

iCAP 7400 DUO在工业氢氟酸中杂质元素的分析

颜儿作, 王其枫, 荆淼, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词:

氢氟酸, ICP-OES, 杂质金属

摘要

本文采用赛默飞世尔iCAP 7400DUO ICP-OES分析了38.52%工业无水氢氟酸和33.08%工业粗制氢氟酸, 分析结果表明除As 和K以外的其他元素可以直接上机或者稀释后测试, 2种上机溶液结果偏差不大, 而As需要稀释5倍以上才能确保结果的准确性, 鉴于iCAP7400 DUO测试的高效、简单、快捷, 数据准确、稳定、灵敏, 它是分析工业氢氟酸中金属杂质元素的首选分析仪器。

前言

氢氟酸, 为HF溶于水中的溶液, 市售浓度基本是在33%-45%的浓度范围, 由于它具有极强的腐蚀性和酸性, 是一种基础化学试剂, 被广泛的用于国民工业各个领域, 包括常见含氟聚合物、含氟医药、特种金属冶炼、皮革和纺织品处理、标本保存以及核工业等行业; 目前工业制取HF酸的方法主要采用氟化钾加热至500°C进行热分解或用萤石(CaF₂)和浓硫酸加热到700°C时来制备氢氟酸。 $\text{KHF}_2(500^\circ\text{C}) \rightarrow \text{KF} + \text{HF}$, $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \xrightarrow{\text{加热}} 2\text{HF} + \text{CaSO}_4$, 这样收集到的氟化氢常含有较多杂质成分, 之后氟化氢可以通过蒸馏等方法来不断提纯, 随着近年市场对纯度更高的氢氟酸的需求越来越高, 氢氟酸生产厂商必须对氢氟酸产品中杂质成分全面检测和分析, 其中金属元素则是分析的主要对象。

目前, 厂家主要参考SJ/T 11554-2015 用电感耦合等离子体发射光谱法测定氢氟酸中金属元素的含量, 但是未对具体测试方法进行深入研究, 而杂质元素容易受到氢氟酸的基体和化学双从干扰, 而工业氢氟酸客户大部分地处偏远, 用户水平不高, 无法独立建立测试方法和分析测试数据, 本文采用赛默飞世尔科技iCAP7400 ICP-OES建立了分析工业氢氟酸样品中的杂质元素的分析方法模板的同时, 建立赛默飞世尔ICP-OES在氢氟酸工业中的技术解决方案和商业口碑。

仪器介绍

Thermo Scientific iCAP 7000 Plus系列ICP-OES等离子体发射光谱仪在工业氢氟酸分析的显著优势:

- 新型固态RF发生器采用变频快速匹配, 适合于高基体高浓度氢氟酸样品直接进样
- RACID86检测器紫外量子化效率高, 确保190nm以下波长具有极佳的灵敏度, 如P 178、S180等
- 高分辨率, 200nm处光学分辨率为0.007nm, P213.618、Cu213.598nm 谱线可完全分开
- 水平矩管双向观测可以满足高低浓度同时分析, 无需稀释, 减少前处理繁琐性
- UV和VIS双狭缝设计, 兼顾紫外端灵敏度和可见光区的分辨率, 灵敏度更高
- 完全可拆卸陶瓷矩管方便维护, 耐高浓度氢氟酸腐蚀, 降低耗材使用成本和仪器维护频率
- SiN材质尾焰切割锥, 能耐受高浓度氢氟酸的腐蚀, 无需定期更换
- Qtegra软件具有强大的数据后处理功能和操作过程的灵活性

实验方法

1. 仪器和试剂

- 1.1 ThermoFisher 7400 DUO ICP-OES
- 1.2 SPEX CertiPre多元素混合标液, 1000mg/L

2 样品处理方法

准确移取不同体积工业氢氟酸，直接加入1% HNO_3 按比例稀释即可，后直接上机测试。

3.测试方法及仪器参数条件

3.1 仪器参数条件

仪器型号	iCAP7400 DUO
观测方式	轴向
中心管类型及内径	陶瓷矩管，2.0mm陶瓷中心管
雾化室	PTFE旋流雾化室
雾化器	PTFE同心雾化器
泵速	50rpm
RF功率	1200W
雾化气流量	0.55L/min
辅助气流量	0.5L/min
积分时间	15sUV+5sVIS

表1. iCAP7400 DUO仪器工作条件

3.2 各元素测试波长及对应检出限

元素	波长 nm	IDL (ppm)	元素	波长 nm	IDL (ppm)	元素	波长 nm	IDL (ppm)
Na	589.5	0.048	K	766.4	0.001	Cd	228.8	0.003
Mg	279.5	0.007	Ti	334.9	0.008	Sn	189.9	0.045
Al	396.1	0.004	Cr	267.7	0.001	Ba	455.4	0.001
Si	288.1	0.005	Mn	257.6	0.005	Pb	220.3	0.002
P	177.5	0.039	Co	228.6	0.002	Sb	206.8	0.035
Ca	393.3	0.004	Sr	407.7	0.001	Ag	328.0	0.009
Cu	327.4	0.002	Zn	213.8	0.002	V	309.3	0.003
Fe	259.9	0.007	As	189.0	0.001	Ni	231.6	0.001

表2. <元素测定波长及检出限>

4. 结果分析与讨论

4.1 样品杂质元素含量汇总

通过分析不同稀释倍数的38.52%工业无水氢氟酸和33.08%工业精制氢氟酸元素含量后发现，大部分元素直接上机测试和稀释后上机的浓度数值一致，但是针对As和K元素未稀释的和稀释上机的浓度存在较大差异，具体杂质元素分析结果如表3-4内所示。

38.52%工业无水HF酸									
元素	稀释倍数				元素	稀释倍数			
	原液	2倍	5倍	10倍		原液	2倍	5倍	10倍
Na	0.390	0.347	0.360	0.362	K	0.233	0.277	0.424	0.429
Mg	0.044	0.049	0.047	0.050	Ti	0.045	0.042	0.038	0.038
Al	0.110	0.104	0.107	0.122	Cr	0.028	0.016	0.013	0.013
Si	7.66	7.43	7.41	7.51	Mn	0.013	0.011	0.011	0.012
P	2.56	1.56	1.44	1.46	Co	0.001	0.002	0.003	0.003
Ca	0.259	0.262	0.298	0.301	Sr	1.6	1.4	1.4	1.2
Cu	0.008	0.006	0.005	0.005	Zn	0.047	0.006	0.006	0.006
Ba	0.001	0.001	0.001	0.001	As	55.7	32.6	12.1	11.9
Fe	0.375	0.397	0.407	0.403	Ni	0.057	0.043	0.043	0.045
V	0.45	0.42	0.40	0.42	Ag	1.3	1.1	1.2	1.2
Pb	1.49	1.44	1.34	1.39	Sn	0.4	0.36	0.4	0.4
Cd	0.000	0.001	0.001	0.001	Sb	1.41	1.33	1.35	1.33

表3. 38.52%工业无水HF酸中24种杂质元素分析结果汇总

33.08%工业HF酸粗酸									
元素	稀释倍数				元素	稀释倍数			
	原液	2倍	5倍	10倍		原液	2倍	5倍	10倍
Na	0.585	0.563	0.540	0.391	K	0.297	0.447	0.499	0.487
Mg	0.227	0.228	0.230	0.235	Ti	0.039	0.038	0.038	0.037
Al	0.142	0.142	0.139	0.136	Cr	0.405	0.421	0.421	0.429
Si	16.44	15.43	16.22	15.76	Mn	0.362	0.408	0.410	0.411
P	12.49	11.46	11.33	11.33	Co	0.005	0.007	0.006	0.008
Ca	0.365	0.354	0.327	0.338	Sr	1.54	1.44	1.59	1.66
Cu	0.002	0.007	0.006	0.008	Zn	0.009	0.005	0.005	0.008
Ba	0.001	0.001	0.002	0.002	As	31.8	19.3	10.5	10.9
Fe	4.78	5.12	5.15	5.15	Ni	0.070	0.073	0.073	0.077
V	0.016	0.018	0.018	0.017	Ag	0.089	0.071	0.088	0.099
Pb	0.113	0.123	0.117	0.120	Sn	0.142	0.165	0.159	0.167
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	Sb	0.048	0.054	0.055	0.043

表4. 33.08%工业无水HF酸粗酸中24种杂质元素分析结果汇总

4.2 As和K结果异常分析

通过分析不同稀释倍数的峰型图发现，图1、2中2种不同浓度工业氢氟酸中K766.49nm和769.89nm测试结果基本一致，考虑到K未稀释和稀释后的结果存在的轻微差异，可以认为是氢氟酸基体效应或者轻微稀释误差造成，而As189.04nm不存在背景值抬高或者降低，峰型也无干扰，而As 193.7nm和197.2nm两个波长的测试值一致，结果准确性难以判定，接下来采用加标回收率和内标外试验进一步验证测试结果。

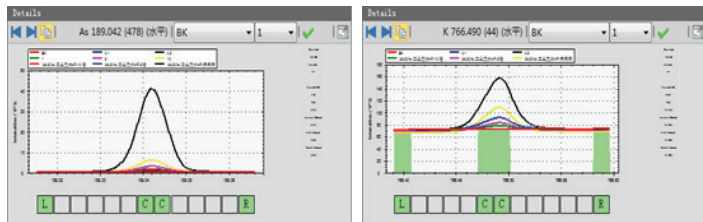


图1、38.52%工业无水氢氟酸2倍、5倍、10倍稀释倍数As和K峰型叠加

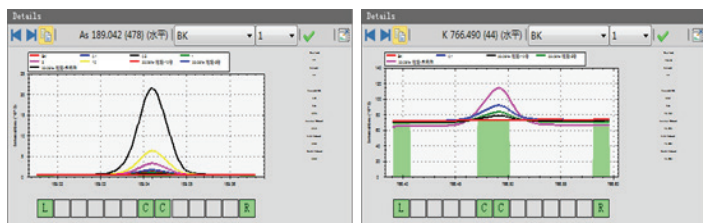


图2、33.08%工业粗制氢氟酸2倍、5倍、10倍稀释倍数As和K峰型叠加

不同稀释倍数的33.08%工业氢氟酸粗酸加标As和K分别按30、20、10、10ppm和0.2、0.5、0.5、0.5ppm做加标试验，不同稀释倍数的38.52%工业无水氢氟酸加标As和K分别按50、30、10、10ppm和0.2、0.5、0.5、0.5ppm做加标试验，结果发现加标回收率都基本正常（汇总数据参考表格5），采用Y360nm和371nm做内标试验表明，未稀释氢氟样品内标回收率偏高，可以认为氢氟酸基体作用比较明显，K结果的差异可认为是未稀释导致HF酸基体作用造成。

33.08%工业HF酸粗酸									
元素	加标ppm/内标回收率				元素	加标ppm/内标回收率			
	原液	2倍	5倍	10倍		原液	2倍	5倍	10倍
As	+30	+20	+10	+10	K	+0.2	+0.5	+0.5	+0.5
	108%	104%	99%	97%		104%	102%	102%	99%
Y-	114%	104%	101%	99%	Y-	118%	107%	101%	99%
360nm					371nm				

38.52%工业无水HF酸									
元素	加标ppm/内标回收率				元素	加标ppm/内标回收率			
	原液	2倍	5倍	10倍		原液	2倍	5倍	10倍
As	+50	+30	+10	+10	K	+0.2	+0.5	+0.5	+0.5
	105%	103%	99%	102%		106%	104%	101%	97%
Y-	124%	112%	103%	98%	Y-	127%	111%	103%	96%
360nm					371nm				

表-5.两种氢氟酸As和K加标回收和内标回收试验结果

5. 结论

本文采用iCAP7400 DUO测试郴州氟化学有限公司33.08%工业粗制氢氟酸和38.52%工业无水氢氟酸两种制成产品为例，结果表明ICP-OES是分析工业级别氢氟酸杂质元素的高效便捷的分析方法，并着重针对As和K元素测试结果异常原因做了深入分析，结果表明，市售浓度30%-40%浓度的氢氟酸需要稀释5倍才能保证As结果不受影响，而其他元素稀释影响不大。



热线 800 810 5118
 电话 400 650 5118
 官方微信 www.thermofisher.com