

电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定高铬质耐火材料中次量及微量成分

梁献雷, 曹海洁, 王本辉*, 彭西高
(中钢集团洛阳耐火材料研究院, 洛阳 471039)

摘要: 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定高铬质耐火材料中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 ZrO_2 等次量及微量成分。通过试验确定了熔样方法, 仪器最佳工作参数, ICP分析条件, 分析谱线等, 同时研究了基体效应。结果表明, 样品用硼酸和无水碳酸钠混合熔剂在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的温度下熔融, 可以完全分解试样。引进试液中大量钠和基体铬对测定有影响, 用基体匹配的方法克服, 样品中含量较高的铬和铝对含量低的其它元素没有光谱干扰。该法分析待测元素含量的相对标准偏差小于2%, 回收率为96%~104%。

关键词: 高铬质耐火材料; 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 基体效应

目前, 国内外生产和使用的 Cr_2O_3 系列产品可根据 Cr_2O_3 含量的不同分为低铬砖、中铬砖和高铬砖, Cr_2O_3 含量在 $\geq 80\%$ 的耐火制品称为高铬砖。这种产品具有高温强度大和抗酸碱熔渣侵蚀性皆优两个显著特点, 这种独特性能是目前使用的耐火材料无法与它相媲美的。高铬砖的理化性能和使用特性由组成决定, 因此需要准确检测其化学组分。目前对高铬质耐火材料化学成分的分析, 多采用经典的化学法、分光光度法、原子吸收光谱法^[1], 在分析过程中常常需要严格控制各项反应条件, 操作较为复杂、繁琐; 而采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)可进行多元素的同时测定, 它具有灵敏度高、干扰少、线性范围宽等优点, 因而广泛应用于各个行业^[2-3]。本文探讨了采用硼酸和无水碳酸钠熔样, ICP-AES同时测定高铬耐火材料中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 ZrO_2 等次量及微量成分。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

iCAP 6000 SERIES型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Thermo 公司)。

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 ZrO_2 标准储备液: 浓度均为 1 mg/mL , 用时稀释为 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$; 基体溶液: Cr_2O_3 浓度为 5 mg/mL , 混合溶剂($V(\text{Na}_2\text{CO}_3):V(\text{H}_3\text{BO}_3)=2:1$)浓度为 60 mg/mL ; 混合标准系列溶液: 根据高铬样品中各元素的实际含量, 计算出所需上述各标准溶液的毫升数, 配制成一套混合标准系列。

Na_2CO_3 、 H_3BO_3 、 HNO_3 、 HCl (优级纯), 水为二级反渗透高纯水。

1.2 仪器工作条件

功率: 1150 W ; 雾化器压力: 0.2 MPa ; 辅助氩气流量: 0.5 L/min ; 冲洗时间: 30 s ; 冲洗泵速: 100 r/min , 分析泵速: 50 r/min , 观测高度: 15 mm , 观测高度一般不可调。积分时间: 长波 5 s , 短波 15 s (取3次平均值); 分析谱线见表1。

1.3 样品处理

称取 0.2000 g 试样于铂金坩埚中, 加 2.000 g Na_2CO_3 和 H_3BO_3 混合熔剂, 混匀, 盖上锅盖, 将其置于高温炉内, 从低温开始逐渐升温至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右熔融, 待试样完全分解(约 $5\sim 30\text{ min}$), 旋转坩埚, 使熔融物附着于坩埚内壁上, 冷却。将坩埚

* 作者简介: 王本辉(1977-), 男, 硕士, 工程师; E-mail: wangbenhui_2003@163.com

及盖置于盛有 20~30 mL 沸水及 10 mL HCl(1+1) 的烧杯中, 低温加热至熔融物全部溶解, 取下冷却。转移至 200 mL 容量瓶中, 用体积分数 5% HCl 定容, 摇匀, 溶液的酸度尽可能与混合标准系列溶液一致, 以消除酸度对分析结果的影响, 同时配制 1 份空白溶液。

1.4 工作曲线绘制

为了避免混合标准溶液中元素过多导致相互影响, 本实验将待测元素标准溶液分为 3 组。第 1 组: CaO、MgO、Al₂O₃; 第 2 组: Fe₂O₃、TiO₂; 第 3 组: SiO₂; 第 4 组: ZrO₂。在本方法确定的优化工作条件(1.2)下测定各组混合标准溶液, 绘制各元素的工作曲线。各元素采用的波长, 混合标准溶液的浓度范围及线性相关系数见表 1。

表 1 分析线波长、标准浓度范围和工作曲线的线性相关系数

组分	波长 /nm	浓度范围 /($\mu\text{g/mL}$)	工作曲线的 线性相关系数
SiO ₂	212.412	0~10	0.99996
Fe ₂ O ₃	238.204	0~10	0.99993
TiO ₂	334.941	0~50	0.99974
CaO	393.366	0~10	0.99981
Al ₂ O ₃	309.271	0~100	0.99998
MgO	279.553	0~10	0.99998
ZrO ₂	339.198	0~60	0.99999

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

因为样品中待测元素含量高低不同, 在选择分析线时主要考虑低含量元素的灵敏度和各个元素之间的谱线干扰。元素分析时尽可能选择波形完整, 成像位置好, 共存元素之间无光谱干扰, 波长差值大, 强度适中的谱线作为待测元素的分析线。根据全谱仪每个元素可同时选择多条分析谱线的特点, 同时考虑到共存元素的相互干扰, 每个元素先选择 2~4 条谱线进行测定, 然后利用混合标准溶液在各分析线波长处依次扫描并做对照, 依据计算机显示的谱线及背景的轮廓和强度值选择分析线(见表 1)。

2.2 等离子体发射光谱仪工作参数的优化

在 ICP-AES 光谱分析中, 为了得到最佳分析性能, 需要对各个工作参数进行优化, 这些参数主要包括 RF 功率、雾化器压力和观测高度。由于这些参数与元素的物理化学性质有着复杂的关系, 一般只能通过试验方法进行选择。在 ICP 光谱分析实验中, 对于不同类型的样品有不同的优化目标, 本实验以信背比作为优化目标。取标准溶液, 考察了雾化器压力及功率的影响, 在不同的条件下测信背比, 找出最佳信背比所对应的雾化器压力和 RF 功率。本分析确定的优化条件如 1.2 所示。

2.3 基体效应

由于在试验中引入了大量碱金属钠, 考察了碱金属钠对待测元素的光谱干扰。固定被测元素的浓度, 改变钠的浓度考察钠基体的影响。结果表明, 随着钠浓度的增加, 多数元素的测定结果有偏低的趋势; 某些元素相反, 但都不显著。这主要是因为: 大量钠引入等离子体, 使等离子体温度降低; 钠在等离子体中电离使总电子密度增加, 而对某些分析元素的电离产生抑制作用; 同时钠的强发射又引起背景增大。故采用基体匹配和背景校正来克服钠的基体效应。

为考察大量 Cr₂O₃ 基体的存在对测定 SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂、CaO、Al₂O₃、MgO、ZrO₂ 的影响, 做了不同浓度的 Cr₂O₃ 基体对待测元素谱线强度的影响试验, 结果见图 1。从图 1 可以看出: 各待测元素谱线强度随基体 Cr₂O₃ 浓度的增加均呈现出无规律的变化, 有增感也有抑制。这是因为 Cr 是一个具有中等激发电位和中等电离电位的元素, 它的光谱行为是 s 电子和 d 电子参加跃迁, 谱线较复杂, 有较强的扩散线, 易造成背景干扰, 且如此大量的基体 Cr 元素进入等离子体, 改变了光谱的激发条件, 使 $I = ac$ 式中各有关参量不再固定不变, 谱线强度与分析物浓度也偏离了严格的正比关系^[9]。为控制激发条件, 改善 Cr 的散射光影响, 工作曲线中除要加入基体缓冲剂(如 Li₂B₄O₇)外, 还须加入与样品相同量的 Cr₂O₃ 基体, 使谱线行为趋于一致。

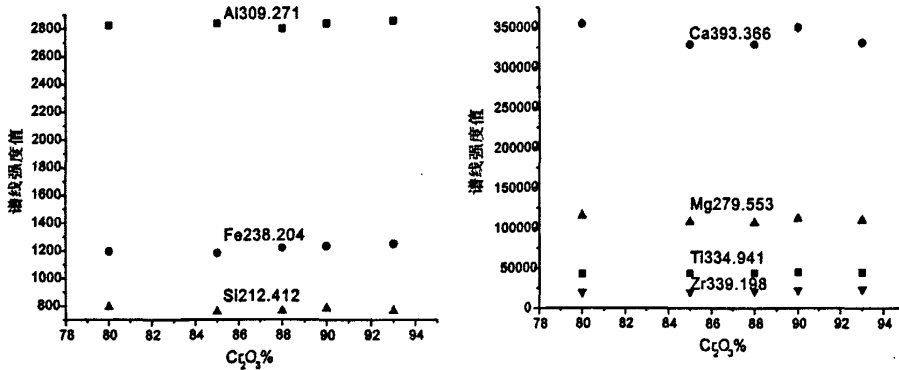


图 1 待测元素谱线强度 (I_λ/S) 随 Cr₂O₃ 含量的变化

2.4 谱线干扰

对于待测元素之间的谱线干扰,考察了含量较高的 Al、Ti 和 Zr 元素之间的干扰及对低含量元素的干扰情况。

从干扰试验谱图可以看出,高含量的 Al、Zr 元素间及对低含量待测元素基本上不存在光谱干扰现象。而高含量的 Ti 则存在对待测元素 Si 和 Ca 的光谱干扰,元素 Si 和 Ca 的谱线强度随 TiO₂ 百分含量的变化而变化,说明元素间有干扰,须采用标准溶液匹配的方法消除干扰。

2.5 方法准确度和精密度

准确称取 0.2000 g 试样于铂皿中,按(1.3)进行样品处理。选择各元素的分析谱线,进行 ICP-AES 测量。采用本法对同一样品连续进行了 6 次平行测定,计算其相对标准偏差,并进行加标回收,样品分析结果见表 2。由表 2 可见,方法的相

对标准偏差(%RSD)小于 2%,方法的加标回收率在 96.6%~103.2%之间,从而说明本法具有较好的精密度和准确度。

参考文献

- [1] 郭红丽,吴家旋,李丽萍. GB/T 5070-2007
- [2] 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源-原理、装置和应用,北京:冶金工业部钢铁研究总院. 1984
- [3] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析,北京:化学工业出版社. 2004
- [4] 陈新坤. 电感耦合等离子体发射光谱法原理和应用,天津:南开大学出版社. 1987
- [5] 张卫东,曾泽. 现代科学仪器,2002,1: 62
- [6] 刘伟,徐霞. 化学分析计量,2006,4(15): 27
- [7] 聂西度,李立波. 金属矿山,2006,9: 55
- [8] 孙哲平,欧阳昌俊,赵守成. 光谱实验室,2002,2(19): 237
- [9] 寿曼立. 仪器分析(二): 发射光谱分析,北京:地质出版社,1980. 232

表 2 样品的分析结果 (n=6)

待测元素	本底值 /μg	加入量 /μg	回收量 /μg	回收率 /%	RSD /%
Zr	25.76	5.00	5.09	101.8	1.175
Fe	0.22	5.00	4.865	97.3	1.004
Ti	0.05	5.00	4.831	96.6	1.565
Si	0.52	5.00	5.161	103.2	1.101
Al	36.78	5.00	5.11	102.2	1.045
Ca	0.10	5.00	4.88	97.6	1.414
Mg	0.05	5.00	4.85	97.0	1.103

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高铬质耐火材料中次量及微量成分

作者: [梁献雷](#), [曹海洁](#), [王本辉](#), [彭西高](#)
作者单位: [中钢集团洛阳耐火材料研究院, 洛阳, 471039](#)
刊名: [分析实验室](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF ANALYSIS LABORATORY](#)
年, 卷(期): 2008, 27 (z2)
被引用次数: 1次

参考文献(9条)

1. [郭红丽](#); [吴家旋](#); [李丽萍](#) [GB/T 5070-2007](#)
2. [辛仁轩](#) [电感耦合等离子体光源原理、装置和应用](#) 1984
3. [辛仁轩](#) [等离子体发射光谱分析](#) 2004
4. [陈新坤](#) [电感耦合等离子体发射光谱法原理和应用](#) 1987
5. [张卫东](#); [曾泽](#) [高频熔解ICP-AES法测定镁砂中硅铁铝钙锰](#) [期刊论文]-[现代科学仪器](#) 2002 (01)
6. [刘伟](#); [徐霞](#) [ICP-AES法同时测定硅质物料中多种金属元素](#) [期刊论文]-[化学分析计量](#) 2006 (04)
7. [聂西度](#); [李立波](#) [铝土矿中杂质元素的ICP-AES分析研究](#) [期刊论文]-[金属矿山](#) 2006 (09)
8. [孙哲平](#); [欧阳昌俊](#); [赵守成](#) [出口镁质耐火材料的ICP-AES测定](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#) 2002 (02)
9. [寿曼立](#) [仪器分析\(二\):发射光谱分析](#) 1980

本文读者也读过(10条)

1. [李小明](#); [赵会芹](#); [刘兰英](#); [丁红梅](#); [LI Xiao-ming](#); [ZHAO Hui-qin](#); [LIU Lan-ying](#); [DING Hong-mei](#) [X射线荧光光谱法测定稳定氧化锆中主、次量元素](#) [期刊论文]-[山东冶金](#) 2005, 27 (3)
2. [康建红](#); [申向利](#); [秦刚刚](#) [含锆质耐火材料的发展](#) [期刊论文]-[建材技术与应用](#) 2001 (4)
3. [董连宝](#) [X射线荧光光谱法在耐火材料分析中的应用](#) [期刊论文]-[山东教育学院学报](#) 2010, 25 (1)
4. [朱宝利](#); [卜景龙](#); [李如椿](#); [冯立如](#) [镁锆铬质无碳钢包渣线耐火浇注料](#) [期刊论文]-[河北理工学院学报](#) 2004, 26 (3)
5. [曹海洁](#); [李丽萍](#); [徐晓莹](#) [高铬砖中氧化锆含量的测定](#) [期刊论文]-[分析化学](#) 2009, 37 (z1)
6. [王本辉](#); [郭红丽](#); [胡坚](#); [WANG Ben-hui](#); [GUO Hong-li](#); [HU Jian](#) [X射线荧光光谱法测定氧化锆质耐火材料中主次成分](#) [期刊论文]-[冶金分析](#) 2010, 30 (1)
7. [吴建敏](#) [X射线荧光光谱分析铁合金的试样制备方法](#) [会议论文]-2002
8. [张国民](#); [顾兰兰](#); [邱蒙](#); [吴占山](#) [X射线荧光光谱分析硅铝质冶金辅料](#) [会议论文]-2006
9. [魏纯玉](#) [X-射线荧光光谱法分析高铝质、高硅质及粘土质等耐火材料](#) [会议论文]-2008
10. [韩浩](#) [铬铁合金离心浇铸制样的X-射线荧光光谱分析](#) [会议论文]-2006

引证文献(1条)

1. [徐国栋](#); [杜谷](#); [葛建华](#) [非金属矿物分析技术发展现状及趋势](#) [期刊论文]-[资源环境与工程](#) 2010 (6)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_fxsys2008z2124.aspx