $1.000\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

试剂为优级纯, 试验用水为去离子水。

1.2 仪器工作条件

射频功率 1.30kW , 仪器稳定延时为 15s , 等离子体流量 $15\text{L}\cdot\text{min}$, 辅助流量 $0.2\text{L}\cdot\text{min}$, 雾化器流量 $0.8\text{L}\cdot\text{min}$, 试样流量 $1.50\text{mL}\cdot\text{min}$, 积分时间 $1\sim 5\text{s}$, 进样延时 60s , 读数次数为 2 次, 轴向观测方式。

1.3 试验方法

准确称取电解钴试样 1.0000g , 置于 300mL 烧杯中, 加入硝酸 $(3+2)30\text{mL}$, 加热溶解完全, 冷却, 定容至 100mL 容量瓶中, 加入内标钇 $(2\text{mg/L})10\text{mL}$, 摇匀用快速滤纸过滤试液至 250mL 聚四氟乙烯瓶中。随同试样做试剂空白, 按仪器工作条件进行测定。

1.4 工作曲线

在硝酸 $(3+2)30\text{mL}$, 加入标准溶液配制成 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和内标钇 $(2\text{mg/L})10\text{mL}$, 配制成高 $(10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 、中 $(1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 、低 $(0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 混合标准溶液, 试剂空白。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

根据被测元素含量及元素发射谱线所受干扰的程度选择发射净强度大、信背比高、共存元素谱线干扰少、强度匹配的谱线作为待测元素的分析谱线。经试验选择各元素的分析线为: 锌 206.200nm ; 铋 306.766nm ; 铅 220.353nm ; 锡 189.927nm ; 锑 206.836nm ; 砷 188.979nm ; 铁 259.939nm ; 镍 221.648nm ; 铝 308.215nm ; 镉 214.440nm ; 铜 213.597nm ; 镁 280.271nm ; 硅 251.611nm ; 锰 259.372nm 。

2.2 基体影响及观测方向的选择

由于样品溶液中钴基体的影响, 使得大部分元素谱线背景强度增高, 采用基体匹配的方式可以加以消除, 但现在购买标准物质纯钴纯度大于 99.98% , 不能保证其所含杂质元素不干扰测定, 故本法采用纯标液加内标钇(Y)的方法克服基体的干扰^[2-3]。

样品中的杂质元素含量低, 试验选择轴向观测不仅检出限比径向低, 而且同样有很好的稳定性^[2]。

2.3 方法的检出限

检出限与仪器的性能、样品的基体、元素的灵敏度等都有密切关系。在仪器最佳的工作条件下连续测定 12 次试剂空白溶液, 取 3 倍标准偏差作为检出限, 10 倍标准偏差作为检测下限, 测定结果如表 1 所示。

表1 各元素检出限和测定下限 单位: 毫克/升

Table 1 Limits of detection and determination (mg/L)

元素	检出限	检测下限
Zn	0.01	0.03
Bi	0.003	0.01
Pb	0.002	0.006
Sn	0.001	0.003
Sb	0.001	0.003
As	0.001	0.003
Fe	0.001	0.003
Ni	0.01	0.03
Al	0.02	0.06
Cd	0.001	0.003
Cu	0.006	0.03
Mg	0.004	0.01
Mn	0.005	0.02
Si	0.02	0.06

2.4 样品分析

按本试验方法对电解钴样品进行测定, 样品中锌、铋、铅、锡、锑、砷、铁、镍、铝、镉、铜、镁、锰、硅的测定结果与按国家标准 YS/T281.1~12 化学方法的测定结果进行对比, 结果见表 2。

2.5 方法的精密度和回收率试验

按本试验方法对加标的钴合金进行处理, 按仪器工作条件进行测定, 精密度与回收率结果见表 3。

由表 3 可以看出, 所建立的 ICP-AES 同时测定电解钴中的杂质元素含量的方法, 其准确度与精密度均获得满意的结果, 可以用于电解钴中多种杂质元素的同时测定, 而无需对样品进行前处理。

表2 样品分析结果对比

Table 2 Comparison of analytical results of samples

元素	本法测定值 w %	国家标准测定值 w %	RSD %
Zn	0.0016	0.0017	3.2
Bi	0.0022	0.0021	7.3
Pb	0.0006	0.0005	2.9
Sn	0.0012	0.0012	6.3
Sb	0.0008	0.0008	7.5
As	0.0067	0.0063	4.2
Fe	0.0065	0.0064	2.9
Ni	0.072	0.070	1.9
Al	0.0013	0.0010	3.4
Cd	0.0006	0.0006	4.6
Cu	0.0056	0.0055	1.5
Mg	0.0016	0.0016	5.6
Mn	0.0047	0.0049	3.6
Si	0.0023	0.0022	6.7

表3 精密度和回收率结果(n=5)

Table 3 Results of precision and recovery

测定元素	测定平均值 w %	标准加入量 w %	测得总量 w %	回收率 %
Zn	0.0016	0.005	0.0067	102.0
Bi	0.0022	0.005	0.0070	96.0
Pb	0.0006	0.005	0.0055	98.0
Sn	0.0012	0.005	0.0064	104.0
Sb	0.0008	0.005	0.0059	102.0
As	0.0067	0.005	0.0114	94.0
Fe	0.0065	0.005	0.0113	96.0
Ni	0.0089	0.005	0.0140	102.0
Al	0.0013	0.005	0.0065	104.0
Cd	0.0006	0.005	0.0058	104.0
Cu	0.0056	0.005	0.0104	96.0
Mg	0.0016	0.005	0.0067	102.0
Mn	0.0047	0.005	0.0099	104.0
Si	0.0023	0.005	0.0074	102.0

参考文献

[1] YB/T281.1~12 钴的化学分析方法[S].

[2] 辛仁轩. 等离子体发射光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 125-131. 352-363.

[3] 机械工业部科技与质量监督司, 中国机械工程学会理化检验分会. 机械工程材料测试手册[M]. 辽宁: 辽宁科学技术出版社, 1996: 639-650.

[4] 郑国经. ICP-AES 分析技术的发展及其在冶金分析中的应用[J]. 冶金分析, 2001, 21: 38-45.