ICP – OES 法测定锌片中的 Al、Fe、Sb 杂质含量*

郝丽荣,赵布和,周景涛,张 娜,马璐娜

(内蒙古包钢钢联股份有限公司化检验中心,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 样品经稀硝酸溶解完全后,选取 Al 167.079 nm、Fe 238.204 nm、Sb 206.833 nm 作为分析线,建立电感耦合等离子体全谱发射光谱法(ICP – OES)测定锌片中杂质元素(Al、Fe、Sb)含量的方法。实验表明,检测范围为 Al:0.50 ~ 5.0 μg/mL,Fe:0.05 ~ 0.50 μg/mL,Sb:0.05 ~ 0.50 μg/mL。校准曲线线性相关系数均在0.999以上。方法的检出限为0.018 ~ 0.100 μg/g。按照实验方法测定锌片生产样品,结果的相对标准偏差(RSD,n = 10)均小于5.0%,加标回收率在98% ~ 102%之间。

关键词: ICP – OES 法; 锌片; 杂质含量

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009 – 5438(2020)03 – 0091 – 04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.03.023

Determination of Content of Al, Fe and Sb Impurities in Zinc Flakes with ICP – OES Method

Hao Li – rong, Zhao Bu – he, Zhou Jing – tao, Zhang Na, Ma Lu – na

(*Chemical Inspection Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: After the sample was completely dissolved by dilute nitric acid, the method for determining contents of impurity elements (Al, Fe and Sb) in zinc flakes with inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP – OES) was established by selecting Al 167.079 nm, Fe 238.204 nm and Sb 206.833 nm as the analytical line. The results showed that the detection ranges of Al, Fe and Sb were 0.50 ~ 5.0 μg/mL, 0.05 ~ 0.50 μg/mL and 0.05 ~ 0.50 μg/mL respectively. The linear correlation coefficients of calibration curve were all over 0.999 and the detection limit of method was 0.018 ~ 0.100 μg/g. The production samples of zinc flakes were determined according to the experimental method, the relative standard deviations (RSD, n = 10) were all smaller than 5.0% and adding standard recovery was 98% ~ 102%.

Key words: ICP – OES method; zinc flakes; impurity content

近年来,随着镀锌工艺的发展成熟,市场对镀锌材料的需求越来越多,而镀锌片中各杂质元素含量的准确测定对生产合格的镀锌产品起着不可小觑的指导作用。ICP – OES 法有着快速多元素同时测定、测定灵敏度高、基体效应低、标准曲线具有较宽的线性范围、具有良好的精密度和重复性等优点[1],因而采用 ICP – OES 法可快速、准确测定镀锌片中各杂质元素的含量。

镀锌片中所含杂质元素含量对其性能有较大影响,随着杂质元素含量的增大,其耐腐蚀性会越来越差,因此建立镀锌片样品中杂质元素含量的测定方法具有重要意义。之前很少有这方面的资料可查,

* 收稿日期:2019 – 11 – 01

作者简介:郝丽荣(1985 –),女,内蒙古呼和浩特市人,助理工程师,现从事化学分析工作。

中国知网 https://www.cnki.net

经实验发现本方法分析速度快，操作简单，精密度好，准确度高，目前已推广应用到实际生产中。

1 实验部分

1.1 实验仪器与材料

1.1.1 实验仪器及工作条件

ICAP 6300 电感耦合等离子体发射全谱直读光谱仪（美国赛默飞世尔科技公司）；GWA－UN4－20 纯水仪（北京普析）。仪器最佳工作条件见表1。

表1 ICP－OES 工作条件

雾化器流量 /(L·min^{-1})	功率 /W	冷却气流量 /(L·min^{-1})	辅助气流量 /(L·min^{-1})	载气流量 /(L·min^{-1})	积分时间 /s	观测高度 /mm	观测方式
0.75	1 150	15	0.5	0.8	20	12	径向

1.1.2 实验材料

氩气：纯度＞99.999%的高纯气；

高纯锌粒：纯度＞99.995%的屑状物；

硝酸：优级纯；

盐酸：优级纯。

标准溶液的准备：Al 元素标准溶液浓度为1 000 μg/mL；Fe 元素标准溶液浓度为1 000 μg/mL；Sb 元素标准溶液浓度为1 000 μg/mL。

实验用锌片样品：由专用锌锅取样勺取制，呈平面片状，剪切成边长约为5 mm 正方形小片。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

称取0.100 0 g（精确到0.000 1 g）锌片样品，置于100 mL 铁钢容量瓶中，加入10 mL 硝酸（1＋1），低温加热溶解至样品全部溶解，取下冷却至室温，用高纯水定容，摇匀，静置。用于测定锌片中 Al、Fe、Sb 含量。随同试样做空白试验。

1.2.2 标准曲线绘制

分别在7个100 mL 钢铁容量瓶中加入0.100 0 g高纯锌粒（纯度99.995%的屑状物）打底，再加入10 mL 硝酸（1＋1）按1.2.1 样品处理步骤进行溶解，冷却。分别加入 Al 标准溶液（1 μg/mL、0.1 μg/mL），Fe、Sb 标准溶液（0.1 μg/mL、0.01 μg/mL）配置成质量浓度 Al 为：0、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00 μg/mL。Fe、Sb 元素质量浓度为：0、0.05、0.10、0.20、0.40、0.80、1.00 μg/mL 的标准曲线，定容，待测。以元素质量浓度为横坐标，强度为纵坐标，绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理实验

2.1.1 酸种类的选择

由于 ICP 光谱分析的试样为溶液状态，因此溶液的黏度、比重及表面张力等均对雾化过程、雾滴粒径、气溶胶的传输以及溶剂的蒸发等都有影响，而黏度又与溶液的组成、酸的浓度和种类及温度等因素相关[2]。酸的浓度和种类对溶液的物理性质有明显的影响，在相同的酸度下，黏度以下列的次序递增：$HCl \leqslant HNO_3 \leqslant HClO_4 \leqslant H_3PO_4 \leqslant H_2SO_4$。其中 HCl 和 HNO_3 黏度接近，且较小。H_3PO_4、H_2SO_4 的粘度大且沸点高，因此在 ICP 光谱分析处理样品中，尽可能用 HCl 和 HNO_3，而尽量避免用 H_3PO_4 和 H_2SO_4[3]。因为工作曲线采用硝酸打底，且硝酸经济方便易获取，所以选择硝酸。

2.1.2 酸量的选择

按实验方案配置1＋1的硝酸，改变酸的加入量后，测定一标准溶液样品强度数据如表2所示。根据强度、空白值、消解能力等综合因素考虑，为使样品全部进入溶液，同时尽可能使溶液的酸度降低、干扰降低、成本降低，最后选定（1＋1）硝酸10 mL 为最佳。

表2 酸度的选择实验 cps

溶液强度	5 mL	8 mL	10 mL	12 mL	15mL
Al 标准溶液	154.33	171.46	172.32	173.85	171.10
Fe 标准溶液	147.95	173.19	173.94	172.57	173.62
Sb 标准溶液	53.126	57.372	58.578	58.543	58.969

2.2 仪器的条件实验

2.2.1 仪器功率的选择实验

由于没有标样，取 Al 浓度为2 μg/mL，Fe、Sb 浓度为0.2 μg/mL 的混合标准溶液，其他设置保持不变，改变 RF 功率（1 000～1 300 W），随着 RF 功率的逐渐升高，各分析谱线的强度逐渐增强，但增幅趋缓，考虑到铝、锑在采用较高功率时空白实验强度增幅更为明显，即信噪比出现上升现象，我们综合考虑光强度增强和信噪比增大的关系，折中选择 RF 功

中国知网 https://www.cnki.net

率为 1 150 W。不同功率下，三元素光强度的情况　　变化见表 3。

表 3　功率的选择实验

光强度/cps	1 000 W	1 100 W	1 150 W	1 200 W	1 300 W
Al	169.05	170.14	172.32	171.42	170.86
Fe	165.58	169.46	173.94	172.53	172.26
Sb	55.463	57.844	58.578	57.935	57.588

2.2.2　观测高度的选择实验

其他设置保持不变，改变观测高度，测定数据见表 4。随着观测高度的逐渐升高，各元素分析谱线的强度逐渐降低，在确定观测高度时，观测高度太高则干扰趋重，观测高度太低则检出限都变坏[4]，最终选择 12 mm 为最佳。

表 4　观测高度的选择实验　　cps

光强度	10 mm	12 mm	14 mm	15 mm
Al	174.23	172.32	171.70	168.99
Fe	175.80	173.94	172.47	170.35
Sb	60.113	58.578	57.826	56.297

2.2.3　观测方式的选择实验

其他设置保持不变，改变观测方式发现试样中微量杂质含量差距不大，要同时测出准确结果，实验发现轴向径向强度相差 10 倍左右，而径向观测干扰小，因此选择径向观测。

2.2.4　载气流量的选择实验

为了获得好的分离效果与最大的 ICP 发射强度，必须对载气流量进行优化。其他条件不变，改变载气流量，测量同一标准溶液，当载气流量在 0.7 ~ 0.9 L/min 时，峰高强度较大且比较平稳。从最佳信噪比角度比较，我们折中选择载气流速为 0.8 L/min，见图 1。

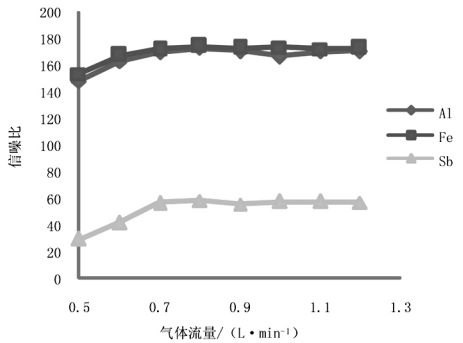


图 1　载气流量与强度关系图

2.3　分析线的选择

在 ICP 上根据仪器软件推荐元素的波长，选择灵敏度前三的波长进行试验，测定取 Al 浓度为 2 μg/mL，Fe、Sb 浓度为 0.2 μg/mL 的混合标准溶液，数据如表 5、表 6、表 7 所示，根据仪器测试结果显示元素 Al 波长 167.079 nm、元素 Fe 波长 238.204 nm、元素 Sb 波长 206.833 nm 结合移动谱峰，校正干扰、更新方法，拟合后查看谱峰位置和相关系数综合分析，最后选定的待测元素分析线如表 8所示。

表 5　Al 元素波长的选择实验

波长 /nm	Al 标准溶液 2.00 /(μg·mL⁻¹)	强度 /cps	空白值 /cps
167.078	1.98	172.32	0.001
308.215	1.93	28.725	0.002
309.271	1.84	57.415	0.001

表 6　Fe 元素波长的选择实验

波长 /nm	Fe 标准溶液 0.20 /(μg·mL⁻¹)	强度 /cps	空白值 /cps
238.204	0.21	173.94	0.0002
259.940	0.16	39.909	0.0003
239.562	0.27	53.433	0.0002

表 7　Sb 元素波长的选择实验

波长 /nm	Sb 标准溶液 0.20 /(μg·mL⁻¹)	强度 /cps	空白值 /cps
206.833	0.20	61.578	0.0003
217.581	0.23	52.081	0.0004
231.147	0.15	42.386	0.0004

表 8　待测元素分析线(仪器设置)

分析元素	波长/nm
Al	167.079
Fe	238.204
Sb	206.833

中国知网　https://www.cnki.net

2.4 样品分析

2.4.1 标准曲线及方法检出限

按操作步骤1.2.2绘制工作曲线，测试试剂空白溶液10次，结果如表9所示，以其标准偏差的3倍作为方法检出限，检出限在0.018 ~0.100 μg/g之间，曲线相关系数均在0.999以上。

表9 标准曲线及方法检出限

元素	线性方程	线性范围/(μg·mL^{-1})	相关系数	检出限/(μg·mL^{-1})
Al	$Y = 89.763X - 2.438\ 6$	0.50 ~ 5.00	0.999 3	0.100
Fe	$Y = 0.651\ 5X - 1.105\ 0$	0.05 ~ 0.50	0.999 6	0.050
Sb	$Y = 0.303X + 0.305\ 2$	0.05 ~ 0.50	0.999 5	0.018

2.4.2 精密度实验

对同一样品进行10次分析测定计算其精密度，通过表示精密度常用的相对标准偏差来验证方法的重现性[5-6]。如表10所示，在不同批次的操作下，测定结果有很好的平行性，证明了采用硝酸(1+1)溶样，样品溶解完全且在溶样过程中无损失，rsd均小于5.0%，分析方法符合光谱分析常规要求。

表10 方法精密度 %

样品号	测定值	平均值	标准偏差	rsd
锌片1#(Al)	0.281,0.276,0.280,0.279,0.283,0.267,0.269,,0.284,0.280,0.282	0.278	0.005 5	2.0
锌片1#(Fe)	0.035,0.039,0.036,0.035,0.038,0.037,0.035,0.038,0.037,0.036	0.037	0.001 4	3.8
锌片1#(Sb)	0.020,0.019,0.020,0.019,0.021,0.020,0.019,0.020,0.019,0.020	0.020	0.000 6	3.0

2.5 加标回收率

在实验中，盐量改变，黏度也随之改变，这种情况将导致提升量不一致，而采用基体匹配可有效消除基体效应，本方法在配置标准溶液中分别加入与试样等量的高纯锌粒作为基体元素，同时扣除背景消除基体对待测元素的光谱干扰，确定了最佳实验条件[7]。

在万分之一天平上准确称取0.1000 g高纯锌粒，杂质含量理论值Al<0.000 01%，Fe<0.000 01%，Sb<0.000 01%(在实际测量中已超出ICP的检测灵敏度，所以可忽略高纯锌中杂质含量)。高纯锌粒按照1.2.1中的溶样步骤处理，加入2 mL Al(100 μg/mL)，2 mL Fe、Sb(10 μg/mL)定容后进行测定，测定结果及回收率见表11，加标回收率均在98% ~102%之间。

表11 加标回收实验

加入元素	加入量/mL	理论值/%	测定值/%	回收率/%
Al	2	0.200	0.202 0	101
Fe	2	0.020	0.019 6	98
Sb	2	0.020	0.020 4	102

3 结束语

实验结果表明，通过ICP-OES法测定锌片中的Al:0.50 ~5.0 μg/mL，Fe:0.05 ~0.50 μg/mL，Sb:0.05 ~0.50 μg/mL范围内的杂质含量，精密度良好，准确度良好，加标回收率良好，本方法操作简单，快捷准确，可以满足分析标准及现场生产要求。

参考文献

[1] Soudier L, Mermet J.-M. Use of normalized relative line intensities for qualitative and semi-quantitative analysis in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a custom segmented-array charge-coupled device detector. Part I: Principle and feasibility [J]. Applied Spectroscopy, 1995, 49(10): 1478-1484.

[2] 金泽祥，郑毅. ICP-AES发射光谱的干扰效应[J]. 分析实验室，1988，7(1)：26-43.

(下转第98页)

中国知网 https://www.cnki.net

个人，积极开展技术难题竞标、科技悬赏等“研发众包”活动，充分调动公司内外部科技资源，快速突破技术瓶颈制约，力争实现创新的跨越发展。

3.5 做好科研规划制定创新战略

要研究制定创新战略。注重科研的规划性和战略性，抓紧启动公司“十四五”科研战略的前期研究，明确公司创新工作必须突破的领域和环节，确定创新工作的重点与方向，提前做好准备工作。

建立科研成果转化工作机制和配套制度，不断提高课题项目的转化应用比例和效率，推动课题项目产业化发展，促进科技成果与市场、用户对接，形成持续提供技术支持与持续获得收益回报的良性循环。

4 结束语

党的十八大以来，习近平总书记把创新摆在国家发展全局的核心位置，高度重视科技创新，围绕实施创新驱动发展战略、加快推进以科技创新为核心的全面创新，提出一系列新思想、新论断、新要求。创新是引领发展的第一动力。抓创新就是抓发展，谋创新就是谋未来。实施创新驱动发展战略，打造创新型企业，意义深远、使命光荣。

包钢应高度重视科技创新的重要战略地位和作用，不断增强创新驱动发展的责任感、使命感和紧迫感，让科技创新成为引领公司发展的第一动力，加快建设创新型包钢。

我们应坚持以习近平新时代中国特色社会主义思想为指导，继承和发扬包钢创新发展的优良传统，进一步坚定信心、锐意进取、攻坚克难、再接再厉，不断开创公司创新工作的新局面，以高质量创新推动高质量发展，努力为打造现代化新包钢做出新的更大贡献。

参 考 文 献

[1] 国务院. 国务院关于优化科研管理提升科研绩效若干措施的通知[EB/OL]. //www.gov.cn/zhengce/content/2018-07/241[EB/OL]. content5308787.html，2018-07-24.

[2] 包头市科学技术局. 包头市科技计划项目管理办法[EB/OL]. http://kjj.baotou.gov.cn/c/2019-04-24/1300899.html，2019-04-24.

（上接第94页）

[3] ATC001 电感耦合等离子体原子发射光谱分析技术[M]. 北京：中国质检出版社，2011.

[4] 陶美娟，梅坛，鄢国强. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镁及镁合金中17种元素[J]. 理化检验-化学分册，2010，46(7)：732-737.

[5] BG/T 6379.1—2004，测量方法与结果的准确度(准确度和精密度) 第1部分[S].

[6] BG/T 6379.2—2004. 测量方法与结果的准确度(准确度和精密度) 第2部分[S].

[7] 杨建兵. ICP-AES法测定优质锌中杂质元素[J]. 湖南有色金属，2013，(1)：79-81.

中国知网 https://www.cnki.net