

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锰铁合金、 锰硅合金和金属锰中 8 种微量元素

刘宪彬, 贾慧荣, 褚振全

(交城义望铁合金有限责任公司, 山西交城 030500)

**摘要:** 锰铁合金、锰硅合金、金属锰中铅、砷、钛、铜、镍、钙、镁、铝的含量决定了产品质量, 以往常采用化学法或原子吸收光谱法进行测定, 但存在准确度较差或测定速度不能满足要求等问题。为了实现上述元素的准确、快速测定, 建立了采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定锰铁合金、锰硅合金和金属锰中微量铅、砷、钛、铜、镍、钙、镁、铝的方法。实验以硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸分解样品, 并使硅与氢氟酸反应生成四氟化硅挥发除去, 试液中剩余共存元素主要有铁、锰等。实验结果表明, 铁不干扰测定, 通过在标准溶液系列中进行锰基体匹配消除锰基体效应的影响。以 2 mL 高氯酸和 6 mL 盐酸混合酸(8%)作为分析介质, 可以达到最佳分析效果。在各元素校准曲线线性范围内, 线性相关系数在 0.9992~0.9999 之间; 方法中各元素的检出限在 0.0001~0.0040  $\mu\text{g/mL}$ 。实验方法用于测定锰铁合金、锰硅合金、金属锰中铅、砷、钛、铜、镍、钙、镁、铝, 结果的相对标准偏差(RSD,  $n=11$ )在 2.2%~9.4%; 回收率在 95%~105%; 选择 7 个实验室进行了验证试验, 各实验室间结果基本一致; 按照实验方法测定了 4 个标准样品(材字-32、YSB C 28618、YSB C 26605)中铅、砷、钛、铜、镍、钙、镁、铝, 结果与认定值相吻合。

**关键词:** 锰铁合金; 锰硅合金; 金属锰; 铅; 砷; 钛; 铜; 镍; 钙; 镁; 铝; 电感耦合等离子体原子发射光谱法

中图分类号: O657.31; TF03<sup>+</sup>1

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)05-0041-08

锰铁合金、锰硅合金和金属锰作为炼钢辅助材料和合金元素添加剂, 在多年的技术发展过程中, 其冶炼工艺和在炼钢过程中的使用方法已经相当成熟, 现已成为炼钢过程中不可或缺的重要辅料, 其质量好坏对钢铁性能起着不可或缺的重要作用。但其中的铅、砷、钛、铜、镍、钙、镁、铝等杂质元素, 对高端品种钢和纯净钢可能会起到脆断、裂纹、降低加工性能等不良作用<sup>[1]</sup>, 且当前尚无相关检测标准可循。

文献中相关元素采用的分析方法主要有重量法、滴定法、分光光度法<sup>[2-4]</sup>和原子吸收光谱法<sup>[5-8]</sup>、X 射线荧光光谱法等, 但或者含量范围不合适、准确度相对较差、所用试剂危害较大, 或者分析速度太慢、基体匹配度要求太高等, 均不能同时满足要求。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)因其具有灵敏度高、检出限低、精密度好、正确度高、干扰

水平低、分析速度快、多元素同时测定等特点, 也已得到广泛应用<sup>[9-13]</sup>, 但对锰系铁合金的分析方法还鲜见报道。本文采用 ICP-AES 测定锰铁合金、锰硅合金和金属锰中铅、砷、钛、铜、镍、钙、镁、铝, 有效解决了样品分解方法、溶液介质和酸度、共存元素干扰的消除等一系列问题, 测定结果满意, 并已初步应用于生产实践。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和工作条件

Plasma2000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(钢研纳克检测技术股份有限公司); CCD 检测器、玻璃同心雾化器、玻璃旋流雾化室。

仪器工作条件为: RF 功率 1200 W、辅助气流量 0.5 L/min、冷却气流量 15 L/min、载气流量 0.6 L/

收稿日期: 2018-11-23

作者简介: 刘宪彬(1975—), 男, 高级工程师, 硕士, 主要研究方向为钢铁、有色、合金、矿产品、石油、环保、化工、医药及食品的化学检测; E-mail: LXB3385@126.com

min、蠕动泵泵速 20 r/min、积分时间 8 s、冲洗时间 30 s。

### 1.2 主要试剂

铅、砷、钛、铜、镍、钙、镁、铝标准储备溶液(钢研纳克检测技术股份有限公司):均为 1000  $\mu\text{g/mL}$ ; 铅、砷、钛、铜、镍、钙、镁、铝单元素标准溶液:铅 100  $\mu\text{g/mL}$ 、砷 150  $\mu\text{g/mL}$ 、钛 350  $\mu\text{g/mL}$ 、铜 250  $\mu\text{g/mL}$ 、镍 250  $\mu\text{g/mL}$ 、钙 200  $\mu\text{g/mL}$ 、镁 500  $\mu\text{g/mL}$ 、铝 350  $\mu\text{g/mL}$ ,均由各元素标准储备溶液逐级稀释而成;混合标准溶液:铅、砷、钛、铜、镍 25  $\mu\text{g/mL}$ 、钙、镁、铝 50  $\mu\text{g/mL}$ ,均由各元素标准储备溶液逐级稀释而成。

锰标准溶液:80 mg/mL,称取 8.00 g 电解金属锰( $w_{\text{Mn}} \geq 99.99\%$ )于 250 mL 烧杯中,在冷水浴中缓慢加入 40 mL 硝酸,待反应完全,加入 30~40 mL 水,在电炉上加热至沸,滴加过氧化氢至红色褪去,沉淀完全溶解,再微沸 3 min,取下冷却,转移至 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均为优级纯;实验用水为二次蒸馏水。

### 1.3 样品处理

准确称取 0.5000 g 试样于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,以水润湿,于冷水浴中缓慢加入 5 mL 硝酸、适量氢氟酸(金属锰加 5 滴,锰铁加 2 mL,锰硅合金加 5 mL),剧烈反应停止后,加入 15 mL 盐酸,摇动分解,加入 5 mL 高氯酸,在电炉上加热至冒高氯酸烟(180~200  $^{\circ}\text{C}$ ),分次滴加硝酸(共 10 滴),继续加热冒烟至剩余约 2 mL 溶液,取下稍冷,加入约 20 mL 水、6 mL 盐酸,加热溶解盐类,取下冷却,以快速滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀待测。

### 1.4 标准溶液系列的配制

分别移取 0、0.50、1.00 mL 混合标准溶液于 3 个 100 mL 容量瓶中,然后分别移取 0.50、1.00、2.50、5.00 mL 各元素的单元素标准溶液于另外 4 个 100 mL 容量瓶中,各加入 2 mL 高氯酸、6 mL 盐酸、5 mL 锰标准溶液,以水稀释至刻度,混匀,此标准溶液系列中各元素质量浓度见表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品分解方法

在锰铁合金、锰硅合金、金属锰样品中,除待测元素和基体元素外,锰铁中含有 1.0%~4.5% 的硅(质量分数,下同)、8.0% 以下的碳,锰硅合金中含有

表 1 标准溶液系列中各元素质量浓度

Table 1 Mass concentration of each element in standard solution series  $\mu\text{g/mL}$

元素 Element	Std1	Std.2	Std.3	Std4	Std5	Std6	Std7
Pb	0	0.125	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00
As	0	0.125	0.25	0.75	1.50	3.75	7.50
Ti	0	0.125	0.25	1.75	3.50	8.75	17.5
Cu	0	0.125	0.25	1.25	2.50	6.25	12.5
Ni	0	0.125	0.25	1.25	2.50	6.25	12.5
Ca	0	0.25	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
Mg	0	0.25	0.50	2.50	5.00	12.5	25.0
Al	0	0.25	0.50	1.75	3.50	8.75	17.5

14.0%~28.0% 硅、2.5% 以下的碳,金属锰中含有 0.3%~0.6% 硅、0.20% 以下的碳。

在氢氟酸存在下,锰铁合金、锰硅合金、金属锰均可被硝酸迅速氧化分解,反应速度比用盐酸分解快速得多,且更加彻底。由于上述反应较为剧烈,因此应在冷水浴条件下进行,以及时带走热量,避免溶液迸溅。氢氟酸的作用是分解样品中的硅,由于金属锰、锰铁、锰硅合金中的硅含量依次升高,因此氢氟酸用量应依次足量增加,反应生成的四氟化硅加入高氯酸高温冒烟除去,并利用冒烟时高温进一步分解难溶物质。由于锰铁、锰硅合金中含有较高的碳,在冒高氯酸烟过程中滴加硝酸破坏碳化物,使试样分解完全。最后以盐酸加热溶解盐类,剩余的微小碳粒经过滤后不影响测定结果的准确度。

称样 0.5000 g 样品,加入的硝酸和盐酸总量低于 15 mL 时,样品分解过程难以准确控制,高氯酸冒烟后难以清晰判断样品是否分解完全,因此选择加入 20 mL 硝酸和盐酸混合酸。硝酸和盐酸的比例对样品分解程度影响不大,但硝酸量过少时,样品分解速度太慢,综合考虑,选择使用 5 mL 硝酸和 15 mL 盐酸分解样品。高氯酸用量低于 3 mL 时,冒烟时容易糊底,因此选择加入 5 mL 高氯酸。金属锰、锰铁、锰硅合金在样品分解过程中加入的氢氟酸量分别低于 3 滴、1 mL、4 mL 时,样品分解速度较慢,且不易分解完全,当氢氟酸量分别达到 5 滴、2 mL、5 mL 时,样品分解效果较好。

### 2.2 溶液介质和酸度

分别以硝酸、盐酸、高氯酸作为溶液介质,按分析方法测定样品中各元素含量,见表 2。结果表明,各元素在 3 种酸介质中测得的光谱强度无明显差别。考虑到样品分解后溶液中尚共存约 2 mL 高氯酸,以及高氯酸冒烟后以盐酸溶解盐类效果更好,因

表 2 不同介质下各元素测定结果

Table 2 Determination results of each element in different media  $w/\%$

介质 Medium	Pb	As	Ti	Cu	Ni	Ca	Mg	Al
8% HNO <sub>3</sub>	0.117	0.125	0.158	0.209	0.182	0.149	0.369	0.134
8% HCl	0.118	0.128	0.149	0.214	0.182	0.130	0.371	0.132
8% HClO <sub>4</sub>	0.122	0.121	0.162	0.212	0.193	0.150	0.373	0.135

此本法选择以 2 mL 高氯酸和 6 mL 盐酸混合酸作为测定介质,实验结果满足要求。

### 2.3 分析谱线

由于所测元素含量级别均为微量,从每种元素的所有谱线中选出不存在谱线重叠干扰、灵敏度尽量高、峰宽尽量大的各 2~3 条谱线,按仪器操作要求测量质量浓度均为 0.50 μg/mL 的待测元素混合溶液中的各元素光谱强度,并按“谱线形态好、周围无干扰峰、背景尽量低、信噪比尽量大等”原则进行充分比对、筛选,最终确定每种元素的最佳谱线和背景扣除方式,同时消除临近谱线的干扰,见表 3。

### 2.4 基体效应

电感耦合等离子体原子发射光谱法的干扰效应主要分为光谱干扰和基体效应<sup>[14-16]</sup>。光谱干扰通过选择合适的谱线,可以被很好地消除,因此着重研究基体效应。在样品分解过程中,样品中的硅与氢氟酸反应生成四氟化硅,经高氯酸冒烟除去,不再干扰测定,此时溶液中可能干扰测定的基体元素仅余相当于样品中 60% 以上的锰和 25% 以下的铁。分别向含有相当于样品中 0.20% (质量分数) 各待测元素

表 3 谱线选择及背景扣除

Table 3 Spectral line selection and background subtraction

元素 Element	谱线波长 Analysis line wavelength/nm	背景扣除 Background subtraction	
		左 Left	右 Right
Pb	220.353	N	Y
As	197.262	N	Y
Ti	336.121	Y	Y
Cu	324.754	Y	Y
Ni	231.604	N	Y
Ca	393.366	Y	Y
Mg	279.553	Y	Y
Al	396.152	Y	Y

的标准溶液中加入不同量的锰和铁进行实验,以考察基体的干扰程度,结果见表 4。由实验结果可知,20% 以下的铁不干扰测定;60% 以上的锰对各元素的测定存在一定干扰,但不同锰含量的干扰程度趋于稳定,与锰含量高低无明显相关。通过向标准溶液系列中加入 5 mL 锰标准溶液(80 mg/mL)进行基体匹配后绘制校准曲线,同时在测量光谱强度时合理扣除背景,锰的干扰得以消除,测定结果准确。

表 4 锰和铁的干扰试验结果

Table 4 Test results of manganese and iron interference

$w/\%$

编号 No.	干扰元素 Interference element		相当于样品中 0.20% 的各元素测定结果 Results of each element with a equivalent content of 0.20% in the sample							
	Mn	Fe	Pb	As	Ti	Cu	Ni	Ca	Mg	Al
1	0	0	0.205	0.206	0.200	0.210	0.206	0.200	0.203	0.200
2	60	0	0.188	0.188	0.185	0.189	0.178	0.212	0.202	0.190
3	90	0	0.187	0.187	0.183	0.187	0.175	0.198	0.202	0.190
4	0	10	0.208	0.209	0.206	0.214	0.210	0.207	0.197	0.207
5	0	20	0.198	0.207	0.198	0.204	0.201	0.198	0.190	0.205

### 2.5 校准曲线和检出限

在设定的仪器工作条件下对标准溶液系列进行测定,以各元素的质量分数为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线,校准曲线的相关系数和线性回归方程见表 5。

根据 GB/T 23942—2009《电感耦合等离子体原子发射光谱法通则》,向空白溶液中加入与样品中相当量锰基体,按分析方法操作,连续测定 10 次,以 3 倍标准偏差表示各元素的检出限,以 10 倍标准偏差表示各元素的测定下限,见表 6。

表 5 校准曲线的线性范围和线性相关系数

Table 5 Linear range and correlation coefficient of the calibration curve

项目 Item	Pb	As	Ti	Cu	Ni	Ca	Mg	Al
线性范围 $w/\%$	0.0025~ 0.10	0.0025~ 0.15	0.0025~ 0.35	0.0025~ 0.25	0.0025~ 0.25	0.0050~ 0.20	0.0050~ 0.50	0.0050~ 0.35
线性相关系数	0.9997	0.9994	0.9999	0.9999	0.9999	0.9992	0.9999	0.9995

表 6 检出限和测定下限

Table 6 Detection limit and low limit of determination

$\mu\text{g/mL}$

项目 Item	Pb	As	Ti	Cu	Ni	Ca	Mg	Al
检出限	0.0011	0.0040	0.0001	0.0001	0.0004	0.0012	0.0006	0.0004
测定下限	0.0037	0.0134	0.0004	0.0004	0.0014	0.0040	0.0020	0.0014

## 2.6 精密度试验

选择合适的锰铁合金、锰硅合金、金属锰样品,使各元素含量分布于不同的数量级,独立地测定 11 次,计算平均值( $w/\%$ )和相对标准偏差(RSD/ $\%$ ),并以格拉布斯法检验 95% 的置信概率下的可疑值,结果见表 7。根据格拉布斯检验法,  $G_1 = (w - w_{\min})/S$ ,  $G_2 = (w_{\max} - w)/S$ , 其中,  $G_1$  和  $G_2$  为格拉布斯计算值;  $w_{\min}$  和  $w_{\max}$  分别为 11 次测定结果的最

小值和最大值,%;  $S$  为 11 次测定结果的标准偏差, %。查格拉布斯检验表,在 95% 的置信概率下,当  $G_1$  或  $G_2$  小于 2.355 时,不存在可疑值;RSD/ $\%$  在 2.2~9.4 之间,可以接受。

选择 7 个实验室,对不同水平、不同种类的样品各进行 5 次独立测定,获取平均值和相对标准偏差,随机选择锰铁合金、锰硅合金、金属锰各一个样品按照实验方法的测定结果列于表 8~10。

表 7 精密度试验结果

Table 7 Precision test results

样品 Sample	参数 Parameter	Pb	As	Ti	Cu	Ni	Ca	Mg	Al
锰铁合金	$w/\%$	0.11	0.012	0.015	0.21	0.049	0.0074	0.076	0.16
	RSD/ $\%$	3.3	6.8	5.6	2.2	3.1	8.9	4.0	3.8
	$G_1$	1.520	1.663	1.884	1.243	1.468	1.203	1.331	1.157
	$G_2$	1.824	1.264	1.432	1.362	1.921	1.988	1.604	2.110
锰硅合金	$w/\%$	0.0094	0.11	0.16	0.014	0.12	0.070	0.0091	0.0085
	RSD/ $\%$	6.0	5.9	5.6	3.0	4.7	6.8	9.3	4.3
	$G_1$	1.933	1.716	1.733	2.192	1.418	1.705	1.625	2.139
	$G_2$	1.611	1.561	1.370	1.787	1.153	1.731	1.289	1.417
金属锰	$w/\%$	0.013	0.0050	0.0014	0.0085	0.0034	0.13	0.22	0.016
	RSD/ $\%$	6.5	8.2	9.0	3.1	9.4	6.5	3.9	7.6
	$G_1$	1.587	1.321	1.853	1.853	1.570	1.229	1.835	1.380
	$G_2$	1.781	1.793	1.223	1.223	1.751	1.623	1.782	1.303

表 8 不同实验室的锰铁合金测定结果

Table 8 Tested results of ferromanganese alloy from different laboratory

材料 Material	元素 Element	实验室 1 Lab.1 $w/\%$	实验室 2 Lab.2 $w/\%$	实验室 3 Lab.3 $w/\%$	实验室 4 Lab.4 $w/\%$	实验室 5 Lab.5 $w/\%$	实验室 6 Lab.6 $w/\%$	实验室 7 Lab.7 $w/\%$	RSD/ $\%$
锰铁合金	Pb	0.030	0.028	0.030	0.029	0.027	0.030	0.028	4.6
	As	0.012	0.011	0.011	0.010	0.012	0.011	0.011	6.2
	Ti	0.015	0.014	0.016	0.016	0.014	0.016	0.014	6.7
	Cu	0.069	0.067	0.068	0.070	0.069	0.068	0.069	1.3
	Ni	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	3.0
	Ca	0.17	0.18	0.19	0.17	0.19	0.17	0.17	5.0
	Mg	0.031	0.031	0.031	0.033	0.034		0.031	4.1
	Al	0.16	0.18	0.18	0.16	0.16	0.16	0.16	5.5

表 9 不同实验室的锰硅合金测定结果

Table 9 Tested results of manganese-silicon from different laboratory

材料 Material	元素 Element	实验室 1 Lab.1 w/%	实验室 2 Lab.2 w/%	实验室 3 Lab.3 w/%	实验室 4 Lab.4 w/%	实验室 5 Lab.5 w/%	实验室 6 Lab.6 w/%	实验室 7 Lab.7 w/%	RSD/ %
锰硅合金	Pb	0.0097		0.0094	0.0098	0.0094	0.0094	0.010	2.4
	As	0.12	0.10	0.12	0.12	0.12	0.10	0.11	7.8
	Ti	0.34	0.33	0.35	0.33	0.34	0.30	0.33	4.4
	Cu	0.014	0.013	0.013	0.013	0.014	0.013	0.015	5.4
	Ni	0.021	0.020	0.020	0.023	0.022	0.019	0.021	6.5
	Ca	0.051	0.053	0.045	0.048		0.053	0.051	6.2
	Mg	0.0091		0.0098	0.0085		0.010	0.0093	5.7
	Al	0.0085	0.0085	0.0084	0.0079	0.0082			3.1

表 10 不同实验室的金属锰测定结果

Table 10 Tested results of manganese metal from different laboratory

材料 Material	元素 Element	实验室 1 Lab.1 w/%	实验室 2 Lab.2 w/%	实验室 3 Lab.3 w/%	实验室 4 Lab.4 w/%	实验室 5 Lab.5 w/%	实验室 6 Lab.6 w/%	实验室 7 Lab.7 w/%	RSD/ %
金属锰	Pb	0.014	0.012	0.013	0.013	0.015	0.013	0.014	6.7
	As	0.0050	0.0050			0.0046	0.0048	0.0047	3.3
	Ti	0.0014	0.0013	0.0015	0.0017	0.0014	0.0014	0.0016	8.7
	Cu	0.0084	0.0084		0.0083	0.0084	0.0080	0.0082	1.9
	Ni	0.0034	0.0029	0.0033	0.0028	0.0033	0.0036	0.0035	8.5
	Ca	0.12	0.12	0.12	0.13		0.13	0.13	4.0
	Mg	0.22	0.23	0.21	0.22	0.20	0.23	0.22	4.5
	Al	0.016	0.016	0.014	0.014	0.017	0.016	0.014	7.6

2.7 正确度试验

按照实验方法测定锰铁合金、锰硅合金等标准样品中铅、砷、钛、铜、镍、钙、镁、铝,结果见表 11。

2.8 回收率试验

按照实验方法,随机选择锰铁合金、锰硅合金、金属锰样品进行加标回收试验,结果见表 12。

表 11 标准样品测定结果

Table 11 Tested results of standard samples

标准样品 CRM	元素 Element	认定值 Certified	测定值 Found
锰铁 材字-32	Pb	0.068	0.072
	Ni	0.080	0.080
锰铁 YSB C 28618	As	0.025	0.027
	Ti	0.027	0.027
	Cu	0.070	0.069
	Ca	0.004	0.006
锰硅合金 YSB C 28611	Cu	0.080	0.081
	Ni	0.167	0.162
锰硅合金 YSB C 26605	Ti	0.24	0.24
	Al	0.015	0.015

表 12 加标回收试验结果

Table 12 Recovery test results

元素 Element	样品 Sample	测定值 Found/( $\mu\text{g/mL}$ )	加标量 Added/( $\mu\text{g/mL}$ )	测得总量 Total found/( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 Recovery/%
Pb	锰铁合金	189	300	505	105
	锰硅合金	45	50	97.5	105
	金属锰	63	100	160.5	98
As	锰铁合金	94.5	150	245.5	101
	锰硅合金	210	200	412.5	101
	金属锰	26	50	75	98

续表 12

元素 Element	样品 Sample	测定值 Found/( $\mu\text{g/mL}$ )	加标量 Added/( $\mu\text{g/mL}$ )	测得总量 Total found/( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 Recovery/%
Ti	锰铁合金	142	200	350	104
	锰硅合金	760	750	1515	101
	金属锰	10	20	31	105
Cu	锰铁合金	755	500	1255	100
	锰硅合金	73	100	175.5	103
	金属锰	44.5	50	96	103
Ni	锰铁合金	600	500	1082	96
	锰硅合金	106	200	305	100
	金属锰	26.5	50	77	101
Ca	锰铁合金	510	300	815	102
	锰硅合金	198	400	592	99
	金属锰	630	400	1020	98
Mg	锰铁合金	156.5	200	362.5	103
	锰硅合金	215.5	400	610	99
	金属锰	1100	1 000	2 095	100
Al	锰铁合金	610	500	1085	95
	锰硅合金	34	50	85	102
	金属锰	88	100	186	98

## 参考文献:

[1] 郭建亭. 几种微量元素在高温合金中的作用与机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 465-475.  
GUO Jian-ting. Effects of several minor elements on superalloys and their mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 465-475.

[2] 黄仁彬. 硅铝钡合金中硅、钙、铝的测定[J]. 冶金分析, 2004, 24(6): 80-81.  
HUANG Ren-bin. Determination of silicon calcium aluminum in Si-Al-Ba alloy [J]. Metallurgical Analysis, 2004, 24(6): 80-81.

[3] Ramachandraiah C, Kumar Rajesh J, Reddy Janardhan K. Development of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel (II) from environmental matrices using N-ethyl-3-carbazole-carboxaldehyde-3-thiosemicarbazone[J]. Journal of Environmental Management, 2008, 88(4): 729-736.

[4] Niazi Ali, Yazdanipour Ateesa. Simultaneous spectrophotometric determination of cobalt, copper and nickel using 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol by chemometrics methods [J]. Chinese Chemical Letters, 2008, 19(7): 860-864.

[5] 邓冬莉, 李芬, 向敏婕, 等. 火焰原子吸收光谱法测定航空煤油中铅锰镁锌铜[J]. 冶金分析, 2016, 36(12): 26-31.  
DENG Dong-li, LI Fen, XIANG Min-jie, et al. Determination of lead, manganese, magnesium, zinc and copper in aviation kerosene by flame atomic absorption spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(12): 26-31.

[6] 孙宝莲, 董岐, 周恺, 等. 火焰原子吸收光谱法测定铜磁铁

矿中铜[J]. 冶金分析, 2017, 37(3): 44-47.  
SUN Bao-lian, DONG Qi, ZHOU Kai, et al. Determination of copper in copper magnetite by flame atomic absorption spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3): 44-47.

[7] 朱国忠, 徐艳燕, 庞燕, 等. 连续光源火焰原子吸收光谱法同时测定氢氧化钴中镍铜锰铁钙镁钠镉[J]. 湿法冶金, 2017, 36(4): 346-349.  
ZHU Guo-zhong, XU Yan-yan, PANG Yan, et al. Simultaneous determination of nickel, copper, manganese, iron, calcium, magnesium, sodium and cadmium in cobalt hydroxide by continuous light source flame atomic absorption spectrometry [J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(4): 346-349.

[8] Roldana Paulo S, Ialcantara Iton L, Padilha Cilene C F. Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups [J]. Fuel, 2005, 84(2): 305-309.

[9] 周西林, 王娇娜, 刘迪, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法在金属材料分析应用技术方面的进展[J]. 冶金分析, 2017, 37(1): 39-46.  
ZHOU Xi-lin, WANG Jiao-na, LIU Di, et al. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry metal material application technology progress [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(1): 39-46.

[10] 杨玲, 张孟星, 赵丽, 电感耦合等离子体发射光谱标准基体匹配直接测定纯金中杂质元素[J]. 现代科学仪器, 2011(1): 117-122.

- YANG Ling, ZHANG Meng-xing, ZHAO Li. The standard matrix matching directly determine of impurity element in pure gold directly by ICP-AES[J]. *Modern Scientific Instrument*, 2011(1):117-122.
- [11] 杨新能,冯宗平,羊绍松.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒铁合金中杂质元素[J]. *冶金分析*, 2014, 34(11):37-41.
- YANG Xin-neng, FENG Zong-ping, YANG Shao-song. Determination of impurity elements in ferromanganese alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(11):37-41.
- [12] Coedo A G, Dorado M T, Padilla I. Evaluation of a desolvating microconcentric nebulizer in inductively coupled plasma mass spectrometry to improve the determination of arsenic in steels[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1999, 53(8):974-978.
- [13] 王立平,冯海涛,董亚萍,等.标准加入 ICP-AES 法测定铬酸钠中杂质元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(2):523-526.
- WANG Li-ping, FENG Hai-tao, DONG Ya-ping, et al. Standard addition determination of impurities in  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  by ICP-AES[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(2):523-526.
- [14] 龚琦.对电感耦合等离子体发射光谱法中一些问题的认识[J]. *冶金分析*, 2018, 38(9):26-30.
- GONG Qi. Understanding of some issues about inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(9):26-30.
- [15] 陶锐,高舸.电感耦合等离子体光发射光谱分析中无机酸基体效应研究(I)无机酸基体效应及其机理[J]. *理化检验:化学分册*, 2005, 41(1):67-71.
- TAO Rui, GAO Ge. Matrix effect of inorganic acids in icp-oes analysis (I) matrix effect of inorganic acids and its mechanism[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2005, 41(1):67-71.
- [16] 庞晋山,黄刚,邓爱华,等.电感耦合等离子体原子发射光谱分析中易电离元素的基体干扰及其抑制的研究[J]. *理化检验:化学分册*, 2012, 48(6):671-673, 677.
- PANG Jin-shan, HUANG Gang, DENG Ai-hua, et al. Study on matrix interference and its inhibition of easily ionized elements in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy analysis[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2012, 48(6):671-673, 677.

## Determination of eight microelements in ferromanganese alloy, ferromanganese-silicon alloy and manganese metal by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

LIU Xian-bin, JIA Hui-rong, CHU Zhen-quan  
(Jiaocheng Yiwang Ferroalloy Co., Ltd., Jiaocheng 030500, China)

**Abstract:** The content of lead, arsenic, titanium, copper, nickel, calcium, magnesium and aluminum in ferromanganese alloy, manganese-silicon alloy and manganese metal determined the quality of products. In the past, their contents were usually measured using chemical method or atomic absorption method, which had some problems such as poor accuracy or slow measurement speed that could not meet the requirements. In order to realize the accurate and rapid determination of above elements, the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was employed to measure the contents of trace lead, arsenic, titanium, copper, nickel, calcium, magnesium and aluminum in ferromanganese alloy, manganese-silicon alloy and manganese metal. The samples were decomposed with nitric acid, hydrochloric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid. The silicon in sample reacted with hydrofluoric acid to form  $\text{SiF}_4$  and then be removed by volatilization. The residual coexisting elements in sample solution mainly included iron and manganese. The experimental results showed that the iron had no interference with the determination. The matrix effect of manganese was eliminated by matrix matching in the standard solution series. The mixed acid (8%) of 2 mL perchloric acid and 6 mL hydrochloric acid was used as medium to achieve the best analysis results. Within linear range of calibration curves of elements, the correlation coefficients ranged from 0.9992 to 0.9999. The detection limit of elements in this method was 0.0001-0.0040  $\mu\text{g/mL}$ .

The proposed method was applied for the determination of lead, arsenic, titanium, copper, nickel, calcium, magnesium and aluminum in ferromanganese alloy, manganese-silicon alloy and manganese metal. The relative standard deviations (RSD,  $n=11$ ) were in the range of 2.2%-9.4%, and the recoveries were between 95% and 105%. Seven laboratories were selected for the verification test, and the results were basically the same. The contents of lead, arsenic, titanium, copper, nickel, calcium, magnesium and aluminum in four certified reference materials (Caizi-32, YSB C 28618, YSB C 26605) were determined according to the experimental method, and the found results were consistent with the certified values.

**Key words:** ferromanganese alloy; manganese-silicon alloy; manganese metal; lead; arsenic; titanium; copper; nickel; calcium; magnesium; aluminum; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

## 炉料修正可以不用那么复杂

铸造厂的利润极其重要,需要尽一切努力提高效率、减少浪费和降低成本。操作员通常会大批量作业,生产昂贵的合金钢、镍和其他对能源要求极高的合金,他们对最终产品的规格要求非常严格。在这种环境下,冶炼错误不仅代价高昂,而且耗费时间。OES光谱仪确定熔体或合金的化学成分不符合要求的规格时,操作员必须进行炉料修正。在炉料修正期间,添加辅助材料,然后对熔化的合金进行分析,保证其现在符合客户设定的精确规格。准确做到这一点,需要复杂的计算和大量冶金知识,以便选择合适的源材料。任何计算失误都会带来安全风险且增加生产成本。

您可在日立分析仪器的新软件解决方案的帮助下避免进行错误炉料修正带来的风险。通过快速和完美地进行炉料修正,可消除其复杂性。

### (1) 节约时间

手动的熔体校正过程包括3个主要步骤:经光谱仪测试后,如果发现与预期成分有偏差,则操作员需要使用计算器来确定出缺失的材料量。然后,他们需要计算出正确的原料数量来添加到原始熔体中,无论是废料还是更昂贵的原材料。最后,需要向熔体加入准确量的新材料,然后再次测试,以确定是否需要再次校正。这些步骤中的每一步都会增加冶炼时间,还需要高水平的分析技能和冶金实践。

日立分析仪器 OES 结合了 Adjcalc 软件和我们最新的操作软件 SpArcfire, 操作员因此能够快速做出所有这些关键决定,同时也有助于增加额外价值。该软件从 SpArcfire 软件中获取元素化学成分数据,通过考虑可用的源材料和炉子容量,计算最经济有效的方法来校正整个熔体。客户可定义这些源材料,以确保可用材料最有效地校正熔体。Adjcalc 软件允许操作员输入其资源材料的价格和可用率,因此,计算机可使用这些信息来计算最经济有效的方法,然后打印结果,供操作员确认和落实。操作员可通过选择控制结果的严格程度来微调校正。他们可以根据客户的特殊要求,更改标准规范,或放宽限制(如适用于特定零件),以便降低生产成本。这不仅减少了冶炼时间,您还能够使用废料中的辅助材料,而非依靠昂贵的原材料。与广泛应用的牌号数据库一起发挥作用,此软件解决方案允许您确定应该使用哪些规格,然后快速、轻松且安全地进行炉料修正。

### (2) 化繁为简

炉料修正曾经是熟悉冶金技术的操作员的专属领域。但现在几乎所有人均能够通过此软件来计算精确的炉料修正。公司可借助软件完成所有工作,更好地利用有限数量的技术人才资源,同时避免出现不必要的错误。降低人为失误将减少操作员在冶炼过程中的停工时间,减少将专家人员转移到炉料校正任务的需要。

在金属工业中,必须小心平衡精度和效率。铸造厂通过结合 Adjcalc 和 SpArcfire 软件,无需在其工艺中牺牲高精度来节省成本和时间。日立分析仪器的炉料修正软件是应用先进技术来改善客户操作的另一个例子。40多年来,日立分析仪器一直在协助金属行业更快、更安全、更精确地运作。在保证最高安全水平时,消除炉料修正等令人头痛的过程的复杂性,成为日立分析仪器的解决方案如何为您的操作提高效率、增加价值的绝佳例子。