

Determine Three Elements in Ferroniobium with ICP-AES Method

Xiuping Sun, Yulong Zhang, Qingmei Wu, Hai Yu, Cui Ye, Ningning Pi

Chongqing Environmental Monitoring Center, Chongqing
Email: sunxiuping66688@126.com

Received: Mar. 17th, 2014; revised: Mar. 25th, 2014; accepted: Apr. 10th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A method for the determination of three elements—copper, aluminum and phosphorus in ferri-niobium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was studied. In the experiment, the sample is decomposed by nitric acid and hydrofluoric acid. Sulphuric acid was added to heat for smoking. Then citric acid was added. After constant volume, the sample was determined under optimal spectral lines and proper working conditions. The determined result shows that this method is simple, rapid and sensitive, with the detection limit between 0.004% and 0.009%, and the linear range is wide. The deviations were less than that of the standard deviations. Recovery rate was between 96% - 104%.

Keywords

ICP-AES, Ferroniobium, Determine, Three Elements

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 铌铁中的三元素

孙秀萍, 张瑜龙, 吴庆梅, 余海, 叶翠, 皮宁宁

重庆市环境监测中心, 重庆
Email: sunxiuping66688@126.com

收稿日期: 2014年3月17日; 修回日期: 2014年3月25日; 录用日期: 2014年4月10日

摘要

研究了用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定铌铁中三元素铜、铝、磷的分析方法。试样以硝酸、氢氟酸分解,加入硫酸加热至冒烟,再加入柠檬酸溶液,定容。然后在最佳谱线和最佳工作条件下测定。试验结果表明,该方法简便、快速、灵敏,检测限在0.004%至0.009%之间,线性范围较宽,相对标准偏差均较小,回收率在96%~104%之间。

关键词

ICP-AES, 铌铁, 测定, 三元素

1. 引言

在钢铁工业中铌可作为合金剂加入,可使金属材料的晶粒细化,降低金属材料的过热敏感性及回火脆性,改善焊接性[1],提高其强度、可塑性和抗蚀性。铌铁是钢铁的“味精”,在炼钢时加入适量的铌铁,就会大幅度提高钢材的强度、韧性、可焊性和耐腐蚀性[2]。

因此,铌微合金化技术在钢铁的生产中具有广阔的应用前景,准确测定铌铁化学成分具有重要的意义。采用化学法测定铌铁中的化学成分,各元素需分别测定,操作繁琐,周期长,消耗试剂多[3] [4]。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有高灵敏度、高精密度以及工作线性范围宽等特点,其应用范围日益广泛[1] [5]。本文建立用 ICP-AES 同时测定铌铁中的磷、铝、铜元素的分析方法。试验结果表明,该法是测定铌铁中多元素的有效的方法,测定误差在化学分析国家标准允许差范围。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器和试剂

P4300V 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪及附属设备(美国 PE 公司)。

氢氟酸(ρ 约 1.15 g/mL)、硝酸(ρ 约 1.42 g/mL)、硫酸(ρ 约 1.84 g/mL)。铜标准贮备溶液: 1.0 mg/mL, 用基准或光谱纯金属按常规方法配制; 柠檬酸溶液: 300 g/L。所用化学试剂均为分析纯。

2.2. 仪器工作参数

最佳工作参数见表 1。

2.3. 元素分析谱线

各元素分析谱线见表 2。

2.4. 实验方法

称取一定量样品置于铂皿中,加入少量水润湿,再加入 5 mL 氢氟酸、20 mL 水,小心滴加一定量硝酸,加热至试样完全溶解。加入一定量硫酸(1 + 1),继续加热至冒硫酸烟并保持 2~3 min。取下,稍冷,加入 10 ml 硝酸(1 + 1),一定量柠檬酸溶液(300 g/L),加热溶解盐类,冷却,转移入 100 ml 容量瓶,定容,摇匀。将此溶液引入等离子体炬焰中,于一定波长处分别测定铜、铝、磷强度。用试样溶液的强度减去随同试样空白溶液强度,通过工作曲线查出铜、铝、磷含量。

3. 结果与讨论

3.1. 溶样酸的选择

本文在加入 5 mL 氢氟酸后, 分别加入了 3 mL、5 mL 及 8 mL 硝酸, 实验结果表明, 硝酸的加入量为 3 mL, 样品没有完全溶解, 加入量达到 5 mL, 样品已经完全溶解。加入硫酸的目的是驱赶氢氟酸, 为了赶尽氢氟酸, 要加热至冒硫酸烟 2~3 min, 因此, 硫酸的量不能加入太少, 太多的话会影响溶液的雾化效率, 因此, 本文采用加入 10 mL 硫酸(1 + 1)。由此而引入的基体干扰问题可以通过配制标准曲线时加入同样的试剂来消除。

3.2. 络合剂的选择

采用氢氟酸和硝酸即可溶解铈铁样品, 为避免氢氟酸损害 ICP-AES 的雾化系统, 应驱赶试样中的氢氟酸, 赶酸过程会造成铈和钽水解, 引起试液浑浊。加入络合剂可有效解决这一难题。本文比较了三种络合剂消除铈、钽水解影响的能力, 结果见表 3。加入不同量的硼酸和草酸, 试液均仍浑浊, 表明这两种络合剂对铈、钽的络合能力弱, 不能满足实验需求。柠檬酸在加入量达到 15 ml 即显示出明显的络合效果, 为保证柠檬酸能够与铈和钽在酸性溶液中形成稳定的络合物, 本实验采用 20 ml 柠檬酸。由此而引入的基体干扰问题可以通过配制标准曲线时加入同样的试剂来消除。

Table 1. Optimal working conditions for ICP-AES

表 1. 最佳工作参数

高频输出功率(W)	等离子气体流量(L/min)	雾化气体流量(L/min)	辅助气流量(L/min)	观测高度(mm)	积分时间(ms)
1200	15	0.8	0.2	12	200

Table 2. Analytical spectral lines of elements

表 2. 元素分析谱线表

元素	Cu	Al	P
元素分析谱线(nm)	327.393	394.401	213.617

Table 3. The selection of complex agent

表 3. 络合剂的选择

络合剂	浓度	加入量(ml)	溶液状态
柠檬酸	30%	10	微浑
		15	清亮
		20	清亮
		25	清亮
		20	浑浊
草酸	4%	30	浑浊
		40	浑浊
		15	浑浊
硼酸	饱和	20	浑浊
		25	浑浊

3.3. 分析线的选择

在铌铁中铌和铁是试液中的主要成分，试验用 60 g/L 铌和 30 g/L 铁标准溶液，在各元素波长处进行扫描，观察铌和铁对各元素的光谱干扰，以谱线不受或少受光谱干扰为原则选择待测元素的分析线。P 和 Al 均选用仪器推荐的第一灵敏线，而对于 Cu，由于 Nb 的灵敏线是 322.548 nm，而 Cu 的第一灵敏线为 324.754 nm，由于铌铁中 Nb 的含量在 60% 左右，会对 Cu 有干扰，从而采用第二灵敏线 327.393 nm，测定结果见表 2。

3.4. 干扰试验

常用的光谱干扰校正方法有离峰背景扣除法、基体匹配法和干扰因子校正法等[6][7]。本文采用基体匹配法消除由基体元素引起的光谱干扰及与试样导入、雾化等有关的干扰。引入的硫酸盐和柠檬酸的影响可在制作校准曲线时使校准曲线溶液中硫酸盐和柠檬酸含量与样品溶液保持一致而消除。铌铁试液中铌和铁基体含量一般在 60 g/L 和 30 g/L 左右，基体干扰的消除方法是择同类铌铁标准样品或选在混合标准溶液中加入相应量的铌和铁基体来作校准曲线。另外利用仪器所具有的同时背景扣除功能，在分析线峰两侧的适当位置作同步背景扣除，消除基体、试剂与杂散光等引起的背景干扰及光源噪音，进一步提高测量的准确度和精密度。

3.5. 校准曲线的绘制

称取 0.0939 g 五氧化二铌和 0.0300 g 基准纯铁数份，置于数个铂皿中，分别加入一定量的磷、铝和铜标准溶液，按实验方法制备标准系列溶液。在实验条件下，测定标准溶液中各待测元素的谱线强度，以分析元素浓度为横坐标，谱线强度为纵坐标，绘制各待测元素的校准曲线。同时测量试剂空白溶液 10 次，测定结果标准偏差的 3 倍作为检出限。试验结果表明，该方法检出限较低，待测元素在测定范围内有良好的线性关系，见表 4。

3.6. 精密度实验

按实验方法及选定的测量条件，对铌铁标准样品(GSB03-2202-2008 吉铁和 YSBC18606-08 重钢钢研所)中各元素进行测定，测量数据的统计结果见表 5、表 6。由表 5 和表 6 可知，应用该方法测得的标准样品的准确度和精密度均较好，能够满足生产分析的需要。

3.7. 加标回收率

按实验方法及选定的测量条件，加入不同量的标准溶液到已知含量的样品中，进行回收率试验，测定结果见表 7。

由表 7 可知，应用该方法测得的标准样品的回收率较高，完全能够满足生产分析的需要。

Table 4. The calibration curves of determining elements
表 4. 各待测元素的校准曲线

元素	线性方程	检出限(w/t%)	相关系数 r	线性范围(w/t%)
P	$I = 1518X - 0.54$	0.004	0.9996	0.01~1.00
Cu	$I = 557.4X + 0.95$	0.009	0.9997	0.005~1.50
Al	$I = 179X + 0.19$	0.004	0.9996	0.10~10.00

Table 5. The statistics results of the standard sample (GSB03-2202-2008 the ferroalloy factory of Jinlin)**表 5.** 铌铁标准样品(GSB03-2202-2008 吉铁)数据统计

元素	认定值	测量次数	测量平均值	极差	允许差	RSD
Cu	0.023		0.0229	0.0034	0.010	4.98
Al	0.89	13	0.889	0.05	0.05	1.95
P	0.085		0.0855	0.008	0.008	3.37

Table 6. The statistics results of the standard sample (YSBC18606-2008 The Research Institute of Chongqing Steel Ltd.)**表 6.** 铌铁标准样品(YSBC18606-08 重钢钢研所)数据统计

元素	认定值	测量次数	测量平均值	极差	允许差	RSD
Al	1.35		1.351	0.069	0.080	1.66
P	0.159	13	0.157	0.014	0.014	2.87

Table 7. Determination results of recoveries**表 7.** 加标回收率

元素	认定值	加入量	测得量	回收率(%)
	0.085	0.050	0.140	103.70
P	0.0425	0.050	0.0908	98.16
	0.159	0.050	0.201	96.17
	0.023	0.050	0.0722	98.90
Cu	0.0115	0.010	0.220	102.33
	0.89	1.062	1.981	101.50
Al	0.445	0.531	0.979	100.31
	1.35	1.062	2.409	99.72

3.8. 分析方法比较

本文对溶解试样后采用化学法测定三元素所用的时间及操作流程和用 ICP-AES 法进行了比较。两种方法溶解试样的时间是相同的,用分光光度法测定磷、铜的含量和用络合滴定法测定铝的含量,所用的时间总和为 4 小时,而用 ICP-AES 法则为 0.5 小时;从操作流程上比较,化学法的操作十分繁琐且用试剂很多,而 ICP-AES 法的操作则十分简便,所用试剂很少。总之,采用 ICP-AES 法测定铌铁中的三元素所用时间和试剂均较少,操作简便。

4. 结论

本方法从溶样酸和络合剂的选择、分析线的选择方面进行了讨论,确定了最佳的溶样条件和测量条件。溶解样品流程简单,试剂少,操作简便、快速,干扰较小,线性关系较好,准确度和灵敏度均较高,相对标准偏差较小,回收率在 96%~104%之间,结果满意,可用于日常分析。

参考文献(References)

- [1] 王凌, 吴燕 (2013) ICP-AES 测定电解镍中的杂质元素. *光谱实验室*, **3**, 1472-1475.
- [2] 陶俊 (2009) 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中多元素. *冶金分析*, **2**, 69-72.

- [3] 高红波, 李波, 禄妮, 等 (2007) 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌合金中常量及微量元素. *冶金分析*, **4**, 42-45.
- [4] 郑海东, 袁萍 (2009) ICP-AES 法测定铌铁合金中的钛、钽、铜、铝、磷. *铁合金*, **2**, 47-48.
- [5] 马琪, 蒙娟娟 (2012) 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钼铜合金中镍钙镁铝含量. *理化检验 - 化学分册*, **12**, 1496-1497.
- [6] 李玉芬 (1999) 论冶金分析中 ICP-AES 法非光谱干扰的排除. *钢铁研究*, **4**, 28-29.
- [7] 王红锋, 王水婷 (2003) 金属材料 ICP-AES 分析中基体干扰及校正技术. *材料开发与应用*, **4**, 42-46.