

电感耦合等离子体发射光谱法测定烟道灰中的钢

周西林, 王娇娜, 弥海鹏, 黄晴晴, 刘中明

重庆市计量质量检测研究院, 重庆 401123

摘要 钢是一种银白色稀有分散金属, 在地壳中的平均质量分数为 0.000 01%, 为了准确测定烟道灰样品中低含量的钢, 通过对样品成分的初步分析, 确定实验中溶解样品所用的酸及其比例。依次逐步加入 HCl, HNO₃, HF 和 HClO₄ (V: V: V: V=15: 5: 2: 2), 将样品完全溶解后, 冷却至室温并移入分液漏斗, 在 HBr 介质中, 以溴化铵做盐析剂(溶液体积控制在 25 mL 左右); 移取 25 mL 乙酸乙酯作为萃取剂和稀释剂, 萃取液直接导入配备有机进样系统的电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES), 选择 In 230.606 nm 为分析谱线, 对烟道灰样品中的钢进行测定, 从而建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定烟道灰样品中钢的方法。实验样品溶解后, 采用萃取分离法消除基体元素及共存元素的干扰。通过对萃取酸度、萃取剂、萃取方法、盐析剂、分析谱线等条件试验, 确定了最优的实验条件。钢的质量浓度在 0.25~4.00 mg·L⁻¹ 范围内与其发射强度呈线性关系, 校准曲线线性相关系数为 0.999 3, 检出限为 0.03 mg·L⁻¹, 测定结果的相对标准偏差(n=11)小于 5%, 回收率在 92%~102% 之间。按照上述试验步骤测定 5 个烟道灰样品中的钢含量, 其测定结果与 ICP-MS 法比较吻合。另外, 与现有的分析方法(EDTA 滴定法、分光光度法、原子吸收光谱法、X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法及质谱法等)相比, 该法具有简便, 快速, 灵敏, 准确度较高的优点, 可用于钢含量在 0.000 8%~0.10% 之间烟道灰样品的批量检测。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法; 烟道灰; 乙酸乙酯; 钢

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1201-06

引言

烟道灰是一种在锌、锡、铅等有色金属矿冶炼中产生的一种富集钢的渣料。在环保上, 它又是危险固体废物; 在资源上是冶炼多金属元素的副产品, 也是回收钢、锗、镓等稀有分散金属的主要来源。钢是一种银白色稀有分散金属, 在地壳中的平均质量分数为 0.000 01%, 主要用于半导体、电子器件、透明导电涂层(ITO 膜)、荧光材料、金属有机物等领域。钢由于其独特而优良的物理化学性能, 已成为现代电子工业中最主要的支撑材料之一。钢虽然用途越来越广, 用量越来越大, 但它是稀有分散元素, 在自然界中不存在可供开采的独立矿床, 而烟道灰是目前提取钢的主要原料之一, 故准确分析烟道灰中的钢具有很高的实际意义^[1-3]。

目前, 样品中钢含量的测定方法有很多, 常见的方法有 EDTA 滴定法^[2]、分光光度法、原子吸收光谱法^[3]、X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法及质谱法^[1]

等。EDTA 滴定法和分光光度法属于传统的化学分析法。滴定法针对高含量钢的测定, 分光光度法针对低含量钢的测定。众所周知, 化学分析法普遍都存在操作过程环境恶劣、繁琐、费时、效率低等缺点, 另外所用试剂毒性大, 对分析人员身体健康有一定的影响。原子吸收光谱法直接测定钢, 由于基体干扰及背景吸收因素导致干扰大及检出限高, 测定结果不稳定, 不适应低含量样品测定; 如果测定低含量的样品, 需要采用萃取分离后, 再经过反萃取后才能测定, 其操作过程也比较繁琐。X 射线荧光光谱法对标准物质要求高且背景干扰大, 而烟道灰没有合适的标准物质, 另外该法不适用测定含量在 0.01% 以内的样品; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)在分析痕量元素方面具有多元素同时检测线性动态范围宽和检出限低等优点, 但是仪器的价格相对较高, 安装条件要求较高; 目前, 在一般实验室无配备。电感耦合等离子体原子发射光谱法将样品溶解后直接测定, 钢的检出限为 0.05 mg·L⁻¹, 对于 0.01% 以下的钢测定效果不佳; 而烟道灰中的钢的含量大约在 0.5% 以内, 但是大部分样品

收稿日期: 2019-03-21, 修订日期: 2019-07-25

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技攻关项目(2017QK031)资助

作者简介: 周西林, 1967 年生, 重庆市计量质量检测研究院高级工程师

e-mail: zhouxilin999@163.com

中钢含量都在 0.001%~0.01% 之间, 如果采用此法测定钢含量, 由于基体元素的干扰, 其结果准确度较差。

本实验采用乙酸乙酯作为萃取剂, 将钢从样品基体中分离出来, 直接上机测定, 避免了其他共存元素的干扰, 同时也避免萃取过程中被测定元素容易因为操作不慎带来的损失。近年来, 有机进样法在电感耦合等离子体原子发射光谱法及质谱法中得到了广泛应用, 该法的特点是前处理方法简单和快速, 特别是在测定油品中的元素含量及形态分析, 金属材料中的痕量磷、硼^[4-5]、矿石中的金^[6]、硝酸溶解铀芯所得的料液中的痕量锆^[7]都取得很好的效果。除此之外, 该法可快速萃取样品溶液中的钢, 具有传质快、周期短、选择性好、提取率高及便于连续操作等特点。

本实验在保证萃取剂具有较高萃取率和选择性, 萃取液进入仪器进样系统后, 等离子炬不被熄灭, 并充分去溶、氧化及解离; 在此前提下, 根据文献[1-3, 4-8]中研究成果及平时日常工作经验, 对萃取剂的选择进行研究。具体过程为: 样品经 HCl, HNO₃, HF 和 HClO₄ 等混合酸依次溶解后, 用溴化铵做盐析剂; 在 HBr 介质中, 采用乙酸乙酯作为萃取剂; 萃取完毕后, 选择分析谱线 In 230.606 nm; 直接进入配置有机进样系统的电感耦合等离子体原子发射光谱仪, 对烟道灰中钢含量测定。钢的检出限为 0.03 mg·L⁻¹, 可检测钢含量在 0.000 8%~0.10% 之间烟道灰样品。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

仪器: 725-ES 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(安捷伦科技有限公司)。

附件: AGM-1 氧气导入附件; 梨形雾室和玻璃同心雾化器。

仪器工作条件: 功率为 1 550 W; 等离子气流量为 16 L·min⁻¹; 载气流量为 0.6 L·min⁻¹; 泵速为 50 转·min⁻¹; 积分时间为 25 s; 观察方式为垂直直查; 观察高度为 15 mm; 平行测定次数为 3; 钢分析线为 230.606 nm; AGM-1 氧气流量为 5 档; 分析谱线: In 230.606 nm。

1.2 试剂

钢标准储备溶液: 1 000 μg·mL⁻¹。盐酸: ρ 约 1.19 g·mL⁻¹。硝酸: ρ 约 1.42 g·mL⁻¹。氢氟酸: ρ 约 1.15 g·mL⁻¹。氢溴酸: ρ 约 1.49 g·mL⁻¹。高氯酸: ρ 约 1.76 g·mL⁻¹。乙酸乙酯: ρ 约 0.90 g·mL⁻¹。饱和溴化铵溶液: 将 100 g 分析纯溴化铵溶解于 100 mL 温水中(50~55 °C), 溶解完毕后, 冷却至室温结晶。钢元素标准溶液: 25 μg·mL⁻¹, 用 100 μg·mL⁻¹ 标液稀释四倍可得。多元素混合标液: 锌、铁、钠、钾、钙质量浓度为 250 μg·mL⁻¹, 铝、镁、砷、铅质量浓度为 100 μg·mL⁻¹, 钢质量浓度为 25 μg·mL⁻¹。实验用水为去离子超纯水(一级水)。

1.3 样品制备

称取可供分析的烟道灰样品 0.1~0.5 g(精确到 0.000 1 g), 置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 用少量水润湿后, 先加入 20 mL 盐酸, 盖上表面皿, 于电热板上低温溶解至无小气

泡; 加入 5 mL 硝酸, 中温加热至溶液冒大泡; 分别加入 2 mL 氢氟酸和 2 mL 高氯酸, 高温加热至冒烟, 并出现湿盐状, 后取下冷却。用少许水溶解样品, 依次加入 2 mL 饱和溴化铵溶液和 15 mL 氢溴酸, 将样品溶解后移入的 125 mL 棕色分液漏斗中, 并将溶液量控制在 25 mL 左右(事先划线), 用移液管吸取乙酸乙酯加入其中, 振荡萃取 1 min, 静置分层, 弃水相。有机相直接进入配置有机物进样系统的 ICP 光谱仪中, 选择 In 230.606 nm 作为分析线进行钢的测定, 同时做空白试验。

1.4 标准系列溶液的配制

在 250 mL 棕色分液漏斗中, 用移液管将 25 μg·mL⁻¹ 钢标准溶液分别吸取 0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 和 4.00 mL 加入于 7 个 125 mL 棕色分液漏斗中, 依次加入 2 mL 饱和溴化铵溶液和 15 mL 氢溴酸, 将溶液量控制在 25 mL 左右(事先划线), 用移液管吸取 25.0 mL 乙酸乙酯加入其中, 振荡萃取 1 min, 静置分层, 弃水相, 30 min 内测定有效。该标准系列溶液中对应的钢质量浓度分别为: 0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 和 4.00 μg·mL⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 溶解酸的选择

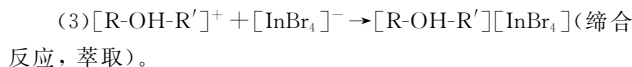
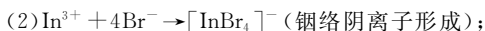
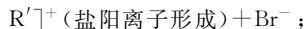
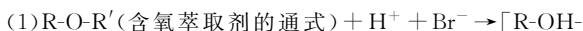
烟道灰是冶炼多金属元素的副产品, 其主要化学元素为锌、铁、钠、钾、钙、铝、镁、砷、铅、硅, 钢。它们大部分以氧化物形式存在, 少部分以硫化物形式存在。其中锌、铁、钠、钾、钙、镁等元素的氧化物或硫化物可以用盐酸溶解; 剩余大部分元素可以用硝酸溶解。由于样品中含有少量硫化物, 而王水具有强氧化性, 可将 S²⁻ 氧化成 SO₄²⁻, SO₄²⁻ 和铅可形成硫酸铅沉淀, 因此本实验不宜用王水直接溶解样品。在可用盐酸将样品低温加热溶解品至溶液无小气泡后(证明硫化氢已经挥发), 再加入硝酸; 盐酸和硝酸混合后即成王水, 继续中温加热溶解样品至溶液冒大气泡; 然后加入氢氟酸和高氯酸高温加热至冒烟去除硅, 冒烟至出现湿盐状, 取下冷却, 加入一定量的氢溴酸溶解样品, 并加入溴化铵作为盐析剂, 提高有机溶剂的萃取效果。因此本实验的溶解酸的选择盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、氢溴酸, 并依次加入。

2.2 稀释剂及萃取剂的选择

在有机物进样中, 有些样品具有粘度大、密度大和雾化进样困难等缺点, 比如石油(原油); 另外还有些样品具有易挥发性, 比如汽油; 因此这些样品就必须用低粘度的、挥发性低的有机溶剂来稀释, 并降低其粘度和挥发性, 这种有机试剂叫做稀释剂。作为有机样品的稀释剂首先应满足良好的溶解性, 能把样品完全溶解并形成稳定的溶液; 其次应该满足具有较低粘度、低挥发性、低毒性、廉价易得; 最后应该满足对电感耦合等离子体放电特性的影响小, 有机溶剂分子中含碳原子数较少等特点。即稀释剂选择干扰小、毒性小、挥发性小、粘度小、低碳链、无其他元素(除 C, H 和 O 外)的链状或环状结构的有机溶剂作稀释剂, 还可选用两种或两种以上的有机试剂混合后使用。常用的稀释剂有甲基异丁酮

(MIBK)、苯、二甲苯、丙酮、75#基础油(白油)、航空煤油、乙醚、乙醇、乙酸乙酯等。在这些稀释剂中,常用来做萃取剂的试剂有甲基异丁酮(MIBK)、苯、二甲苯、丙酮、乙醚、乙酸乙酯等^[4-6]。如果这些稀释剂可以选择出一种或多种作为络阴离子的萃取剂,萃取完毕后就可以直接进入仪器进行分析,否则就需要选择合适的稀释剂经过稀释后才能进入仪器。

本实验采用的萃取方法为有机溶剂从钢卤化物体系中萃取钢。即在一定的酸度条件下,钢可与氢卤酸的阴离子形成络阴离子(InI_4^- , InBr_4^- , InCl_4^-),而含氧的有机溶剂与 H^+ 结合形成(烺 yáng, oxonium)离子,它们两者结合可形成盐阳离子缔合物,然后被该含氧有机溶剂定量萃取。其化学反应方程式如下:



在常见的有机试剂中,含氧萃取剂主要有醚类、醇类、酯类和酮类等。该萃取体系的特点是萃取能力强,通常用于大量基体物质的分离。文献[2]提出:可用于萃取钢的络阴离子的含氧有机溶剂有乙醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基异丁酮(MIBK)。在电感耦合等离子体发射光谱仪有机进样系统中,实验以四种不同的萃取剂萃取后水相中钢元素的残余量进行考察。具体过程为:实验按照1.4节要求,以1 mL 钢标液,对上述四种萃取剂进行条件实验,实验完毕后,用ICP-AES法测定萃取后(不同萃取剂)水相中钢元素的残余量,其结果见表1。

表1 萃取后(不同萃取剂)水相中钢元素的残余量

Table 1 Residual amount of indium in water after extraction (different extracts)

元素	加入量/ μg	萃取后(不同萃取剂)水相中钢元素的残余量/ μg			
		乙醚 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$	乙酸乙酯 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	乙酸丁酯 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	甲基异丁酮 MIBK
钢	25	0.48	0.22	0.23	0.37

通过萃取实验(见表1)可以看出上述4种有机溶剂萃取后在水相溶液中钢的残余量不大于0.5 μg ,其残余量在2.0%以内,即钢的萃取率都在98%以上,其中乙酸乙酯与乙酸丁酯的萃取率在99%以上,说明上述4种萃取剂都满足实验要求。

比较4种有机溶剂毒性,甲基异丁酮(MIBK)最大,人吸入4.1 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时可引起中枢神经系统的抑制和麻醉;乙醚次之,另外乙醚为易制毒试剂,并且该品在《危险化学品安全管理条例》和《易制毒化学品管理条例》目录中,被中国公安部门列为管制化学试剂,使用时需要办理相应的手续,属于不易获得试剂,因此可以将甲基异丁酮(MIBK)和乙醚排除在外。本实验萃取剂只能在乙酸乙酯和乙酸丁酯两者之间选择。从这两种试剂的毒性来看,乙酸丁酯毒性略高于乙酸乙酯。乙酸乙酯具有水果香味,在食品工业中,是菠萝、香蕉、草莓等水果香精,威士忌、奶油等香料的主要原料,目前在一些发达国家,它作为一种无毒、无公害型有机溶剂正逐渐取代含苯溶剂而甲基乙基酮等是对人体和环境带来极大危害的溶剂^[6]。另外乙酸丁酯比乙酸乙酯的碳链要长,碳链长的有机溶剂进入进样系统后,为了将碳完全燃烧,所需要的氧气流量就大。即在富氧状态下进行,此时乙酸丁酯完全氧化将会产生的热量比乙酸乙酯要多,因此对中心管及炬管的损伤比乙酸乙酯要大。再加上乙酸乙酯在有机进样系统-ICP-AES法中是最常用的稀释剂,而乙酸丁酯不是,因此综合上述多种因素,本实验的稀释剂和萃取剂选择乙酸乙酯。

2.3 酸的介质及酸度的选择

实验中钢可与氢卤酸的阴离子形成钢的络阴离子,络阴

离子与含氧有机溶剂离子形成的盐离子缔合物可被大部分含氧有机溶剂萃取。文献[2]实验结果表明:在一定的酸度条件下,乙酸乙酯可在氢溴酸或碘化钾-硫酸介质中完成萃取,钢卤化物形成盐离子缔合物萃取率由大到小的顺序为 InI_4^- , InBr_4^- , InCl_4^- 。由于溶液中含有一定量的铅离子,而硫酸根可与铅离子生成硫酸铅沉淀。硫酸铅沉淀或多或少会吸附部分钢的络阴离子,可导致分析结果偏低。因此本实验选择氢溴酸介质进行萃取。

在萃取过程中,被萃取溶液的酸度尤为重要。实验以氢溴酸加入量进行实验。具体过程为:实验按照1.4节要求,以1 mL 多元素混合标液,分别加入10.0, 12.0, 14.0, 16.0, 18.0和20.0 mL 氢溴酸进行条件实验,使用ICP-AES法测定萃取后水相(不同酸度)各元素的残余量,对氢溴酸加入量进行考察。其结果见表2。

通过表2中水相各元素残余量(μg)可知,萃取前在水相中加入14.0和16.0 mL 氢溴酸,其水相溶液中钢元素的残余量最低,其结果不大于0.25 μg ,经计算可得钢的残余量率(即残余量与加标量的比值)不大于1.0%。说明样品溶液在这个酸度区间内的钢已经进入了萃取液,即该萃取剂钢的萃取率为99%以上。其他元素的残余量率见表3。

根据表3可知:萃取前在水相中加入14.0和16.0 mL 氢溴酸,萃取后上述元素的在水相中残余量率都不小于97%,进入萃取液的量不足3%,即萃取率在3%以内;可以得知此时萃取剂的萃取率最佳,杂质引入最少。因此本实验通过14.0和16.0 mL 氢溴酸加入量实验数据结果,钢的萃取率最高,共存元素萃取率最低,并且趋于稳定,经折中考虑,氢溴酸加入量选择15.0 mL。

表 2 萃取后水相(不同酸度)中各元素的残余量

Table 2 The residual amount of each element in the aqueous phase after extraction (different acidity)

萃取剂	元素	加入量/ μg	不同酸度萃取后水相中各元素的残余量/ μg					
			10.0 mL	12.0 mL	14.0 mL	16.0 mL	18.0 mL	20.0 mL
			HBr	HBr	HBr	HBr	HBr	HBr
乙酸乙酯	Zn	250	223	239	247	247	246	243
	Fe	250	215	233	244	244	240	225
	Na	250	241	252	249	249	252	247
	K	250	237	247	248	248	247	247
	Ca	250	226	248	249	249	246	247
	Al	100	85	94	99	99	95	92
	Mg	100	93	95	99	99	99	99
	As	100	94	96	98	98	96	92
	Pb	100	91	95	99	99	97	90
	In	50	9.3	4.3	0.22	0.23	0.38	1.0

表 3 水相中其他元素的残余量率

Table 3 Residual rate of other elements in the water phase

元素	残余量率/%	元素	残余量率/%
Zn	98.8	Al	99.0
Fe	97.6	Mg	99.0
Na	99.6	As	98.0
K	99.2	Pb	99.0
Ca	99.6		

2.4 盐析剂的选择

通常情况下,样品溶液中的无机盐浓度越高,可增加其金属络合物的分配比,此时被萃取的钢铬离子萃取率发生显著提高。如果在样品溶液中加入无机盐作为盐析剂,也可以使样品溶液中的无机盐浓度增高,发生上述现象。其主要原因:一是盐析剂的加入可使溶液中的离子浓度增高,产生同离子效应,使钢铬离子的化学反应平衡向着正方向进行,即有利于萃取;二是溶液中的离子浓度大幅度增高可与水分子结合形成水合离子,导致溶液中水分子浓度大幅度降低,从而水分子与被萃取金属离子的结合能力降低,使钢铬离子与含氧有机溶剂离子形成的盐离子缔合物,更容易溶于含氧有机溶剂;三是高盐溶液中存在着大量的电解质,使水的电解常数降低,水的偶极矩作用减弱,从而使水分子从被盐析离子附近离开,有利于钢铬离子与含氧有机溶剂离子形成盐离子缔合物,快速被含氧有机溶剂萃取^[8]。

盐析剂的选择首先要满足该无机盐极易溶于水,并不溶于有机溶剂;其次用于盐析剂的无机盐不与样品溶液中的其他盐类发生化学反应;最后加入盐析剂对被元素无干扰或不含被测元素。常用于盐析剂的无机盐有硝酸盐、硫氰酸盐和卤化盐。由于这些盐类对应的金属元素都可以被 ICP-AES 法分析,有些还对被测元素有干扰,因此结合本实验基本情况选择铵盐。因此盐析剂的无机盐可在硝酸铵、硫氰酸铵、卤化铵中选择。这三种无机盐都属于易溶于水,不溶于乙酸乙酯的试剂,其中硝酸铵为易爆试剂,并且该品在《危险化学品安全管理条例》中目录中,被中国公安部门列为管制药品,使用时需要办理相应的手续,属于不易获得试剂,因此硝酸铵不在选用范围中。由于本实验选择的酸性体系是

氢溴酸介质,当溶液中存在着大量的 Br^- 可使钢铬离子反应向正方向进行,即溶液 InBr_4^- 浓度更加稳定,显而易见硫氰酸铵不具备这样的特性,因此本实验选择溴化铵为盐析剂。

在电感耦合等离子体发射光谱仪有机进样系统中,实验选择溴化铵为盐析剂,对萃取后水相中钢元素的残余量进行考察。具体过程为:实验按照 1.4 节要求,以 1 mL 多元素混合标液,加入 0.0, 1.0, 2.0 和 4.0 mL 饱和溴化铵溶液进行条件实验,使用 ICP-AES 法测定萃取后水相中钢元素的残余量,对饱和溴化铵溶液加入量进行考察。其结果见表 4。

表 4 萃取后(不同量的溴化铵)水相中钢元素的残余量

Table 4 Residual amount of indium in water after extraction (different amounts of ammonium bromide)

元素	加入量/ μg	萃取后(不同量的溴化铵)水相中钢元素的残余量/ μg			
		0.0 mL	1.0 mL	2.0 mL	4.0 mL
钢	25	1.2	0.67	0.23	0.22

由表 4 可知:未加饱和溴化铵的溶液经过有机溶剂萃取后,其水相中的钢的残余量为 1.2 μg ,其残余量率为 4.8%,即钢的萃取率都在 95.2%;而加了饱和溴化铵做盐析剂的溶液经过有机溶剂萃取后,其萃取率明显提高,分别为 97.3% (1.0 mL), 99.1% (2.0 mL), 99.1% (4.0 mL);当饱和溴化铵加到 2.0 和 4.0 mL 后,萃取率为 99.0% 以上,变化不大,故本实验饱和溴化铵溶液加入选择 2.0 mL。

2.5 方法的分析性能

在仪器最佳工作条件下,首先连续测定空白溶液 11 次,以 3 倍标准偏差计算方法检出限。其次测量钢的系列标准溶液,以钢的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为横坐标,对应的发射强度为纵坐标,绘制校准曲线,最后对不同含量的钢样品进行精密度实验。计算结果: In 230.606 nm 的检出限为 0.03 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,换算成质量百分比浓度后为 0.000 15%,其检测下限为 5 倍检出限量,经计算约为 0.000 8%。钢的质量浓度在 0.15~4.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围以内与其发射强度呈线性,线性回归方程为 $y=5.642x+0.256$,相关系数 $r=0.9993$ 。其精密度结果见表(见表 5)。

2.6 样品分析

按照实验方法选择5个烟道灰样品进行回收率和对比实

验。并将测定结果与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[1]进行对比(见表5)。

表5 样品分析试验结果($n=11$)
Table 5 Sample analysis of test results ($n=11$)

样品编号	ICP-MS/%	ICP-AES/%	RSD/%	/%	测定总量/%	回收率/%
烟道灰 1	0.000 5	0.000 2	9.46	0.000 1	0.000 4	133
				0.000 2	0.000 6	150
				0.000 3	0.000 7	140
烟道灰 2	0.000 9	0.000 8	4.82	0.000 5	0.001 3	100
				0.001 0	0.001 8	100
				0.002 0	0.002 7	96.4
烟道灰 3	0.005 3	0.005 0	2.96	0.002 5	0.007 2	96.0
				0.005 0	0.009 6	96.0
				0.010 0	0.014 8	98.7
烟道灰 4	0.012	0.011	1.89	0.005	0.016	100
				0.010	0.022	105
				0.020	0.032	103
烟道灰 5	0.051	0.051	0.728	0.025	0.070	98.6
				0.050	0.101	100
				0.100	0.135	89.4

由表5可知:当样品中钢含量低于检测下限时,两种方法测定结果相差2.5倍。其回收率都大于130%;接近检测下限0.000 8%时,两种方法测定结果比较吻合,其回收率在96%~100%之间;当钢的含量在0.051%时,两种方法测定结果一致。由于校准曲线中钢的最高含量为 $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,经计算可得钢的检测上限为0.10%,其50%加入量的回收率为98.6%,在线性范围内;100%加入量的回收率为100%,在检测上限边缘;而200%加入量的回收率为89.4%,已经远远超出检测上限,因此该实验方法烟道灰样

品中钢含量的分析定在0.000 8%~0.10%之间。在生产中由于大部分样品中钢含量都在0.001%~0.01%之间,低于含量0.001%很少,因此该方法可满足烟道灰样品中钢含量的日常分析。该法与ICP-MS法相比,尽管后者可测定0.000 3%的钢,但是由于后者检测对环境要求较高,并且仪器价格昂贵,一般实验室无条件配备,况且在生产中钢含量小于0.001%样品非常少,其冶炼成本较高,因此为了节约成本,可采用本法进行实验。

References

- [1] NI Wen-shan, ZHANG Hong-li, GAO Xiao-fei, et al(倪文山,张宏丽,高小飞,等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2018, 38(3): 8.
- [2] WU Ming-li, YE Xin-min, ZENG Yan, et al(武明丽,叶新民,曾艳,等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2017, 37(1): 47.
- [3] YE Xin-min(叶新民). Guangdong Chemical Industry(广东化工), 2017, 44(14): 245.
- [4] HU De-sheng, ZHOU Xi-lin, LI Fen, et al(胡德声,周西林,李芬,等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2015, 35(8): 29.
- [5] HU De-sheng, ZHOU Xi-lin, LI Fen, et al(胡德声,周西林,李芬,等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2015, 35(6): 35.
- [6] ZHOU Xi-lin, WANG Jiao-na, LIANG Bo, et al(周西林,王娇娜,梁波,等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2018, 38(10): 28.
- [7] ZHANG Lei, TANG Hui, WANG Hui, et al(张磊,唐辉,王辉,等). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报), 2015, 36(2): 156.
- [8] YANG Tie-jin(杨铁金). Analysis Sample Pretreatment and Separation Technology(分析样品预处理及分离技术). 2nd ed.(第2版). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2018.

Determination of Indium in Flue Ash via ICP-AES Method

ZHOU Xi-lin, WANG Jiao-na, MI Hai-peng, HUANG Qing-qing, LIU Zhong-ming
Chong Qing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401123, China

Abstract Indium is a silver-white rare and scattered metal with an average mass fraction of 0.000 01% in the earth's crust. In order to accurately determine the low content of indium in the flue ash sample, we preliminarily analyzed the composition of the sample to ascertain the dissolved acid and its proportion in our work. The hydrochloric, nitric, hydrofluoric and perchloric acids ($V : V : V : V = 15 : 5 : 2 : 2$) were successively and gradually added to completely dissolve the sample, and then cooled to room temperature and transferred into a shunt funnel. Following, the above-obtained mix was diluted with ammonium bromide as salt precipitator (the volume of solution was controlled to about 25 mL), and ethyl acetate as an extractant and diluents. The extraction solution was directly introduced into the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) equipped with an organic injection system to determine the indium with the analytical spectral line 230.606 nm in the flue ash sample. Thus the method for determination of indium in the flue ash sample by ICP-AES was established. In this work, an extraction separation method was to eliminate the interference of matrix elements and coexisting elements after the sample was dissolved. The optimal experimental conditions were obtained through a series of conditional experiments on extraction acidity, extractant, extraction method, salt analyzer and analytical spectral line. The mass concentration of indium was linear with its emission intensity in the range of 0.25 to 4.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with the linear correlation coefficient 0.999 3 and the detection limit 0.03 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The relative standard deviation of the determination results ($n=11$) was less than 5%, and the recovery rate was 92%~102%. The determination results of indium in five flue ash samples were relatively consistent compared with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method according to the above experimental steps. Moreover, this method would be used for batch detection of flue ash samples with indium content between 0.000 8% and 0.10% because of its simple, fast, sensitive, and higher accuracy advantages compared with existing analytical methods (EDTA titration, spectrophotometry, atomic absorption spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, mass spectrometry, etc.).

Keywords Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; Flue ash; Ethyl acetate; Indium

(Received Mar. 21, 2019; accepted Jul. 25, 2019)