

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 铌铁中铌 钛 钽 硅 铝 磷

邵海舟, 刘成花

(上海宝钢工业检测公司宁波分公司, 浙江宁波 315800)

**摘要:**研究了在 60 °C 的温度下用硝酸和氢氟酸溶解试样, 然后用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定铌铁中铌、钛、钽、硅、铝、磷的方法。为消除基体元素对被测元素的测定影响和克服在绘制校准曲线时因使用的铌铁标样中待测元素含量范围过窄而致使试样中的被测元素落在校准曲线线性范围之外, 使用铌铁标样打底, 加入适量标准系列溶液建立校准曲线。样品中高含量的铌采用高精密度测量法, 从而提高了测定结果的准确性。本法用于测定铌铁标样中的铌、钛、钽、硅、铝和磷含量, 测定值与国标法相符, 测定结果的相对标准偏差小于 1.5%。

**关键词:**电感耦合等离子体原子发射光谱法; 铌铁; 铌; 钛; 钽; 硅; 铝; 磷

中图分类号: O657.31 文献标识码: A

铌作为钢中的一种合金元素可使钢的晶粒细化, 降低钢的过热敏感性及回火脆性, 改善钢的焊接性能, 提高耐热钢的强度和抗蚀性等, 对改善钢的性能起到良好的作用。因此铌合金在炼钢生产中有着广阔的实际应用前景。快速有效地分析铌铁中各元素含量, 对炼钢生产有一定的指导意义。采用化学法测定铌铁中铌、钛、钽、硅、铝和磷, 操作复杂, 周期长, 消耗试剂多。已有文献报道<sup>[6-7]</sup>, 采用硝酸和氢氟酸溶样, 硫酸冒烟去氟, 然后使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铌铁中杂质元素, 但无法同时测定铌铁中铌或硅含量。本文建立了用硝酸和氢氟酸溶样, 使铌和硅以稳定可溶性络合物形态存在, 利用耐氢氟酸系统以 ICP-AES 法测定铌铁中的铌、钛、钽、硅、铝和磷的分析方法。结果表明, 该法能有效测定铌铁中多种元素, 测定误差在国家标准<sup>[1-5]</sup>允许差范围。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

Optima 5300V 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); 波长范围为 165~782 nm, 配置 CCD 检测器, 耐氢氟酸同心雾化器和塑料旋流雾化室。

铌铁标样: CRM576-1(英国 BAS), SL28-12, SL28-06(德国 SL 系列); 铌、钛、钽、硅、铝、磷标准溶液(钢铁研究总院): 1 000 μg/mL。

标准系列溶液: 称取 0.100 0 g SL28-12 标样一份, 0.100 0 g CRM576-1 标样两份和 0.100 0 g SL28-06 标样三份分别置于聚四氟乙烯烧杯中, 加 10 mL 硝酸, 5 mL 氢氟酸, 于水浴低温(60 °C 以下)加热, 试样溶解后在其中一份 CRM576-1 标样溶液和两份 SL28-06 标样溶液中加入一定量的铌、钛、钽、硅、铝、磷标准溶液, 配置成如表 1 所示浓度(含量)的标准系列溶液。

收稿日期: 2011-01-07

作者简介: 邵海舟(1982-), 男, 工程师, 在职研究生, 主要从事钢铁制品及相关产品的分析; Tel: 0574-86859198, E-mail: shaohaizhou@ningbosteel.com

表 1 标准系列溶液中被测元素的含量

Table 1 The content of determined elements in the standard series solution

w/%

溶液名称 The name of solution	Si	Ta	Al	P	Ti	Nb
CRM576-1	1.79	0.306	2.53		1.32	43.90
SL28-12	2.09	0.317	1.13	0.089	0.683	64.37
SL28-06	2.11	0.071	0.061	0.109	0.044	65.05
CRM576-1 加标液 CRM576-1 added standard solution	1.79	0.306	2.53		1.32	50.00
SL28-06 加标液 SL28-06 added standard solution	3.00	0.600	0.500	0.050	1.00	65.05
SL28-06 加标液 SL28-06 added standard solution	2.11	1.00	1.50	0.150	0.044	65.05

实验所用试剂均为分析纯, 水为去离子水。

### 1.2 仪器测量条件

射频功率: 1 300 W; 辅助气流量: 0.2 L/min; 雾化器气流量: 0.80 L/min; 等离子体气流量: 15 L/min; 进样量: 1.5 mL/min; 观测距离: 15.0 mm; ICP 炬的观测方式: 垂直式。

### 1.3 实验方法

称取 0.100 0 g 试样置于聚四氟乙烯烧杯中, 加 10 mL 硝酸, 5 mL 氢氟酸, 于水浴低温 (60 °C 以下) 加热, 试样溶解完全后定容到 250 mL 塑料容量瓶中, 用于 Si, P, Ta, Al, Ti 的测定。同时将定容后的溶液作为母液, 移取 10 mL 于 100

mL 塑料容量瓶中, 定容, 混匀后用于 Nb 的测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 谱线选择

分别配制质量浓度为 10 mg/L 的硅、磷、铝、钽、铁、钛和铌单元素标准溶液, 用等离子体原子发射光谱仪分别在共存被测元素的分析线波长处扫描待测元素背景信号强度值, 结果表明各待测元素间基本无干扰。因此从 Nb, P, Ta, Si, Al 和 Ti 元素的谱线中选择灵敏度高的谱线为分析线, 如表 2 所示。

表 2 元素的最佳分析谱线

Table 2 Optimal analytical spectral lines of elements

nm

元素 Element	Nb	Si	Ta	Al	Ti	P
谱线的波长 Wavelength of spectral line	309.418	251.611	240.063	396.153	334.940	213.617

### 2.2 温度对试样溶解的影响和氢氟酸的作用

氢氟酸能有效溶解试样中硅, 形成四氟化硅, 因此用硝酸和氢氟酸溶解铌铁样品, 关键在于控制加热温度。当溶样温度  $\leq 60^{\circ}\text{C}$  时, 四氟化硅不易逸出, 可避免测定结果偏低。同时当用酸分解试样时, 铌极易水解析出沉淀, 但在氢氟酸体系中铌能以稳定可溶性络合物形态存在<sup>[8]</sup>, 使分析结果稳定和准确。

### 2.3 校准曲线的绘制

考虑到国内的铌铁标样比较少和本文采用的 3 个国外标样的元素含量又不能覆盖日常分析样品中被测元素的含量范围, 为了消除基体对其他元素测定的影响, 因此采用以铌铁标样打底并加

入被测元素标准系列溶液的方法配制校准曲线的标准系列溶液。实验结果表明, 用该标准系列溶液绘制的校准曲线线性关系良好, 并能根据试样中被测元素的含量变化灵活地调节曲线的线性范围, 结果见表 3。

### 2.4 高含量元素铌的测定

铌铁中的铌是主量元素, 为提高测量的准确度, 本文采用了卡点法<sup>[9]</sup>, 即在初步测定试样的铌含量后, 用标准物质、标准溶液或标准物质加标准溶液, 在铌含量上下约 1.0% 处设校准点, 反复校准和测量。从表 4 中可以看出对高含量铌的测定, 卡点法的准确度比校准曲线法高。

表 3 校准曲线的线性方程、相关系数及线性范围

Table 3 Regression equations, correlation coefficients and linear range of calibration curve

元素 Element	线性方程 Regerssion equation	线性范围(w/%) Linear range	相关系数 Correlation coefficient
Si	$Y=8\ 347.2\ x+413.1$	1.79~3.00	0.999 4
P	$Y=659.4\ x-1.7$	0.050~0.109	0.999 4
Ti	$Y=77\ 485.1\ x+7102.1$	0.044~1.32	0.999 1
Al	$Y=15\ 213.2\ x+169.5$	0.061~2.53	0.999 5
Ta	$Y=2\ 120.5\ x-5.2$	0.071~1.00	0.999 8
Nb	$y=1\ 849.2\ x+302.5$	43.90~65.05	0.999 3

表 4 高精度测量法与常规测量方法对比

Table 4 High-precision measurements compared with conventional methods

方法 Method	元素 Element	线性方程 Regerssion equation	线性范围(w/%) Linear range	测定值(w/%) Found	认定值(w/%) Certified
校准曲线法 Calibration curve method	Nb	$y=1\ 849.2x+302.5$	43.90~65.05	63.82	64.37
卡点法 Card collocation method		$y=0.001\ 4x-1\ 638.5$	63.50~65.05	64.54	

### 2.5 精密度和正确度

为了考察测定结果的精密度和正确度,按实验方法及选定的分析条件对铌铁标样(SL28-12)中各元素进行 10 次测定,结果见表 5。

从表 5 可以看出该铌铁标样中 Nb、Si、Ta、Al、Ti、P 测定结果的相对标准偏差小于 1.5%,

且测定值与认定值相符。

### 3 实际样品分析

随机选取 2 个铌铁试样,按实验方法及选定的分析条件进行测定,结果见表 6。从表 6 中可以看出,本法测定结果与国标法测定结果相符。

表 5 精密度和正确度试验结果

Table 5 The test results of precision and accuracy

元素 Element	Nb	Si	Ta	Al	Ti	P
测定值(w/%) Found	64.45	2.17	0.315	1.122	0.678	0.088
	64.56	2.12	0.317	1.130	0.663	0.087
	64.39	2.19	0.311	1.119	0.677	0.087
	64.63	2.17	0.319	1.120	0.659	0.089
	64.67	2.19	0.311	1.127	0.671	0.086
	64.49	2.14	0.313	1.117	0.675	0.087
	64.55	2.11	0.311	1.119	0.665	0.085
	64.46	2.13	0.313	1.125	0.670	0.088
	64.69	2.12	0.309	1.126	0.677	0.089
	64.53	2.12	0.314	1.121	0.664	0.088
平均值(w/%) Average	64.54	2.15	0.313	1.123	0.670	0.087
认定值(w/%) Certified	64.37	2.09	0.317	1.132	0.683	0.089
相对标准偏差(%) RSD	0.15	1.4	0.98	0.37	1.0	1.4

表 6 样品的分析结果

Table 6 Results for analytical sample

w/%

样品 Sample	本法测定值 Found by the proposed method						GB/T3654-1983 法测定值 Found by GB/T3654-1983 method					
	Nb	Si	Ta	Al	Ti	P	Nb	Si	Ta	Al	Ti	P
1	63.70	1.93	0.417	1.45	0.742	0.074	63.45	1.89	0.420	1.54	0.754	0.077
2	64.32	2.15	0.455	1.37	0.825	0.083	64.17	2.18	0.449	1.42	0.837	0.087

## 参考文献:

- [1] GB/T3654.1-1983 铌铁化学分析方法: 纸上色层分离重量法测定铌、钽量[S].
- [2] GB/T3654.3-1983 铌铁化学分析方法: 重量法测定硅量[S].
- [3] GB/T3654.5-1983 铌铁化学分析方法: 钼蓝光度法测定磷量[S].
- [4] GB/T3654.8-1983 铌铁化学分析方法: 变色酸光度法测定钛量[S].
- [5] GB/T3654.10-1983 铌铁化学分析方法: EDTA 容量法测定铝量[S].
- [6] 陶俊. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中多元素 [J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis) 2009, 29(2): 69-72.
- [7] 郑海东, 袁萍. ICP-AES 法测定铌铁中钛、钽、铜、铝、磷 [J]. 铁合金 (Ferro-alloys), 2009, 40(2): 47-48.
- [8] 国家机械工业委员会. 高级工业化学分析工培训教材: 工业分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 1988.
- [9] 王志臣. 原子吸收高精度测量法测定超塑合金中镁 [J]. 分析实验室 (Chinese Journal of Analysis Laboratory), 1983, (1): 13.

# Determination of niobium, titanium, tantalum, silicon, aluminium and phosphorus in ferroniobium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

SHAO Hai-zhou, LIU Cheng-hua

(Shanghai Baosteel Industry Inspection Corp. Ningbo Branch, Ningbo 315800, China)

**Abstract:** After ferroniobium samples were dissolved with nitric acid and hydrofluoric acid at 60 °C, the content of niobium, titanium, tantalum, silicon, aluminum and phosphorus was simultaneously determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. In order to eliminate the influence of matrix elements on the determination of testing elements, and overcome the problem that the testing elements were beyond the linear range of calibration curve, which was due to the narrow content range of testing elements in ferroniobium certified reference materials during the plotting of calibration curve, the ferroniobium certified reference materials were used as substrate, and the calibration curve was established by adding proper amount of standard series solutions. The high content of niobium in sample was determined by high precision method, improving the accuracy of determination results. The proposed method was applied to the determination of niobium, titanium, tantalum, silicon, aluminum and phosphorus in ferroniobium certified reference materials. The results were consistent with the certified values. The relative standard deviations (RSD) were smaller than 1.5 %.

**Key words:** inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; ferroniobium; niobium; titanium; tantalum; silicon; aluminium; phosphorus