电感耦合等离子体原子发射光谱法测定白炭黑中铜、锰、铁元素含量

牛　飞[1]，袁桂真[2*]，高　明[2]，陈绪飞[3]，张乐乐[4]，刘艳菊[2]，初　蕾[2]，丁纪龙[2]

（1.华勤橡胶工业集团，山东 济宁　272100；2.济宁齐鲁检测技术有限公司，山东 济宁　272100；3.通力轮胎有限公司，山东 济宁　272100；4.倍耐力轮胎有限公司，山东 济宁　272100）

摘要：采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定白炭黑中铜、锰、铁元素的含量。用浓盐酸代替常用的氢氟酸处理白炭黑试样，既可以有效避免氢氟酸残留对设备进样系统的损害，也可以起到减少雾化、去除溶剂干扰的作用。本方法实现了3种待测元素的同时测定，线性关系好，精密度高，加标回收率和线性范围较好，结果可靠。

关键词：电感耦合等离子体原子发射光谱；白炭黑；元素含量

中图分类号：TQ330.7^{+}2　　**文章编号：**2095-5448(2024)01-0053-04

文献标志码：A　　**DOI：**10.12137/j.issn.2095-5448.2024.01.0053

OSID开放科学标识码（扫码与作者交流）

白炭黑是白色粉末状无定形硅酸和硅酸盐产品的总称，主要有沉淀法白炭黑、气相法白炭黑、凝胶法超细白炭黑等。白炭黑是多孔性物质，能溶于苛性碱和氢氟酸，不溶于水、溶剂和酸（氢氟酸除外）。白炭黑是优良的白色补强剂，能赋予胶料较高的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度、弹性和耐热性能，因此作为橡胶和塑料制品的补强材料被广泛应用[1-2]。白炭黑中往往含有一定量的铜、锰、铁等杂质元素，杂质元素含量是衡量白炭黑品质的重要指标。这些杂质元素对白炭黑的性能有重要影响，同时也会影响橡胶和塑料制品的物理性能、导电性能和外观等。白炭黑中铜、锰、铁元素的测定方法有原子吸收光谱法[3-5]、紫外可见分光光度法和原子荧光光谱法等，以上方法过程繁琐、复杂，只能对单一元素进行测定，不能实现多种元素的同时测定，耗时长、成本高。电感耦合等离子体原子（ICP）发射光谱法以惰性气体氩气为载气，试样溶液经雾化系统雾化后形成气溶胶，由载气将待测样品带入等离子炬焰中，在高温和惰性氩气气氛中被充分蒸发、原子化、激发和电离，发射出元素的特征谱线，根据不同元素特征谱线强度不同的特点，可以同时对多种元素进行定量分析，且具有快速、准确的特点[6-7]。

本工作采用ICP发射光谱法测定白炭黑中铜、锰、铁元素含量。

1　实验

1.1　仪器和试剂

Optima 8000型ICP发射光谱仪，德国珀金埃尔默股份有限公司产品；XSE204型电子天平，瑞士梅特勒-托利多公司产品；DK-1.5型可调式电砂浴锅，上海科恒有限公司产品；250 mL瓷蒸发皿，江苏华欧玻璃仪器有限公司产品；50 mL量筒、移液管（2，20和100 mL）、100 mL容量瓶和150 mL漏斗，天津市天玻玻璃仪器有限公司产品；Millpre-Q型超纯水机，密理博（中国）有限公司产品；浓盐酸（优纯级）和乙酸酐（分析纯），国药集团化

作者简介：牛飞（1990—），男，山东济宁人，华勤橡胶工业集团工程师，学士，主要从事轮胎企业生产管理和科技项目管理工作。

*通信联系人（qilutesting@hixih.com.cn）

学试剂有限公司产品；1 mg·mL^{-1}铜标准储备液、锰标准储备液和铁标准储备液，济南众标科技有限公司产品；超纯水，Mill-pre-Q型超纯水仪制备；盐酸（体积分数为50%），自制。

1.2 试样制备

1.2.1 白炭黑试样溶液

用天平准确称取20.000 8 g白炭黑样品，如果样品呈块状或大颗粒状，需在研钵中研磨至无颗粒。将白炭黑置于250 mL瓷蒸发皿中，向蒸发皿中缓慢加入50 mL浓盐酸，同时不断搅拌，以免样品迸溅，待浓盐酸完全加入后用玻璃棒搅拌均匀，在80 ℃沙浴上蒸干至样品呈白色粉末状，将蒸干后的样品置于通风橱内冷却至室温。向冷却后的样品中缓慢加入40 mL乙酸酐，放在80 ℃沙浴上蒸干至样品呈浅黄色粉末，然后再加入40 mL乙酸酐，重复此过程2次，待样品完全蒸干后冷却至室温。用移液管在样品中精确加入100 mL体积分数为50%的盐酸，加入过程中用玻璃棒不断搅拌，停放约5 min后用中速滤纸和玻璃漏斗进行过滤，滤液置于100 mL容量瓶，用体积分数为50%的盐酸定容，此时溶液中盐酸浓度过高，故再移取10 mL滤液至100 mL容量瓶中，用超纯水定容至刻度，即得到试样溶液。

1.2.2 标准溶液

将铜、锰、铁元素的标准储备液配制成混合标样[6]，同时配制空白试样。标准工作曲线由空白溶液和各元素的混合标样共7个点建立，通过ICP发射光谱仪自带工作站自动制作而成，其线性相关因数在0.999以上即满足使用要求。

标准溶液的质量浓度范围必须覆盖样品溶液的质量浓度范围，标准溶液按照质量浓度由高到低分别编号为STD-1，STD-2，STD-3，STD-4，STD-5和STD-6，配制过程如下。

STD-1：用移液管分别移取2 mL的铜、锰、铁标准储备液至100 mL容量瓶中，用1%盐酸溶液定容至刻度。其中，待测元素的质量浓度均为20 mg·L^{-1}。

STD-2：用移液管移取STD-1溶液25 mL至100 mL容量瓶中，用5%盐酸溶液定容至刻度。其中，待测元素的质量浓度均为5 mg·L^{-1}。

STD-3：用移液管移取STD-2溶液20 mL至100 mL容量瓶中，用5%盐酸溶液定容至刻度。其中，待测元素的质量浓度均为1 mg·L^{-1}。

STD-4：用移液管移取STD-3溶液20 mL至100 mL容量瓶中，用5%盐酸溶液定容至刻度。其中，待测元素的质量浓度均为0.2 mg·L^{-1}。

STD-5：用移液管移取STD-4溶液25 mL至100 mL容量瓶中，用5%盐酸溶液定容至刻度。其中，待测元素的质量浓度均为0.05 mg·L^{-1}。

STD-6：用移液管移取STD-5溶液20 mL至100 mL容量瓶中，用5%盐酸溶液定容至刻度。其中，待测元素的质量浓度均为0.01 mg·L^{-1}。

空白试样采用5%盐酸溶液。

1.3 试验条件

经过多次测试确认，采用ICP发射光谱仪检测待测元素使用的最佳测定波长分别为铜324.756 nm，锰 257.611 nm，铁 238.204 nm。

ICP发射光谱仪工作条件为：功率 1.2 kW，等离子体气体流速 15 L·min^{-1}，雾化器气体流速 1.5 L·min^{-1}，泵速 15 r·min^{-1}，冲洗时间30 s。

1.4 测试步骤

（1）开启ICP发射光谱仪和软件，打开气源，待设备稳定后进行点火，然后选择设定的条件，冲洗设备5 min。

（2）首先进行空白测试，然后从低质量浓度到高质量浓度样品依次进样，建立标准工作曲线，线性相关因数达到0.999以上，方可进行样品测试。

（3）将试样溶液放入进样管，点击测试，设备自动进样。试样溶液检测完毕，设备显示元素检测质量浓度。

1.5 数据分析和处理

本试验中ICP发射光谱仪显示结果可自动扣除空白试样中待测元素的浓度，将测试所得的元素质量浓度代入以下公式即可计算得到白炭黑中铜、锰、铁元素的含量X_i（mg·kg^{-1}）。

$$X_i = nCV/m$$

式中：C为试样溶液中元素i的质量浓度，mg·L^{-1}；

V为试样溶液的定容体积，mL；m为白炭黑的质量，g；n为溶液稀释倍数，本次试验中n取10。

2　结果与讨论

2.1　方法的选择

由于白炭黑主要由二氧化硅组成，一般情况下用氢氟酸处理样品，二氧化硅以四氟化硅的形式挥发，处理后的样品有氢氟酸残留，但氢氟酸对玻璃制品具有较强的腐蚀性，ICP发射光谱仪的进样系统中维持ICP持续放电的等离子矩管是由3层同心石英管组成的装置[8]，样品中残留的氢氟酸会对设备的进样系统造成损害。本试验采用浓盐酸对白炭黑进行酸化，并多次加入乙酸酐，用沙浴进行加热处理蒸干，既可以避免对设备的损害，也起到减少雾化、去除溶剂干扰的作用。

另外，本试验用混合标准溶液测定各元素的含量[9]，3种元素的出峰情况和线性范围良好，未出现相互干扰现象。同时还采取设备自动扣除空白的方式检查在目标分析物出现的区域是否有干扰信号和峰等，排除了化学干扰。

白炭黑样品中3种元素的检测质量浓度和含量见表1。

表1　白炭黑样品中3种元素的检测质量浓度和含量

mg·L^{-1}

项　目	铜	锰	铁
检测质量浓度	0.496	0.526	2.520
含量	23	26	126

2.2　检出限和定量限

本试验方法的检出限和定量限用空白标准偏差法进行评估[10]，即通过分析大量的空白样品或加入最低可接受质量浓度元素的空白样品来确定检出限，独立测试的次数应不小于10，计算测试结果的标准偏差(s)，3s即为该方法的检出限，检出限的3倍即作为该方法的定量限。本方法测定检出限和定量限时，加入最低可接受质量浓度为0.01 mg·L^{-1}的待测元素，分别进行10次独立测试，测定的检出限和定量限如表2所示。

2.3　精密度

本试验的精密度用试样溶液测试结果的相对标准偏差表示[10]。取1个白炭黑样品，经酸化、过滤、移取、定容制成试样溶液，对该试样溶液进行7次独立测试，分别计算7次测试结果的平均值、s和相对标准偏差(RSD)，结果如表3所示。

表2　检出限和定量限　mg·L^{-1}

项　目	铜	锰	铁
检测质量浓度			
1	0.002	0.001	0.015
2	0.002	0	0.016
3	0.003	0.001	0.016
4	0.002	0.001	0.012
5	0.002	0.001	0.014
6	0.002	0.001	0.016
7	0.001	0.001	0.025
8	0	0.001	0.011
9	0.001	0.001	0.009
10	0.001	0.001	0.013
检出限	0.003	0.001	0.013
定量限	0.009	0.003	0.039

表3　精密度

项　目	铜	锰	铁
检测质量浓度/(mg·L^{-1})			
1	0.496	0.526	2.520
2	0.468	0.503	2.636
3	0.456	0.545	2.621
4	0.483	0.512	2.516
5	0.479	0.535	2.626
6	0.462	0.525	2.582
7	0.439	0.582	2.496
平均值/(mg·L^{-1})	0.469	0.533	2.571
s/(mg·L^{-1})	0.018 9	0.025 8	0.059 3
RSD/%	4.03	4.84	2.31

由表3可以看出，3种元素的质量浓度均小于10 mg·L^{-1}，RSD均小于7.5%，精密度符合要求。

2.4　加标回收率

向试样溶液中加入接近等质量浓度的标准溶液(加标)，测定试样溶液和加标溶液中3种元素的质量浓度，计算加标回收率，试验结果如表4所示。

由表4可以看出，加标溶液中3种元素的质量浓度均小于10 mg·L^{-1}，加标回收率在90%～110%之间，准确度符合要求。

2.5　线性范围

线性范围采用校准曲线法定量，设置铜、锰、铁元素的测试波长分别为324.756，257.611和238.204 nm，3种元素的校准曲线的线性相关因数均在0.999 9以上，以±0.06 nm为积分宽度，3种元

表4 加标回收率试验结果

项 目	铜	锰	铁
试样溶液检测质量浓度/(mg·L^{-1})	0.496	0.526	2.520
加标溶液检测质量浓度/(mg·L^{-1})	0.965	1.013	5.245
加标量/(mg·L^{-1})	0.50	0.50	2.50
加标回收率/%	93.8	97.4	109.0

注：加标回收率＝(加标溶液质量浓度－试样溶液质量浓度)/加标量×100%。

素均可得到良好的峰形。

3 结语

采用ICP发射光谱仪检测白炭黑中铜、锰、铁元素的含量，以浓盐酸代替常用的氢氟酸处理白炭黑试样，既可以有效避免氢氟酸残留对设备进样系统的损害，也可以起到减少雾化、去除溶剂干扰的作用。本方法实现了3种元素的同时测定，线性关系好，精密度高，加标回收率和线性范围较好，结果可靠。

参考文献：

[1] 钟坚海，陈权，张艳燕，等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定白炭黑中12种杂质元素含量[J]. 理化检验(化学分册)，2017，53(9)：1071-1073.

[2] 唐瀚滢，王丽丽. 白炭黑结构对胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业，2022，69(7)：490-498.

[3] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅总铜含量的测定：HG/T 3068—2008[S]. 北京：化学工业出版社，2008.

[4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅总锰含量的测定：HG/T 3069—2008[S]. 北京：化学工业出版社，2008.

[5] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅总铁含量的测定：HG/T 3070—2008[S]. 北京：化学工业出版社，2008.

[6] 全国教育装备标准化技术委员会. 电感耦合等离子体发射光谱分析方法通则：JY/T 0567—2020[S]. 北京：中华人民共和国教育部，2020.

[7] 舒莺，朱利明. 电感耦合等离子体发射光谱法测定白炭黑中的铜、锰、铬、铁、铝、钛元素含量[J]. 杭州化工，2015，45(4)：30-32.

[8] 高颂，庞晓辉，王桂军. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定Ti_3Al基合金中钒、铬、锰、铁、铜、镍和锆的含量[J]. 理化检验(化学分册)，2015，51(5)：716-718.

[9] 张立，王礼，王廷山，等. 白炭黑及其分散剂的发展及在轮胎中的应用[J]. 橡胶工业，2015，62(9)：571-574.

[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 中国国家标准化管理委员会. 合格评定 化学分析方法确认和验证指南：GB/T 27417—2017[S]. 北京：中国标准出版社，2017.

收稿日期：2023-10-02

Determination of Content of Copper, Manganese and Iron in Silica by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

NIU Fei[1], *YUAN Guizhen*[2], *GAO Ming*[2], *CHEN Xufei*[3], *ZHANG Lele*[4], *LIU Yanju*[2], *CHU Lei*[2], *DING Jilong*[2]

(1. Hixih Rubber Industry Group, Jining 272100, China; 2. Jining Qilu Testing Technology Co., Ltd, Jining 272100, China; 3. TongLi Tyre Co., Ltd, Jining 272100, China; 4. Pirelli Tyre Co., Ltd, Jining 272100, China)

Abstract: The contents of copper, manganese, and iron elements in silica were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometer. Using concentrated hydrochloric acid instead of commonly used hydrofluoric acid to treat silica samples could effectively avoid the damage of residued hydrofluoric acid to the equipment injection system, and at the same time reduce atomization and remove solvent interference. This method achieved simultaneous determination of three elements, the linear relationship was good, the precision was high, the recovery rate and linear range of the spiked elements were good, and the results were reliable.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; silica; element content

启事 自投稿之日起30天内未收到编辑部录用通知的作者请与编辑部联系，确认未被录用或已收到未录用通知的作品方可投向其他刊物，切勿一稿多投，谢谢合作！