

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.02.015

全谱直流电弧发射光谱法同时测定钼样品中 17 种杂质元素

吴冬梅^{1,2} 赵燕秋^{1,2} 付国余^{1,2} 曲红静^{1,2}

(1 北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司,北京 100095;

2 北京市物质成分分析仪器工程技术研究中心,北京市企业技术中心,北京 100095)

摘要 为了解决现有测定方法中样品前处理复杂、测定过程繁琐的问题,研究了直流电弧发射光谱法测定钼样品中 Al、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Si、Sn、Ti、V 等 17 种元素的方法。用石墨粉(98%)、碳酸钠(1%)和氟化钠(1%)作为光谱缓冲剂抑制基体元素蒸发、稳定弧焰、促进杂质元素的蒸发;采用样品装满电极后下压 2 mm 和滴加蔗糖乙醇水溶液(2%)的方式,防止喷溅的发生,稳定激发过程,减小基体干扰;对挥发难易程度不同的元素采用信号分段采集的方式,提高各元素信噪比。方法灵敏度高、分析速度快、操作简便,加标回收率为 85%~120%,各元素分析精密度均小于 15%。

关键词 直流电弧发射光谱法;钼;光谱缓冲剂;分段采集

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2020)02-0067-06

Simultaneous Determination of 17 Impurity Elements in Molybdenum Sample by Full Spectrum DC Arc Emission Spectrometry

WU Dongmei^{1,2}, ZHAO Yanqiu^{1,2}, FU Guoyu^{1,2}, QU Hongjing^{1,2}

(1. Beijing Beifen Rayleigh Analytical Instruments(Group) Co., Ltd., Beijing 100095, China;

2. Beijing Material Component Analysis Instrument Engineering Research Center, Beijing Enterprise Technology Center, Beijing 100095, China)

Abstract In order to solve the problems of complex sample pretreatment and complicated determination process in existing determination methods, a method for the determination of 17 elements such as Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V in molybdenum sample by DC arc emission spectrometry was studied. 98% graphite powder, 1% sodium carbonate and 1% sodium fluoride were used as spectral buffers to inhibit the evaporation of matrix elements, stabilize arc flame and promote the evaporation of impurity elements. Samples filled with electrodes were pressed down for 2 mm and 2% sucrose ethanol aqueous solution was added to prevent splashing, stabilize the excitation process and reduce matrix interference. The signal-to-noise ratio of elements was improved by means of segmented signal acquisition for different volatilization elements. The method had high sensitivity, fast analysis speed and simple operation. The recoveries of standard addition were 85%—120%, and the precision of each element was less than 15%.

Keywords full spectrum DC arc emission spectrometry; molybdenum; spectral buffer; segmental acquisition

收稿日期:2019-08-28 修回日期:2019-12-12

作者简介:吴冬梅,女,高级工程师,主要从事发射光谱仪研发与应用的研究。E-mail:1042801686@qq.com

本文引用格式:吴冬梅,赵燕秋,付国余,等.全谱直流电弧发射光谱法同时测定钼样品中 17 种杂质元素[J].中国无机分析化学,2020,10(2):67-72.

WU Dongmei, ZHAO Yanqiu, FU Guoyu, et al. Simultaneous Determination of 17 Impurity Elements in Molybdenum Sample by Full Spectrum DC Arc Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2):67-72.

前言

钼是一种难熔稀有金属,它膨胀系数小,导电率大,导热性能好,在冶金、电气、化工、航空航天等领域有着广泛的应用和良好的前景,是国民经济中一种重要的原料和不可替代的战略物质。钼及其化合物中杂质元素的含量至关重要,目前钼样品中杂质元素的测定方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[1-4]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5-6]和摄谱法^[7-8]。ICP-AES和ICP-MS法需要将样品溶解后测定,样品前处理比较麻烦。由于钼元素谱线丰富,ICP-AES法谱线干扰比较严重,有时还需要分离基体后再进行测定^[1,3],ICP-MS法则对硅元素测定困难。以电弧为激发光源的摄谱法虽然可对粉末样品直接进行分析,但是数据获取过程比较繁琐,需要经过摄谱、显影、定影、冲洗、晾干、黑度测量等步骤,测定结果受多种因素的影响,且对分析人员要求较高。

本文采用直流电弧发射光谱法同时测定钼样品中Al、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Si、Sn、Ti、V等17种杂质元素,该方法无需样品溶解,对粉末样品直接进行分析,激发完成后即可获得样品测试结果,测定速度快,操作简便;在选定的试验条件下,基体干扰小,灵敏度高,测试结果能够满足钼产品中杂质元素检测的需要。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

AES-8000型全谱交直电弧发射光谱仪(北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司),KSW-5-12A马弗炉(天津市中环实验电炉有限公司),三氧化钼标准样品(YSS003-96-1~YSS003-96-5,湖南株洲硬质合金集团有限公司),石墨粉(光谱纯,国药集团化学试剂有限公司),碳酸钠、氟化钠(高纯,国药集团化学试剂有限公司),蔗糖(优级纯,北京北化精细化学品有限公司),酒精(优级纯,北京化工厂),三氧化钼基物(高纯三氧化钼,纯度大于99.999%,湖南株洲硬质合金集团有限公司),实验用水为去离子水(电阻率 $>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 主要实验条件及工作参数

上下电极:选择直径为6 mm的光谱纯石墨电极,上电极顶端为2 mm的截锥型,下电极(样品极)为孔型,内径4 mm,深7 mm。

光源:直流阳极激发,电流5 A起弧,5 s后自动升至11 A,激发40 s。

光栏:3.2 mm。

1.3 标准样品

三氧化钼标准样品(YSS003-96-1~YSS003-96-5)各元素含量如表1所示。

表1 标准样品含量表

Table 1 Standard sample content table

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

元素	YSS003-96-1	YSS003-96-2	YSS003-96-3	YSS003-96-4	YSS003-96-5
Al	3.10	7.30	18.00	46.00	114.00
Bi	0.92	2.50	6.40	15.00	38.00
Ca	5.30	11.00	28.00	67.00	171.00
Cd	1.80	4.70	12.00	32.00	79.00
Co	5.00	12.00	28.00	72.00	178.00
Cr	1.80	4.60	12.00	33.00	80.00
Cu	1.20	2.60	6.40	16.00	38.00
Fe	4.50	10.00	26.00	68.00	171.00
Mg	2.50	5.80	16.00	37.00	95.00
Mn	2.30	5.10	13.00	31.00	80.00
Ni	1.90	4.80	12.00	32.00	79.00
Pb	0.65	2.10	5.70	16.00	37.00
Sb	1.80	4.50	12.00	31.00	78.00
Si	4.40	9.90	24.00	60.00	144.00
Sn	0.99	1.90	4.80	13.00	31.00
Ti	5.10	12.00	30.00	69.00	175.00
V	4.20	11.00	27.00	67.00	171.00

1.4 实验方法

1.4.1 蔗糖溶液配制

将无水乙醇和去离子水按体积比 1:1 混合均匀,分别称取 2 g 蔗糖和 98 g 混合好的乙醇水溶液置于烧杯中,搅拌至完全溶解后备用。

1.4.2 试样的转化

取适量试样(钼粉、钼酸铵等)置于有盖瓷坩锅中,放入马弗炉中从室温升至 550 °C,保温 1 h 使之完全转化为三氧化钼,冷却后待用。

1.4.3 试样处理

准确称取三氧化钼试样和缓冲剂,以 2:1 的比例在研钵中研磨均匀。将样品装满下电极,用压棒压下 2 mm,擦净表面,在压出的孔穴中滴加 1 滴蔗糖溶液(2%),待溶液渗入后,再滴加 1 滴,完全渗入后,放入烘箱 105 °C 烘干 1 h,冷却后待用。每份样品装 3 个以上平行样,同样方法处理三氧化钼系列标准样品。

1.4.4 样品测定

在选定的实验条件下,激发标准系列样品,每个标准点至少激发 3 次,取其信号平均值,以各分析元素浓度和相应的平均值信号建立工作曲线,各元素工作曲线相关系数见表 2,各元素工作曲线相关系数 R^2 值均在 0.99 以上。相同的条件下,对样品进行测定,每份试样最少测定 3 次。

2 结果与讨论

2.1 光谱缓冲剂的选择

在以粉末法作分析时,通常在制备的标准试样和分析试样中,加入一些称为光谱缓冲剂的化合物或混合物,使成分趋于一致,元素的挥发性质趋于一致,并稳定电弧温度以减小成分对分析结果的影响;另一方面,缓冲剂加入试样中,燃弧时可以在电极孔中形成新的化合物,改变元素挥发的速度,使本来挥发慢的一些元素加速挥发,本来容易挥发的元素变得难挥发^[9]。

三氧化钼沸点较低(沸点 1 155 °C,700 °C 时显著升华),激发时很快从样品电极中蒸发出来进入弧焰,钼元素谱线丰富,待测杂质元素谱线大多受钼线不同程度的干扰。在光谱缓冲剂中加入大量石墨粉,激发过程中可以使易挥发的三氧化钼转化为难挥发的钼(沸点 5 560 °C),从而抑制基体元素的蒸发,减小基体干扰;碳酸钠和氟化钠则可以控制电弧温度、稳定弧焰、促进杂质元素的蒸发。通过多次实验,最后确定使用石墨粉、碳酸钠和氟化钠复合载体

作为光谱缓冲剂,光谱缓冲剂的组成为石墨粉(98%)、碳酸钠(1%)、氟化钠(1%)时,大多数待测元素测定效果较好。

2.2 滴液的选择及其影响

电弧光源激发样品时,常常会发生试样从电极中飞溅出来的情况,给光谱分析带来很大的误差,必须加以消除。试样装满电极后,用压棒下压 2 mm,激发时样品不与弧焰直接接触,减小起弧时引起的喷溅;并且在压出的孔穴中滴加蔗糖溶液,烘干后使粉末样品黏结起来,进一步消除样品喷溅的发生。实验了浓度分别为 1%、2%、3%、5% 和 10% 等 5 种蔗糖乙醇水溶液,实验结果表明浓度为 2% 时即可达到防止样品喷溅的效果,当浓度超过 5% 时,虽然不发生喷溅,但样品的精密度变差,实验选择 2% 的蔗糖乙醇水溶液作为滴液。

在实验中还发现,样品中加入滴液烘干后激发,不仅能够减少样品喷溅的发生,而且基体钼元素的信号强度明显降低,而大部分待测杂质元素信号强度基本不变,在很大程度上减小了基体元素干扰,标样 YSS003-1996-1 中 Al、Cr、Ni、Fe 元素加滴液与不加滴液谱图情况对比如图 1 所示。

2.3 分析谱线的选择

钼的谱线非常丰富,因此在选择待测元素的分析谱线时,首先要考虑钼基体元素的光谱干扰,其次要考虑待测元素之间的相互干扰,尽量选择无干扰或干扰小的分析谱线。对于样品中含量跨度较大的元素,则需要采用 2 条或 2 条以上不同灵敏度分析谱线进行测定。各元素选择的分析谱线如表 2 所示,其中 Bi 元素灵敏谱线 306.771 6 nm 受 Mo306.764 2 nm 的干扰,两谱线峰分不开;Cu 元素灵敏谱线 327.396 2 nm 受 Mo327.396 1 nm 干扰,两元素信号则完全重合;由于两条 Mo 干扰谱线强度都较弱,干扰较小,在其他分析谱线灵敏度不能满足要求的前提下,谱线 Bi306.771 6 nm 和 Cu327.396 2 nm 仍然是低含量测定能选择的最佳分析谱线。

2.4 元素的分馏效应及分段采集

电极孔穴中的试样,在起弧以后很快呈熔融状态,试样中的各种物质将按其熔点和沸点,从低到高,依次蒸发而进入放电间隙。在高温下,有些物质并不形成液态物质,而是直接升华;也有些物质在未达到其沸点时便转化为另一种状态,并按新生成物质的沸点高低依次蒸发。各元素按其不同蒸发特性按顺序进入放电间隙的现象称为分馏效应^[10],利用元素的分馏效应,对挥发难以程度不同元素的信号

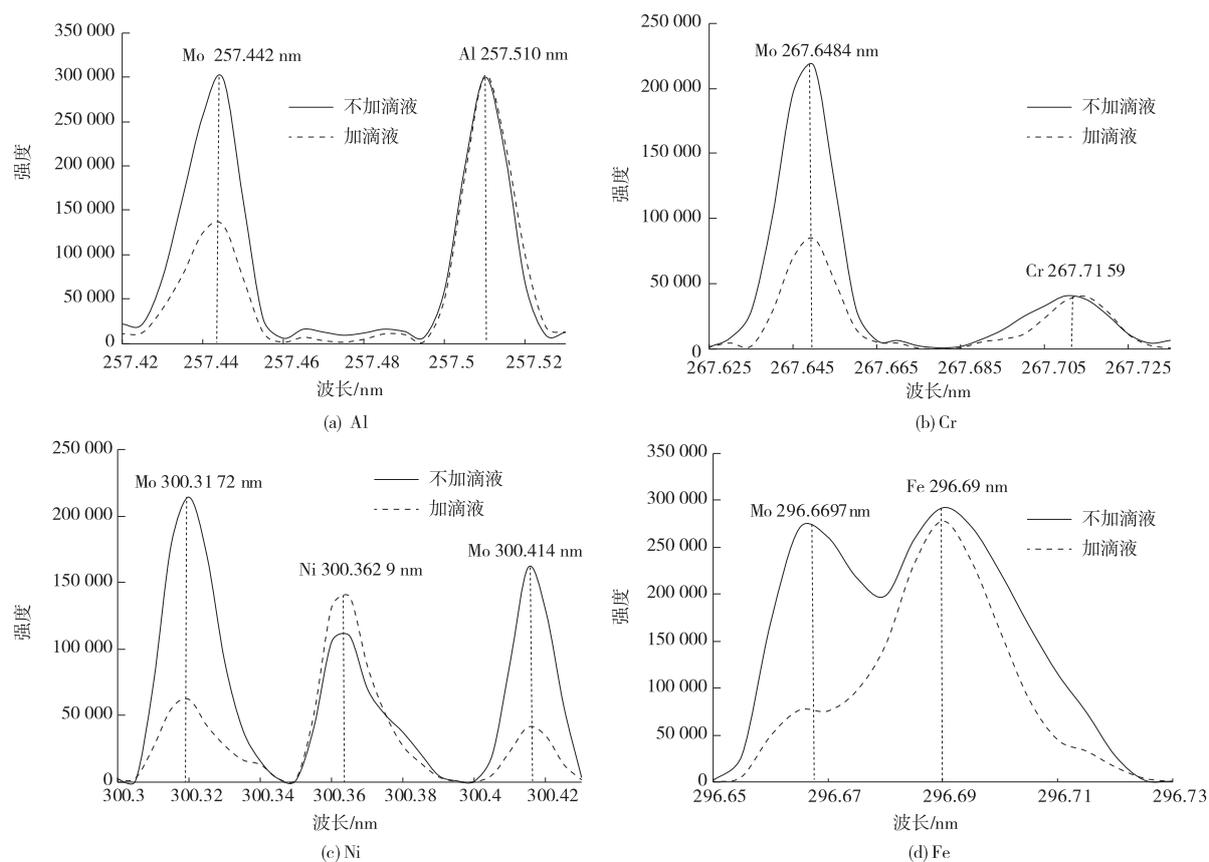


图 1 不加滴液和加滴液条件下 Al(a)、Cr(b)、Ni(c)、Fe(d) 谱图情况对比

Figure 1 Contrast diagrams of no dropping liquid and dropping liquid for Al(a)、Cr(b)、Ni(c)、Fe(d) spectra.

采用分段采集的方式,可以降低被测元素的检出限,提高分析的准确度。氧化钼中部分杂质元素的蒸发曲线如图 2 所示,每种分析元素根据自身蒸发曲线设置不同的信号采集开始时间和结束时间,对于无效的信号不予采集,提高了各元素的信噪比。各元素信号采集时间设置见表 2。

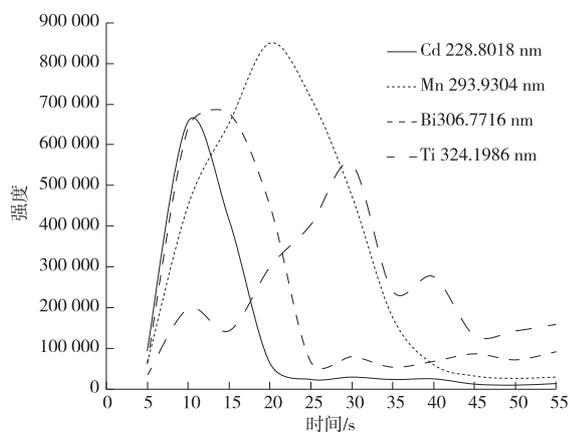


图 2 氧化钼中代表元素 Cd、Mn、Bi、Ti 的蒸发曲线

Figure 2 Evaporation curves of representative elements Cd, Mn, Bi and Ti in molybdenum trioxide.

表 2 各元素分析谱线、信号采集时间及工作曲线相关系数

Table 2 Analytical lines, signal acquisition time and correlation coefficients of working curve

元素	谱线/nm	信号采集时间/s	相关系数 R^2
Al	257.510 0	0~30	0.997 2
	289.797 5	0~25	0.998 0
Bi	306.771 6	0~25	0.998 1
	306.685 8	0~30	0.999 9
Ca	228.801 8	0~20	0.995 7
	326.105 7	0~20	0.999 8
Co	242.493 0	0~35	0.996 6
	302.156 0	0~30	0.999 8
Cu	282.437 0	0~30	0.999 5
	327.396 0	0~30	0.999 9
Fe	305.908 7	0~30	0.997 6
	277.828 8	0~30	0.996 1
Mn	257.610 0	0~35	0.999 9
	293.930 4	0~35	0.999 4
Ni	300.363 0	0~30	0.998 7
	283.306 9	0~25	0.995 7
Pb	259.806 2	0~30	0.996 7
	251.920 7	0~30	0.999 6
Sn	283.999 0	0~25	0.999 3
	324.198 6	0~45	0.993 8
Ti	310.229 9	0~45	0.994 5

2.5 方法验证

2.5.1 检出限

按实验方法对氧化钼基物样品连续测定 10 次,以 3 倍标准偏差计算检出限,各元素检出限见表 3,从表 3 中可以看出,除 Ca 元素外,其它分析元素的检出限都在 $1 \mu\text{g/g}$ 以下。

2.5.2 精密度和准确度

将 YSS003-96-2 与三氧化钼样品 1 : 1 混合进行加标回收实验,平行测定 10 次,计算回收率和精密度,测定结果见表 3,从表 3 中可以看出,测定结果各元素的加标回收率在 $85\% \sim 120\%$,RSD 均小于 15% 。

表 3 分析方法的检出限、回收率及精密度

Table 3 LODs, recoveries and RSD of standard method

元素	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	测定量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	测定总量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
Al	0.04	2.83	3.65	6.98	114	6.4
Bi	0.15	-	1.25	1.20	96.0	3.3
Ca	1.04	8.45	5.50	14.82	116	10.9
Cd	0.02	-	2.35	2.05	87.2	9.0
Co	0.27	3.90	6.00	10.03	102	4.2
Cr	0.25	7.60	2.30	9.59	86.5	7.7
Cu	0.05	0.62	1.30	1.98	105	3.0
Fe	0.24	23.25	5.00	29.23	120	11.3
Mg	0.35	2.95	2.90	6.12	109	7.1
Mn	0.04	1.26	2.55	3.59	91.4	6.7
Ni	0.12	5.63	2.40	8.24	109	4.3
Pb	0.05	-	1.05	1.11	106	4.3
Sb	0.33	-	2.25	2.09	92.9	5.3
Si	0.15	12.56	4.95	18.39	118	9.8
Sn	0.12	-	0.95	0.93	97.9	3.6
Ti	0.75	-	6.00	5.31	88.50	13.6
V	0.89	-	5.50	4.75	86.4	14.7

2.5.3 样品分析

对国内某企业生产的钼酸铵和钼粉,按实验方法转化为三氧化钼后进行测定,测定结果见表 4(以三氧化钼中杂质元素含量计,RSD 为 3 次平行样结果)。

表 4 钼样品测定结果

Table 4 Determination results of molybdenum samples

元素	钼酸铵		钼粉	
	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%
Al	2.56	6.1	2.63	5.6
Bi	<0.50	-	<0.50	-
Ca	4.53	10.6	4.18	13.4
Cd	<0.06	-	<0.06	-
Co	<1.00	-	3.03	4.3
Cr	4.23	8.3	8.83	7.4
Cu	<0.15	-	0.75	2.3
Fe	4.68	9.3	24.15	8.0
Mg	2.35	4.4	4.52	5.1
Mn	1.53	6.0	1.65	6.4
Ni	1.83	5.6	12.35	4.0
Pb	<0.15	-	<0.15	-
Sb	<1.00	-	<1.00	-
Si	4.08	10.4	6.02	12.7
Sn	<0.40	-	<0.40	-
Ti	<2.50	-	12.03	12.1
V	<3.00	-	4.63	14.0

3 结论

研究了直流电弧发射光谱法同时测定氧化钼样品中 17 种杂质元素的各种条件,在选定的实验条件下,无需样品溶解,对粉末样品直接进行分析;无需复杂数据处理步骤,直接快速获得实验数据。分析结果准确可靠,分析速度快,适合各类钼样品中杂质元素的检测。

参考文献

- [1] 郑洪涛,汤志勇,黄晓胜,等. ICP-AES 法测定纯三氧化钼和钼酸铵中痕量元素[J]. 中国钼业,2007,31(2): 23-24.
ZHENG Hongtao, TANG Zhiyong, HUANG Xiaosheng, et al. Determination of trace elements in high purity molybdenum trioxide and ammonium molybdate by ICP-AES[J]. China Molybdenum Industry, 2007, 31(2): 23-24.
- [2] 刘海波,张园,刘永玉,等. 多谱拟合(MSF)电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定钼精矿中砷[J]. 中国无机分析化学,2016,6(1):30-33.
LIU Haibo, ZHANG Yuan, LIU Yongyu, et al.

- Determination of arsenic in molybdenum concentrate by ICP-OES with multiple spectral fitting [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2016, 6(1): 30-33.
- [3] 侯列奇, 李洁. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金属钼中 10 种微量元素 [J]. *理化检验-化学分册*, 2009, 45(2): 148-150.
HOU Lieqi, LI Jie. Determination of elements of microamounts in molybdenum metal by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2009, 45(2): 148-150.
- [4] 吕超, 曾浩, 庞欣, 等. 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法同时测定高纯钼中多种痕量元素 [J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(4): 84-88.
LYU Chao, ZENG Hao, PANG Xin, et al. Determination of multi-elements in molybdenum by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2017, 7(4): 84-88.
- [5] 王长华, 李继东, 潘元海. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯钼中 12 种杂质元素 [J]. *分析试验室*, 2011, 30(7): 18-21.
WANG Changhua, LI Jidong, PAN Yuanhai. The determination of 12 trace-impurities in high purity molybdenum by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2011, 30(7): 18-21.
- [6] 全国有色金属标准化委员会. 钼化学分析方法 第 26 部分: 铝、镁、钙、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、镉、锡、锑、钨、铅和铋量的测定 电感耦合等离子体质谱法: GB/T 4325. 12—2013 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
National Committee for Standardization of Nonferrous Metals. Methods for chemical analysis of molybdenum—part 26: Determination of aluminium, magnesium, calcium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, arsenic, cadmium, tin, antimony, tungsten, lead and bismuth contents—Inductively coupled plasma mass spectrometry: GB/T 4325. 12—2013 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2014.
- [7] 王绪仁. 高纯钼中杂质元素的光谱测定 [J]. *分析化学*, 1984, 12(8): 761-763.
WANG Xuren. Spectrometric determination of impurity elements in high purity molybdenum [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1984, 12(8): 761-763.
- [8] 全国有色金属标准化委员会. 钼的发射光谱分析方法: YS/T 558—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
National Committee for Standardization of Nonferrous Metals. Methods for emission spectrum analysis of molybdenum: YS/T 558—2009 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2009.
- [9] 发射光谱分析编写组. 发射光谱分析 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1977: 186-187.
Emission Spectrum Analysis Writing Group. Emission spectrum analysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1977: 186-187.
- [10] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析. 第二分册 [M]. 北京: 地质出版社, 1991: 188.
Rock and Mineral Analysis Writing Group. Rock and mineral analysis. Volume II [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1991: 188.