

来稿摘登

电感耦合等离子体原子发射光谱法
测定人造金刚石中铁、钴、锰、镍高光洁子^{*1} 李艳萍¹ 冯圣雅¹ 谢琰军¹ 况春江¹ 曹彬²¹(安泰科技股份有限公司,北京 100081) ²(钢铁研究总院,北京 100081)

1 引言

近年来,我国人造金刚石的产量和应用有了很大的发展。以现有的人造金刚石合成技术,通常以 Fe, Ni, Co, Mn 等元素组成的合金作为触媒,这使人造金刚石中极易残留这些金属组成的包裹体。诸多研究表明,包裹体含量和分布情况对人造金刚石的性能有着重要影响^[1]。经查阅文献,已有使用 X 射线荧光光谱法对人造金刚石中杂质元素含量进行半定量分析的报道^[2]。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)被广泛应用于岩矿、土壤样品中多元素分析^[3]。本实验以在大气气氛中高温灰化和混合酸对样品进行前处理,采用 ICP-AES 测定人造金刚石中 Fe, Co, Ni 和 Mn。本方法操作简便,处理效果良好。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂 iCAP6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司);CP64 电子天平(灵敏度 0.1 mg, 德国 Sartorius 公司)。去离子水;电阻率 18.2 MΩ·cm;HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄ 均为 GR 级;Fe, Co, Ni 和 Mn 标准贮备液;1000 mg/L(国家钢铁材料测试中心);标准溶液系列:由上述标准贮备液混合成的混合标准溶液逐级稀释而成,介质为 5%(V/V)王水-HClO₄(1:1, V/V)。

2.2 仪器工作条件和参数 ICP-AES 工作参数如下:高频功率 1150 W,辅助气流速 0.5 L/min,观察高度 15 mm,泵速 50 r/min,积分时间 15 s。

由于样品中被测元素含量较低,且无基体干扰,所以分析谱线选择灵敏线即可:Fe 240.488(140),Co 228.616(447),Mn 257.610(131)和 Ni 231.604(445)。

2.3 样品前处理方法 准确称取 1 g(精确至 0.0001 g)样品于 80 mL 石英烧杯中(颗粒状样品应尽量在石英烧杯底部摊开,以利于灰化),放入马弗炉,在 1000 °C 保温 10 h 条件下进行高温灼烧,灼烧过程中适当打开炉门以补充空气。程序结束后,将带有样品灼烧后残留物的烧杯冷却至室温,并从炉中取出。用 H₂SO₄、王水和 HClO₄ 对残留物进行溶解,待残留物完全溶解后测定。

3 结果与分析

3.1 称样量、灼烧温度及时间的选择 根据样品中杂质元素含量,称取 1 或 2 g 样品。金刚石在氧中加热到 800 °C 以上则燃烧为 CO₂,在与空气隔绝的情况下加热即转变为石墨^[4]。据此,本实验在大气气氛中选择 3 个灼烧温度(800,900 和 1000 °C)和 4 个灼烧时间(6,8,10 和 12 h)进行样品灰化的正交设计试验。考虑到人造金刚石价格较贵且样品量有限,确定称重 1 g 样品,在大气气氛中 1000 °C 灼烧 10 h,作为样品灰化最佳条件。

3.2 酸溶条件的选择 样品经过灼烧后,其残留物的主要成分是人造金刚石中的杂质元素和极少量碳。残留物中极少量碳存在的原因是在灼烧过程中,处于石英烧杯底部的样品无法与空气完好接触所致。为了溶解残留物,比较了酸溶条件。实验表明,采用先滴加 0.2 mL H₂SO₄,再缓慢加入 10 mL 王水及 5 mL HClO₄ 的方法进行溶样,本方法速度快,效果好。

3.3 线性范围、相关系数和检出限 本实验配制两个系列的混合标准溶液,分别用于检测不同含量的样品。采用空白溶液和 3 个混合标准溶液绘制校准曲线。连续测定空白溶液 11 次,以其 3 倍标准偏差计算方法的检出限。结果见表 1。

按照 2.3 节的方法对人造金刚石样品进行精密测定($n=7$),相对标准偏差均小于 0.5%,表明方法的精密性很好。

3.4 人造金刚石样品测定结果及加标回收实验 采用本方法对样品 1#、2#、3#和 4#进行测定,同时在北京理化分析测试中心的电感耦合等离子体原子发射光谱仪上进行对比实验,结果见表 2。从表 2 可见,两实验室的测定值符合较好。

表 1 待测元素 Fe, Co, Mn, Ni 的线性范围、相关系数和检出限

Table 1 Linear range, correlation coefficient, detection limit of Fe, Co, Mn and Ni

待测元素 Element	线性范围 Linear range (mg/L)	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit (mg/L)	待测元素 Element	线性范围 Linear range (mg/L)	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit (mg/L)
Fe	0 ~ 80	0.99999	0.0147	Mn	0 ~ 2	0.99999	0.0006
Co	0 ~ 2	0.99999	0.0018	Ni	0 ~ 20	0.99995	0.0027

表 2 样品分析结果对比

Table 2 Comparison of analytical results for samples

样品 Sample	元素 Element	测定值 Found (g/kg)	Found by BCPCA * (g/kg)	样品 Sample	元素 Element	测定值 Found (g/kg)	Found by BCPCA * (g/kg)
1#	Fe	0.537	0.569	3#	Fe	0.121	0.128
	Co	0.014	0.014		Co	0.001	0.001
	Mn	0.010	0.010		Mn	0.010	0.010
	Ni	0.184	0.190		Ni	0.035	0.036
2#	Fe	2.170	2.268	4#	Fe	0.201	0.208
	Co	0.033	0.034		Co	0.007	0.007
	Mn	0.027	0.028		Mn	0.09	0.092
	Ni	0.680	0.698		Ni	0.054	0.053

* BCPCA: 北京理化分析测试中心(Beijing center of physical and chemical analysis); 样品前处理方法与本方法相同(The method of sample pretreatment is as the same as this experiment)。

由于目前尚无相关的人造金刚石标准物质,为了验证方法的准确性,按 2.3 节的方法及选定的测量条件,在已知含量的样品溶液中加入适量标准溶液,进行回收实验,ICP-AES 的加标回收率为 94.0% ~ 105.0%。

References

- HUANG Man, TANG Ming-Qiang, LUO Xi-Yu. *Powder Metallurgy Industry*, **2005**, 15(4): 33-39
黄漫, 唐明强, 罗锡裕. *粉末冶金工业*, **2005**, 15(4): 33-39
- FANG Jian-Feng, ZHANG Jin-Yuan, JIN Cheng-Hai, LIU Chun-Lan, ZHU Rui-Zhen. *Diamond and Abrasives Engineering*, **2001** (1): 13-16
方建锋, 张晋远, 金成海, 柳春兰, 朱瑞珍. *金刚石与磨料磨具工程*, **2001**, (1): 13-16
- YE Yuan-Cai, MENG Guang-Zheng, YANG Ju-Ting, FANG Jing, MAO Yan-Hui. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **1991**, 11(4): 61-70
叶苑才, 孟广政, 杨菊亭, 方静, 毛延辉. *光谱学与光谱分析*, **1991**, 11(4): 61-70
- SONG Qi-Sheng, SUN Si-Xiu. *Course of Inorganic Chemistry*. Jinan: Shandong University Press, **2001**: 257
宋其圣, 孙思修. *无机化学教程*. 济南: 山东大学出版社, **2001**: 257

Determination of Fe, Co, Mn and Ni in Synthetic Diamonds by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

GAO Guang-Jie¹, LI Yan-Ping¹, FENG Sheng-Ya¹, XIE Yan-Jun¹, KUANG Chun-Jiang¹, CAO Cheng²

¹(Advanced Technology & Materials Co., Ltd., Beijing 100081, China)

²(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract A method for the determination of Fe, Co, Mn and Ni in synthetic diamonds by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was proposed. The synthetic diamond sample was decomposed completely, while the sample was burned in air at 1000 °C for 10 h, and then a mixed acid of H₂SO₄, aqua regia and HClO₄ was used for the dissolving the residue of the sample. In this method, the limits of detection of Fe, Co, Mn and Ni were 0.0147, 0.0018, 0.0006 and 0.0027 mg/L, respectively. Under the optimum condition, Fe, Co, Mn and Ni in synthetic diamond sample were determined. The values of RSDs (n=7) were less than 0.5%. The recoveries of added standard were 94.0% - 105.0%.

Keywords Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Synthetic diamond; Iron; Cobalt; Manganese; Nickel

(Received 25 October 2013; accepted 10 January 2014)