

ICP-AES 测定铸铁中的杂质元素

ICP-045

摘要: 本文参考 CSM 07 01 94 01-2003《生铁及铸铁 - 锰、磷、铬、镍、钼、铜、钒、钴、钛、铝含量的测定 - 电感耦合等离子体发射光谱法》，采用 ICP-AES 内标法测定了铸铁中的 11 种杂质元素，实验结果表明，该方法所测元素线性关系及重复性良好，定量准确，线性相关系数大于 0.99969，RSD 在 0.06 ~ 1.38% 之间。该方法可以满足铸铁样品中 Al、As、Cu、Cr、Mn、Mo、Ni、Sn、Ti、V 和 Zn 等 11 种元素含量的测定要求。

关键词: 材料铸铁 ICP-AES 杂质元素内标法

新材料产业“十二五”发展规划明确规定高性能钢铁材料专项工程。生铁、铸铁是冶金行业必不可少的原料，其化学成分是影响质量的重要因素。为保证生铁、铸铁的质量，建立正确的方法准确分析其化学成分是非常必要的。传统分析法通常采用湿法化学分析，操作繁琐，分析流程长，技术条件严格，使用试剂量大。随着高性能 ICP 发射光谱仪的不断发展，采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 可以同时测试生铁、铸铁中多种元素，具有操作简单、分析速度快、检出限低、线性范围宽、结果准确可靠等特点，逐渐普遍使用。本文建立了 ICP-AES 内标法测定铸铁中的 11 种杂质元素。

小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO₃ 试剂优级纯试剂，实验用水为超纯去离子。

1.3 样品的前处理

称取 0.5 g 铸铁标准品和样品于聚四氟乙烯烧杯中，加入 10 mL 去离子水，5 mL 硝酸和 5 mL 盐酸，低温加热至样品分解完全，（高碳样品不测定硅元素，需加入 0.5 ~ 1 mL HF，然后加入 2 mL 高氯酸，加热赶酸至冒烟），维持 100℃ 加热约 30 分钟（调节加热板温度固定在 120 ~ 125℃，溶液温度在 95 ~ 100℃）至溶液澄清。冷却至室温，用纯水多次冲洗聚四氟乙烯烧杯，转移定容至 100 mL 容量瓶中，加入 1 mg/L Y 元素做内标（371.070 nm），0.45 μm 膜过滤后，待测。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液（1+1）浸泡 24

结果与讨论

2.1 测量参数和分析线的选择

仪器稳定后，按表 1 仪器工作条件，标准曲线法计算结果。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	等离子气流速 (L/min)	辅助气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频功率 (kW)
轴向纵向	同心	标准	旋流	14	1.2	0.7	27.12	1.2

因采用标样制备工作曲线，因此只考虑光谱干扰和背景的影响，选择干扰少的谱线，且灵敏度能够满足测定要求。根据元素含量的多少，选择轴向观测和纵向观测。见表 2。

表 2 分析线及观测方式

元素	分析线	观测方式	元素	分析线	观测方式
Al	394.403	纵向	Ni	231.604	纵向
As	193.759	轴向	Sn	189.989	纵向
Cr	267.716	纵向	V	311.071	纵向
Cu	324.754	纵向	Ti	337.280	纵向

Mn*	259.373	纵向	Zn	206.200	纵向
Mo	202.030	纵向			

*注：测定高含量 Mn 元素，使用低灵敏度模式（缩短曝光时间）

2.3 YSBC18201a-05 系列标准样品标准值

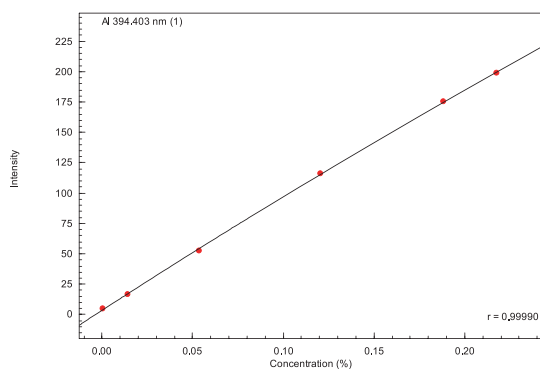
YSBC18201a-05 ~ YSBC18207a-05 的低合金钢标准样品标准值见表 3。

表 3 YSBC18201a-05 ~ YSBC18207a-05 系列标准样品标准值 (%)

元素	GBW01402f	YSBC18201a	YSBC18202a	YSBC18203a	YSBC18205a	YSBC18206a	YSBC18207a
Al	0.00039	0.014	0.049	0.217	0.12	0.188	0.053
As	0.0001	0.092	0.075	0.055	0.012	0.053	0.026
Cr	0.00043	0.026	0.186	1.62	0.27	0.769	0.133
Cu	0.00043	0.099	0.133	0.213	0.036	0.191	0.285
Mn	0.00024	1.30	0.915	0.549	1.48	0.258	1.66
Mo	0.0024	0.019	0.498	0.184	0.33	0.404	0.078
Ni	0.0027	0.025	0.304	0.977	1.44	0.454	0.533
Sn	0.000	0.003	0.016	0.052	0.09	0.061	0.079
Ti	0.0001	0.286	0.145	0.444	0.061	0.175	0.079
V	0.0001	0.387	0.349	0.481	0.018	0.164	0.10
Zn	0.0001	0.0047	0.0068	0.0063	0.002	0.03	0.035

2.2 标准曲线

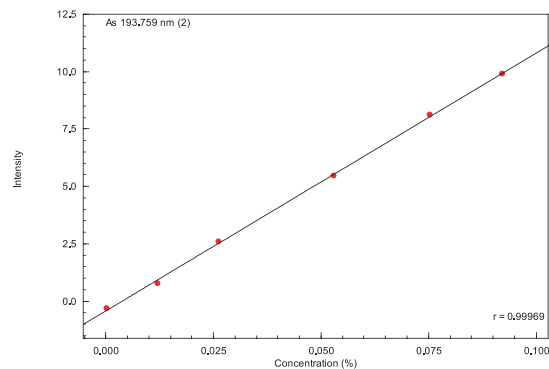
各元素的标准曲线如下：



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0010295 权重: 无
 b = 3.911139e-007 d = -0.0039423 零截距: 无

R=0.99990

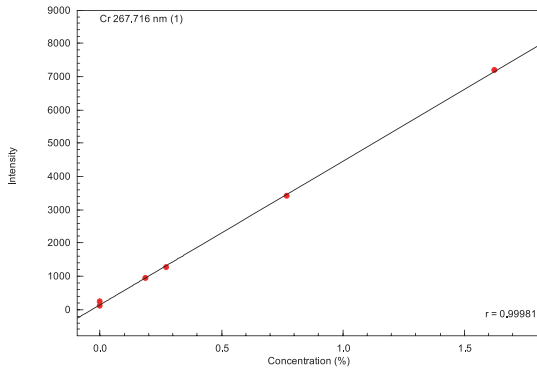
图 1 Al 的标准曲线



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0089128 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0035728 零截距: 无

R=0.99969

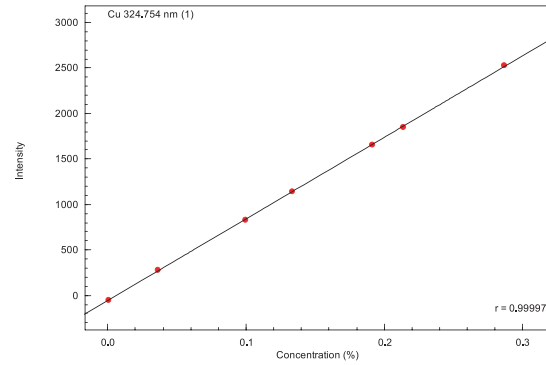
图 2 As 的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 2.316562e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0353812 零截距: 无

R=0.99981

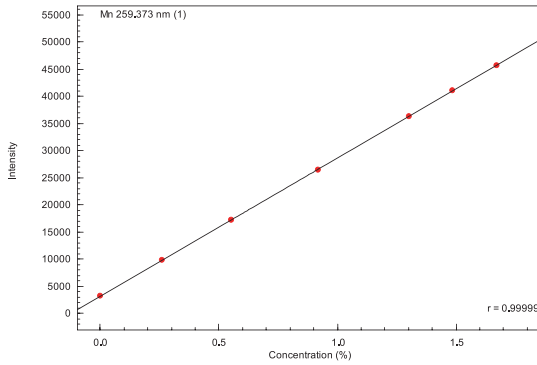
图 3 Cr 的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.114932e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0056783 零截距: 无

R=0.99997

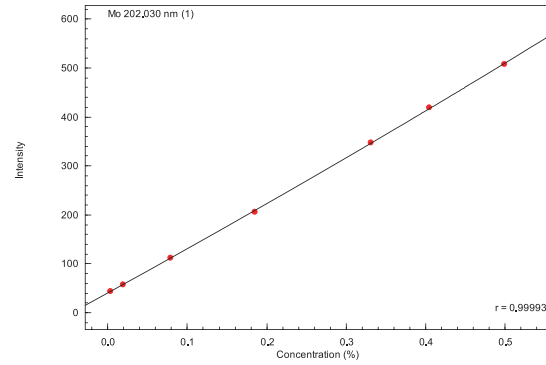
图 4 Cu 的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 3.923514e-005 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.1260466 零截距: 无

R=0.99999

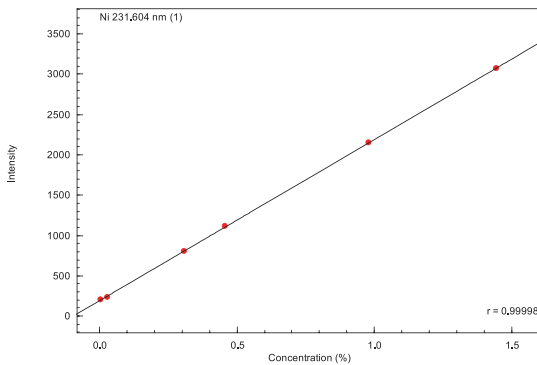
图 5 Mn 的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0011285 权重: 无
 b = -1.130287e-007 d = -0.0468481 零截距: 无

R=0.99993

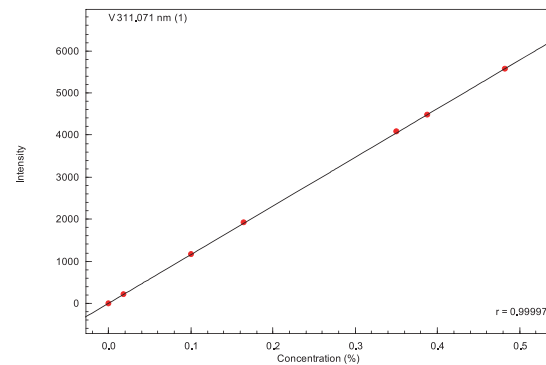
图 6 Mo 的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 5.014468e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0998910 零截距: 无

R=0.99997

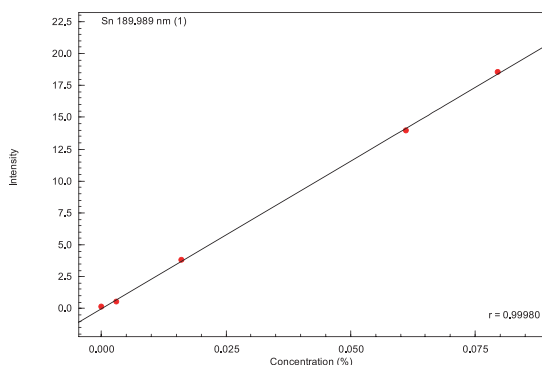
图 7 Ni 的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 8.650218e-005 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -9.790957e-004 零截距: 无

R=0.99997

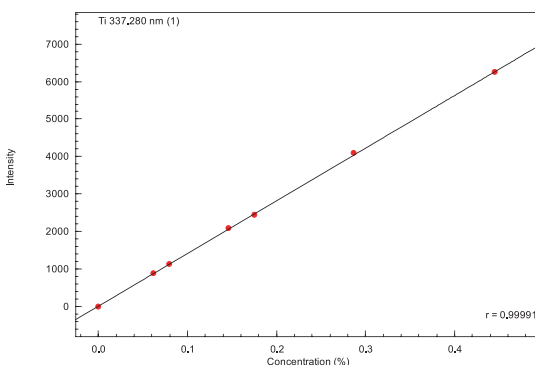
图 8 V 的标准曲线



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0043213 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -9.561060e-005 零截距: 无

R=0.99980

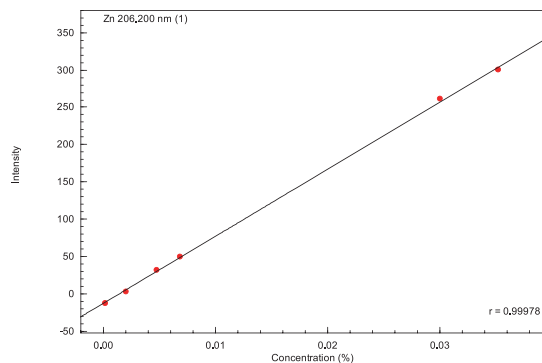
图 9 Sn 的标准曲线



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 7.112647e-005 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0010964 零截距: 无

R=0.99991

图 10 Ti 的标准曲线



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 1.114286e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = 0.0013402 零截距: 无

R=0.99978

图 11 Zn 的标准曲线

2.3 部分元素的谱峰轮廓

Al 394.403 Best
条件1

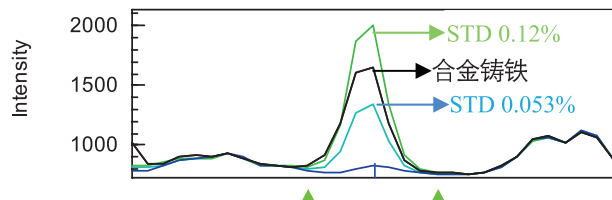


图 12 Al 的谱峰轮廓

As 193.759 Best
条件2

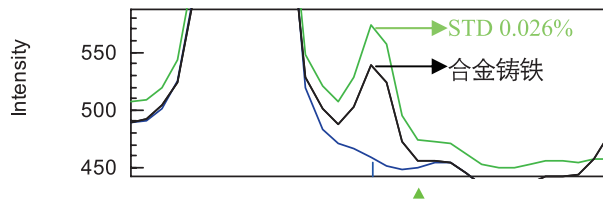


图 13 As 的谱峰轮廓

Cr 267.716 Best
条件1

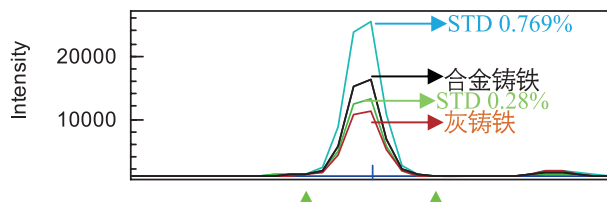


图 14 Cr 的谱峰轮廓

Ni 231.604 Best
条件1

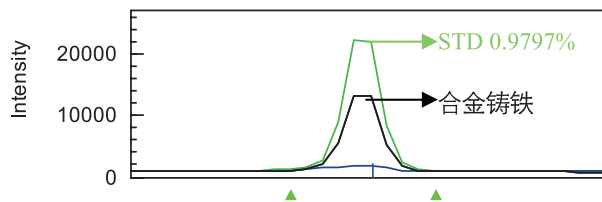


图 15 Ni 的谱峰轮廓

Mo 202.030 Best
条件1

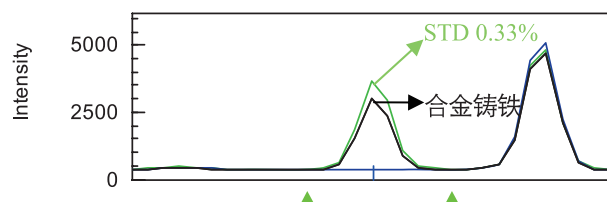


图 16 Mo 的谱峰轮廓

Sn 189.989 Best
条件1

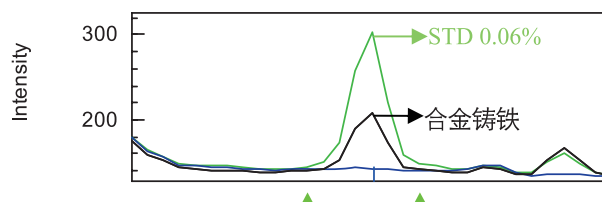


图 17 Sn 的谱峰轮廓

2.4 方法的检出限

高纯铁 (>99.8%) 空白溶液连续测定 10 次, 3 倍空白溶液浓度的标准偏差计算此方法的各元素检测限, 其结果见表 4。

表 4 检测限 (%)

元素	检测限	元素	检测限	元素	检测限
Al	0.0008	Mn	0.00003	V	0.0002
As	0.0007	Mo	0.0004	Ti	0.00003
Cr	0.0002	Ni	0.0009	Zn	0.00004
Cu	0.0002	Sn	0.001		

2.5 分析结果

分别以标准试样铸铁 (YSBC11006-95)、合金铸铁和灰铸铁 (机字 91-023) 为质控样进行测定, 测定结果请见表 5。

表 5 铸铁样品分析结果 (%)

元素	铸铁(YSBC11006-95)			合金铸铁			灰铸铁 (机字 91-023)		
	测定值	标准值	RSD (%)	测定值	标准值	RSD (%)	测定值	标准值	RSD (%)
Al	N.D	---	---	0.0833	---	0.56	N.D	---	---
As	N.D	---	---	0.0209	---	1.38	N.D	---	---
Cr	0.015	---	0.55	0.32	0.32	0.69	0.221	0.221	0.29
Cu	0.018	---	0.39	0.51	0.51	0.84	0.752	0.752	0.50
Mn	0.856	0.853	0.21	0.39	0.39	0.73	1.08	1.08	0.36
Mo	N.D	---	---	0.25	0.26	0.06	0.412	---	0.06

Ni	0.031	---	0.94	0.54	0.55	0.78	N.D	---	---
Sn	N.D	---	---	0.025	---	0.24	N.D	---	---
Ti	0.072	---	0.45	0.226	---	0.71	0.05	---	0.07
V	0.015	---	0.29	0.086	---	0.73	0.133	---	0.41
Zn	N.D	---	---	0.0066	---	0.58	N.D	---	---

■ 结论

采用全谱型电感耦合等离子体发射光谱 ICPE-9000 内标法测定了铸铁中 11 种元素的含量，该方法前处理简单，无需进行基体匹配，直接采用标样建立标准工作曲线，所测元素线性关系及重复性良好，定量准确，线性相关系数大于 0.99969，RSD 在 0.06 ~ 1.38% 之间。该方法可以满足铸铁样品中 Al、As、Cu、Cr、Mn、Mo、Ni、Sn、Ti、V 和 Zn 等 11 种元素含量的测定要求。