

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定硫磺中的铅、铜、铁、镍、钙

吕新明¹ 向欢² 王东¹ 马玲¹

(1 阿拉山口出入境检验检疫局,新疆阿拉山口 833418;
2 石河子大学 化学化工学院,新疆石河子 832003)

摘要 建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硫磺中的铅、铜、铁、镍、钙含量的方法,选择各元素的分析谱线,采用正交实验确定仪器的工作参数,实验表明,方法的检出限 $0.0046\sim 0.012\mu\text{g/mL}$,方法的加标回收率在 $85.3\%\sim 112\%$,测定结果的相对标准偏差($n=5$)小于 9.8% ,填补了硫磺中铅、铜、镍、钙元素测定方法的空白。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱法;硫磺;杂质元素

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2018)05-0058-03

Determination of Lead, Copper, Iron, Nickel and Calcium in Sulphur by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES)

LV Xinming¹, XIANG Huan², WANG Dong¹, MA Ling¹

(1. Alashankou Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Alashankou, Xinjiang 833418, China;
2. Chemical Engineering Institute, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832003, China)

Abstract ICP-AES for the determination of lead, copper, iron, nickel and calcium in sulphur was proposed. The analytical line of each element was selected and the detection limit of the working parameter method was determined by orthogonal test. Experiments showed that the detection limit of the method was $0.0046\sim 0.012\mu\text{g/mL}$. The recoveries of the method were $85.3\%\sim 112\%$, and the relative standard deviations ($n=5$) were less than 9.82% . The determination method above was filled in the gaps of the determination method of lead, zinc and titanium in sulphur.

Keywords inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; sulphur; miscellaneous element

前言

硫磺来自于硫铁矿、冶金工业的副产品以及

石油和天然气的回收,是重要的工业原料^[1]。食品级硫磺用于食品的漂白、防腐、杀螨和杀菌、杀虫,工业级硫磺用于塑胶、乳胶、造纸,医药精细化

收稿日期:2018-03-27 修回日期:2018-06-12

基金项目:新疆维吾尔自治区重点实验室开放性课题(2016D03011)

作者简介:吕新明,男,高级工程师,主要从事化工矿产品检验检测及方法研究。E-mail:ciqlxm@163.com

本文引用格式:吕新明,向欢,王东,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定硫磺中的铅、铜、铁、镍、钙[J]. 中国无机分析化学,2018,8(5):58-60.

LV Xinming, XIANG Huan, WANG Dong, et al. Determination of Lead, Copper, Iron, Nickel and Calcium in Sulphur by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018,8(5):58-60.

工、工业陶瓷、建材制品辅助材料等工业部门;也用于制造农药、爆竹,硫磺粉用作橡胶的硫化剂、防治白粉病。医学研究已证明,硫磺本身和硫磺中所含有害元素对人体有极大的伤害。硫磺的国家标准检测方法主要是测定砷和铁,有研究人员研究硫磺中汞、硒、铋、碲^[1-3]元素,铁含量有微波消解-原子吸收光谱法、分光光度法、ICP-AES法等^[4],无硫磺中钙、镍、铜元素的测定方法。因此,研究了 ICP-AES 法快速同时检测铅、钙、铜、镍、铁元素含量的方法。

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法具有工作温度高,对大多数元素都有很高的分析灵敏度,且干扰少、线性范围宽并能连续测定多种元素等优点^[5-7]。对此,本研究提出了 ICP-AES 法快速同时检测 Pb、Cu、Fe、Ni、Ca 5 种元素含量的方法。该方法的研究成功不仅方法精密度和测量范围可以获得和化学分析方法一样的要求。同时,克服了国家标准方法步骤繁琐、工作量大、耗时长等缺点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ICAP6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国热电公司),分析天平,马弗炉,瓷坩埚。

硝酸(优级纯),盐酸(优级纯),铅(GSB04-1742-2004)、铜(GSB04-1725-2004)、镍(GSB04-1740-2004)元素的有证单标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心),铁(GSB G62020-90(2601))、钙(GSB G62012-90(2001))元素的有证单标准溶液(国家钢铁材料测试中心)。

1.2 实验方法

称取 20 g(精确至 0.001 g)试样,置于 50 mL 瓷坩埚中,放在电子万用炉上,在通风橱内,加热待硫磺燃烧烧尽,冷却至常温,加瓷坩埚盖,放入马弗炉中在 600 ℃下灼烧 30 min,取出冷却,向其中加入 12 mL 硝酸和 15 mL 超纯水以及 2 mL 盐酸,放在电子万用炉上慢慢加热至残渣溶解完全,冷却后,移入 100 mL 的容量瓶中用超纯水定容至刻度线,摇匀,待测。

1.3 校准曲线

用有证单标准溶液配制标准曲线浓度,浓度列表参考表 1。

表 1 标准曲线配制浓度

Table 1 Standard curve preparation concentration
/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

元素名称	Ca	Cu	Fe	Ni	Pb
空白	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
标准曲线 1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
标准曲线 2	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
标准曲线 3	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
标准曲线 4	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
标准曲线 5	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的选择

通过用正交实验对 5 种元素发射光谱强度测定结果进行分析,在各元素的等离子体发射强度基本在最大的位置,对硫磺测定元素的综合考虑,确定测定条件:分析泵速 50 r/min,功率 1 150 W,雾化器气体流量 0.5 L/min,垂直观测高度 12 mm,积分时间 30 s。

2.2 分析线选择

通过对各元素分析线强度和准确性测定,最终确定分析线(推荐)Pb 216.9 nm、Cu 224.7 nm、Ni 231.6 nm、Fe 238.2 nm、Ca 422.6 nm。

2.3 方法检出限

按仪器的最佳实验条件,在测定元素所选的波长处,测定标准溶液待测元素的系列强度,绘制标准曲线,仪器软件自动拟合曲线,计算出曲线的线性相关系数,见表 2。

检出限按仪器的最佳实验条件,对校准空白连续测定 11 次,以测定结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值为计算方法的检出限,见表 2。

表 2 方法的检出限

Table 2 Detection limit of the method

元素及分析线/nm	相关性	方法检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
Pb 216.9	0.999 67	0.006 0
Ni 231.6	0.999 52	0.006 0
Cu 224.7	0.998 35	0.004 6
Fe 238.2	0.999 37	0.032 0
Ca 422.6	0.996 58	0.012 0

标准曲线的相关性达到 0.996 58,方法的检出限在 0.004 6~0.012 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.4 方法的准确度实验

为了验证方法的准确度,实验室对不同元素加入标准物质,加入标准值的浓度按照样品中各元素浓度的 0.5 倍、1 倍、1.5 倍,测定加标后样品的浓度,并计算加标回收率,结果见表 3。

表3 样品加标回收率测定

Table 3 Determination of sample recovery rate

/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

元素	试样量/g	加标量	样品测定值	加标回收率/%
Ca	20.000	13	24.91	97.8
	20.000	30	24.91	95.4
	20.000	40	24.91	92.8
Cu	20.000	0.04	0.0737	85.3
	20.000	0.06	0.0737	102
	20.000	0.09	0.0737	112
Fe	20.000	9.0	15.67	88.3
	20.000	20.0	15.67	94.2
	20.000	25.0	15.67	93.4
Ni	20.000	0.03	0.053	87.6
	20.000	0.06	0.053	108
	20.000	0.09	0.053	97.2
Pb	20.000	0.6	0.84	102
	20.000	1.2	0.84	99.4
	20.000	1.6	0.84	98.4

由表3结果表明所测的5种元素加标回收率在85.3%~112%，均在误差范围之内，结果满意。

2.5 方法的精密度实验

实验室采集各种元素不同浓度的2个样品，按

照实验方法进行处理后，对样品进行10次测定，通过计算相对标准偏差，验证方法的重复性，结果见表4。

表4 样品重复性验证

Table 4 Verification of sample repeatability

元素	1 [#]			2 [#]		
	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%
Ca	27.75	0.534	1.9	1.63	0.160	9.8
Cu	0.76	0.0337	4.5	0.038	0.0036	9.5
Fe	15.62	0.969	6.2	3.31	0.290	8.8
Ni	0.0598	0.0058	9.6	0.098	0.082	8.4
Pb	0.81	0.0741	9.2	0.21	0.019	9.0

实验表明，相对标准偏差(RSD)为1.9%~9.8%，方法的重现性较好，达到低含量元素的分析要求。

3 结论

采用燃烧硫磺后用硝酸和盐酸溶解残渣，消除了基体干扰，再用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅、铜、镍、铁、钙5种元素，具有方法简单、效率高(5种元素同时测定)，方法检出限低(最低检出限达到0.0046 $\mu\text{g}/\text{mL}$)，检测周期短及方法应用广等优点。

该方法的建立填补了国内关于硫磺检测的空白，解决了硫磺中铜、镍、钙3种元素无相关的检测方法的难题，为相关行业和技术人员进行相关的研究奠定了基础。

参考文献

[1] 赵祖亮,孙建,薛君华,等. 压力溶弹溶样石墨炉原子吸收法测定硫磺中的砷、硒、碲[J]. 化学分析计量(Chemical Analysis and Meterage),2003,12(6):14-17.

[2] 蔡卓,梁信源,吴健玲,等. 硫磺中铅的快速极谱分析[J]. 广西大学学报(自然版)(Journal of Guangxi University(Nat. Sci. Ed.)),2007,32(4):387-389.

[3] 程先忠,何启生,李小丹,等. 密闭溶样-原子荧光光谱法测定硫磺中微量铋[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis),2009,29(9):10-14.

[4] 刘小莉,乔广军,高雪琳,等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定硫磺中的铁含量[J]. 理化检验-化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis),2014,50(11):1394-1396.

[5] 吕新明,贺国庆,赵晶晶. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铅精矿中锌、铜、铝、镁含量[J]. 分析仪器(Analytical Instruments),2011(1):41-44.

[6] 那铎,张琳,马洪波. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定含硅镁合金中营养元素锶和钙[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(1):60-63.

[7] 王丹. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定NiCrAlYSi合金中铝、硅、铁、钴、钛[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(3):45-49.