

文章编号: 0254 - 5357(2014)02 - 0208 - 04

微波消解 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定 高碳铬铁中硅锰磷

胡德新¹, 肖 葵¹, 王向东², 王振坤¹, 刘 敏¹, 李叔斌¹

(1. 天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心, 天津 300456;

2. 天津口岸检测分析开发服务有限公司, 天津 300457)

摘要: 高碳铬铁需要用强氧化性酸或混合酸在高温条件下才能分解或采用碱熔法处理样品, 但操作比较繁琐并引入大量的钠离子, 干扰待测元素的检测。微波消解技术与电感耦合等离子体光谱(ICP - AES)结合用于测定高碳铬中的铁已有报道。本文在文献方法的基础上, 建立了ICP - AES同时测定高碳铬铁样品中Si、Mn、P的方法。采用硝酸消解高碳铬铁中易分解部分, 再用高氯酸和氢氟酸消解碳化物和硅化物, 减少了高氯酸的用量, 消解过程平稳安全。利用高碳铬铁标准物质建立标准曲线, Y和In作内标, Si、Mn、P的检出限分别为0.0017%、0.0025%和0.0033%。用高碳铬铁标准物质GSB 03 - 1562—2003、GSB 03 - 1058—1999和GSB 03 - 1059—1999验证方法的精密度及准确度, 11次测定的相对标准偏差(RSD)在0.8% ~ 6.0%之间, 不同含量标准物质测定结果与标准值吻合。本方法微波消解样品完全, 操作安全简单, 准确度高, 适用于高碳铬铁样品的多元素同时分析。

关键词: 高碳铬铁; 硅; 锰; 磷; 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: O613.72; O614.711; O613.62; O657.31

文件标识码: B

高碳铬铁是不锈钢冶炼过程中重要的资源型商品, 一般是碳的质量分数在6.0% ~ 10.0%之间, 铬的质量分数在50.0%以上的铁合金。高碳铬铁中的Si和P为有害元素, Mn为有益元素。高碳铬铁中的铬与铁形成固溶体, 同时又与碳形成碳化物, 此类碳化物熔点高、硬度大、化学元素稳定性好。高碳铬铁在常温常压下无法被酸完全分解, 一般要用强氧化性酸或混合酸在高温条件下才能分解, 通常采用碱熔法处理样品^[1], 但操作比较繁琐并引入大量的钠离子, 干扰待测元素的检测^[2]。

微波消解技术被广泛应用于难溶样品的前处理过程^[3-5], 与电感耦合等离子体光谱(ICP - AES)结合, 用于测定高碳铬中的铁元素已有报道^[6-8]。文献[6]在样品中加入5 mL高氯酸和1 mL氢氟酸, 在超高压条件下得到了澄清的高碳铬铁消解溶液, 并利用ICP - AES测定Si、P。在密封体系中高氯酸作为一种强氧化性酸, 当温度超过某个临界值时会剧烈分解而爆炸^[9-10], 在多次实际操作过程中

也出现了微波消解仪爆罐的情况。本文在文献[6]方法基础上, 优化了溶样酸的种类和消解体积, 选用Y和In作为内标元素, 利用高碳铬铁标准物质建立标准曲线, 达到了基体匹配和降低谱线干扰的目的^[11], 建立了微波消解ICP - AES同时测定高碳铬铁样品中Si、Mn、P的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Prodigy全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国Leeman公司), 其工作条件为: 功率1100 W, 辅助气流量0.2 L/min, 载气压力221 kPa, 冷却气流量18 L/min, 泵速1.2 mL/min, 进样时间40 s, 读数时间30 s。

Multiwave 3000微波消解仪(奥地利Anton Paar公司): 8位聚四氟乙烯超高压消解罐, 全自动压力传感器, 红外温度侦测器, 可编程控制面板。微波消解工作条件详见表1。

收稿日期: 2013 - 03 - 27; 接受日期: 2013 - 08 - 25

基金项目: 天津市滨海新区塘沽科技发展专项资金项目(2012STHB04 - 04)

作者简介: 胡德新, 工程师, 主要从事矿产品的检测工作。E-mail: hudx@tjciq.gov.cn。

表1 微波消解条件

Table 1 Microwave digestion conditions

程序	功率 (W)	温度 (°C)	压力 (bar)	升温时间 (min)	保持时间 (min)
1	0	<40	<2	20	0
2	600	200	40	5	20
3	800	240	60	5	50

1.2 标准样品和主要试剂

高碳铬铁标准物质: GSB 03-1562—2003, GSB 03-1058—1999, GSB 03-1059—1999, BH 0310-3, BH0310-4, GBW 01424。

硝酸、高氯酸、氢氟酸: 均为优级纯。

饱和硼酸溶液: 称取 7 g 硼酸, 加入 100 mL 水, 超声溶解 30 min, 取上层清液。

实验室用水为去离子水。

1.3 实验方法

称取 0.2000 g 样品于聚四氟乙烯超高压消解罐中, 加入 5 mL 硝酸、3 mL 高氯酸、1 mL 氢氟酸, 在设定条件下进行微波消解。消解完毕且消解罐自然冷却至室温后, 再加入 5 mL 饱和硼酸溶液, 放入微波炉内络合 30 min。络合后冷却至室温, 将罐中溶液转移至 100 mL 塑料容量瓶中, 定容, 取上层清液测定。同时制备空白溶液。

2 结果与讨论

2.1 溶样酸的选择

对铁基合金材料中铬的碳化物, 通常需要加入硫酸或高氯酸, 加热至硫酸冒烟或高氯酸冒烟时才能分解^[12]。文献[6]选择加入 5 mL 高氯酸和 1 mL 氢氟酸溶解高碳铬铁, 得到了澄清溶液。对密封体系的消解罐而言, 高氯酸使用的体积一般不应超过 4 mL。高碳铬铁中还存在一些较易溶解物质, 采用硝酸或王水就能分解, 本实验选用 5 mL 硝酸消解高碳铬铁中易分解部分, 再用 3 mL 高氯酸和 1 mL 氢氟酸消解碳化物和硅化物, 消解过程平稳安全, 消解结束后冷却至室温, 再加 5 mL 饱和硼酸溶液, 置于微波炉内络合, 最终得到澄清的溶液。

在不同体积的溶样酸中加入 Si、Mn、P 浓度分别为 5 mg/L 的溶液, 在优化实验条件下, 考察溶样酸对待测元素 Si、Mn、P 原子发射强度的影响。实验发现, Si、P 的原子发射强度随硝酸和高氯酸加入量的增加而增加, 随氢氟酸和饱和硼酸加入量的增加而减小; Mn 的原子发射强度基本不受溶样酸加入量的影响。为了减少分析中的干扰, 在配制溶样混

合酸时应准确加入硝酸、高氯酸和氢氟酸, 并用饱和硼酸络合过量氢氟酸, 以减少溶样酸对测定结果和仪器进样系统的影响和腐蚀。

2.2 分析谱线的选择

在测定高碳铬铁中 Si、Mn、P 时必须考虑 Cr 和 Fe 的基体影响。本实验采用 Cr、Fe 的单元素标准溶液在 Si、Mn、P 谱线上进行定位扫描, 并对谱图进行叠加, 区分干扰元素的属性并确定干扰程度。选用 Y (371.07 nm) 和 In (230.61 nm) 作为内标元素, 校正信号漂移并补偿基体效应。实验发现 Si、Mn、P 的原子发射强度受基体中 Cr 和 Fe 的影响较小, 利用高碳铬铁标准物质建立校准曲线, 通过基体匹配法可消除 Cr 和 Fe 对 Si、Mn、P 测定的干扰。

选择 251.611 nm 为 Si 的分析谱线, 257.610 nm 为 Mn 的分析谱线, 213.618 nm 为 P 的分析谱线。在 Si 251.611 nm 和 Mn 257.610 nm 的分析谱线处没有其他元素的干扰, 积分点选择仪器默认值; 在 P 213.618 nm 的分析谱线处主要有 Cu 213.598 nm 的干扰, 积分点选择 213.613 ~ 213.623 nm 区域, 背景点选择 213.618 nm 右侧远离 Cu 213.598 nm 位置的 213.628 ~ 213.633 nm 区域。

2.3 工作曲线及方法检出限

选择高碳铬铁标准物质 GBW 04124、BH 0310-3、BH 0310-4, 按照 1.3 节方法溶解样品, 建立标准曲线。对制备的空白溶液平行连续测定 11 次, 其平均值的 3 倍标准偏差对应的浓度值即为各元素的检出限。元素分析谱线、线性方程、相关系数及方法检出限见表 2。Si 的检出限为 0.0017%, Mn 的检出限为 0.0025%, P 的检出限为 0.0033%。

表2 分析谱线、线性方程、相关系数及方法检出限

Table 2 Analytical spectral lines, linear equations, correlation coefficients and detection limits of the method

元素	分析谱线 (nm)	线性范围 (%)	线性方程	相关系数	检出限 (%)
Si	251.611	1.00~6.00	$y = 7.89 \times 10^5 x + 0.91 \times 10^5$	0.9999	0.0017
Mn	257.610	0.10~2.00	$y = 2.11 \times 10^7 x + 1.59 \times 10^5$	0.9999	0.0025
P	213.618	0.02~0.10	$y = 2.03 \times 10^5 x + 1.29 \times 10^5$	0.9991	0.0033

2.4 方法精密度和准确度

用 1.3 节方法独立处理并测定高碳铬铁标准物质 GSB 03-1562—2003、GSB 03-1058—1999 和 GSB 03-1059—1999 各 11 次, 验证方法的精密度及准确度, 测定结果见表 3, 11 次测定的相对标准偏差 (RSD) 在 0.8% ~ 6.0% 之间, 不同含量标准物质测定结果与标准值吻合。

表3 方法精密度和准确度

Table 3 Precision and accuracy tests of the method

标准物质编号	元素	含量(%)		RSD (%)
		标准值	测定平均值	
GSB03-1562-2003 (高碳铬铁)	Si	1.82	1.74	1.3
	Mn	0.30	0.34	3.4
	P	0.019	0.023	4.7
GSB03-1058-1999 (高碳铬铁)	Si	0.41	0.37	5.4
	Mn	0.19	0.22	6.0
	P	0.015	0.018	4.4
GSB03-1059-1999 (高碳铬铁)	Si	2.95	2.81	0.8
	Mn	0.34	0.29	4.3
	P	0.022	0.017	5.8

2.5 方法比对

选取2个实际高碳铬铁样品,分别采用文献[6]应用的碱熔 ICP-AES 法、X 射线荧光光谱法(XRF)和本实验方法进行结果比对。由表4的数据可以看出,三种方法的测定值接近,说明本方法准确可靠。相比于碱熔 ICP-AES 法,本方法前处理简单,减少了消解试剂的使用量,具有较强的实用性。

表4 不同方法结果对照

Table 4 Comparison of analytical results with different methods

样品编号	元素	测定值(%)		
		本法	碱熔 ICP-AES	XRF
1	Si	3.75	3.81	3.68
	Mn	0.98	0.95	0.93
	P	0.037	0.033	0.029
2	Si	2.99	3.03	2.94
	Mn	1.24	1.29	1.22
	P	0.028	0.024	0.023

3 结语

已有文献应用微波消解技术处理样品 ICP-AES 测定高碳铬铁中的铁,本文在此方法的基础上,对酸种类和用量进行了改进和优化,实现了元素 Si、Mn、P 的测定。本方法优化了样品的预处理过程,微波消解过程中使用硝酸消解高碳铬铁易于消解部分,再用高氯酸和氢氟酸消解碳化物和硅化物,减少了高氯酸的用量,使实验操作更加安全平稳。ICP-

AES 测定时选用高碳铬铁标准物质建立标准曲线,消除了样品中存在的 Cr 及 Fe 干扰。本方法检出限低,准确度高,适用于高碳铬铁样品中多元素的同时分析。

4 参考文献

- [1] GB/T 4699.2—2008, 铬铁和硅铁合金铬含量的测定; 过硫酸铵氧化滴定法和电位滴定法[S].
- [2] 孙大海, 张展霞. ICP-AES 中基体干扰效应及其机理研究 III. 有关干扰机理的探讨[J]. 光谱学与光谱分析, 1993, 13(2): 43-49.
- [3] 胡德新, 马德起, 苏明跃, 王虹, 姚传刚. 微波溶样-自动电位滴定法测定铬矿石中三氧化二铬[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 83-86.
- [4] 胡德新, 王昊云, 王兆瑞, 马德起, 姚传刚, 谷松海. 微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅精矿中铅、砷、镉、汞[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(7): 828-830.
- [5] 应海松, 王艳, 廖海平. 微波溶样-自动电位滴定法测定铁矿石中全铁量[J]. 岩矿测试, 2007, 26(5): 413-415.
- [6] 王振坤, 李异, 姚传刚, 王虹, 王昊云, 杨丽飞, 郭军. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高碳铬铁中硅磷[J]. 冶金分析, 2010, 30(2): 62-65.
- [7] 王力, 李建航, 徐向群, 孙鹏, 郝丽萍, 李岩. 微波消解 ICP-AES 法测定高碳铬铁中铬锰磷[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(3): 77-78.
- [8] 罗东明. 微波消解 ICP-AES 法测定高碳铬铁中锰[J]. 特钢技术, 2011, 17(4): 45-48.
- [9] 周勇义, 谷学新, 范国强, 马群, 郭启华, 邹洪. 微波消解技术及其在分析化学中的应用[J]. 冶金分析, 2004, 24(2): 30-35.
- [10] 张磊, 王晓艳, 李波. 微波消解技术在金属分析中的应用[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 953-956.
- [11] 易凤兰, 王瑞珍, 曾银燕. ICP-AES 法测定高纯硅铁中铝、钙、铬、锰、钛、磷等元素含量[J]. 涟钢科技与管理, 2013(2): 32-34.
- [12] 包大杰, 姜网书. 对高碳、高碳铬铁基材料中碳化物的认识及该材料中铬的快速测定[J]. 柴油机设计与制造, 2004(2): 46-50.

Determination of Silicon Manganese and Phosphorus in High Carbon-chrome Iron by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry after Microwave Digestion

HU De-xin¹, XIAO Kui¹, WANG Xiang-dong², WANG Zhen-kun¹, LIU Min¹, LI Quan-bin¹

(1. Minerals and Metallic Materials Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300456, China;

2. Tianjin Inspection and Test Development Service Co., LTD, Tianjin 300457, China)

Abstract: High carbon-chrome iron samples can be decomposed using strong oxidizing acid, mixed acid or by the alkali fusion method under high temperature. These chemical procedures are complex, especially the alkali fusion method, which introduces a large amount of interfering ions such as Na^+ . Microwave digestion technology is widely used in the pretreatment process of insoluble samples. This pretreatment method combined with Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) has been reported to determine Fe in high carbon-chrome iron. Based on previous studies, a method for the simultaneous determination of silicon, manganese and phosphorus has been established in this study. HNO_3 is conducted to digest easy decomposition components in high carbon-chrome iron. HClO_4 and HF are then loaded to digest carbides and silicides. Since there is a reduction in the volume of HClO_4 , the process is stable and safe. Using high carbon-chrome iron standard materials to set up the calibration curve, and Y, In and Bi as internal standard elements, the detection limits of silicon manganese and phosphorus were 0.0017%, 0.0025% and 0.0033%, respectively. Precision and accuracy of this method were verified by using high carbon-chrome iron standard materials of GSB 03 - 1562—2003, GSB 03 - 1058—1999 and GSB 03 - 1059—1999. The results were consistent with the certified values. The relative standard deviations (RSD) are in the range 0.8% - 6.0% ($n = 11$), and the relative deviations (RE) are from 0.044% to 0.227%. This method has the advantage of digesting the sample completely, is safe and has a simple operation process and a high degree of accuracy, which can also be used for the determination of several elements in high carbon-chrome iron.

Key words: high carbon-chrome iron; silicon; manganese; phosphorus; microwave digestion; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry