

ICP-MS 法同时测定钢渣中 10 种矿质元素

喻 谨^{1,2}, 姚 曦¹, 汤 锋¹, 岳永德^{1*}

(1. 国际竹藤网络中心, 北京 100102; 2. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘 要: 建立了钢渣中多种矿质元素的检测方法。钢渣样品经 HNO₃-HF-HClO₄ 消化, 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法检测钢渣中 10 种矿质元素。该方法的检出限为 0.002~6.68 μg·g⁻¹, 加标回收率为 78.8%~105.7%, 相对标准偏差(RSD)为 0.68%~8.29%。该方法具有简便、快速、准确等特点, 可用于钢渣中矿质元素的分析。

关键词: ICP-MS; 矿渣; 矿质元素

中图分类号: X757

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2011)01-0087-04

Analysis of 10 mineral elements in slag by ICP-MS

YU Jin^{1, 2}, YAO Xi¹, TANG Feng¹, YUE Yong-de¹

(1. International Center for Bamboo & Rattan, Beijing 100102;

2. School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: Inductive coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to analyze the contents of 10 mineral elements in slag. After digested completely by HNO₃-HF-HClO₄, these samples were determined using the internal method. The recoveries for spiking samples were 78.8%—105.7%, and the relative standard deviations were 0.68%—8.29%. The range of the detection limits of elements was 0.002—6.68 μg·g⁻¹. The proposed method is simple, rapid and accurate, and could be used to analyze mineral elements in the slag.

Key words: ICP-MS; slag; mineral elements

钢渣是钢铁冶炼过程中产生的固体废弃物, 钢渣的综合利用是目前研究的热点^[1], 其应用涉及建筑、环境^[2-4]及农业等领域^[5-9]。钢渣中含有多种矿质元素, 一些是植物生长所必需的微量元素。因此, 钢渣农用受到广泛关注, 为更好地利用钢渣制备肥料, 检测、评价钢渣中含有的矿质元素, 具有重要的意义。

电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)具有灵敏度高, 精密度好, 谱线相对简单, 动态测定线性范围宽, 可同时进行多元素快速分析, 分析性能优越, 能适应复杂体系的痕量或超痕量元素分析等特点, 已广泛应用于环保、地矿、冶金、食品、半导体以及临床及药物等各个领域^[10-12]。

本试验选择 HNO₃-HF-HClO₄ 消解钢渣样品, 采用 ICP-MS 检测, 建立钢渣中多种元素含量检测

方法, 为评价钢渣中矿质元素含量, 选择适用钢渣制备钢渣肥料提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与样品

HNO₃、HF 和 HClO₄ 均为优级纯试剂, 水为超纯水;

标准储备液 (Agilent Technologies Co, USA): 10 μg·mL⁻¹ 混合标准溶液 (5% HNO₃), 内含 Al、Mn、Zn、Cu、Mo、Pb、Cd、As、B、P 和 Cr 等元素, 其中 K、Ca、Fe 和 Mg 浓度为 1 000 μg·mL⁻¹, 以 5% HNO₃ 逐级稀释备用。

Hg 标准储备液: 1 000 μg·mL⁻¹。

标准溶液系列: 由标准储备液逐级稀释而成, 介质为体积分数 5% HNO₃;

收稿日期: 2010-06-18

基金项目: 国家十一·五科技支撑计划课题(2008BADA9B08)资助。

作者简介: 喻谨, 男, 硕士研究生。

* 通讯作者: 岳永德, 男, 教授, 博士生导师。E-mail:yueyd@icbr.ac.cn

内标溶液 (Agilent Technologies Co, USA): 由 $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准储备液稀释为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; 调谐液: $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ Li、Y、Ce、Tl 混合标准溶液 (2% HNO_3 介质)。

高炉水渣、干渣及钢渣样品均由上海宝钢公司提供。

1.2 仪器与工作参数

Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent Technologies Co, USA), EH35A Plus 数显微控温电热板 (LABTECH, 北京), 超纯水系统 ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, Pall, USA)

ICP-MS 仪器全自动调谐给出仪器的工作参数, 满足灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性要求等各项指标。调谐后仪器主要参数设置如表 1 所示。

表 1 Agilent 7500a ICP-MS 仪器主要工作参数

Table 1 The main working parameters of ICP-MS

参数 Parameter	设定值 Set point	参数 Parameter	设定值 Set point
射频功率 Power	1 200 W	雾化器 Atomizer	Babington
载气流速 Flow rate of carrier gas	$1.11 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	采样锥类型 Type of sampling drill	Ni
采样深度 Sampling depth	7.0 mm	分析模式 Analysis model	全定量分析 Total quantitative analysis
S/C 温度 S/C temperature	2.0 degc	积分时间 Intergrate time	0.3 s / 同位素 Isotope
蠕动泵 Peristaltic pump	$0.1 \text{ r}\cdot\text{s}^{-1}$	氧化物 Oxide	< 0.6%
样品提升速度 Sample lifting speed	$0.5 \text{ r}\cdot\text{s}^{-1}$	双电荷 Double electric charge	< 2.5%

1.4 标准工作曲线的绘制

用体积分数 5% HNO_3 介质将混合标准溶液逐级稀释为 0、5、10、20、50、100 和 $200 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$; 其中 K、Ca、Fe 和 Mg 元素浓度系列为 0、0.5、1、2、5、10 和 $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; Hg 元素为单标, 单独配制, 0、0.25、0.5、1、2、5 和 $10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 得到混合标准溶液。在优化的实验条件下, 进样检测空白及标准溶液系列, 绘制标准曲线, 并由此得出各元素的线性相关系数。结果显示各元素标准曲线的线性良好, 相关系数均在 0.999~1 之间。

2 结果与分析

2.1 方法检出限

在优化的实验条件下, 取 10 次平行测定试剂空白溶液的结果及 3 次平行测定一定浓度各元素标准溶液的结果, 按下式计算, 结果见表 2。

$$\text{检出限} (\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}) = [3 \delta / (S-B)] \times C$$

δ : 试剂空白的标准偏差; S : 一定标准各元素标准溶液的 CPS (counts per second, 信号强度单位); C : 各元素标准溶液的浓度; B : 试剂空白的信号强度 (CPS)。

1.3 样品前处理

将钢渣样品磨细, 过 100 目尼龙筛并保存于棕色瓶中, 备用。称取 0.1000 g 钢渣 (精确到 0.0002 g), 于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 加数滴去离子水湿润, 加入 5 mL 硝酸并在电热板上微热 30 min , 再加入 5 mL 氢氟酸和 2.5 mL 高氯酸, 加盖低温消解 $1\sim 1.5 \text{ h}$, 然后开盖并升至高温 (低于 200°C), 消化至高氯酸冒浓厚白烟, 且内容物呈粘稠状。取下坩埚, 稍冷, 再加入 5 mL 硝酸、 2.5 mL 氢氟酸和 1 mL 高氯酸, 消化近干。取下坩埚, 稍冷, 趁微热加入 5 mL 硝酸溶解残渣 (宜在电热板上低温加热溶解), 全量转入 PET 瓶中, 定容至 100.0 g 。移取 10 mL 于另一 PET 瓶中, 用 5% HNO_3 定容至 100.0 g ; 待进 ICP-MS 检测。空白按相同方法处理。

2.2 方法精密度与加标回收试验

选取钢渣样品 6 份, 按样品处理测定方法消化、测定, 计算相对标准偏差 RSD 值; 选取钢渣进行加标回收试验, 计算平均回收率。试验结果列于表 3。

表 3 结果表明, 各元素的 RSD 值在 0.68%~8.29% 之间, 表明方法重现性良好。各元素加标回收率在 78.8%~105.7% 之间, 符合痕量分析要求。

2.3 样品的测定

采集钢渣、高炉水渣、高炉干渣样品, 按样品处理测定方法消解、测定, 考察方法的实际应用效果。结果见表 4。

由表 4 结果可以看出, 3 种钢渣中 Ca、Mg、Mn 等元素含量较高, 其次是 Fe、As、P 和 Cr, 再者为 Mo 和 Pb; 3 种矿渣中均未检出 Cd。高炉水渣中未检测出 Pb; 钢渣中所有元素的含量均比高炉水渣和高炉干渣高, 其中 P、Cr、Mn、Fe 和 Mo 含量比其他两种矿渣要高出数十倍; 高炉水渣和高炉干渣的元素含量基本在同一水平。

表 2 各元素方法检出限
Table 2 The detection limits of elements

元素 Element	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Detection limits	元素 Element	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Detection limits	元素 Element	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Detection limits	元素 Element	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ Detection limits
Fe	0.007	Cr	0.091	Mo	0.012	Mn	0.130
Mg	0.002	P	6.680	Pb	0.056		
Ca	0.007	Cd	0.021	As	0.057		

表 3 矿渣中各元素的添加回收率与精密度
Table 3 Recoveries of elements from spiked slag samples and relative standard deviations

元素 Element	样品含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Amount present in sample	加标量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Amount added	加标后/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Amount found	回收率% Recovery	相对标准偏差/% RSD
Mg	2 350	1 000	3 138	78.8	0.68
P	463.35	10	472.7	93.5	1.27
Ca	14 180	1 000	15 237	105.7	1.48
Cr	148.05	10	156.87	88.2	7.49
Mn	1 012.5	10	1 022.67	101.7	1.42
Fe	9 275	1 000	10 083	80.8	1.05
As	5.87	10	14.15	82.8	5.24
Mo	0.72	10	11.04	103.2	1.94
Cd	—	10	9.09	90.9	—
Pb	6.37	10	16.11	97.4	8.29

注: “—”表示未检出。下同。Note: “—” means not detected. The same below.

表 4 3 种钢渣中各元素含量
Table 4 The content of elements in slag

元素 Element	mg·kg ⁻¹		
	高炉水渣 Blast furnace granulated slag	高炉干渣 Blast furnace slag	钢渣 Slag
Mg	54 276.67	39 416.67	67 366.67
P	43.32	75.21	13 452.5
Ca	256 100	268 933.3	298 908.3
Cr	34.40	16.70	5 030.63
Mn	2 256.03	3 252.37	24 654.17
Fe	1 483.36	2 810.69	226 633.3
Cd	—	—	—
As	32.06	70.44	122.45
Mo	0.096	0.014	5.04
Pb	—	0.19	0.46

3 小结与讨论

本研究建立了用硝酸、高氯酸、氢氟酸消解矿渣样品,用 ICP-MS 质谱仪同时测定矿渣中多种无机元素的方法。各元素的检测限在 $0.002\sim 6.68\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,变异系数 $0.68\%\sim 8.29\%$,回收率为 $78.8\%\sim 105.7\%$ 。通过选择同位素和内标元素,最大程度减少仪器干扰,该方法具有简单、快速、准确的特点,能准确测定矿渣样品中的多种矿质元素。

本研究得出了 3 种矿渣中无机元素含量状况。其中含量多少的顺序为: $\text{Ca}>\text{Al}>\text{Mg}>\text{Mn}>\text{Fe}>\text{As}>$

$\text{Cr}>\text{Mo}>\text{P}>\text{Pb}$ 。3 种矿渣中相同元素的含量之间有差异,其中钢渣中各元素的含量要高于其他 2 种矿渣。

3 种矿渣中都富含 Ca、Al、Mg、Mn、Fe 等元素,可以选择性用来做为肥料来利用;值得注意的是,几种矿渣中 As 和 Cr 的含量均较大,应用于农业领域时,需要进一步研究矿质元素释放规律,避免出现重金属污染现象。

参考文献:

- [1] 单志峰. 国内外钢渣处理技术与综合利用技术的发展分析[J]. 工业安全与防尘, 2000(2): 27-32.

- [2] Simmous J, Ziemkiewicz P D, Black C. Use of steel slag leach beds for treatment of acid mine drainage [J]. *Mine Water and the Environment*, 2003, 21(6): 91-99.
- [3] Kauio M, Ruuskanen P, Maki J E. et al. Use of the aluminothermic reaction in the treatment of steel industry by-products [J]. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2000, 8(3): 87-92.
- [4] Morita K, Guo M X, Oka N, et al. Resurrection of the iron and phosphorus resource in steel-making slag [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2002, 4(10): 93-101.
- [5] 臧惠林. 钢渣在我国南方水稻土壤施用效果的初步研究 [J]. *土壤*, 1987, 18(6): 299-303.
- [6] 何电源, 臧惠林, 张效朴. 炉渣作为硅肥在红壤性水稻土上的效应 [J]. *土壤学报*, 1980, 17(4): 355-363.
- [7] 刘鸣达. 钢渣作为 Si 肥对水稻的肥料效应 [M] // 中国土壤学会第九次全国会员代表大会论文集 (辽宁省卷). 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1999: 187-191.
- [8] 秦遂初. 造气煤渣作为硅肥对水稻的效果 [J]. *化肥工业*, 1994, 21(4): 32-34.
- [9] 宋业文, 舒红, 李东雷, 等. 高炉废渣在水稻施用上的利用 [J]. *环境保护*, 1999(3): 43-44.
- [10] 张平, 齐剑英, 陈永亨, 等. 分级提取—电感耦合等离子体质谱法分析黄铁矿烧渣中重金属的化学形态 [J]. *冶金分析*, 2006, 26(6): 6-9.
- [11] Becker J S. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 1805-1820.
- [12] Sucharová J, Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 576: 163-176.

本刊顾问 束怀瑞院士

束怀瑞, 男, 汉族, 1929年9月26日生, 山东淄博人。中共党员。1950年山东农学院园艺系毕业。1950年起历任山东农业大学(原山东农学院)助教、讲师、副教授、教授。曾兼任山东省园艺学会理事长, 农业部教学指导委员会委员、园艺学科组副组长。现兼任中国园艺学会常务理事, 山东省人民政府农业专家顾问团林果分团团长, 山东省苹果工程技术研究中心主任, 山东省良种产业化工程果树首席专家。2001年12月当选中国工程院院士。

束怀瑞教授从事果树栽培、生理和生产的教学科研及推广工作51年, 在果树碳氮营养、根系生物学和丰产技术原理方面具有创造性、国内领先(部分国际先进)的系统理论成果, 在国内外果树界有一定影响。获国家科技进步二等奖1项、省部级科技进步一等奖2项、二等奖4项, 成果应用创造了巨额经济效益。发明的“地膜覆盖穴贮肥水技术”被国家科委列为“七·五”和“八·五”重点推广项目, 在17省市推广470万亩, 新增产值7.6亿元; “山东省百万亩苹果幼树丰产优质技术开发研究”开发108万亩, 单产由129 kg提高到1010 kg, 接近世界发达国家水平, 纯增效益56亿元; 积极倡导和推广保护地生产, 创建了果树保护生产技术新体系。由于科技工作成就突出, 1997年获中华农业科技奖, 1999年获全国科普先进工作者, 2001年获全国农业科技先进工作者。主参编教材专著6部, 发表论文30余篇, 率领山东农业大学果树学科建成硕士点、博士点和博士后流动站, 培养硕士28人、博士19人, 指导博士后11人, 现主持948项目2项, 科技部果品加工1项, 山东省良种产业化工程重大项目3项, 参与2116计划制订, 为现代农业做出了突出贡献。