

电感耦合等离子体发射光谱法 同时测定铌铁中的硅、铝、钛和锰^①

戚景南¹, 杨 丽¹, 李建东²

1. 唐山科技职业技术学院 冶金工程系, 河北 唐山 063000;

2. 唐山钢铁集团有限责任公司自动化公司, 河北 唐山 063016

摘要: 试验了 HNO₃ 和 HF 在常温下溶解铌铁样品及采用基体匹配来消除共存元素的干扰, 钇内标加入法提高了该方法的稳定性, 同时考察了电感耦合等离子体光谱仪的 RF 功率、雾化气流量和辅助气流量等参数, 选择了仪器的最佳分析参数. 利用 ICP 光谱仪的分析软件, 选择适当的背景点来扣除背景, 通过编辑分析程序, 实现了自动绘制工作曲线和计算数据结果. 试验表明, 用该方法测定铌铁中硅、铝、钛、锰的成分简单、快速、准确.

关键词: 电感耦合等离子体; 铌铁; 硅铝; 钛锰

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)01-0114-05

近年来, 铌铁的应用领域不断拓展, 冶金行业主要用来冶炼含铌钢. 在高温钢和工具钢中, 铌的加入可以提高钢的热强度性、抗蠕变性和韧性. 在铁素体不锈钢中, 加入铌可以改善钢的焊接性能和抗蚀性能等. 铌铁中硅、铝、钛、锰元素的含量对铌铁的性质也很重要. 然而, 硅的检测方法不多, 国家标准采用重量法^[1], 但对质量分数小于 1.0% 的硅不能测定. 文献报导的方法大多用分光光度法, 铝和钛也多用光度法与滴定法测定^[2-4], 这些方法都存在操作步骤繁琐和周期长的缺点; 也有应用 ICP-AES 光谱法测定硅、铝等多元素的分析方法^[5-21], 但用硫酸高温冒烟处理样品技术, 易造成硅损失, 使测定结果偏低. 本研究通过大量的试验, 采用硝酸、氢氟酸和过氧化氢在常温下溶解样品, 找出酸的最佳比例; 建立了电感耦合等离子体光谱法同时测定铌铁中硅、铝、钛、锰的质量分数的分析方法, 试验结果表明方法准确可靠.

1 试验部分

1.1 试剂及标准储备溶液

硝酸(ρ 约 1.42 g/mL); 氢氟酸(ρ 约 1.15 g/mL). 硝酸(唐山市迁乔科技有限公司)、氢氟酸(宜春金浩科技有限公司)均为优级纯.

标准储备溶液包括: 硅标准溶液(500 $\mu\text{g/mL}$); 铝标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$); 锰标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$); 钛标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$). 这些标准溶液均购自北京钢研纳克公司.

1.2 仪器及工作条件

OPERTIMA-4300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司), 雾化器为耐氢氟酸的雾化器, 工作参数为辅助气流量 0.2 L/min; 雾化气流量 0.8 L/min; 等离子气流量 15 L/min; RF 功率 1 300 W.

1.3 分析方法

称 0.100 0 g 试样于 200 mL 塑料烧杯中, 加 10 mL HNO₃(1+1), 分次滴加 5 mL HF, 边滴边摇,

① 收稿日期: 2015-04-16

基金项目: 河北省科技计划项目(13211030); 河北省高等学校科学技术研究项目(Z2015046).

作者简介: 戚景南(1980-), 女, 河北唐山人, 工程师, 硕士, 主要从事化学分析研究.

加 5 滴过氧化氢助溶;待样品溶解完全时,移入 100 mL 塑料容量瓶中,加入 10 μg 钇,用水稀释至刻度,混匀。

1.4 校准曲线的绘制

在 5 个塑料容量瓶加入相同的铈质量分数为 60.0% (高纯铈) 和铁质量分数为 40.0% (基准纯铁) 的溶液,按表 1 加入待测元素标准溶液及 10 μg 钇(北京钢研纳克公司),用水稀释至刻度,混匀。

将校准溶液与试样溶液在 ICP 光谱仪上测定,绘制工作曲线,通过软件程序计算样品结果。

表 1 元素标准系列溶液加入量

mg

标准系列编号	Al	Ti	Mn	Si
1	0	0	0	0
2	0.50	0.10	0.20	0.50
3	1.00	0.20	0.40	1.50
4	2.00	0.40	0.80	2.50
5	3.00	0.80	1.00	3.50

2 结果与讨论

2.1 分析线的选择

原则上选择灵敏度较高、背景低、干扰少和发射强度稳定的谱线为分析线。从谱线库中选了硅元素的 3 条分析线: 251.611, 212.412, 288.158 nm, 并进行了试验, 硅的 212.412 nm 光谱图见图 1。

由图 1 可看到 212.412 nm 谱线的重叠峰是铈元素对硅的干扰, 而谱线 251.611 nm 受铁的影响较大, 谱线 288.158 nm 受共存元素的干扰最小, 灵敏度也满足分析要求, 因此硅选择 288.158 nm 谱线做

分析线。同样钛元素选择了 3 条分析线 337.279, 334.903, 368.519 nm 进行试验。由图谱上看到, 谱线 337.279 nm 和 334.903 nm 均存在铈元素严重的重叠峰干扰。因此, 钛元素的分析线选择 368.519 nm, 铝元素选择 396.153 nm, 锰元素选择 257.610 nm, 谱线受干扰最小, 灵敏度均满足分析要求, 并且所选元素谱线之间也无干扰。

2.2 基体共存素干扰

样品中同时存在 Cu 等微量元素对测定元素也无影响; 试验了质量分数为 60.0% 的铈及质量分数为 40.0% 的铁的干扰, 采用基体匹配法可消除。

2.3 样品溶解条件试验

分析了 6 个相同铈铁样品, 因铈铁不能溶解在单一的 HNO_3 中, 能溶解在 HF 与 HNO_3 的混合酸中, 固定 HNO_3 加入量为 5 mL, 试验了 HF 用量对样品结果的影响, 具体数据见表 2。

表 2 HF 用量对样品结果的影响

编号	HNO_3 加入量/ mL	HF 加入量/ mL	样品结果/%			
			Si	Al	Ti	Mn
I	5	1				
II	5	2	0.46	1.14	0.64	0.38
III	5	3	0.54	1.16	0.66	0.43
IV	5	4	0.56	1.17	0.66	0.45
V	5	5	0.61	1.17	0.67	0.48
VI	5	6	0.61	1.17	0.67	0.48

由表 2 看出, 加 1 mL HF, 经过 30 min 的时间仍然有明显的不可溶物, 而加入 5 mL 或 6 mL 氢氟酸时, 样品最短在 15 min 左右反应完。但应避免溶解时间太长, 样品反应完全氢氟酸的最小用量是 5 mL, 因此第

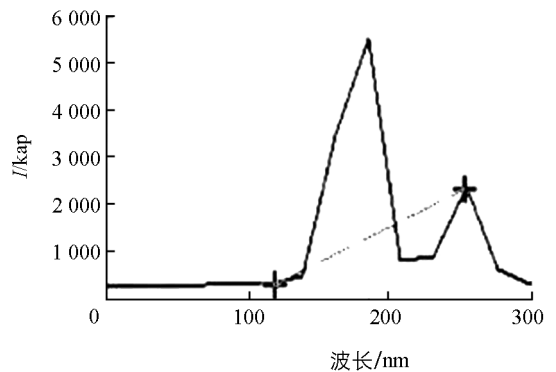


图 1 硅 212.412 nm 光谱图

5 组比例的酸为最佳。

2.4 仪器工作参数的选择

选择了某个钕铁样品中硅成分, 通过改变仪器功率、雾化气流量和辅助气流量参数, 观察硅元素发射强度的变化(图 2—图 4)。

由图 2 可知, 随着仪器射频功率的增大, 测定元素的发射强度也呈线性增强, 但功率过高会损坏仪器, 因此射频功率选择 1 300 W; 由图 3 看到, 横坐标值在 0.8 时, 元素的发射强度达到最大值, 因此雾化气的流量选 0.8 L/min; 由图 4 可知, 横坐标值在 0.2 时, 元素的发射强度达到最大值, 所以辅助气流量选 0.2 L/min。

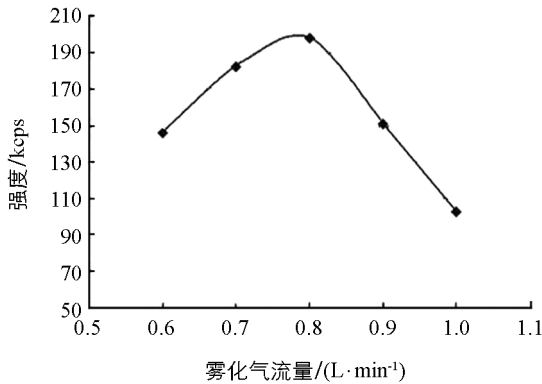


图 3 雾化气流量与强度

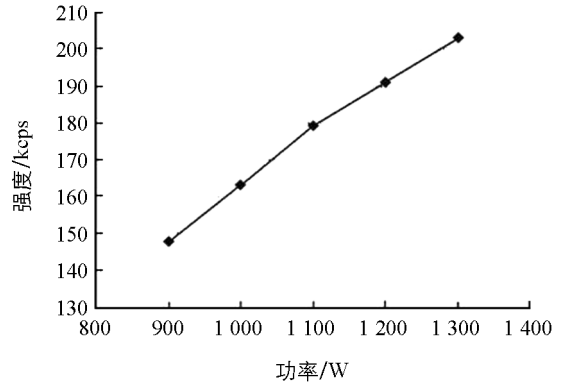


图 2 功率与强度关系

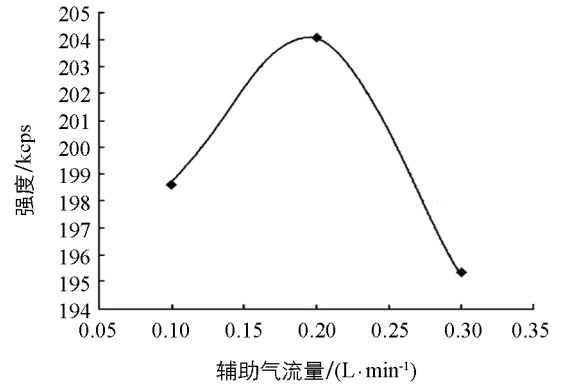


图 4 辅助气流量与强度

3 样品分析

3.1 精密度试验

选取某一钕铁试样, 按试验方法进行 10 次测定, 精密度结果见表 3。

表 3 精密度试验结果

样品	元素	测定值	平均值	相对标准偏差 %
钕铁	Si	1.02, 1.02, 1.05, 1.03, 1.01, 0.99, 1.01, 0.98, 0.97, 1.00	1.01	2.37
	Al	1.17, 1.16, 1.17, 1.17, 1.15, 1.16, 1.17, 1.18, 1.17, 1.16	1.17	0.72
	Ti	0.67, 0.67, 0.68, 0.66, 0.67, 0.67, 0.66, 0.65, 0.66, 0.67	0.67	1.27
	Mn	0.40, 0.41, 0.41, 0.42, 0.40, 0.39, 0.40, 0.40, 0.41, 0.40	0.40	2.05

3.2 准确度试验

对钕铁 GSB03-2202-2008(钢铁研究总院)和钕铁 EURO-CRM579-1(英国 BAS)两个参考样品进行准确度试验, 测定结果见表 4。

表 4 标准样品的测定结果

标准样品编号	Al		Ti		Si	
	标准值	测得值	标准值	测得值	标准值	测得值
GSB03-2202-2008	0.89	0.865	0.490	0.469	1.01	1.02
EURO-CRM579-1	1.86	1.824	0.567	0.547	1.03	1.06

3.3 回收率试验

对钕铁样品进行了铝、钛、锰、硅元素回收率的试验, 测定结果见表 5。

表 5 加标回收率试验

元 素	Al	Ti	Mn	Si
加入值/mg	1.00	0.50	0.50	1.00
测定值/mg	0.99	0.49	0.51	0.98
回收率/%	99	98	102	98

4 结 语

通过精密度试验可看到,硅、铝、锰、钛元素的相对标准偏差均小于 2.5%,方法的回收率在 98%~102%之间;选择 2 个标准样品进行了准确度试验,其测得值与标准值之间的偏差能满足分析方法的要求.综上所述,通过使用适当比例的硝酸、氢氟酸和过氧化氢实现了室温下溶解样品;采用内标法和基体匹配法提高了方法的精密度和准确度,实现了电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钕铁中硅、铝、锰、钛元素的目的,试验表明,方法准确、可靠,结果令人满意.

参考文献:

- [1] 冶金工业信息标准研究院标准化研究所,中国标准出版社第二编辑室.钢铁及铁合金化学分析方法标准汇编[M].北京:中国标准出版社,2002.
- [2] 鞍钢钢铁研究所,沈阳钢铁研究所.实用冶金分析:方法与基础[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1990.
- [3] 曹宏燕.冶金材料分析技术与应用[M].北京:冶金工业出版社,2008.
- [4] 王海舟.铁合金分析[M].北京:科学出版社,2003.
- [5] 陶俊.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钕铁中多元素[J].冶金分析,2009,29(2):69-72.
- [6] CHAMBERS D M, POEHLMAN, YANG P, et al. Fundamental Studies of the Sampling Process in an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1991, 46(617): 741-784.
- [7] NUNES A M, SOUSA R A, SILVA C S, et al. Fast Determination of Fe, Mg, Mn, P and Zn in Meat Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry After Alkaline Solubilization [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2013, 32(1): 1-5.
- [8] 邵海舟,刘成花.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钕铁中钕钛钽硅铝磷[J].冶金分析,2011,31(12):54-57.
- [9] PENG Tian-you, DU Ping-wu, HU bin, et al. Direct Analysis of Titanium Dioxide Solid Powder by Fluorination Assisted Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 421(1): 75-81.
- [10] ANDRADE J B, NUNES G S, VEIGA M P, et al. Spinola Costa Spectrophotometric and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination of Titanium in Ilmenites After Rapid Dissolution with Phosphoric Acid [J]. Talanta, 1997, 44(2): 165-168.
- [11] 郑海东,袁萍.ICP-AES法测定钕铁中钛钽铜铝磷[J].铁合金,2009,40(2):47-48.
- [12] PEUKERT A, SEUBERT A. Characterization of an Aluminium(III)-Citrate Species by Means of Ion Chromatography with Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry Detection [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(45): 7946-7949.
- [13] 庞昌信,李燕发.ICP-AES法测定钕铁合金中的3种金属杂质[J].有色金属分析,2003(3):10-11.
- [14] MILLS A A, MACEDONE J H, FARNSWORTH P B. High Resolution Imaging of Barium Ions and Atoms Near the Sampling Cone of an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, 61(9): 1039-1049.
- [15] 高智席,吴艳红,赵华俊,等.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定沼液中重金属元素[J].西南大学学报(自然科学版),2013,35(1):104-108.
- [16] WANG Zheng, ZHANG Jun-ye, ZOU Hui-jun, et al. Model and Experimental Investigations of Aluminum Oxide Slurry Transportation and Vaporization Behavior for Nebulization Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry [J]. Talanta, 2013, 107: 338-343.
- [17] SOUZA A L, LEMOS S G, OLIVEIRA P V. A Method for Ca, Fe, Ga, Na, Si and Zn Determination in Alumina by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry After Aluminum Precipitation [J]. Spectrochimica Acta Part

B, 2011, 66(5): 383-388.

- [18] REZAEEA M, YAMINIA Y, KHANCHIB A, et al. A Simple and Rapid New Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop Combined with Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry for Preconcentration and Determination of Aluminium in Water Samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(113): 766-770.
- [19] 马清文, 王际祥, 薛明浩, 等. 光度法快速测定钕铁中钕 [J]. *山东冶金*, 2008, 6(30): 55-56.
- [20] 李韶梅, 王国增, 赵 军, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钕铁中钕和钽 [J]. *冶金分析*, 2012, 32(3): 48-50.
- [21] 强 华. 钛合金复杂型腔电火花加工工艺参数的试验研究 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2014, 39(9): 138-140.

Simultaneous Determination of Silicon, Aluminum, Titanium and Manganese in Ferroniobium by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

QI Jing-nan¹, YANG Li¹, LI Jian-dong²

1. *Department of Metallurgical Engineering, Tangshan Vocational College of Science and Technology, Tangshan Hebei 063000, China;*

2. *Tangshan Iron and Steel Group, Tangshan Hebei 063016, China*

Abstract: Ferroniobium samples dissolved by HNO₃ and HF at room temperature were examined, and the matrix matching method was used to eliminate interference of coexisting elements. The stability was enhanced by adding yttrium as the internal standard. In addition, such parameters as RF power, atomized air flow and auxiliary air flow for the inductively coupled plasma spectrometer were investigated, and the optimum analysis parameters for the instruments were determined. An editing analysis program of the ICP analysis software was used to realize automatic drawing of the working curves and the calculation of the data. The results of an experiment showed that this method is simple, fast and accurate and, therefore, is recommended for application in determining silicon, aluminum, titanium or manganese in ferroniobium.

Key words: inductively coupled plasma; ferroniobium; silicon-aluminum; titanium-manganese

责任编辑 潘春燕

