

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法 测定铸造用硅砂中的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O

陈 蓉

(宁夏共享集团股份有限公司, 银川 750021)

摘 要:建立了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铸造用硅砂中 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 的方法。研究了溶样方法的选择优化,采用硝酸、氢氟酸溶样,冒高氯酸处理,通过元素分析线的选择,基体和共存元素影响的消除,在最佳的仪器分析条件下得出了方法的线性范围、相关系数及检出限。用硅砂3个梯度含量的标准物质的分析结果评价方法的准确度和精密度。方法的检出限 Fe 为 $0.012 \mu\text{g/mL}$ 、Al 为 $0.032 \mu\text{g/mL}$ 、Ca 为 $0.27 \mu\text{g/mL}$ 、Mg 为 $0.0032 \mu\text{g/mL}$ 、Ti 为 $0.0021 \mu\text{g/mL}$ 、K 为 $0.16 \mu\text{g/mL}$ 、Na 为 $0.00044 \mu\text{g/mL}$ 。5次数据的相对标准偏差说明方法稳定性较好。方法适用于铸造用硅砂中 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 含量的测定。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱;铸造用硅砂;氧化铁;氧化铝;氧化钙;氧化镁;氧化钛;氧化钾;氧化钠

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)02-0065-04

Determination of Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , K_2O , Na_2O in Silica for Foundry by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

CHEN Rong

(KOCEL Group Co., Ltd., Yinchuan, Ningxia 750021, China)

Abstract A method for the determination of iron oxide, aluminum oxide, calcium oxide, magnesium oxide, titanium oxide, potassium oxide and sodium oxide in foundry silica sand by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was established. The selection and optimization of the dissolution method were studied. The linear range of the method, correlation coefficient and detection limit was

收稿日期:2018-12-06

修回日期:2019-01-08

基金项目:宁夏先进铸造技术重点实验室项目(2018001)

作者简介:陈蓉,女,高级工程师,主要从事冶金材料化学分析及光谱等方面的研究。

E-mail:nxyccr_2006@163.com

本文引用格式:陈蓉. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铸造用硅砂中的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O [J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 65-68.

CHEN Rong. Determination of Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , K_2O , Na_2O in Silica for Foundry by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 65-68.

determined under the optimal instrumental analysis, using nitric acid, hydrofluoric acid treatment, perchloric acid treatment, elemental analysis line selection, matrix and coexisting elements. The accuracy and precision of the method were evaluated by using the analytical results of three grades of silica sand. The detection limit of iron Fe is 0.012 $\mu\text{g/mL}$, Al is 0.032 $\mu\text{g/mL}$, Ca is 0.27 $\mu\text{g/mL}$, Mg is 0.003 2 $\mu\text{g/mL}$, Ti is 0.002 1 $\mu\text{g/mL}$, K is 0.16 $\mu\text{g/mL}$, Na is 0.000 44 $\mu\text{g/mL}$. The relative standard deviation of the data of 5 times indicates that the method has good stability. The method is suitable for the determination of the content of iron oxide, aluminum oxide, calcium oxide, magnesium oxide, titanium oxide, potassium oxide and sodium oxide in the silica sand for casting.

Keywords inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; silica for foundry; Fe_2O_3 ; Al_2O_3 ; CaO ; MgO ; TiO_2 ; K_2O ; Na_2O

前言

铸造用硅砂广泛应用于铸钢、铸铁和铸造非铁合金,是铸造生产中用量最大的造型材料。但硅砂不可用于锰钢与高铬钢的生产。

硅砂中的杂质有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 等,杂质的存在形式和分布状况对硅砂的耐火度、酸耗值等有直接影响。 Al_2O_3 对硅砂的耐火度影响较为明显,而以碳酸盐或贝壳形式出现的 CaO 对硅砂酸耗值的影响不应忽视。硅砂中的铁杂质一般都以 Fe_2O_3 形式和含量进行计算,少量的 Fe_2O_3 对硅砂的耐火度影响不大。硅砂中的杂质,在高温下先熔化,并与各种无机黏结剂及金属液中氧化物形成复杂化合物,此类化合物熔点都较低,超过一定数量后,不但会严重侵蚀和熔化石英颗粒,而且会增大氧化渣和金属液渗入的通道,使铸件表面出现粘砂。

硅砂中的杂质 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 CaO ,国家标准方法采用分光光度法或原子吸收光谱法测定^[1-2],检测操作繁琐,试剂加入多,单个元素检测周期长, K_2O 、 Na_2O 用原子吸收光谱法测定,用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定的文献未见报道。电感耦合等离子体原子发射光谱法具有测定范围宽、精密度高、准确性好等优点,广泛应用^[3-5]。建立了 ICP-AES 法测定铸造用硅砂中 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 的分析方法,精密度、准确度高,检测不用金属铂坩埚,检测速度快、效率高,不用加入显色剂。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

PE 8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸均为分析纯。硝酸(1+1)、盐酸(1+1)。

铁、铝、钙、镁、钛、钾、钠标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,购自国家标准物质研究中心)。

铝标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$):移取 10 mL 铝标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,储存于塑料瓶中。

钙、镁、钛、钠标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$):分别移取 1 mL 钙、镁标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)、钛、钠标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

铁、钾标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$):分别移取 1 mL 铁标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)、钾标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

1.2 仪器测量参数

ICP-AES 仪的最佳工作条件为:射频功率 1 300 W,辅助气流量 0.2 L/min,雾室压力 0.379 MPa,泵速 1.50 r/min,等离子体气体流量 15 L/min,观测方式为轴向观测。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

样品经过 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧约 30 min,恒重,研磨成粒度小于 0.088 mm 的试料。

1.3.2 试样溶液制备

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g,视待测元素含量而定)样品置于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加入少量水湿润,加 5 mL 硝酸,边摇边滴加 7.5 mL 氢氟酸,待剧烈作用停止后,加热缓慢溶解,溶解后,加 5 mL 高氯酸,加热至冒烟近干,冷却,加少量水,加 5 mL 盐酸(1+1),加 5 mL 硝酸(1+1),溶解盐类。冷却至室温,移至 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀待测。随同试样做空白实验。实验过程中

应保证所有容器用盐酸浸泡并清洗干净。

1.3.3 工作曲线的绘制

在 6 个 100 mL 容量瓶中,按表 1 加入被测元素制作成标准工作溶液。

表 1 工作曲线浓度

Table 1 Concentration of working curve

/(μg·mL ⁻¹)							
编号	Fe	Al	Ca	Mg	Ti	K	Na
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02
3	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
4	1.0	0.50	0.5	0.5	0.50	1.0	0.50
5	5.0	10.0	1.0	1.0	1.0	5.0	1.0
6	10.0	30.0	2.0	2.0	2.0	10.0	2.0

2 结果与讨论

2.1 样品溶解方式的选择

硅砂中一般铁、铝、钛多以氧化物存在,主要杂质以钙、镁、钾、钠元素等氧化物或碳酸盐化合物存在。试样的前处理可采用湿法酸溶、碱熔法。在酸能溶解完全的情况下,就选择酸溶,因为碱熔会带入大量基体钠,造成基体干扰,所以实验采用了酸溶法。又由于电感耦合等离子体原子发射光谱法测定时,样品溶液宜选择盐酸、硝酸、高氯酸。故实验中选择硝酸、氢氟酸处理的酸溶法。在酸溶处理样品时,注意样品要完全溶清,如果没有溶解,可以再重复操作,加 5 mL 硝酸,边摇边滴加 7.5 mL 氢氟酸,直至样品完全溶解,对结果没有影响。同时,加高氯酸实验分两种情况,一种是加 5 mL 高氯酸,刚冒烟;一种是加 5 mL 高氯酸,冒烟至近干。两种处理方式中刚冒烟就取下,测定结果不稳定。相比较而言,第二种冒烟至近干的方法结果较稳定。故实验中选择加入高氯酸冒烟至近干的酸溶法处理样品。

在选择溶样容器上,分别选择聚四氟乙烯坩埚和铂坩埚,实验结果表明,这两种容器溶样,其测定结果都稳定。考虑经济因素,因此选用聚四氟乙烯坩埚作为溶样容器。

2.2 元素分析线的选择

分析线的选择对检测的准确度影响最大,通过扫描元素谱线图,结合设备给出待测元素各谱线的强度和信背比值,在没基体干扰的情况下,选取强度大的谱线作为分析线,最终选择 Fe 238.204 nm、Al 396.153 nm、Ca 317.933 nm、Mg 285.213 nm、Ti 334.94 nm、K 769.896 nm、Na 589.592 nm 作为分析谱线。

2.3 基体和共存元素的影响

硅砂中主要基体是二氧化硅,溶样时加入氢氟酸使得二氧化硅以四氟化硅形式挥发除去,这样就消除了样品中存在的基体背景干扰。

2.4 方法的线性范围、相关系数及检出限

根据推荐所选择的仪器最佳测定条件,测定标准溶液系列中待测元素的强度,以强度和所对应的元素浓度绘制校准曲线,计算校正因子,计算出工作曲线的线性相关系数。

检出限检测方法是在选择仪器最佳的测定参数下,对不含待测元素的校准空白溶液连续测定 11 次,以测定结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值计算方法的检出限。

线性范围的下限按工作曲线浓度最低点计算,上限按工作曲线浓度最高点计算。

实验中方法的线性范围、曲线的线性相关系数和方法检出限列于表 2。

表 2 方法线性范围、线性相关系数及方法检出限

Table 2 Linear range, linear correlation coefficient method and method detection limit

元素	线性范围/%	线性相关系数	检出限/(μg·mL ⁻¹)
Fe	0.005 0~1.0	0.999 504	0.012
Al	0.050 0~3.0	0.999 654	0.032
Ca	0.002 0~0.2	0.999 131	0.27
Mg	0.002 0~0.2	0.999 835	0.003 2
Ti	0.002 0~0.2	0.999 569	0.002 1
K	0.005 0~2.0	0.999 684	0.16
Na	0.002 0~2.0	0.999 731	0.000 44

2.5 精密度实验

按照实验方法测定硅砂的标准物质中各元素 3 个梯度含量,并进行精密度(n=5)实验,结果见表

3。从表 3 可以看出,相对标准偏差满足硅沙中各元素测定的要求,说明该方法稳定性较好,满足检测要求。

表 3 精密度实验
Table 3 precision tests(*n*=5) %

元素	编号	测定平均值	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD
Fe	1	0.015 7	0.002 12	13.6
	2	0.232 0	0.013 86	6.0
	3	0.108 0	0.017 06	15.8
Al	1	0.031 5	0.001 88	6.0
	2	1.303 0	0.042 70	3.3
	3	0.28 6	0.025 80	9.0
Ca	1	0.013 0	0.001 91	14.7
	2	0.034 6	0.000 505	14.6
	3	0.075 9	0.004 65	6.1
Mg	1	0.002 6	0.000 31	11.7
	2	0.026 5	0.001 93	7.3
	3	0.098 5	0.007 12	7.2
Ti	1	0.014 3	0.001 65	11.6
	2	0.005 1	0.000 31	6.1
	3	0.007 8	0.000 55	7.0
K	1	0.009 9	0.001 83	18.5
	2	1.177 0	0.036 20	3.1
	3	0.106 5	0.005 92	5.6
Na	1	0.002 8	0.000 60	21.2
	2	0.230 3	0.013 27	5.8
	3	0.090 2	0.003 86	4.3

2.6 准确度实验

按照实验方法测定硅砂标准物质中各元素的含量,结果见表 4。元素含量可以根据各元素氧化物换算系数换算成氧化物的含量。从表 4 可知,方法准确、可靠。

3 结论

采用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定硅砂中的 Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、K₂O、Na₂O、CaO。研究表明,方法快速,简便,且精密度和准确度较好,能够满足日常硅砂的质量控制。

表 4 准确度实验
Table 4 Accuracy tests(*n*=5) %

元素	编号	标准值	测定平均值	绝对误差
Fe	1	0.016	0.0157	-0.0004
	2	0.257	0.232	-0.0252
	3	0.132	0.108	-0.0238
Al	1	0.032	0.0315	-0.0005
	2	1.280	1.303	0.0233
	3	0.314	0.286	-0.0280
Ca	1	0.011 4	0.013 0	0.001 6
	2	0.030 7	0.034 6	0.003 9
	3	0.072 9	0.075 9	0.003 0
Mg	1	0.002 29	0.002 6	0.000 3
	2	0.0253	0.0265	0.0012
	3	0.103	0.0985	-0.0045
Ti	1	0.014 4	0.014 3	-0.000 1
	2	0.005 0	0.005 1	0.000 1
	3	0.007 192	0.007 8	0.000 6
K	1	0.009 0	0.009 9	0.000 9
	2	1.170	1.177 0	0.007 0
	3	0.116	0.106 5	-0.009 5
Na	1	0.003 8	0.002 8	-0.001 0
	2	0.237	0.230 3	-0.006 7
	3	0.095 0	0.090 2	-0.004 8

参考文献

[1]中国国家标准化管理委员会. 铸造用硅砂化学分析方法: GB/T 7143-2010[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

[2]李欣. 铬天青 S 分光光度法分析硅砂铝含量[J]. 化工中间体(*Chemical Intermediates*),2015,11(04):73-75.

[3]杨斌,胡向平,何蓉. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定 H-ZF 类光学玻璃中铈含量[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2018,8(6):21-24.

[4]杨雪梅. X 射线荧光光谱法测定硅砂中杂质元素[J]. 理化检验(化学分册)(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis)*),2008,44(6):538-539.

[5]刘亚亮. 应用六西格玛方法对 B 公司进行可靠性试验项目的研究[D]. 北京:中国科学院大学,2014.