

ICPE-9820 测定炭阳极用煅后石油焦中元素含量

ICP-187

摘要：参考标准 YS/T 587.5《炭阳极用煅后石油焦检测方法 第 5 部分 微量元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（草案），使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪建立了测定炭阳极用煅后石油焦样品中多种元素含量的方法。该方法样品灰化效果好，标准曲线线性良好（ $r > 0.999$ ），检出限低。试验结果表明，该方法适用于炭阳极用煅后石油焦中多元素的测定。

关键词：炭阳极 煅后石油焦 ICPE-9820 元素

技术特点：

- ❖ ICPE-9820 采用真空光室设计，开机无需吹扫等待，减少气体消耗。
- ❖ 垂直放置的炬管可有效减少样品在炬管壁的吸附沉积。

炭阳极是电解铝行业的主要消耗品之一，而煅后石油焦则是电解铝行业生产炭阳极的主要原料。我国作为电解铝第一生产大国，占全球产能的一半以上，因此煅后石油焦消耗量相当巨大。煅后石油焦中的杂质元素会给电解铝的生产带来一定的负面影响，例如预焙阳极中的微量元素含量直接关系到铝的纯度和电解铝生产中电流利用效率、电能消耗、炭阳极消耗以及环境保护等。

在与国际接轨的过程中，炭阳极的生产技术指标在不断地进行调整，煅后石油焦对炭阳极质量的影响也日益受到重视。因此，为适应我国煅后石油焦商品化程度的不断提高和出口的增加，满足铝电解用炭阳

极生产技术的不断进步，引导并拓展市场，加强对煅后石油焦的规范管理，更好的与国际标准接轨，不断完善炭阳极用煅后石油焦中微量元素的测定方法具有重要意义。

电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）具有分析速度快、精密度高、可同时对多元素进行准确测定等优点，是元素分析的有力工具。本文参考标准 YS/T 587.5《炭阳极用煅后石油焦检测方法 第 5 部分 微量元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（草案），使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪对炭阳极用煅后石油焦中多种元素含量进行测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪

1.2 试剂

基体溶液：称取 20 g±0.1 g 硼酸锂放入铂金皿中，置于 1000°C 马弗炉中熔融 5 min，取出冷却，将盛有已冷却重结晶的硼酸盐的铂金皿放到烧杯中，加入 1000 mL 硝酸溶液（10%），在电热板上缓慢加热并搅拌样品，直至硼酸盐完全溶解。用水冲洗铂金皿和玻璃棒并入硼酸锂溶液中，将热溶液立即转移到 2000 mL 容量瓶中用水稀释到 1800 mL 以免结晶，混匀并冷却到室温，用水稀释至刻度，混匀，将全部溶液过滤备用。

1.3 分析条件

仪器分析条件见表 1。

表 1 仪器分析条件

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	14.0 L/min
辅助气流速	1.20 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	标准炬管	雾化器类型	同心雾化器
雾化室	旋流雾室	高频频率	27.12 MHz

1.4 样品前处理

1.4.1 准确称量 5.0000 g 试样置于铂金皿中，将铂金皿放入马弗炉中，升温至 700°C ±10°C，灼烧 6 h，取出铂金皿，置于干燥器中冷却至室温。

1.4.2 称取 0.5 g 硼酸锂（精确至 0.0001 g），均匀地撒在灰分上，将铂金皿放入马弗炉中，1000°C ±10°C 灼烧 2 min，取出，轻轻转动铂金皿中熔融物溶解灰分，继续在马弗炉中加热 2 min。

1.4.3 将熔融物冷却 5 min ~ 10 min，加入 25 mL 硝酸溶液（10%），放入超声波浴中，直至熔融物彻底溶解。取出铂金皿，用水洗涤，溶液转移到 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

1.4.4 根据试样中各元素的含量，按表 2 移取相应体积的试液和硝酸溶液（10%）于容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，待测。

表 2 样品移取体积

质量分数 /%	移取样品体积 /mL	10% HNO_3 体积 /mL	容量瓶体积 /mL	样品稀释倍数
0.0005~0.02	全部	--	100	1
0.02~0.10	10.00	25.00	100	10

■ 结果与讨论

2.1 校准曲线

标准溶液系列 I：根据样品中待测元素的含量，于 100 mL 容量瓶中按表 3 中各元素的浓度配制校准曲线，为保持与试液中锂浓度一致，再分别加入 50 mL 基体溶液，用水稀释至刻度，混匀。

标准溶液系列 II：根据样品中待测元素的含量，于 100 mL 容量瓶中，加入 25 mL 硝酸溶液（10%），按表 4 中各元素的浓度配制校准曲线，为保持与试液中锂浓度一致，再分别加入 5 mL 基体溶液，用水稀释至刻度，混匀。

表 3 标准溶液系列 I

单位：μg/mL

元素	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8
Al	0.00	--	--	--	1.00	2.00	5.00	10.00
Ba	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	--	--	--
Ca	0.00	--	--	--	1.00	2.00	5.00	10.00
Cr	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	--	--	--
Fe	0.00	--	--	--	1.00	2.00	5.00	10.00
K	0.00	0.40	1.00	5.00	--	--	--	--
Mg	0.00	--	--	0.50	1.00	2.00	5.00	--
Mn	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	--	--	--
Na	0.00	1.00	5.00	10.00	20.00	--	--	--
Ni	0.00	--	--	--	1.00	2.00	5.00	10.00
P	0.00	0.20	0.50	1.00	--	--	--	--
Pb	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	--	--	--
Si	0.00	2.34	5.84	11.69	17.53	--	--	--
Ti	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	--	--	--
V	0.00	--	--	--	1.00	2.00	5.00	10.00
Zn	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	--	--	--

表 4 标准溶液系列 II

单位: $\mu\text{g/mL}$

元素	STD1	STD2	STD3	STD4
Al	0.00	1.00	2.00	5.00
Ca	0.00	1.00	2.00	5.00
Fe	0.00	1.00	2.00	5.00
Ni	0.00	1.00	2.00	5.00
V	0.00	1.00	2.00	5.00

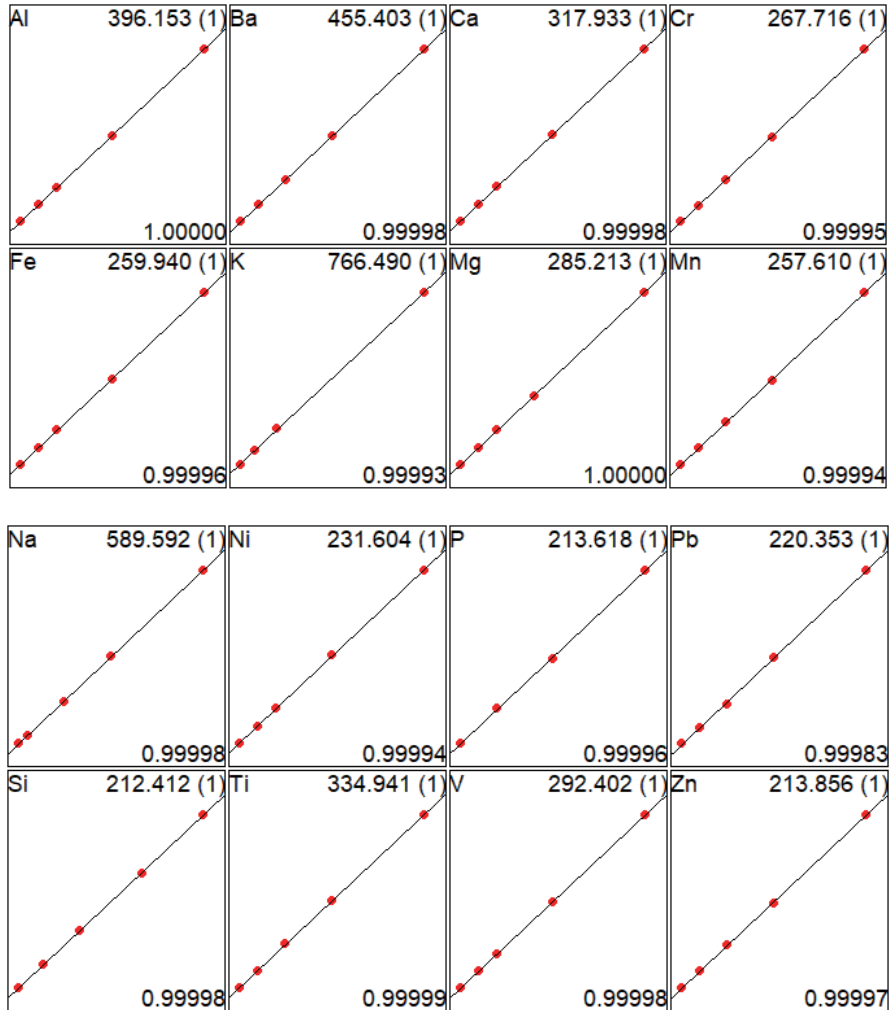


图 1 标准溶液系列 I 曲线图

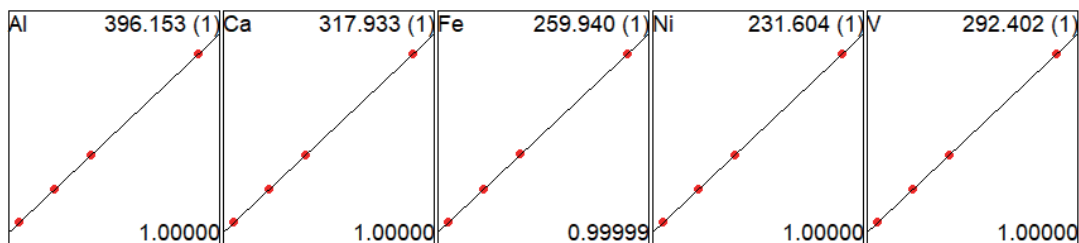


图 2 标准溶液系列 II 曲线图

注：标准溶液系列 I 中所有待测元素观测方向为轴向观测，标准溶液系列 II 中所有待测元素观测方向为纵向观测。

2.2 方法检出限和定量限

在标准溶液系列 I 的工作条件下, 使用样品空白溶液测定 11 次, 分别以浓度的 3 倍和 10 倍标准偏差 (SD) 计算检出限和定量限。按样品称量 5.0000 g, 定容体积为 100 mL 计算方法检出限和定量限, 结果见下表 5 所示。

表 5 方法检出限及定量限

元素	波长 (nm)	相关系数	方法检出限 (%)	方法定量限 (%)
Al	396.153	1.00000	6.00×10^{-6}	2.00×10^{-5}
Ba	455.403	0.99998	6.00×10^{-7}	2.00×10^{-6}
Ca	317.933	0.99998	5.40×10^{-6}	1.80×10^{-5}
Cr	267.716	0.99995	2.40×10^{-6}	8.00×10^{-6}
Fe	259.940	0.99996	7.20×10^{-6}	2.40×10^{-5}
K	766.490	0.99993	5.76×10^{-5}	1.90×10^{-4}
Mg	285.213	1.00000	3.60×10^{-6}	1.20×10^{-5}
Mn	257.610	0.99994	1.20×10^{-6}	4.00×10^{-6}
Na	589.592	0.99998	2.76×10^{-5}	9.20×10^{-5}
Ni	231.604	0.99994	1.62×10^{-5}	5.40×10^{-5}
P	213.618	0.99996	3.00×10^{-5}	1.00×10^{-4}
Pb	220.353	0.99983	4.50×10^{-5}	1.50×10^{-4}
Si	212.412	0.99998	9.18×10^{-5}	3.10×10^{-4}
Ti	334.941	0.99999	6.00×10^{-7}	2.00×10^{-6}
V	292.402	0.99998	1.20×10^{-6}	4.00×10^{-6}
Zn	213.856	0.99997	2.40×10^{-6}	8.00×10^{-5}

2.3 样品测试结果

对 6 个样品进行测定, 测试结果见表 6。

表 6 方法检出限及定量限

元素	样品	测定结果 (%)	RSD (% , n=11)	元素	样品	测定结果 (%)	RSD (% , n=11)
Al	GPW1	0.00781	0.68	Ba	GPW1	0.00062	0.51
	GPW2	0.05156	0.91		GPW2	0.00082	0.35
	GPW3	0.00979	0.58		GPW3	0.00019	0.53
	1#	0.05273	1.21		1#	0.00079	0.37
	6#	0.04189	0.55		6#	0.00080	0.67
	9#	0.00387	1.04		9#	0.00066	0.82
Ca	GPW1	0.02683	0.86	Cr	GPW1	0.00024	0.38
	GPW2	0.02411	0.66		GPW2	0.00016	5.59
	GPW3	0.00848	0.91		GPW3	0.00018	6.23
	1#	0.02840	0.31		1#	0.00054	3.34
	6#	0.05673	0.23		6#	0.00090	0.92
	9#	0.01148	0.43		9#	0.00010	5.91

Fe	GPW1	0.01873	0.59	K	GPW1	0.00078	1.03
	GPW2	0.01200	0.29		GPW2	0.00107	0.99
	GPW3	0.04220	0.52		GPW3	0.00142	1.22
	1#	0.06695	0.57		1#	0.00678	1.05
	6#	0.07740	0.26		6#	0.00350	1.36
	9#	0.02673	0.79		9#	0.00059	1.82
	Mg	GPW1	0.00092		1.45	Mn	GPW1
GPW2		0.00200	0.54	GPW2	0.00025		4.56
GPW3		0.00096	0.96	GPW3	0.00033		0.52
1#		0.00348	0.70	1#	0.00152		0.24
6#		0.00430	0.85	6#	0.00186		0.43
9#		0.00116	1.24	9#	0.00024		3.81
Na		GPW1	0.00112	1.79	Ni		GPW1
	GPW2	0.00588	0.78	GPW2		0.01885	0.63
	GPW3	0.00183	1.03	GPW3		0.01987	0.49
	1#	0.04307	0.89	1#		0.01906	0.26
	6#	0.02120	0.94	6#		0.02136	0.38
	9#	0.00425	0.85	9#		0.02553	0.53
	P	GPW1	0.00056	13.0		Pb	GPW1
GPW2		0.00043	17.9	GPW2	N.D.		--
GPW3		0.00039	21.9	GPW3	N.D.		--
1#		0.00100	6.94	1#	0.00097		1.28
6#		0.00090	8.96	6#	0.00036		1.72
9#		0.00044	16.3	9#	N.D.		--
Si		GPW1	0.01777	1.07	Ti		GPW1
	GPW2	0.01233	1.11	GPW2		0.00105	0.26
	GPW3	0.01827	0.71	GPW3		0.00082	0.44
	1#	0.02411	0.68	1#		0.00067	0.26
	6#	0.03347	0.72	6#		0.00094	0.45
	9#	0.00662	2.08	9#		0.00026	0.77
	V	GPW1	0.01852	0.28		Zn	GPW1
GPW2		0.01359	0.26	GPW2	0.00036		0.73
GPW3		0.05944	0.69	GPW3	0.00039		0.80
1#		0.05416	0.43	1#	0.00183		0.27
6#		0.02347	0.43	6#	0.00103		0.41
9#		0.01426	0.58	9#	0.00053		0.50

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文参考有色金属行业标准 YS/T 587.5《炭阳极用煅后石油焦检测方法 第 5 部分 微量元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（草案），使用岛津 ICPE-9820 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定了炭阳极用煅后石油焦中的多种元素含量，该方法线性良好（ $r > 0.999$ ），检出限低。对 6 个样品中的 16 种元素进行测定，相对标准偏差在 0.23% ~ 21.9% 之间。该方法前处理效果良好、仪器操作简便，适用于炭阳极用煅后石油焦中多元素含量的快速测定。

岛津应用云

