

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定 不锈钢中的硅、锰、磷、铬、镍、钼、铜

罗海霞^{1,2}

(1 北矿检测技术有限公司, 北京 102628; 2 金属矿产资源评价与分析检测北京市重点实验室, 北京 102628)

摘 要 用 HCl-HNO₃ 混和酸溶解不锈钢样品, 用钇为内标物质, 使用标准样品绘制工作曲线, 用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定了不锈钢中的硅、锰、磷、铬、镍、钼、铜。在选定的操作条件下, 对不锈钢标准样品按实验方法进行测定, 标准样品的测定值与标准值基本吻合。元素质量分数在 0.01%~0.10% 时, 相对标准偏差($n=11$) $RSD < 5\%$; 质量分数大于 0.10%, $RSD < 1\%$ 。同时测定不锈钢中的硅、锰、磷、铬、镍、钼、铜元素的含量, 操作简单、快速、灵敏度高, 结果令人满意。

关键词 不锈钢; 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法; 内标物质

中图分类号: O657.31; TH744.11

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2019)02-0058-03

Determination of Silicon, Manganese, Phosphorus, Chromium, Nickel, Molybdenum and Copper in Stainless Steel by ICP-OES

LUO Haixia^{1,2}

(1. BGRIMM MTC Technology Technical Co. Ltd., Beijing 102628, China;

2. Beijing Key Lab of Mineral Resource Evaluation & Analysis, Beijing 102628, China)

Abstract Dissolving stainless steel samples with HCl-HNO₃ mixed acid, using yttrium as internal standard material, drawing working curves with standard samples, silicon, manganese, phosphorus, chromium, nickel, molybdenum and copper in stainless steel were measured by ICP-OES. Under the selected operating conditions, the stainless-steel standard sample was measured according to the experimental method. Element mass fraction within the range of 0.01%—0.10%, relative standard deviation ($n=11$) $RSD < 5\%$; mass fraction $> 0.10\%$, $RSD < 1\%$. The method is simple and rapid, and the precision and accuracy are all in line with the requirements. This method was used to simultaneously analyze the content of silicon, manganese, phosphorus, chromium, nickel, molybdenum and copper in stainless steel samples with satisfactory results.

Keywords stainless steel; inductively coupled plasma emission spectra (ICP-OES); internal standard substance

收稿日期: 2018-10-16 修回日期: 2018-12-27

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发重点专项(2016YFF0102500)

作者简介: 罗海霞, 女, 工程师, 主要从事地矿及冶金样品无机元素的分析检测研究。E-mail: haixia0813@126.com

本文引用格式: 罗海霞. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定不锈钢中的硅、锰、磷、铬、镍、钼、铜[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 58-60.

LUO Haixia. Determination of Silicon, Manganese, Phosphorus, Chromium, Nickel, Molybdenum and Copper in Stainless Steel by ICP-OES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 58-60.

前言

我国不锈钢产业发展进步较晚,建国以来到改革开放前,我国不锈钢的需求主要是以工业和国防尖端使用为主。改革开放后,国民经济的快速发展,人民生活水平的显著提高,拉动了不锈钢的需求。不锈钢以耐空气、蒸汽、水等弱腐蚀介质或具有不锈性而著称。它在我们的生产和生活中有着普遍的应用,小到餐具,大到工业和国防尖端使用。而不锈钢的化学成分分析传统上主要有比色法、容量法和重量法^[1]。如王黎明^[2]分光光度法联测不锈钢中铬和锰的发展;袁秉鉴^[3]利用分光光度法能够快速测定不锈钢中的铬、镍、钼、钛、锰;沈京沙^[4]等用还原光度法同时测定不锈钢中铬和锰。传统的方法均存在操作复杂、分析时间长、干扰较多且元素不能同时测定等问题。ICP-OES 法相对于传统的化学分析方法而言,具有线性范围宽、基体效应小、动态范围宽、快速简便、可以多元素同时测定的优点^[5]。由于仪器的温度、电源、氩气、冷却水、峰位置、背景、稳定时

间、测量时间等因素的变动都会引起信号的变化和漂移,即在某种程度上仪器的漂移难以消除^[6-7],因此,实验中以钇(Y)元素作为内标元素,以测量相对强度。

本文使用盐酸和硝酸的混合酸溶解样品,加入钇内标元素,用同牌号或同类牌号组分相近的含量高、低不同的标准钢样绘制工作曲线。用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定不锈钢中的硅、锰、磷、铬、镍、钼、铜元素,此方法精密度、准确度高,且快速、准确,能够满足生产分析检测的需要。

1 实验部分

1.1 主要仪器

700-ES 系列全谱直读等离子体光谱仪(安捷伦科技公司);ICP ExpertT MII 操作软件。操作条件见表 1。

1.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂,实验用水为超纯水(电阻率大于 18 MΩ·cm)。

表 1 仪器测量参数
Table 1 Instrument operation parameters

射频功率/kW	观测高度/mm	雾化器流量/(L·min ⁻¹)	辅助气流量/(L·min ⁻¹)	等离子气流量/(L·min ⁻¹)	泵速/(r·min ⁻¹)
1.15	10	0.75	1.5	15	15

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

准确称取 0.1 g 试样(精确至 0.000 1 g),置于 100 mL 钢铁容量瓶中,加入 10 mL 混合酸[V(HNO₃):V(HCl):V(H₂O)=1:2:3],置于电热板上低温加热溶解,至样品完全分解后煮沸除去氮氧化物,取下冷却至室温,加入 5.00 mL 钇(Y)内标溶液(0.10 mg/mL),用水稀释至刻度,混匀。按仪器工作条件进行测定。随同试料制备样品空白。

1.3.2 标准曲线的绘制

选用标准钢样绘制工作曲线比基体匹配的标准溶液快捷、方便,故实验中选择标准钢样绘制工作曲线。准确称取标准钢样品,按样品处理方法处理标准样品,同时移取相同量的钇内标溶液,配制成标准溶液系列,标准溶液系列中钇内标浓度为 5 mg/L。标准曲线系列见表 2。将标准溶液质量分数值输入计算机,按仪器工作条件测量。根据各元素的发射强度和钇内标的发射强度比值和对应元素的浓度绘制标准曲线,标准曲线的相关性系数不小于 0.999。采用相同的仪器工作条件测定空白溶液和试料溶液,根据标准曲线确定其中被测元素的浓度。

表 2 标准曲线系列

Table 2 Standard curve series

元素	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	Si
STD0	0	0	0	0	0	0	0
STD1	18.35	0.617	0.86	0.209	8.22	0.032	0.39
STD2	16.27	0.501	0.836	2.00	10.20	0.039	0.33
STD3	18.74	0.672	1.24	0.142	8.16	0.034	0.62
STD4	17.06	0.123	1.27	2.34	13.83	0.030	0.225
STD5	17.82	-	1.28	0.223	9.35	0.0273	0.643
STD6	18.51	-	9.28	2.15	5.46	0.059	1.04

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

光谱干扰是 ICP-OES 最为严重的干扰,本方法选择标准钢样绘制工作曲线,使样品和标准曲线基体一致,消除了铁对待测元素的干扰。同时采用选择待测元素的不同分析线同时测定,选择“强度大、峰形好、干扰少的谱线”作为选择分析线,以此消除谱线间的干扰。Cu 213.598 nm 对磷的谱线 213.620 nm 干扰比较严重,所以磷选取了真空紫外区的 178.284 nm 作为分析线。由此选择的分析波长见表 3。

2.2 方法的检出限

连续测定 11 次制备空白溶液中锰、磷、硅、铬、镍、铜和钼的含量,以测定结果标准偏差的 3 倍为测定元素的方法检出限。检出限结果见表 4。

2.3 方法的精密度

按实验方法测定不锈钢样品,每个样品连续测定 11 次,计算其相对标准偏差,结果见表 5。

表 3 波长谱线选择
Table 3 Wavelength line selection

元素	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	Si	Y
波长/nm	267.716	327.395	257.610	202.032	231.604	178.284	251.611	371.030

表 4 方法检出限
Table 4 Detection limits of the method

元素	Si	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P
检出限/%	0.0042	0.0032	0.00034	0.0005	0.0001	0.0022	0.0022

表 5 精密度实验结果
Table 5 Results of precision test($n=11$)

元素	测定值						平均值	标准偏差	RSD
Si	0.515	0.513	0.509	0.516	0.503	0.513	0.512	0.004 07	0.80
	0.518	0.509	0.515	0.513	0.512				
Mn	0.805	0.806	0.803	0.804	0.801	0.802	0.803	0.001 84	0.23
	0.802	0.802	0.802	0.802	0.800				
P	0.031 0	0.028 4	0.030 2	0.028 8	0.030 0		0.030 0	0.001 17	3.9
	0.030 7	0.028 7	0.030 9	0.030 6	0.031 7	0.028 5			
Cr	18.68	18.71	18.71	18.73	18.66	18.67	18.67	0.033 0	0.18
	18.65	18.62	18.64	18.67	18.64				
Ni	9.92	9.91	9.92	9.89	9.84	9.90	9.88	0.020 7	0.21
	9.89	9.88	9.88	9.90	9.89				
Mo	0.147	0.147	0.148	0.145	0.145	0.145	0.146	0.001 29	0.88
	0.146	0.146	0.145	0.145	0.144				
Cu	0.182	0.181	0.182	0.182	0.180	0.181	0.181	0.000 63	0.35
	0.181	0.181	0.181	0.180	0.181				

从表 5 可以看出,元素质量分数在 0.01%~0.10%时,RSD<5%;质量分数大于 0.10%时,RSD<1%。说明方法稳定性好。

2.4 方法的准确度

为验证方法的准确性,按照实验所选溶样方法和仪器工作条件,对不锈钢标准物质 YJZ0601 和 YJZ9714D 进行测定,考察方法的准确度,将测定结果与标准值进行对比,比对结果见表 6。

表 6 方法的准确度实验
Table 6 Accuracy test of the method

元素	标样 YJZ0601		标样 YJZ9714D	
	标准值	测定值	标准值	测定值
Si	0.461	0.463	0.613	0.615
Mn	1.21	1.22	1.56	1.57
P	0.027	0.029	0.027	0.030
Cr	18.70	18.73	17.79	17.82
Ni	9.99	10.02	9.59	9.62
Mo	0.149	0.150	0.30	0.28
Cu	0.308	0.310	0.18	0.19

从表 6 可以看出,标准样品的测定值与标准值基本吻合,说明方法准确可靠。

3 结论

本工作采用盐酸和硝酸的混合酸溶解试样,用同牌号或同类牌号组分相近的含量高、低不同的标准钢样绘制工作曲线,做到了校准曲线和实际样品基体完全匹配,有效减少基体差异的影响。使用钪为内标元素,有效地降低了由于仪器的温度、峰位置、测量时间等因素和试液的黏度等物理性质等引起的变动,用 ICP-OES 法测定不锈钢样品中的硅、锰、磷、铬、镍、钼、铜元素的含量。对标准样品按实验方法进行测定,标准样品的测定值与标准值基本吻合。元素质量分数在 0.01%~0.10%时,相对标准偏差($n=11$)RSD<5%;质量分数大于 0.10%,RSD<1%。此方法精密度、准确度高,且简单易操作,能够满足生产分析检测的需要。

参考文献

[1]郑国经. ICP-AES 分析技术的发展及其在冶金分析中的应用[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2001, 21(1):39-41. (下转第 64 页)