

电感耦合等离子体发射光谱法测定高铬铸铁中的 铬、镍、铜、锰、磷、硅、钼和钛

王 慧^{1,2}, 王国新^{1,2}, 许玉宇¹, 俞 璐¹, 杨芃原^{2*}

1. 常熟出入境检验检疫局, 江苏 常熟 215500
2. 复旦大学化学系, 上海 200433

摘 要 高铬铸铁样品经微波消解, 以氧化钇为内标, 用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定样品溶液中的铬、镍、铜、锰、磷、硅、钼和钛。分析了3种有证国家标准物质, 测定值同证书值吻合, 验证了方法的准确性。

关键词 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱; 高铬铸铁; 内标法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)09-2558-03

引 言

高铬铸铁样品一般含铬量为12%~30%、含碳量为2.4%~3.6%, 其作为高抗磨材料已有效地应用于破碎、研磨、物料输送等机械和冶金设备^[1,2]。文献[3]报道采用火花原子发射光谱法分析高铬铸铁, 但该方法建立工作曲线需要一套组成和结构与试样相同的高铬铸铁标样, 且样品分析时对样品的大小形状有严格的要求和限制。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)可同时测定常量 and 微量元素^[4-6], 已广泛应用于冶金、地矿、医药、环境等众多领域^[7-9]。采用ICP-AES测定高铬铸铁中的多种元素, 试样须消解为溶液, 当样品碳含量较高时, 常规消解方法往往消解不完全, 导致铬的测定值偏低。本文用新鲜配制的王水在密闭容器中微波消解高铬铸铁样品, 消解能够完全。测量以氧化钇作为内标, 以降低仪器雾化效率等对检测准确度的影响, 然后用ICP光谱法测定样品消解液中的铬、镍、铜、锰、磷、硅、钼和钛, 取得了满意的结果。用国家标准物质验证了方法的准确性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

iCAP 6300 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美

国 Thermofisher 公司); MARS Xpress 高压密闭高通量微波消解仪(美国 CEM 公司)。

铬、镍、铜、锰、磷、钼、钛、钇标准储备溶液: 1 000 mg·L⁻¹, 硅标准储备溶液: 500 mg·L⁻¹, 由钢铁研究总院国家钢铁材料测试中心提供。盐酸、硝酸均为优级纯, 溶剂为去离子水, 电阻率 18 MΩ·cm。

1.2 仪器工作条件

高频功率 27.12 MHz, 输出功率 1 150 W, 冷却气流量 15 L·min⁻¹, 辅助气流量 0.5 L·min⁻¹, 雾化器溶液吸喷速率 1.0 mL·min⁻¹, 垂直观察高度 12 mm。分析线(nm): Cr: 357.869, Ni: 231.604, Cu: 327.396, Mn: 257.610, P: 178.284, Si: 251.611, Mo: 202.030, Ti: 337.280; 内标线(nm): Y: 371.029(用于长波分析线<nm> Cr: 357.869, Cu: 327.396, Mn 257.610, Si: 251.611, Ti: 337.280)和 Y: 224.306(用于短波分析线<nm> Ni: 231.604, P: 178.284, Mo: 202.030)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

称取 0.100 g 高铬铸铁样屑于微波消解罐中, 加入 8 mL 王水, 预反应 20 min, 然后将消解罐放入 MARS 微波消解仪中, 按表 1 设定的程序进行加热消解。程序结束后取出消解罐, 将样品转移至 100 mL 容量瓶中, 加入 100 mg·L⁻¹ 的氧化钇内标溶液 10 mL。用去离子水定容后按仪器工作条件测定元素含量。

收稿日期: 2010-11-15, 修订日期: 2011-03-15

基金项目: 国家质检总局科研项目(2009B581)资助

作者简介: 王 慧, 1981 年生, 常熟出入境检验检疫局工程师

e-mail: huiwang_mlxp@126.com

* 通讯联系人 e-mail: pyyang@fudan.edu.cn

Table 1 Parameter of microwave digestion

| 步骤 | 最大功率 /W | 功率百分 比/% | 升温时间 /min | 温度 /°C | 保温时间 /min |
|----|------------|-------------|--------------|-----------|--------------|
| 1 | 1 600 | 100 | 15 | 120 | 10 |
| 2 | 1 600 | 100 | 10 | 200 | 10 |

1.3.2 校准曲线绘制

称取 0.700 g 高纯铁(GBW 01402e, Fe>99.99%)于烧杯中,加入 30 mL 稀王水,低温消解,待样品全部消解后加热煮沸,用去离子水定容 100 mL。取 5 个 100 mL 容量瓶,在每个容量瓶中分别加入 10 mL 高纯铁溶液(相当于 0.070 0 g Fe)作基体匹配。配制系列混合标准溶液,其中各浓度范围为 Cr: 0~300, Ni: 0~30, Cu: 0~10, Mn: 0~50, P: 0~5, Si: 0~30, Mo: 0~50, Ti: 0~5, 浓度单位 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,再在每个容量瓶中加入 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钇内标溶液 10 mL,用去离子水定容。按仪器工作条件测量标准溶液系列中各元素分析线和内标线的强度,以待测元素分析线净光强同钇内标线净光强的比值,即分析线对的相对强度为纵坐标,以元素的质量浓度为横坐标绘制校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 微波溶样酸体系的选择

分别选择浓硝酸、浓盐酸、王水、稀王水进行消解样品能力试验,试验发现,浓硝酸无法消解样品。而浓盐酸和稀王水不能完全消解高铬铸铁样品。王水的消解能力最好,各类高铬铸铁样品在设定的程序时间内都能消解完全。

2.2 微波溶样功率的选择

MARS 微波消解仪的功率为 400, 800 和 1 600 W, 功率的大小影响升温 and 升压速度,根据微波消解罐的数量来选择相应功率。8 个以上的消解罐同时消解时选用 1 600 W 和 100% 功率。

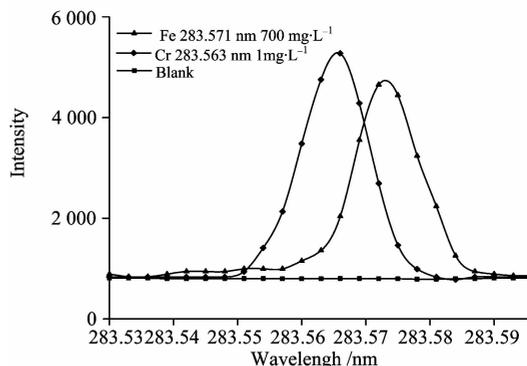
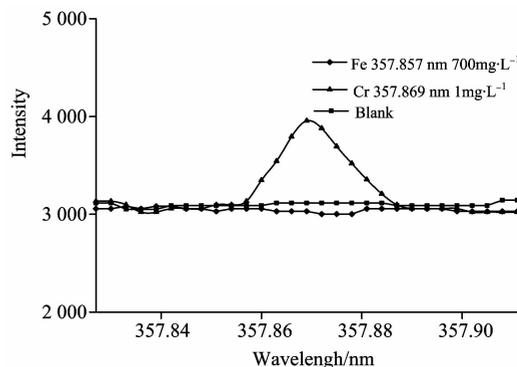
2.3 分析线的选择

ICP-AES 分析中,影响分析结果准确性最主要的因素是光谱干扰和分析线选择。由于铁是多谱线元素,对待测元素谱线可能产生干扰;另外,待测元素谱线之间也可能互相产生干扰。本文考察了各元素分析线间的光谱干扰,即配制单元素标液,选择若干条分析线,考察基体铁在该波长附近的描述和其他元素在该波长处的描述,从而选择不受干扰的分析线。以 Cr 为例, Cr 283.563 nm 分析线受到 Fe 283.571 nm 分析线的干扰(见图 1),采用此线会导致 Cr 的测量结果偏高,而 Cr 357.869 nm 附近无光谱重叠干扰(见图 2),因此选择 357.869 nm 作为 Cr 的分析线。依据同样方法考察其他各元素的分析线,最终确定分析线(nm): Cr: 357.869, Ni: 231.604, Cu: 327.396, Mn: 257.610, P: 178.284, Si: 251.611, Mo: 202.030, Ti: 337.280。

2.4 内标线的选择

复杂试样消解液中的组分和标准系列的组分之间的差异,可导致雾化进样的差异。这种差异影响分析结果的准确性。本文采用内标法克服此物理干扰。由于美国热电公司的

iCAP 6300 型 ICP-AES 在检测的过程中对于可见光区和紫外区分别由不同的狭缝进行控制,且以波长 238 nm 为分界线。因此本文在可见区和紫外区分别选择 Y: 371.030 和 Y: 224.306 两条不同的内标线,其中, Cr: 357.869, Cu: 327.396, Mn: 257.610, Si: 251.611, Ti: 337.280 以 Y: 371.030 作为内标线; Ni: 231.604, P: 178.284, Mo: 202.030 以 Y: 224.306 作为内标线。

**Fig. 1** The interference curve of Fe 283.571 to Cr 283.563**Fig. 2** The interference curve of Fe 357.857 to Cr 357.869

2.5 方法的精密度和准确度

选择高铬铸铁标样 GSBH41018—96 进行分析,验证方法的精密度和准确度,所得结果见表 2。由表 2 可见,样品的测定值均符合 GB/T222—2006 《钢的成品化学成分允许偏差》的允许差要求,其 RSD 值为 0.47%~8.24%,说明该分析方法稳定可靠。按照试验方法,有证标准物质样品 GSBH41018—96, GBW01120 和 GBW01121 进行消解后测定结果列于表 2。数据表明,各元素的分析结果同标准物质的证书值吻合。

3 结论

本文采用微波消解高铬铸铁样品,并以基体 Fe 匹配标准系列进行校准,内标法测定,所选分析线经谱线轮廓描述选定,不受光谱干扰。经采用国家有证标准物质分析验证,分析结果与证书值一致,表明所建立的方法可将高碳样品消解完全,分析结果准确可靠。

Table 2 The accuracy and precision test of the national standard materials

| 元素 | GSBH41018—96 | | | | | GBW01120 | | GBW01121 | |
|----|--------------|-----------------|----------|-------|-------|----------|---------|----------|-------|
| | 证书值/% | 测定值/% | 绝对差/% | 允许差/% | RSD/% | 证书值/% | 测定值/% | 证书值/% | 测定值/% |
| Cr | 12.95 | 13.08±0.06 | +0.13 | 0.15 | 0.47 | 13.11 | 13.09 | 15.06 | 15.16 |
| Cu | 0.73 | 0.74±0.01 | +0.01 | 0.05 | 1.80 | — | — | — | — |
| Mn | 1.63 | 1.66±0.02 | +0.03 | 0.04 | 0.91 | 0.926 | 0.936 | 1.05 | 1.06 |
| Mo | 0.76 | 0.77±0.01 | +0.01 | 0.05 | 0.98 | 0.52 | 0.50 | 2.84 | 2.83 |
| Ni | 0.12 | 0.12±0.01 | 0.00 | 0.03 | 6.62 | — | — | — | — |
| P | 0.383 | 0.374±0.008 | -0.009 | 0.01 | 2.04 | 0.008 4 | 0.007 9 | 0.010 | 0.008 |
| Si | 0.32 | 0.37±0.03 | +0.05 | 0.05 | 8.24 | 0.59 | 0.59 | 1.05 | 1.01 |
| Ti | 0.008 9 | 0.008 3±0.000 3 | -0.000 6 | 0.05 | 3.80 | 0.064 | 0.062 | 0.062 | 0.058 |

References

- [1] CHEN Jing-ju, YU Zi-su(陈璟琚, 余自甦). High Chromium Cast Iron Alloy and Its Application(合金高铬铸铁及其应用). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1999.
- [2] REN Qing-ping, WANG Guo-ren(任庆平, 王国仁). Foundry Technology(铸造技术), 2010, 31(4): 407.
- [3] ZHAO Tao, MIU Hong(赵 涛, 缪 红). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2004, 24(2): 57.
- [4] QIU De-ren(邱德仁). Analytical Atomic Spectrometry(原子光谱分析). Shanghai: Fudan University Press(上海: 复旦大学出版社), 2002.
- [5] Montaser A, Golightly D W. ICPs in Analytical Atomic Spectrometry(感耦等离子体在原子光谱分析中的应用). New York: VCH Publishers. Translated by CHEN Long-mao, et al(陈隆懋, 等译). Beijing: People's Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社), 1992.
- [6] DENG Bo(邓 勃). Analysis Technique of Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry(应用原子吸收与原子荧光光谱分析). Beijing: Chemistry Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003.
- [7] ZOU Ya-juan, XU Shi(邹亚娟, 许 实). Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)(理化检验—化学分册), 2010, 46(5): 491.
- [8] WU Dong-mei, CHEN Yi-rui, QU Hai-yun, et al(吴冬梅, 陈奕睿, 屈海云, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2009, 26(2): 383.
- [9] LI Xiang-rong, WEI Wan-xing, CUI Xiang, et al(黎向荣, 韦万兴, 崔 翔, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2009, 28(4): 370.

Determination of Cr, Ni, Cu, Mn, P, Si, Mo and Ti in High Chromium Cast Iron by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

WANG Hui^{1,2}, WANG Guo-xin^{1,2}, XU Yu-yu¹, YU Lu¹, YANG Peng-yuan^{2*}

1. Changshu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changshu 215500, China

2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract The high-chromium cast iron sample was microwave-assisted digested with aqueous regia in a closed vessel. Series standards were prepared with matching Fe matrix and adding Y as internal standard. Line intensities of the prepared standards and the digested sample solutions were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Accuracy of the proposed method was verified by the analysis of three national standard Materials GSBH 41018, GBW 01120 and GBW 01121, and the results were well agreed with the certification data.

Keywords Microwave digestion; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); High chromium cast iron; Internal standards

* Corresponding author

(Received Nov. 15, 2010; accepted Mar. 15, 2011)