

ICP-AES法测定普碳钢及中低合金钢中钛

张殿英, 李超, 刘伟, 钱菁

(济南钢铁集团总公司 技术监督处, 山东 济南 250101)

摘要: 采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)测定普碳钢及中低合金钢中的钛, 通过选择仪器最佳分析参数, 研究了酸度、铁基体、共存元素对钛光谱线(323.4nm、334.9nm、336.1nm)的影响, 确定了测定钛的最佳分析条件。此法测定范围为0.0005%~2.0%, 检测限为 $10^{-7}\%$ 。

关键词: 电感耦合等离子体光谱仪; 普碳钢; 中低合金钢; 钛

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1004-4620(2002)06-0055-03

Determining the Titanium in Straight Carbon Steel and Medium or Low Alloy Steel
with ICP-AES Method

ZHANG Dian-ying, LI Chao, LIU Wei, QIAN Qing

(The Technical Supervision Department of Jinan Iron and Steel Group, Jinan 250101, China)

Abstract: In the processing of determining titanium in straight carbon steel and medium or low alloy steel with ICP-AES, the influences of acidity, iron matrix, coexist elements upon the titanium spectrum lines(323.4nm, 334.9nm, 336.1nm) are studied by choosing the optimal parameters of instrument, and the optimum conditions for determining titanium is selected. The determining range of titanium is 0.0005%~2.0%, and the checked limit is $10^{-7}\%$.

Key words: ICP-AES; straight carbon steel; medium or low alloy steel; titanium

钛是钢铁中很重要的元素, 可以提高钢的硬度、细化晶粒, 降低钢的冷脆性和腐蚀性。通常认为钛大于0.025%就称合金元素了, 所以, 准确测定钛的含量非常重要。采用化学比色法测定钢中钛时, 由于灵敏度低, 低含量钛(小于0.0020%)很难准确测定。而电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)具有分析速度快、灵敏度高、准确度高、稳定性好、测定范围大等特性, 用此进行测定取得了满意效果。

1 实验部分

1.1 仪器

美国TJA公司IRIS Advantage电感耦合等离子体光谱仪。

1.2 试剂和标准溶液

硝酸(1+3); 盐酸(1.19g/mL); 硫酸(1+1); 高纯铁(99.99%); 钛标准储备液 1000 μ g/mL; 镍标准储备液 1000 μ g/mL; 铬标准储备液 1000 μ g/mL; 钠标准储备液 1000 μ g/mL。

1.3 试样处理方法

称取一定量试样(当Ti小于0.1%时, 称样量0.2000g; 当Ti大于0.1%时, 称样量0.1000g), 置于100mL钢铁量瓶中, 加去离子水5mL、盐酸(1.19g/mL)5mL、硝酸(1.42g/mL)5mL, 低温加热溶解试样至小体积, 取下冷却后, 加硫酸(1+1)10mL, 继续加热至冒三氧化硫白烟片刻, 再加适量去离子水加热至沸腾, 取下冷却至

室温，用去离子水稀释至刻度，摇匀(若有不溶盐类应过滤)。

1.4 分析波长

分析波长为Ti323.4nm、Ti334.9nm、Ti336.1nm。

2 结果和讨论

2.1 仪器工作参数的选择

ICP光谱仪的工作参数主要是指泵速、雾化室压力、RF功率、辅助气流量等。选择工作条件时，应根据所测定元素，综合考虑较小的干扰效应、较强且较稳定的分析强度以及其它元素的干扰。采用1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的钛标准溶液(介质为5% H_2SO_4 溶液)进行实验，连续测定3次取平均值，据此选择上述工作参数，测定结果见表1。

表1 仪器参数最佳化实验

名称	数值						
辅助气流量/ Lmin^{-1}	0.5	1.0	1.5				
Ti323nm(IR)	173.2	158.6	143.5				
Ti334nm(IR)	344.4	316.2	286.3				
Ti336nm(IR)	207.5	191.5	172.9				
雾化室压力/kPa	138	152	166	180	193	207	221
Ti323nm(IR)	106.7	129.1	148.9	167.2	176.2	168.8	148.5
Ti334nm(IR)	206.7	252.0	293.4	331.0	352.3	340.2	300.5
Ti336nm(IR)	124.8	152.0	176.2	199.2	211.5	203.9	180.8
泵速/ r. min^{-1}	80	90	100	110	120	130	140
Ti323nm(IR)	165.7	173.2	178.4	179.2	180.8	183.3	186.2
Ti334nm(IR)	328.8	344.9	353.5	357.6	359.2	363.8	370.0
Ti336nm(IR)	198.2	206.8	214.3	214.6	216.8	219.5	223.3
RF功率/W	750	950	1150	1350	1550		
Ti323nm(IR)	127.9	163.9	180.1	195.9	200.5		
Ti334nm(IR)	262.6	328.0	355.0	380.1	387.2		
Ti336nm(IR)	156.0	197.6	214.8	242.6	248.6		

通过实验结果可以得出分析钛时的最佳工作条件为：辅助气流量：0.5L/min；雾化室压力：193kPa；泵速：120r/min；RF功率：1350W。

2.2 酸度实验

由于硫酸粘度大，影响进样量，对分析结果的稳定性和准确性至关重要，所以要选择合适的酸度。分别以不同硫酸浓度的1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钛标液进行条件实验，每个条件连续测定3次，取平均值，测定结果见表2。

表2 酸度条件实验

$\text{H}_2\text{SO}_4/\%$	3	5	7	10
Ti323nm(IR)	120.3	118.1	115.1	113.1
Ti334nm(IR)	234.8	230.3	222.9	220.2
Ti336nm(IR)	148.6	146.1	142.5	139.3

由表2可知，当溶液中硫酸的量为5%~7%时，既能保证溶解试样时有一定酸度，又能使分析线测定强度较大，降低其检测限。

2.3 铁基体的条件实验

称取4份不同量的高纯铁于100mL钢铁量瓶中，分别加入 $H_2SO_4(1+1)$ 10mL，加热溶解，冷却后分别加入 $100\mu g/mL$ 钛标液1mL，稀释至刻度，配成含钛量为 $1\mu g/mL$ 的溶液，进行条件实验。每个条件连续测定3次，取平均值，测定结果见表3。

表3 铁基体的条件实验

高纯铁/g	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40
Ti323nm(IR)	166.5	161.4	160.8	160.6	162.1
Ti334nm(IR)	339.5	322.7	318.1	312.8	312.7
Ti336nm(IR)	204.8	202.8	193.6	190.7	190.8

从表3可以看出，不同的铁量对Ti323.4nm谱线的测量强度影响不大；当铁量小于0.20g时，铁对Ti334.9nm、Ti336.1nm的测量强度有较大影响，而铁量大于0.20g时，影响不明显。所以，当称样量小于0.20g时，要在标准溶液中加入与试样相匹配的铁基体。

2.4 共存元素的干扰实验

在钛谱线中，Ti323.452nm、Ti334.941nm、Ti336.121nm是3条较好的谱线。虽然有些元素的谱线波长与之非常接近，但并不产生干扰。向含Ti量为 $1.0\mu g/mL$ 的标准溶液中，分别加入不同含量的Ni、Cr、Na、Nb、W标准溶液进行实验，实验数据见表4~8。

表4 Ni对Ti的干扰实验 $\mu g/mL$

Ti _{标值}	Ni _{标值}	Ti323.4nm	Ti334.9nm	Ti336.1nm
1.0	0	0.97	1.02	0.9
1.0	5.0	0.98	1.00	0.98
1.0	10.0	0.96	1.00	0.96
1.0	20.0	0.99	1.03	0.99

表5 Na对Ti的干扰实验 $\mu g/mL$

Ti _{标值}	Na _{标值}	Ti323.4nm	Ti334.9nm	Ti336.1n
1.0	0	0.97	1.02	0.98
1.0	0.5	0.95	1.00	0.96
1.0	1.0	0.97	1.02	0.98
1.0	5.0	0.97	1.02	0.99

表6 Cr对Ti的干扰实验 $\mu g/mL$

Ti _{标值}	Cr _{标值}	Ti323.4nm	Ti334.9nm	Ti336.1nm

1.0	0	0.97	1.02	0.98
1.0	5.0	0.96	1.01	0.97
1.0	10.0	0.99	1.04	1.00
1.0	20.0	0.97	1.03	0.98

表7 Nb对Ti的干扰实验 $\mu\text{g}/\text{mL}$

Ti _{标值}	Nb _{标值}	Ti323.4nm	Ti334.9nm	Ti336.1nm
1.0	0	0.97	1.01	0.99
1.0	0.5	0.96	1.01	0.97
1.0	5.0	1.00	1.03	1.01
1.0	10.0	0.97	1.03	0.98

表8 W对Ti的干扰实验 $\mu\text{g}/\text{mL}$

Ti _{标值}	W _{标值}	Ti323.4nm	Ti334.9nm	Ti336.1nm
1.0	0	0.97	1.03	0.99
1.0	5.0	0.98	1.01	0.97
1.0	10.0	0.99	1.04	1.03
1.0	20.0	0.99	1.03	0.99

由以上实验结果可以看出，向 $1\mu\text{g}/\text{mL}$ 的钛标准溶液中加入不同含量的Ni、Cr、Na、Nb、W标液，钛的测定值与其标准值相差很小，不影响钛的测定。

分析如下：钒(323.452nm)、镍(323.465nm)的谱线波长与Ti323.452nm相差较小，但其干扰强度很小，不会影响Ti的测定。钠的干扰强度较大，但两谱线波长相差较大，而且钢铁中含钠很低，所以钠也不会影响Ti的测定。Nb334.935nm、Cr334.932nm与Ti334.941nm相差较小，但由于Nb334.935nm、Cr334.932nm干扰强度很小，Ti334.941nm谱线的强度很强，二者也不会影响Ti的测定。W336.111nm与Ti336.121nm相差较小，其干扰强度较小，由于Ti336.121nm的强度不大，当试样中含钨低时，可以采用Ti336.121nm，当试样中含钨高时，不宜采用Ti336.121nm。

2.5 工作曲线的绘制

称取5份与试样量相匹配的高纯铁(当Ti小于0.1%时，称0.2000g；当Ti大于0.1%时，称0.1000g。)，置于100mL钢铁量瓶中，加水5mL、盐酸(1.19g/mL)5mL、硝酸(1.42g/mL)5mL，低温加热溶解至小体积，取下冷却后，加硫酸(1+1)10mL，继续加热至冒三氧化硫白烟片刻，再加适量水加热至沸腾，取下冷却后，通过加入钛标液配成含Ti量为： $0.01\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.05\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.10\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $1.0\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $2.0\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液。工作曲线见表9。

表9 钛标准工作曲线

元素	斜率	截矩	相关系数
Ti323.4nm	146.4	9.35	0.9995
Ti334.9nm	314.4	-0.45	0.9999

由表9中数据可以看出，钛的三条分析线相关系数较好。在钛含量很低时，Ti323.4nm谱线形状不算很好，此线适用于Ti大于0.01%的试样测定。Ti334.9nm 灵敏度较高，此线几乎通过坐标原点，适用于Ti小于0.1%的测定。Ti336.1nm此线强度较弱，工作曲线截矩较大，适用于Ti大于0.1%的测定。

2.6 检测限

测定空白溶液11次，计算其标准偏差和检测限，见表10。

表10 检测限实验 (n=11)

名称	Ti323.4nm	Ti334.9nm	Ti336.1nm
标准偏差S ($\mu\text{g/mL}$)	0.0007	0.0002	0.0004
检测限 ($\mu\text{g/mL}$)	0.0035	0.001	0.002

2.7 精密度实验

对下面标样或标液连续测定10次，计算其标准偏差(S)和相对标准偏差(RSD%)，测定结果见表11。由表11可以看出，标样中的RSD均小于2%，说明该仪器稳定性好、精密度高。

表11 方法精密度实验 %

序号	标液 (0.02 $\mu\text{g/mL}$)		YSBC11218		YSBC11219	
	Ti323.4nm	Ti323.4nm	Ti334.9nm	Ti336.1nm	Ti323.4nm	Ti33
1	0.0206	0.251	0.250	0.240	0.820	0.819
2	0.0209	0.250	0.252	0.241	0.810	0.818
3	0.0212	0.252	0.252	0.239	0.815	0.815
4	0.0213	0.253	0.253	0.243	0.818	0.814
5	0.0213	0.248	0.250	0.240	0.810	0.818
6	0.0213	0.251	0.252	0.241	0.815	0.817
7	0.0210	0.250	0.251	0.240	0.809	0.816
8	0.0210	0.252	0.254	0.244	0.813	0.812
9	0.0207	0.251	0.252	0.245	0.814	0.813
10	0.0213	0.251	0.254	0.240	0.809	0.810
平均值	0.0210	0.251	0.252	0.241	0.813	0.815
S	0.0003	0.0012	0.0016	0.0020	0.0038	0.0029
RSD	1.30	0.46	0.63	0.66	0.47	0.36

注：当样品中Ti大于0.10%时，采用1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、3.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 标液进行标准化，标液中加入0.1000g高纯铁做底液。

2.8 准确度实验

测定不同类型标样，进行准确度实验，每个结果测定3次取平均值，分析结果见表12。

表12 准确度实验

名称	编号	标值	测量值/%			允许差 ±%
			Ti323.4nm	Ti334.9nm	Ti336.1nm	
比色钢	GBW01204a	0.002	0.0021			
35CrMoA	材字244	0.0022	0.0020			
低合金钢	7132	0.0045	0.0043			
低合金钢	7134	0.038	0.0381	0.0371		0.0025
低合金钢	7135	0.061	0.0605	0.0620		0.01
低合金钢	7125	0.115	0.110	0.118		0.02
中低合金钢	YSBC11215	0.141	0.141	0.150	0.132	0.02
中低合金钢	YSBC11218	0.242	0.251	0.252	0.241	0.02
中低合金钢	YSBC11216	0.483	0.490		0.485	0.02
中低合金钢	YSBC11219	0.812	0.813		0.815	0.03

由表12可见，根据试样中钛的含量不同，选择不同的分析线，钛的测定结果误差均在国标要求的允许差之内，所以该方法准确度高，完全能够满足钢样中不同钛含量的测定。

3 结 论

通过硫酸冒烟处理样品、ICP条件优化，本方法具有灵敏度高、精密度好、准确度高、分析速度快等特性，解决了测定钢中不同含量钛的问题，特别是解决了钢中低含量钛的测定，在实际应用中取得了良好的分析结果。

[返回上页](#)