



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114739979 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 12

(21) 申请号 202210416835.X

(22) 申请日 2022.04.20

(71) 申请人 阳春新钢铁有限责任公司

地址 529629 广东省阳江市阳春市潭水镇
南山工业区

(72) 发明人 伍绍双 许家宝 覃双环 柳锐松

(74) 专利代理机构 广州京诺知识产权代理有限公司 44407

专利代理师 刘菊欣

(51) Int. Cl.

G01N 21/71 (2006.01)

G01N 1/28 (2006.01)

G01N 1/38 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,涉及冶金化学分析技术领域,包括以下步骤:采用精密称量设备称取高铝铝锰铁试料;将高铝铝锰铁试料置于聚四氟乙烯烧杯中,加硫酸、硝酸混酸溶解试料,溶解完全成溶液,冷却至室温;将溶液过滤移于容器,用去离子水稀释至刻度,获得待测样品,混匀待测;本发明将试料以硫硝混酸分解后,用水定容至一定体积,进入等离子体中,再建立好的工作曲线进行检测,测定铝、锰、硅、磷、铜含量,快捷简便,只需对样品进行一次前处理,一次测定,无需分开测定元素含量,减少了单独溶解样品及测定步骤,节约了劳动时间,降低了劳动强度。



1. 一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,其特征在于,包括以下步骤:
采用精密称量设备称取高铝铝锰铁试料;
将高铝铝锰铁试料置于聚四氟乙烯烧杯中,加硫酸、硝酸混酸溶解试料,溶解完全成溶液,冷却至室温;
将溶液过滤移于容器,用去离子水稀释至刻度,获得待测样品,混匀待测;
根据试料含量制备铁基体加入容量瓶中,分别量取铝、锰、硅、磷、铜的标准溶液,依次加入装有铁基体的容量瓶中,定容加水,获得对比液,摇匀待测;
采用电感耦合等离子体发射光谱对每份对比液工作曲线中的各元素分析线发射光强度进行测定,以各分析元素的浓度和分析线发射光强度绘制工作曲线;
用ICP仪器对待测样品进行光谱测定,根据工作曲线的浓度选择适合的波长测量其发射光强度,由工作曲线查出待测元素的含量,计算待测元素的含量。
2. 根据权利要求1所述的一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,其特征在于:采用精密称量设备称取经粉碎过120目筛的高铝铝锰铁样品,称取精度精确到0.0001g。
3. 根据权利要求2所述的一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,其特征在于:将高铝铝锰铁试料置于聚四氟乙烯烧杯中,加硫酸、硝酸混酸溶解试料,比例为1:4:20,硫酸、硝酸为分析纯,用电热板低温加热,溶解完全成溶液,取下,冷却至室温。
4. 根据权利要求3所述的一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,其特征在于:将溶液过滤移于容器,容器选择经冲洗干净无杂质的容器,然后冲洗三遍滤纸后再用去离子水稀释。
5. 根据权利要求4所述的一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,其特征在于:制备铁基体,具体为:称取高纯铁,加硫酸、硝酸混酸溶解高纯铁,并低温加热,待溶解完全后,冷却至室温,加入容量瓶中。
6. 根据权利要求5所述的一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,其特征在于:使用刻度移液管或微量移液管分别量取铝、锰、硅、磷、铜五种物质的标准溶液,硅标准溶液浓度为500ug/ml,其余元素标准溶液浓度均为1000ug/ml。
7. 根据权利要求6所述的一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,其特征在于:采用电感耦合等离子体发射光谱对每份对比液工作曲线中的各元素分析线发射光强度进行测定,分别以各分析元素的浓度为横坐标,分析线强度为纵坐标,绘制工作曲线。
8. 根据权利要求7所述的一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,其特征在于:根据对比液的测值与现有的认定值,计算相关系数,调整工作曲线,使标注测定值在允差范围内。

一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及冶金化学分析技术领域,尤其涉及一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法。

背景技术

[0002] 高铝铝锰铁合金是炼钢工艺的脱氧剂,高铝铝锰铁的铝、锰、硅、磷、铜含量测定方法不一,分别为EDTA滴定法、硫酸亚铁铵滴定法、钼蓝分光光度法、磷钼蓝光度法、原子吸收分光光度法,五种成分的测定均要单独进行样品前处理,单独检测,耗时费力;

[0003] 现有技术中,铝的测定是用盐酸溶解样品,硝酸氧化后,用氢氧化钠分离铁、铬、镍、钛等,铝留在溶液中,在 $\text{pH}=4.5$ 时,加EDTA配合铝,以PAN作指示剂,过量的EDTA用硫酸铜标准溶液滴定,然后用氟离子取代出与铝配合的EDTA,再用硫酸铜标准溶液滴定,锰的测定是以磷酸分解样品,用高氯酸氧化二价锰为三价锰,然后以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,硅、磷、铜三种元素均需要酸溶解后,加入相应的缓冲溶液及显示剂,经分光光度计比色,再通过曲线计算含量;检测步骤繁多,五种元素测定过程需要采用酸溶解、过滤、沉淀、分取、比色、滴定等多种步骤组合才能完成检测工作,消耗时间长,单个样品所需时间需要6小时,且需要多人来完成检测,无法适应快速的生产节奏,再有在检测过程中所需多种化学药品,过程中挥发的气体和产生的废水影响人身健康及污染环境,因此,本发明提出一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法以解决现有技术中存在的问题。

发明内容

[0004] 针对上述问题,本发明提出一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,该ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法只需对样品进行一次前处理,一次测定,无需分开测定元素含量,减少了单独溶解样品及测定步骤,节约了劳动时间,降低了劳动强度。

[0005] 为实现本发明的目的,本发明通过以下技术方案实现:一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,包括以下步骤:

[0006] 采用精密称量设备称取高铝铝锰铁试料;

[0007] 将高铝铝锰铁试料置于聚四氟乙烯烧杯中,加硫酸、硝酸混酸溶解试料,溶解完全成溶液,冷却至室温;

[0008] 将溶液过滤移于容器,用去离子水稀释至刻度,获得待测样品,混匀待测;

[0009] 根据试料含量制备铁基体加入容量瓶中,分别量取铝、锰、硅、磷、铜的标准溶液,依次加入装有铁基体的容量瓶中,定容加水,获得对比液,摇匀待测;

[0010] 采用电感耦合等离子体发射光谱对每份对比液工作曲线中的各元素分析线发射光强度进行测定,以各分析元素的浓度和分析线发射光强度绘制工作曲线;

[0011] 用ICP仪器对待测样品进行光谱测定,根据工作曲线的浓度选择适合的波长测量其发射光强度,由工作曲线查出待测元素的含量,计算待测元素的含量。

[0012] 进一步改进在于:采用精密称量设备称取经粉碎过120目筛的高铝铝锰铁样品,称取精度精确到0.0001g。

[0013] 进一步改进在于:将高铝铝锰铁试料置于聚四氟乙烯烧杯中,加硫酸、硝酸混酸溶解试料,比例为1:4:20,硫酸、硝酸为分析纯,用电热板低温加热,溶解完全成溶液,取下,冷却至室温。

[0014] 进一步改进在于:将溶液过滤移于容器,容器选择经冲洗干净无杂质的容器,然后冲洗三遍滤纸后再用去离子水稀释。

[0015] 进一步改进在于:制备铁基体,具体为:称取高纯铁,加硫酸、硝酸混酸溶解高纯铁,并低温加热,待溶解完全后,冷却至室温,加入容量瓶中。

[0016] 进一步改进在于:使用刻度移液管或微量移液管分别量取铝、锰、硅、磷、铜五种物质的标准溶液,硅标准溶液浓度为500ug/ml,其余元素标准溶液浓度均为1000ug/ml。

[0017] 进一步改进在于:采用电感耦合等离子体发射光谱对每份对比液工作曲线中的各元素分析线发射光强度进行测定,分别以各分析元素的浓度为横坐标,分析线强度为纵坐标,绘制工作曲线。

[0018] 进一步改进在于:根据对比液的测值与现有的认定值,计算相关系数,调整工作曲线,使标注测定值在允差范围内。

[0019] 本发明的有益效果为:

[0020] 1、本发明将试料以硫硝混酸分解后,用水定容至一定体积,进入等离子体中,再建立好的工作曲线进行检测,测定铝、锰、硅、磷、铜含量,快捷简便,只需对样品进行一次前处理,一次测定,无需分开测定元素含量,减少了单独溶解样品及测定步骤,节约了劳动时间,降低了劳动强度。

[0021] 2、本发明采用电感耦合等离子体发射光谱法对待测样品成分测定,仪器操作简单易懂,检测效率较传统化学法具有明显优势,且仪器检测精度较好;采用ICP测定高铝铝锰铁中的铝、锰、硅、磷、铜各元素的回收率达到国家标准。

[0022] 3、本发明测定的五种元素与认定值的偏差均比较小,单个样品检测时间短,无需多个操作人员共同协作,节约了大量的化学试剂和人力,极大地提高了劳动生产率。

附图说明

[0023] 图1为本发明的流程图;

[0024] 图2为本发明的铝元素工作曲线示意图;

[0025] 图3为本发明的锰元素工作曲线示意图;

[0026] 图4为本发明的硅元素工作曲线示意图;

[0027] 图5为本发明的磷元素工作曲线示意图;

[0028] 图6为本发明的铜元素工作曲线示意图。

具体实施方式

[0029] 为了加深对本发明的理解,下面将结合实施例对本发明做进一步详述,本实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明保护范围的限定。

[0030] 实施例一

[0031] 根据图1所示,本实施例提出了一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,包括以下步骤:

[0032] 采用精密称量设备称取高铝铝锰铁试料;

[0033] 将高铝铝锰铁试料置于聚四氟乙烯烧杯中,加硫酸、硝酸混酸溶解试料,溶解完全成溶液,冷却至室温;

[0034] 将溶液过滤移于容器,用去离子水稀释至刻度,获得待测样品,混匀待测;

[0035] 根据试料含量制备铁基体加入容量瓶中,分别量取铝、锰、硅、磷、铜的标准溶液,依次加入装有铁基体的容量瓶中,定容加水,获得对比液,摇匀待测;

[0036] 采用电感耦合等离子体发射光谱对每份对比液工作曲线中的各元素分析线发射光强度进行测定,以各分析元素的浓度和分析线发射光强度绘制工作曲线;

[0037] 用ICP仪器对待测样品进行光谱测定,根据工作曲线的浓度选择适合的波长测量其发射光强度,由工作曲线查出待测元素的含量,计算待测元素的含量。

[0038] 实施例二

[0039] 根据图2、3、4、5、6所示,本实施例提出了一种ICP对高铝铝锰铁化学成分联合测定的方法,包括以下步骤:

[0040] 称样:采用精密称量设备(精密电子天平)称取 0.1000 ± 0.0002 g经粉碎过120目筛的高铝铝锰铁试料,称取精度精确到0.0001g;

[0041] 样品溶解:称取高铝铝锰铁试料置于100mL聚四氟乙烯烧杯中,加20mL硫酸、硝酸混酸(1:4:20)(分析纯)溶解试样,用电热板低温加热,溶解完全成溶液,取下,冷却至室温;

[0042] 样品定容稀释:将冷却到室温的溶液过滤移于100mL经冲洗干净无杂质的容器,冲洗三遍滤纸,用去离子水稀释至刻度,获得待测样品,混匀待测;

[0043] 标准溶液制备:首先根据试样的含量制备铁基体,称取0.04g高纯铁7份,加硫酸、硝酸混酸溶解高纯铁,并低温加热,待溶解完全后,冷却至室温,依次加入七个100ml塑料容量瓶,其次使用刻度移液管或微量移液管分别量取铝、锰、硅、磷、铜五种物质的标准溶液7份,硅标准溶液浓度为500ug/ml,其余元素标准溶液浓度均为1000ug/ml,铝标准溶液的体积分别为0.00ml、60.00ml、45.00ml、40.00ml、30.00ml、20.00ml、10.00ml;锰标准溶液的体积分别为0.00ml、1.00ml、2.00ml、5.00ml、10.00ml、20.00ml、0.00ml;硅标准溶液的体积分别为0.00ml、0.200ml、0.50ml、1.20ml、2.00ml、5.00ml、8.00ml磷标准溶液的体积分别为0.00ml、0.030ml、0.060ml、0.15ml、0.30ml、0.50ml、1.00ml;铜标准溶液的体积分别为0.00ml、0.030ml、0.060ml、0.15ml、0.30ml、0.50ml、1.00ml依次加入装有铁基体的七个100ml塑料容量瓶中,最后每个容量瓶标准溶液定容加水至100ml,获得对比液,摇匀待测;

[0044] 元素含量测定:建立工作曲线前先设定仪器工作条件,如表1所示,采用电感耦合等离子体发射光谱方法对每份对比液工作曲线中的各元素分析线发射光强度进行测定,分别以各分析元素的浓度为横坐标,分析线强度为纵坐标,绘制工作曲线,然后再用ICP仪器对待测样品进行光谱测定,在所推荐分析线中,根据曲线的浓度选择适合的波长测量其发射光强度,由工作曲线查出待测元素的含量,计算待测元素的含量,测定过程中,连同高铝铝锰铁或基体相近标准体同时测定,根据对比液的测值与现有的认定值,计算相关系数,调整工作曲线,使标准测定值在允差范围内。

[0045] 表1工作条件

ICP 光谱工作条件

	功率	雾化器流量	泵速	冷却器流量	辅助气体流量	清洗时间	氩气纯度
[0046]	1150W	240 KPa	50rpm	12L/min	0.50L/min	20s	>99.999%

[0047] 验证例:

[0048] 采用上述ICP光谱法建立工作曲线,从曲线相关系数可得出,此工作曲线线性较好。相关系数均大于或等于0.995,系数越趋于越接近1,证明此方法可行,干扰小。见表2:

[0049] 表2工作曲线

	元素	波长	截距	斜率	残差的标准 误差	相关系数 (R ²)	相关函数 y=强度 (kcps), x=浓度 (%)
[0050]	Al	396.152	-101.034	8442.772	1.694%	1.000	y=8442.772x-101.034
	Mn	257.610	-493.465	90218.675	7.152%	0.999	y=90218.675x-493.465
	Si	251.611	70.697	5037.601	4.656%	1.000	y=5037.601x+70.697
	P	213.618	-44.226	1512.575	8.335%	0.999	y=1512.575x-44.226
	Cu	327.396	-45.001	10345.940	12.070%	0.999	y=10345.940x-45.001

[0051] 本发明采用铝锰铁及锰矿标准样品按照上述步骤进行平行两次测定,再采用现有技术的化学法进行平行两次测定,两种方法的平均值进行了结果比对,如表3所示。回收率在85%~108%之间,符合国家标准GB/T23942-2009《化学试剂电感耦合等离子体原子发射光谱法通则》控制在80%~120%的要求,ICP法测定值更接近标准样品的认定值,且与认定值的偏差都较小,本方法具有测定准确性更高的优势;

[0052] 表3准确度测定实验 (%) n=2

	YSBC13604-2011				GBW07266				
	元素	认定值	ICP 法	化学法	ICP 法回收 率	认定值	ICP 法	化学法	ICP 法回 收率
[0053]	Al	57.07	56.98	56.69	99.8	-	-	-	-
	Mn	4.98	4.95	5.08	99.4	15.74	15.84	15.52	100.6
	Si	0.13	0.13	0.14	100	-	-	-	-
	P	0.007	0.005	0.005	85.7	-	-	-	-
	Cu	-	-	-	-	0.014	0.014	0.015	107.1

[0054] 随意选取一个高铝铝锰铁系列样品,使用本发明建立的方法连续测定10次,进行精密度试验,计算各元素的相对标准偏差结果列于表4。从结果分析,高含量的铝、锰的相对标准偏差小于1%,达到理想效果。低微含量的硅、磷、铜相对标准偏差小于10%,同样能满足生产要求。

[0055] 表4精密度实验 (%)

	元素	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	平均值	相对标准 偏差%
[0056]	Al	46.56	46.56	45.61	46.72	46.63	46.59	46.78	46.71	46.68	46.58	46.54	0.722
	Mn	15.64	15.55	15.68	15.57	15.62	15.63	15.67	15.71	15.70	15.68	15.65	0.343
	Si	0.46	0.46	0.46	0.45	0.45	0.44	0.45	0.45	0.46	0.46	0.45	1.453
	P	0.007	0.007	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	8.108
	Cu	0.026	0.025	0.024	0.026	0.025	0.024	0.026	0.024	0.025	0.026	0.025	3.488

[0057] 本发明将高铝铝锰铁试料用硫硝酸混酸进行溶解,能完全与酸反应,获得待测样品,效果理想,且通过标准溶液制备对比液,控制曲线,保证了待测样品检测的准确度,相对于现有的检测技术来说,本发明的待测样品制备无需分开溶样及单独检测,所用化学药品较少,制备方法容易操作,ICP仪器检测速度快,单个样品的检测时间从6小时降低到1.5小时,且只需一人完成操作,无需多人同时操作;同时,本发明采用电感耦合等离子体发射光谱法对待测样品成分测定,仪器操作简单易懂,检测效率较传统化学法具有明显优势,且仪器检测精度较好;采用ICP测定高铝铝锰铁中的铝、锰、硅、磷、铜各元素的回收率达到国家标准GB/T23942-2009《化学试剂电感耦合等离子体原子发射光谱法通则》控制在85%~108%的要求,从ICP的工作曲线来看,其曲线相关系数均大于或等于0.999,证明此方法标液配制可靠,工作曲线线性较好;另外,本发明的技术方案与现有的传统的化学分析方法相比,ICP法测定值更接近标准溶液的认定值,且五种元素与认定值的偏差均比较小,单个样品检测时间可减少约4.5个小时,无需多个操作人员共同协作,不单适用于含量较低的硅、磷、铜元素的测定,对大于高含量的铝、锰的检测也适用,通过实验研究发现,利用本发明制定的分析方法可以同时测定高铝铝锰铁铝、锰、硅、磷、铜主微量元素含量,方法简单快速,节约了大量的化学试剂和人力,极大地提高了劳动生产率。

[0058] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

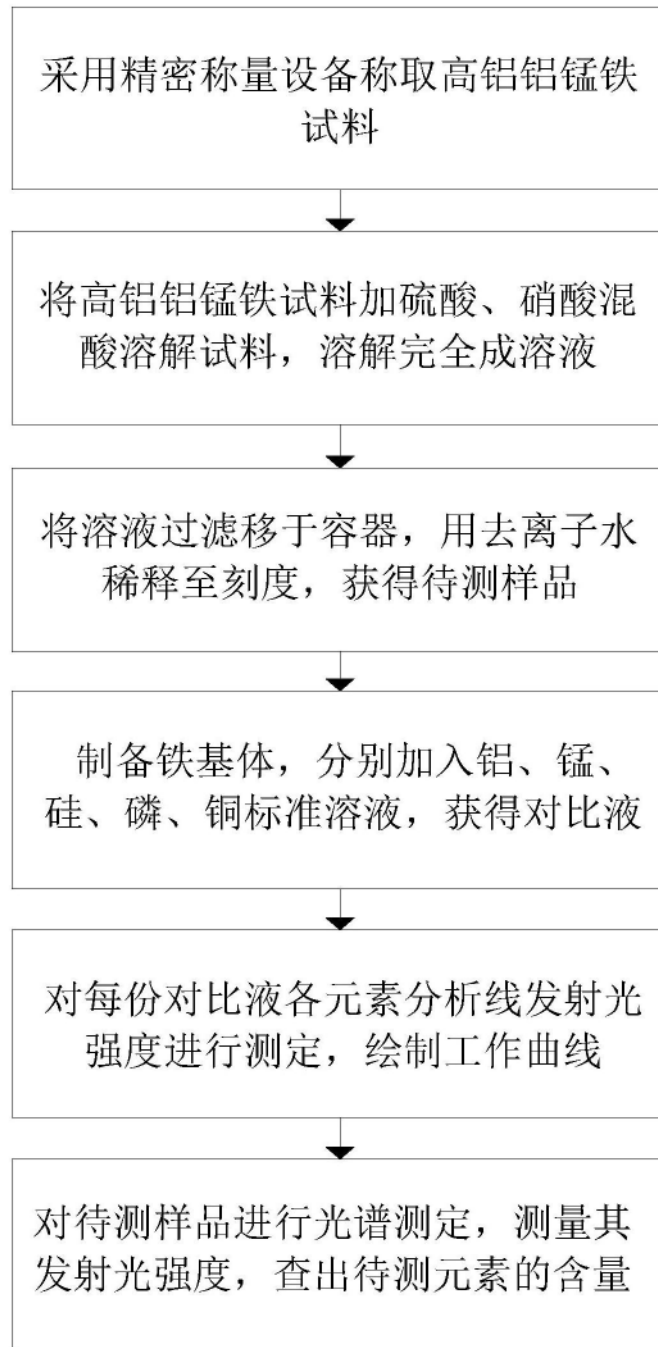


图1

铝

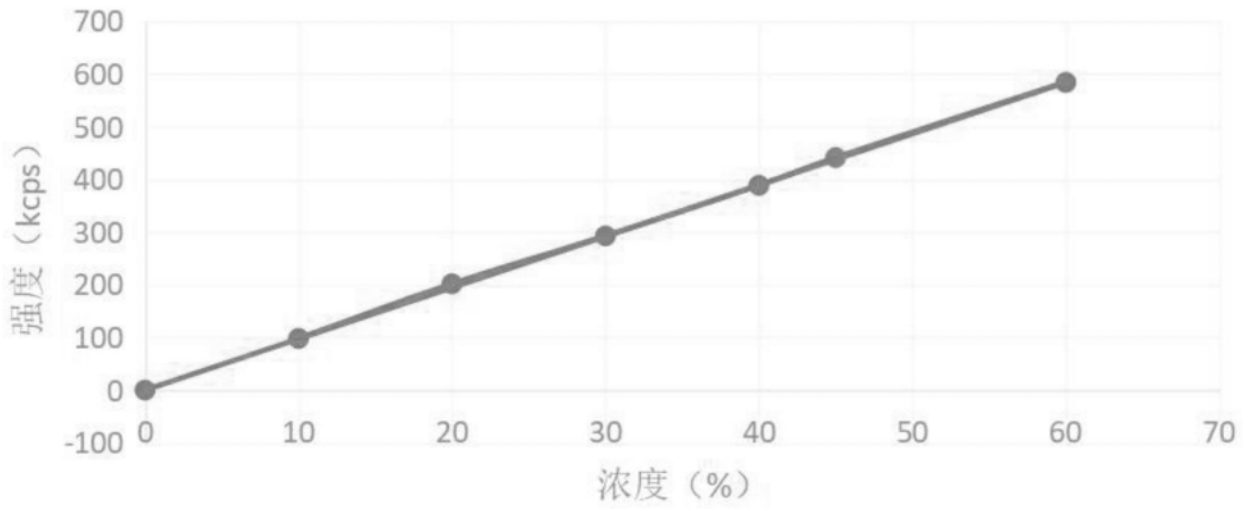


图2

锰

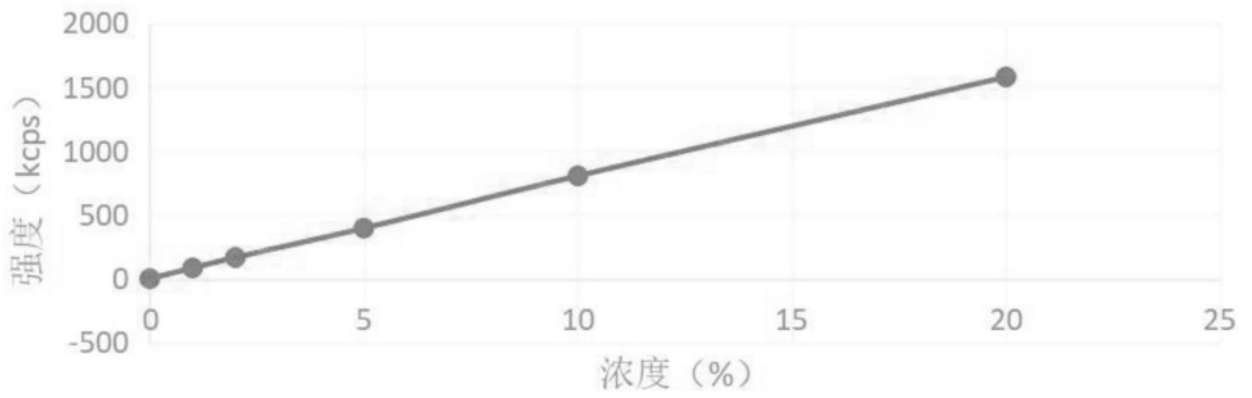


图3

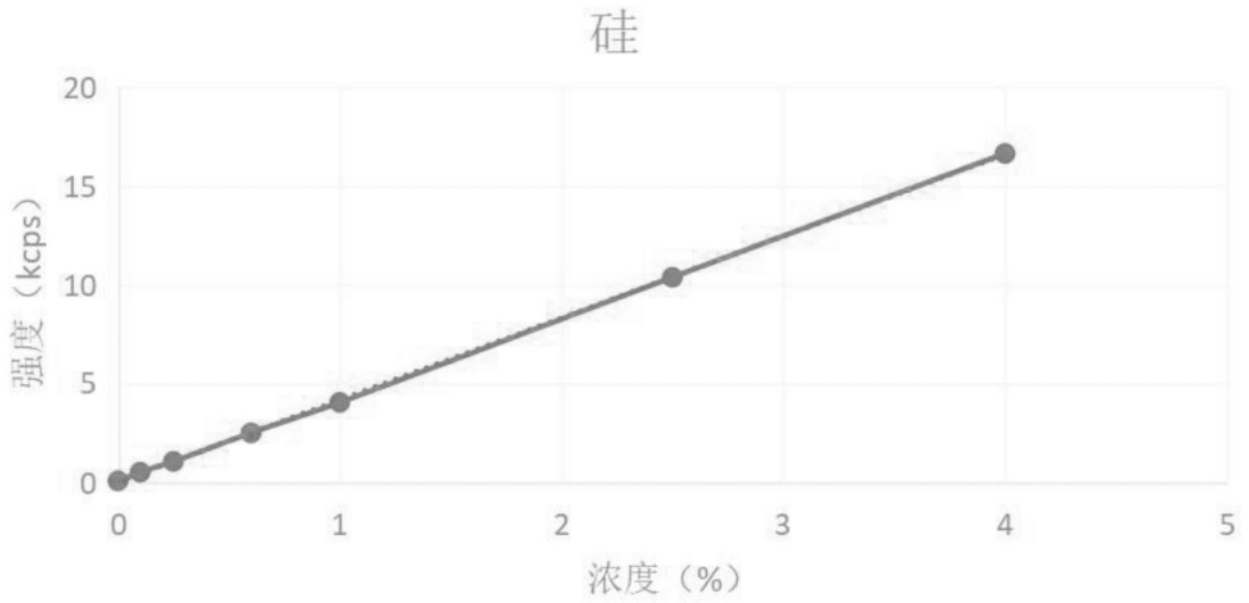


图4

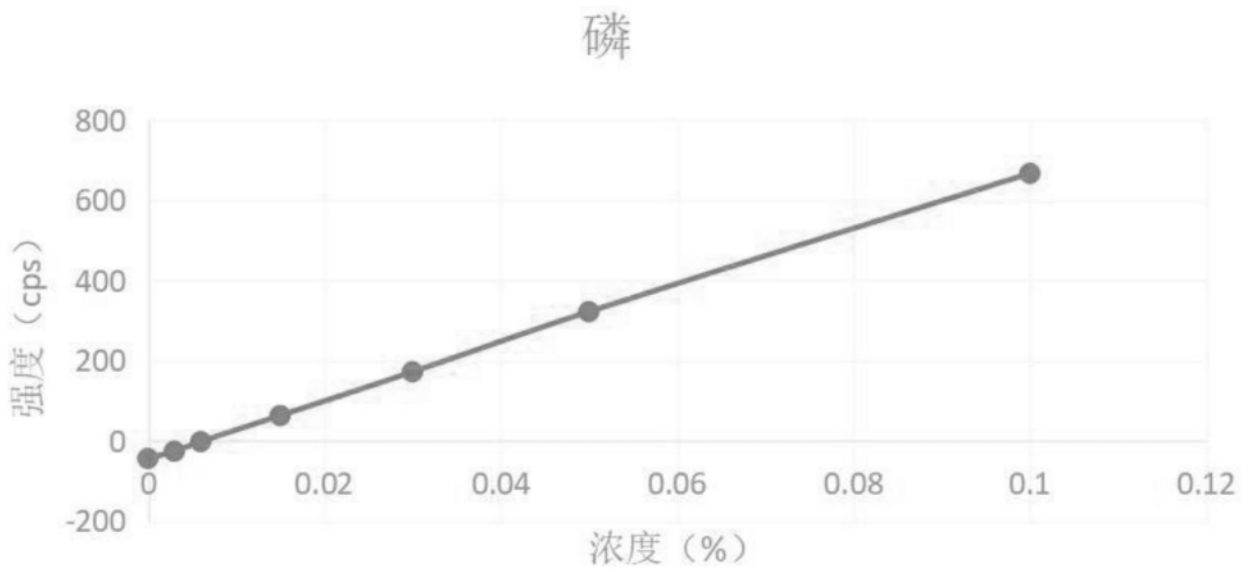


图5

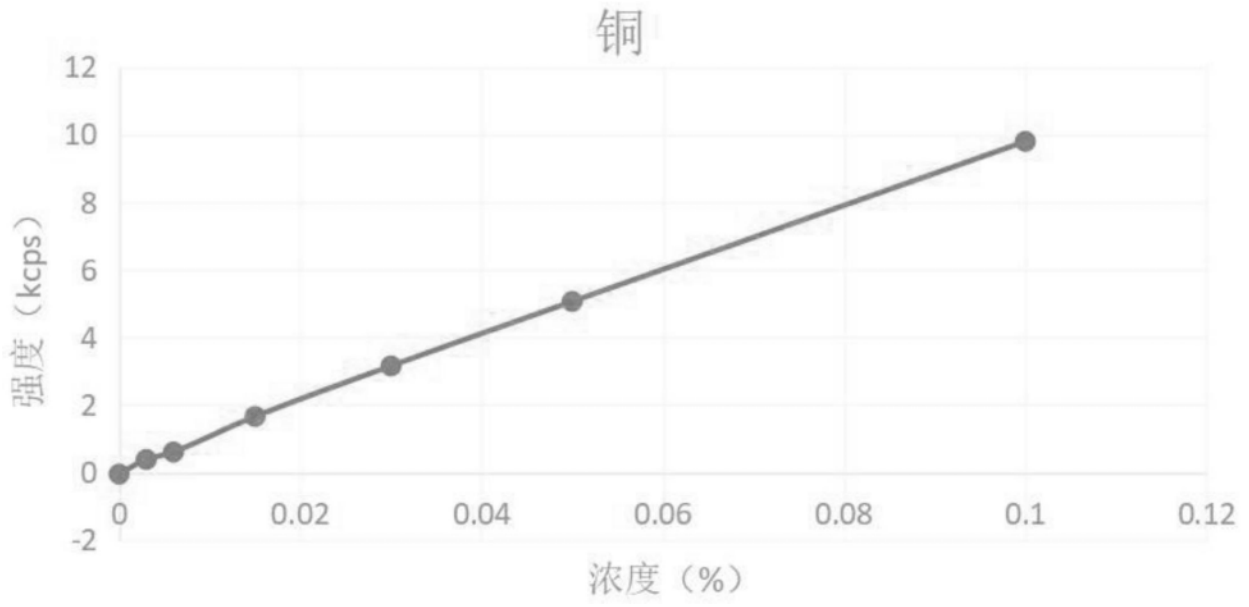


图6