

电感耦合等离子体-原子发射光谱法 测定石墨中的钙

王干珍^① 严慧 易晓明

(湖南省矿产测试利用研究所 长沙市城南中路 290 号分析室 410007)

摘要 用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定了石墨中的微量钙, 并对测试条件等进行了考察, 结果表明, 在所选择的最佳仪器条件下, 方法的检出限(L_D)为 $0.3866\mu\text{g/g}$, 测定下限(L_{OD})为 $1.93\mu\text{g/g}$, 精密度(RSD, $n=10$)为 $0.347\%—3.913\%$ 。经美国国家标准方法(ASTM C 560-2005)分析验证, 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定的结果准确可靠。本法能够满足快速、准确测定石墨中杂质元素钙的要求。

关键词 电感耦合等离子体-原子发射光谱法; 石墨; 钙

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)05-2599-04

1 引言

我国是天然石墨资源大国和石墨制品大国, 石墨及石墨制品远销世界各地。近年来, 国内外石墨需求量逐年增大, 特别是国际产商对高纯石墨微量杂质元素提出了明确的要求, 因此, 准确测定石墨中微量杂质元素的含量十分重要。然而, 目前我国的国家标准 GB/T 3521-2008 只规定了石墨产品中水分、挥发分、灰分、固定碳、硫和酸溶铁含量的分析方法, 尚无石墨中钙含量及其他杂质元素的测试方法, 且没有相应的标准物质, 所以建立一种快速、准确测定石墨中微量杂质元素含量的方法是十分必要的。

近年来, 在样品的分析测试中, 电感耦合等离子体-原子发射光谱法由于具有灵敏度高、精密度好、校准曲线线性范围宽、测定速度快、多元素同时测定等优点已被广泛应用于不同领域中各种类型样品的分析^[1-4]。但是利用 ICP-AES 测定石墨中钙及其他杂质元素未见相关文献报道。本文着重研究了利用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定石墨中微量钙的分析方法。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

钙的标准储备溶液 $\rho(\text{Ca}) = 1\text{mg/mL}$ (北京应天意标准样品公司), 钙标准溶液 $\rho(\text{Ca}) = 200\mu\text{g/mL}$ (由氧化钙的标准储备溶液逐级稀释得到); 盐酸、氢氟酸、高氯酸均为优级纯。实验用水为去离子水。

ICP-AES 6300 型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电公司)。仪器工作条件见表 1。

^① 联系人, 手机: (0) 13007317137; E-mail: 1345817528@qq.com

作者简介: 王干珍(1965—), 女, 长沙市人, 高级工程师, 主要从事分析测试技术及管理工。

收稿日期: 2011-05-05; 接受日期: 2011-05-30

表 1 仪器工作条件

参数	设定值	参数	设定值
射频功率(W)	1050	冲洗时间(s)	20
冷却气流量(L/m in)	0.5	重复测量次数(次)	2
辅助气流量(L/m in)	0.5	长波积分时间(s)	15
雾化气流量(L/m in)	0.5	短波积分时间(s)	5
蠕动泵转速(r/m in)	40	垂直观测高度(mm)	15

2.2 实验方法

2.2.1 取样

粉末试样按 GB/T 3518^[5]和 GB/T 3519^[6]规定的取样方法取样,块状试样用刮刀刮去表层,再用硬质 3 合金钻头钻取试样,其粒度不大于 0.25mm,所取试样应装在塑料袋或磨口瓶中。试样应在 105—110℃下烘至恒重后进行分析。按表 2 称取试样。

表 2 钙含量与取样量对应关系表

钙含量(%)	0.00020—0.0020	0.0020—0.020	0.020—1.00
试样量(g)	100.0	10.0	1.0

2.2.2 空白实验

随同试样做空白实验。

2.2.3 试样灰化

将试样置于样舟中,放入已经升温至 900—1000℃的热解炉中,预热 1min 后推入高温带,引入氧气流,灼烧至石墨氧化完全。

2.2.4 试样消解

将试样灰分从样舟中转移入聚四氟乙烯坩埚中,用几滴水润湿,加 5mL 王水、5mL 氢氟酸(≥40%)、2mL 高氯酸(≥70%)置于控温电热板上加热至 HClO₄ 浓烟冒尽,取下,稍冷。继续加入 5mL (1+1) HCl 加热溶解盐类。待样品溶解完全后,取下,冷却,将其转移到 100mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,澄清,按仪器工作条件测定。

3 结果与讨论

3.1 样品的取样量

石墨样品的取样量由样品中含钙量的多少及所运用的分析方法的灵敏度共同决定。为保证取样的代表性、均匀性及分析方法的准确性,本研究通过对石墨样品取样量实验得出以下结果:钙含量高的石墨样品应减少取样量,钙含量低的石墨样品应增加取样量。对于钙含量在 0.020%—1.00% 的石墨样品,取样量为 1.0g 为宜;对于钙含量在 0.0020%—0.020% 的石墨样品,取样量为 10.0g 为宜;对于钙含量在 0.00020%—0.0020% 的石墨样品,取样量为 100.0g 为宜。

3.2 分析线的选择

ICP-AES 谱线选择要综合考虑元素的检出限、共存元素干扰、背景干扰和该元素的线性范围^[7,8]。对于石墨样品中钙元素的测定主要考虑钙元素的检出限、共存元素干扰及背景干扰。本文经过实验确定得出钙元素的分析波长为 396.8nm,测量时用 iTEVA 分析软件自动进行背景校正和干扰校正。

3.3 射频功率及雾化器气流的影响

射频在 950—1500W 变化时, 钙谱线强度随着功率的增加而增加, 信噪比(强度值/背景值)在 1000—1500W 范围内变化不大, 考虑到发射强度及信噪比等因素, 本文选择射频功率为 1050W。

雾化气流量在 0.25—1.0L/min 范围变化时, 钙谱线强度随雾化气流量的增大而减少, 光谱背景的发射强度也随之明显降低; 当雾化气流量为 0.5L/min 时, 钙谱线的信噪比达到最大, 本文选择雾化器流量为 0.5L/min。

3.4 校准曲线

用钙 $\rho(\text{Ca}) = 200\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液分别吸取 1、5、50mL 溶液, 分别置于 3 个 100mL 的容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀。以钙元素的谱峰强度值为纵坐标、质量浓度为横坐标绘制校准曲线, 校准曲线方程为: $y = 173.584x + 18.73$, 线性范围为: 0—100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。校准曲线线性相关系数 > 0.9999 。由石墨中钙元素的含量 $\omega(\%)$ 为 0.00020%—1.00%、与其相对应的取样量为 100—1g 可知, $\rho(\text{Ca})$ 标准溶液的最低浓度配制是 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

3.5 方法检出限和测定下限

在仪器最佳状况下, 对试剂空白溶液连续测定 11 次, 以 3 倍标准偏差计算, 该方法测得钙的检出限(L_D)为 0.3866 $\mu\text{g}/\text{g}$; 以检出限的 5 倍定义为测定下限(L_{OD}), 可计算得出该方法的测定下限(L_{OD})为 1.93 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

3.6 方法精密度

选取 3 个不同钙含量范围的石墨样品, 按本实验方法, 分别进行 10 次重复测试, 其测试结果见表 3。

表 3 方法精密度

样品编号	分次测量值(%)					平均值(%)	RSD(%)
1	0.00142	0.00138	0.00140	0.00142	0.00143	0.00141	2.235
	0.00144	0.00139	0.00136	0.00141	0.00147		
2	0.0112	0.0116	0.0109	0.0113	0.0120	0.0115	3.913
	0.0115	0.0110	0.0112	0.0123	0.0118		
3	0.641	0.638	0.639	0.643	0.640	0.641	0.347
	0.643	0.637	0.642	0.640	0.644		

由表 3 可见: 精密度(RSD)在 0.347%—3.913%之间, 表明用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定高纯石墨中微量钙具有良好的精密度。

3.7 方法对比

为验证本实验方法的准确性, 本文另采用美国国家标准方法^[9]分别对方法精密度实验中的 3 个石墨样品中钙的含量进行测定, 每份样品平行测定 10 次, 取平均值。其结果见表 4。

表 4 石墨样品中钙含量两种方法测试结果的对比

($n = 10$)

样品编号	ICP-AES(%)	美国国标方法(%)	相对偏差 RD(%)
1	0.00141	0.00151	3.42
2	0.0115	0.0111	1.77
3	0.641	0.642	0.078

表 4 结果表明: 两种方法的测量值非常吻合, 证明用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定

石墨中微量钙的方法是可靠、可行的。

4 结论

采用电感耦合等离子体-原子发射光谱法可以快速准确测定石墨中钙的含量。本法具有操作简单、快速,结果准确可靠等优点,可以为石墨中钙含量及其他杂质元素的分析检测提供一定的参考价值。

参考文献

- [1] 赵庆令,李清彩,孙宁等.电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤样品中 25 个元素[J].岩矿测试,2009,28(2):191—193.
- [2] 刘华,李健,杜东平等.电感耦合等离子体发射光谱法同时测定煤灰成分中的多组分[J].岩矿测试,2010,29(4):387—390.
- [3] 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,1984.165—193.
- [4] 冯保艳.ICP-AES 法测定铜精矿中 As、Sb、Bi、Ca、Mg、Pb、Co、Zn 和 Ni[J].分析实验室,2008,27(z1):67—68.
- [5] 中华人民共和国国家标准汇编.鳞片石墨[S].GB/T 3518-2008.北京:中国标准出版社,2008.1—9.
- [6] 中华人民共和国国家标准汇编.微晶石墨[S].GB/T 3519-2008.北京:中国标准出版社,2008.1—8.
- [7] 陈振宁,陈瑶.电感耦合等离子体发射光谱分析中基体干扰校正方法的研究[J].分析化学,1993,21(7):800—803.
- [8] 叶加瑜,江报林.区域地球化学 勘查样品分析方法[M].北京:地质出版社,2004.226—227.
- [9] American National Standard. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Graphite[S]. C 560-88. US: ASTM International. 2005. 3—4.

Determination of Calcium in Graphite by ICP-AES

WANG Gan-Zhen YAN Hui YI Xiao-Ming

(Hunan Institute of Mineral Resources Test and Utilization, Changsha 410007, P. R. China)

Abstract The trace calcium in graphite was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectyometry (ICP-AES). The measuring conditions were investigated. The detection limit of the method was $0.3866\mu\text{g/g}$, and the quantitation limit of the method was $1.93\mu\text{g/g}$ under the optimized instrument conditions. The reliability of the method was tested by an American National Standard (ASTM C 560-2005) test method and the results were in agreement with the certified values with precisions of 0.347%—3.913% (RSD, $n=10$). The method can meet the needs for fast and accurate determination of impurity element calcium in graphite.

Key words ICP-AES; Graphite; Calcium

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2007及以前)的期刊,凡同行中有需要者均可免费赠送,但邮费(含包扎费和人工费)自付,每6本(不同卷、期)为1个单元,约重2.0—2.5kg,收费(可用邮票支付)20元。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址,同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址:北京市延庆石河营东街10号楼201室《光谱实验室》编辑部,邮政编码:102100,电话:(010)52513126。

《光谱实验室》编辑部