

碱熔试样-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定铌铁中硅、磷、钛

马晓卉, 佺云, 崔博程

(沈阳有色金属研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110141)

[摘要] 以铌精矿为原料,采用铝热还原工艺冶炼制备铌铁合金,通过碱熔试样,利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)同时测定铌铁中杂质元素硅、磷、钛,并对仪器参数及被测元素谱线的选择进行了讨论,在选定的测量条件下与化学湿法的测定结果进行对比。对试料中待测元素进行多次测定,对方法的检出限、精密度及加标回收率等进行了考察,方法相对标准偏差小于2%,回收率为98%~100%。该方法使用合适的样品前处理方法和仪器分析条件,实现了高效、快速、准确的测定铌铁中硅、磷、钛。

[关键词] ICP-AES; 铌铁; 碱熔; 铝热还原; 加标回收率; 精密度

[中图分类号] TF03

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2020)03-0080-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.013

铌铁主要成分是含铌的铁合金。经研究,铌铁目前主要用于冶炼高温合金、不锈钢和高强度低合金钢^[1]。铌的加入可以显著增加钢的强度,且在高温条件下也能使其强度不改变,其作为结构性材料可应用于核反应堆中^[2-5]。铌也可应用于喷气式引擎零件、火箭组件的超合金中。

由于生产铌铁主要采用铝热法生产工艺,钛含量影响其产品的加工性能,而硅、磷是铌铁检验的主要元素,对其含量的准确测定可为铌铁的使用提供可靠的分析数据。因此,测量铌铁中杂质成分硅、磷、钛很有必要。

目前,铌铁成分的检测一般参考国家标准方法分别进行测定,现有技术中主要采用重量法测定硅,钼蓝光度法测定磷,变色酸光度法测定钛^[6-8]。使用以上方法,步骤烦琐,检验周期长^[9-13],通常测定每个杂质元素需要3~10 h,化学试剂与人力消耗

大,检验成本高。因此,建立准确、快速测定铌铁中杂质元素的方法非常重要。

有文献表明,铌铁中硅、磷、钛的测定可以采用射线X荧光光谱法^[14-15](XRF)和电感耦合等离子体原子发射光谱法^[16-17](ICP-AES)。使用XRF检测需要样品前处理装置压样机或熔融炉,而ICP-AES法具有操作简便、稳定性好等优点,被许多行业用于分析常量和痕量元素。

通常测定铌铁中金属元素时,一般在铂金坩埚(皿)或聚四氟乙烯容器中,采用氢氟酸-硝酸溶解试样,溶样时间长,且不能用于硅的测定(硅与氢氟酸反应生成四氟化硅)。

基于以上分析,本文在前人研究基础上,采用碱熔样品的新型溶样方法,通过电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定硅、磷、钛杂质元素。此分析试验旨在确定物料中铌元素的最佳回收率,以确定最佳的铌铁制备工艺流程。

1 试验部分

1.1 分析样品

铌铁中各杂质元素种类多,铌铁按铌和杂质含量的不同分为以下几个牌号,其化学成分应符合表1规定。

[收稿日期] 2021-11-30 [修订日期] 2022-01-10

[录用日期] 2022-01-15 [出版日期] 2022-06-28

[作者简介] 马晓卉(1984—),山东蓬莱人,硕士,工程师,主要从事矿石、合金、钢铁等分析工作。

[引用格式] 马晓卉,佺云,崔博程. 碱熔试样-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中硅、磷、钛[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3):80-83.

表 1 铌铁化学成分

Tab.1 Chemical component of FeNb%

牌号	化学成分														
	Nb + Ta	Ta	Al	Si	C	S	P	W	Mn	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Ti
		不大于													
FeNb70	70 ~ 80	0.3	3.8	1.0	0.03	0.03	0.04	0.3	0.8	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03
FeNb60-A	60 ~ 70	0.3	2.5	2.0	0.04	0.03	0.04	0.2	1.0	0.02	0.02	—	—	—	—
FeNb60-B	60 ~ 70	2.5	3.0	3.0	0.3	0.10	0.30	1.0	—	—	—	—	—	—	—
FeNb50-A	50 ~ 60	0.2	2.0	1.0	0.03	0.03	0.04	0.1	—	—	—	—	—	—	—
FeNb50-B	50 ~ 60	0.3	2.0	2.5	0.04	0.03	0.04	0.2	—	—	—	—	—	—	—

铌铁标准样品：YSBC18606—08, 重庆钢铁研究所研制; GBW(E) ZBT380, 济南众标科技有限公司研制; YSBC2569—93, 钢铁研究总院分析测试研究所研制。

1.2 仪器与试剂

仪器：电感耦合等离子体发射光谱仪 Thermo ICAP6300(美国赛默飞公司), 与 ITEVA 操作软件配合使用。

试剂：氩气(纯度 99.99% 以上); 无水碳酸钠; 过氧化钠; 盐酸浓度(1.19 g/mL。试验所用试剂均为分析纯, 试验用水为二次去离子水。

1.3 标准溶液的配制

Ti 标准储备液 100 μg/mL, Si 标准储备液 500 μg/mL, P 标准储备液 1 000 μg/mL, 均产自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院。

1.4 样品的前处理

称取 0.100 0 g 标准样品置于预先盛有 1.6 g 过氧化钠的 30 mL 镍坩埚中(随同试样做空白), 搅拌均匀, 再覆盖少许(约 0.1 g)过氧化钠, 将坩埚置于低温电炉(200 ~ 300 ℃)使水分蒸发, 待过氧化钠融化, 取下, 置于预先升温好的马弗炉中, 700 ~ 750 ℃下熔融 6 min, 期间摇动 1 ~ 2 次, 取出, 稍冷, 放入预先装有 50 mL 热水的 300 mL 塑料烧杯中, 以热水洗涤坩埚, 洗液一并留在烧杯中, 沿烧杯壁, 缓慢加入 4 mL 盐酸并不断搅拌, 冷却。在 250 mL 容量瓶中加入 25 mL 盐酸, 冷却后, 将塑料烧杯中试液转移至该容量瓶, 用水稀释至刻度, 混匀, 待测。

1.5 混合标准溶液的配制

按照 1.3 待测试样的酸度配制空白溶液, 在 100 mL 塑料容量瓶中加入 10 mL 盐酸和 1 g 氯化钠, 加水稀释至刻度, 摇匀, 待测。

混合标准溶液的配制: 用移液枪分别取 1 mL、5 mL、10 mL 钛标准储备液 3 份, 分别置于 100 mL 塑料

容量瓶, 硅、磷标准储备液先分别配成 100 μg/mL 的母液, 再从母液中分取 1 mL、5 mL、10 mL, 加入上述 3 个容量瓶中。在上述 3 个容量瓶中分别加入 10 mL 盐酸和 1 g 氯化钠, 用适量水稀释至需要刻度, 摇匀, 待测。混合标准溶液的浓度分别为 1 ppm、5 ppm、10 ppm。

2 测量条件及检出限

2.1 仪器测量条件的选择

对试验中所用仪器的几个重要参数进行调试, 最终确定仪器工作条件: 垂直观测高度, 12 mm; RF 功率, 1 150 W; 冷却气流量, 15 L/min; 辅助器流量, 1.0 L/min; 雾化器流量, 0.5 L/min; 重复测定次数, 3; 蠕动泵泵速, 50 rpm; 冲洗时间, 30 s; 积分时间, 5 s。

2.2 谱线的选择及元素检出限

鉴于电感耦合等离子体光源的激发能力强, 引入光源的每一种物质会发射出相当丰富的谱线, 因此, 谱线的选择应按照对待测元素干扰小或无干扰、背景低、灵敏度高的标准来选择。经过比较, 选择的谱线见表 2。

表 2 元素分析谱线

Tab.2 Elements analyzing spectrum lines

元素	分析线/nm
Si	251.611
P	178.280
Ti	334.941

2.3 标准曲线的绘制

用空白溶液和混合标准溶液绘制 Si、P、Ti 标准曲线如图 1 ~ 3 所示。

3 结果与讨论

3.1 测定结果

标准样品 YSBC18606-08、GBW(E) ZBT380、YS-

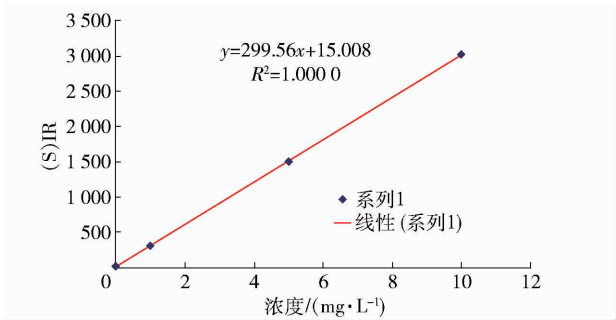


图 1 Si(251.611) 标准曲线

Fig. 1 Standard curve of Si(251.611)

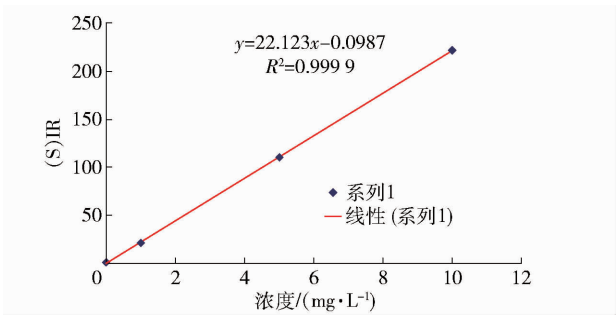


图 2 P(178.284) 标准曲线

Fig. 2 Standard curve of P(178.284)

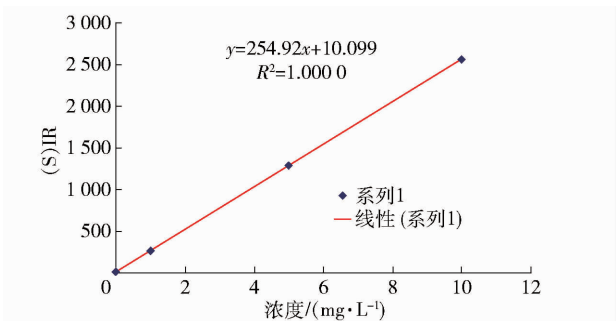


图 3 Ti(334.941) 标准曲线

Fig. 3 Standard curve of Ti(334.941)

BC2569-93 中 Si、P、Ti 的测定结果(平均值 $n = 10$) 及相对标准偏差 RSD 见表 3 ~ 5。

表 3 YSBC18606-08 标准样品的测定结果

Tab. 3 Determined results of the standard samples

元素	标准值	平均测定值	RSD
Si	1. 09	1. 08	1. 46
P	0. 159	0. 160	0. 625
Ti	0. 78	0. 78	1. 28

表 4 GBW(E)ZBT380 标准样品的测定结果

Tab. 4 Determined results of the standard samples

元素	标准值	平均测定值	RSD
Si	1. 04	1. 03	1. 40
P	0. 194	0. 190	0. 712
Ti	0. 585	0. 591	1. 32

表 5 YSBC2569-93 标准样品的测定结果

Tab. 5 Determined results of the standard samples

元素	标准值	平均测定值	RSD
Si	1. 60	1. 62	1. 42
P	0. 014	0. 013	0. 204
Ti	0. 013	0. 015	0. 213

3. 2 试验结果与化学法对比

为了进一步验证方法的准确度,随机抽取 3 个日常检测中的铌铁样品,用 ICP-AES 光谱法对各组分含量进行分析,同时与湿法测定结果进行对比,其中,硅的检测采用重量法,磷的检测采用钼蓝光度法,钛的检测采用变色酸光度法。结果对照列于表 6,各元素分析误差均在允许范围内。

表 6 样品分析结果对照

Tab. 6 Comparison of analytical results with chemical analysis

样品	Si		P		Ti	
编号	ICP	重量法	ICP	光度法	ICP	光度法
1 #	1. 51	1. 58	0. 050	0. 048	0. 29	0. 31
2 #	2. 16	2. 22	0. 062	0. 065	0. 18	0. 18
3 #	1. 55	1. 59	0. 052	0. 048	0. 23	0. 24

3. 3 加标回收及精密度试验

为了验证方法的准确性和可靠性,对标准样品 YSBC18606-08 加入不同量的硅、磷、钛标准溶液,按试验方法测定回收率,该方法的回收率在 98% ~ 100%,将上述溶液进行 10 次重复分析,计算相对标准偏差值,该方法各元素的相对标准偏差在 0. 35% ~ 1. 6%。结果见表 7。

4 结语

试样用过氧化钠熔融分解、强碱介质中沉淀分离后,用 ICP-AES 法同时测定铌铁中硅、磷、钛,避免了化学法分析流程的冗长,大幅缩短了分析时间,

表 7 回收率的测定结果

Tab.7 Determined results of recovery rate %

元素	样品含量/ (mg·L ⁻¹)	加入量/ (mg·L ⁻¹)	测定值/ (mg·L ⁻¹)	回收 率/(%)	RSD (n=10)
Si	4.36	0.30	4.59	98.50	0.34
		0.50	4.83	99.38	—
		1.00	5.33	99.44	—
P	0.636	0.100	0.730	99.18	0.68
		0.200	0.834	99.72	—
		0.500	1.14	100.35	—
Ti	3.12	0.30	3.38	98.83	1.58
		0.50	3.59	99.17	—
		1.00	4.09	99.27	—

减少了试剂的消耗,节约了分析成本,快速简便,测定结果准确度高,分析效果较好。

本方法符合国家节能降耗环保要求,有效地利用和发挥 ICP 光谱仪多元素同时测定的性能特点。

[参考文献]

[1] 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源——原理,装置和应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:14-25.
XIN Renxuan. Inductively coupled plasma light source: principle, apparatus and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:14-25.

[2] 陆垒. ICP-AES 法测定铝锰合金中的铝、锰、硅、磷含量[J]. 云南冶金,2009,38(3):47-49.
LU Lei. Determination of Al,Mn,Si and P in Al-Mn Alloy by ICP-AES[J]. Yunnan Metallurgy,2009,38(3):47-49.

[3] 阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(4):15-18,28.
RUAN Guise. Development and application of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2011,1(4):15-18,28.

[4] 周西林,王娇娜,刘迪,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法在金属材料分析应用技术方面的进展[J]. 冶金分析,2017,37(1):39-46.
ZHOU Xilin,WANG Qiaona, LIU Di, et al. Progress in application of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in analysis of metal materials [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(1):39-46.

[5] 余莉莉. ICP-AES 测定金属材料中元素的研究现状及进展[J]. 广东化工,2010,37(7):119-120.
YU Lili. Research Development of Elements detection in metal materials by ICP-AES [J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(7):119-120.

[6] 铌铁硅含量的测定 重量法:GB/T 3654.3—2019[S].
Ferroniobium-Determination of silicon content-Gravimetric method: GB/T 3654.3-2019[S].

[7] 铌铁化学分析方法:钼蓝光度法测定磷量:GB 3654.5—1983[S].
Methods for Chemical Analysis of Ferroniobium the Molybdenum Blue Photometric Method for the Determination of the Phosphorus

Content:GB 3654.5—1983[S].

[8] 铌铁 钛含量的测定 变色酸光度法:GB/T 3654.8—2008[S].
Ferroniobium-Determination of titanium content-Chromotropic acid photometric method:GB/T 3654.8—2008[S].

[9] 那铎,孙莹,马洪波. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定碳纳米管负载铂催化剂中铂的含量[J]. 中国无机分析化学,2017,7(4):93-96.
NA Duo,SUN Ying,MA Hongbo. Determination of the Pt loading amount on carbon nanotubes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2017,7(4):93-96.

[10] 胡艳巧,程文翠,支云川,等. 四酸溶矿-电感耦合等离子体发射光谱法测定铬铁矿中多种元素[J]. 分析试验室,2016,35(11):1312-1316.
HU Yanqiao, CHENG Wencui, ZHI Yunchuan, et al. Simultaneous determination of 11 elements in chromites by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with HCl-HNO₃-HF-HClO₄ digestion method[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016,35(11):1312-1316.

[11] 苏春风. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法测定再生锌原料中铜、铅、铁、镉、镉、砷、钙、铝[J]. 中国无机分析化学,2016,6(1):53-58.
SU Chunfeng. Determination of copper,lead,iron,indium,cadmium,arsenic,calcium and aluminum contents in regenerated zinc materials by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(1):53-58.

[12] 谢卫华,刘勇,王怀胜. ICP-AES 法测定 U-Mo 合金中钼含量[J]. 分析试验室,2016,35(4):448-450.

[13] XIE Weihua, LIU Yong, WANG Huaisheng. The content of Mo in U-Mo Alloys Using ICP-AES[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016,35(4):448-450.

[14] 张殿凯,张志明,张熙,等. 挥发排铋-电感耦合等离子体质谱法测定铅铋精矿中铋[J]. 分析试验室,2016,35(5):601-603.
ZHANG Diankai, ZHANG Zhiming, ZHANG Xu. Determination of thallium in lead antimony concentrate using inductively coupled plasma mass spectrometry after antimony expelled by hydrobromic acid[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016,35(5):601-603.

[15] 邵常丽. X 射线荧光光谱法测定铌铁中铌钽铜钛铝磷[J]. 冶金分析,2017,37(6):50-54.
SHAO Changli. Determination of niobium,tantalum,copper,titanium,aluminum and phosphorus in ferro-niobium by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis,2017,37(6):50-54.

[16] 段家华,杜顺林,吴光耀,等. 粉末压片-X 射线荧光光谱法测定铌铁合金中铁、铌、硅、铝、磷[J]. 中国无机分析化学,2020,10(4):67-70.
DUAN Jiahua,DU Shunlin,WU Guangyao,et al. Determination of Fe,Nb,Si,Al,P in ferroniobium alloy by powder compression X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2020,10(4):67-70.