

碱熔试样-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定钕铁中硅、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] 以钕精矿为原料, 采用铝热还原工艺冶炼制备钕铁合金, 通过碱熔试样, 利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)同时测定钕铁中杂质元素硅、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。对试样中待测元素进行多次测定, 对方法的检出限、精密性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、准确的测定钕铁中硅、磷、钛。

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

[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

钕铁主要成分是含钕的铁合金。经研究, 钕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]。钕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]。钕也可应用于喷气式引擎零件、火箭组件的超合金中。

由于生产钕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、磷是钕铁检验的主要元素, 对其含量的准确测定可为钕铁的使用提供可靠的分析数据。因此, 测量钕铁中杂质成分硅、磷、钛很有必要。

目前, 钕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、快速测定钕铁中杂质元素的方法非常重要。

有文献表明, 钕铁中硅、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。

通常测定钕铁中金属元素时, 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钕元素的最佳回收率, 以确定最佳的钕铁制备工艺流程。

1 试验部分

1.1 分析样品

钕铁中各杂质元素种类多, 钕铁按钕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

[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钕铁中硅、磷、钛[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3):80-83.

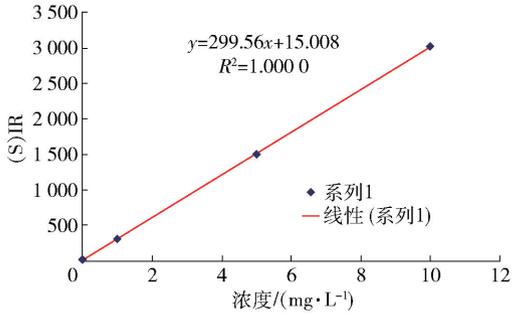


图1 Si(251.611)标准曲线

Fig.1 Standard curve of Si(251.611)

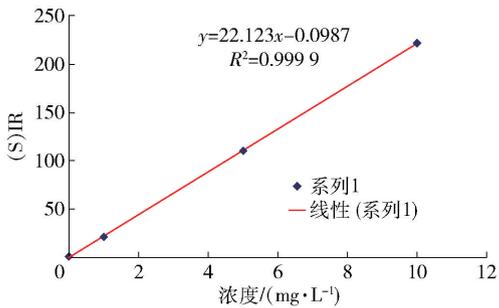


图2 P(178.284)标准曲线

Fig.2 Standard curve of P(178.284)

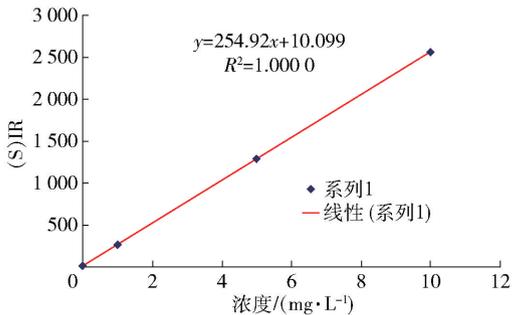


图3 Ti(334.941)标准曲线

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 个日常检测中的铈铁样品,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 编号	Si		P		Ti	
	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 法同时测定铈铁中硅、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].
Ferro-niobium-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 Ferro-niobium 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].
Ferro-niobium-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铈[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 ferro-niobium alloy by powder compression X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4):67-70.