

微波消解-ICP-AES法测定镁质耐火材料中次量及微量成分

王本辉 梁献雷

中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司 河南洛阳 471039

摘要 用混酸作溶剂,微波消解镁质耐火材料,然后采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定镁质耐火材料中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 等次量及微量成分。通过试验确定了溶样方法、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。用本法分析了镁质耐火材料标样BCS319和94-1,测定值与标准值基本一致,相对标准偏差小于3% ($n=6$)。

关键词 微波消解,镁质耐火材料,ICP-AES法,基体效应

目前,对镁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。在这些方法的分析过程中,常常需要严格控制各项反应条件,操作较为复杂、繁琐。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)可进行多元素同时测定,具有灵敏度高、干扰少、线性范围宽等优点,被广泛应用于各个行业^[1]。但是,ICP-AES法目前大多采用混合试剂熔融,不但溶样周期长,而且盐类多,无法与仪器配套使用。本试验采用微波消解法溶样,再用ICP-AES测定镁质耐火材料中次量及微量成分。

1 试验

1.1 仪器及工作参数

溶样装置采用上海新仪微波化学科技有限公司的MDS-6型压力自控微波消解仪。

分析仪器采用美国Thermo公司生产的iCAP 6000 SERIES电感耦合等离子体发射光谱仪。仪器功率:1 150 W;雾化器压力:0.2 MPa;辅助氩气流量:0.5 L·min⁻¹;冲洗时间:30 s;冲洗泵速100 r·min⁻¹,分析泵速50 r·min⁻¹;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。

1.2 试剂

HNO_3 、 HCl 、 HF 、 H_3PO_4 为优级纯;水为二级反渗透高纯水。

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 标准储备液,浓度均为1 mg·mL⁻¹,用时稀释为100 μg·mL⁻¹。

混合标准系列:根据镁质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,配制成一整套混合标准系列。

1.3 试验方法

准确称取0.100 0 g试样,置于特氟隆溶样杯中,加10 mL稀盐酸(1+5),摇匀,封盖。置于高压罐中,放入微波溶样装置内,按选定好的程序进行微波消解。冷却后将试样移入200 mL容量瓶中,用水定容,摇匀。采用ICP-AES法,按选定的工作条件测定。

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,本试验将待测元素标准溶液分为两组。第一组: CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 ;第二组: SiO_2 。在本方法确定的工作条件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所得工作曲线的线性相关系数见表1。

表1 分析线波长、标准溶液浓度范围和工作曲线线性相关系数

| 组分 | 波长/nm | 浓度范围/ (μg·mL ⁻¹) | 工作曲线的 线性相关系数 |
|-------------------------|---------|---------------------------------|-----------------|
| SiO_2 | 288.158 | 0~50 | 0.999 960 |
| Fe_2O_3 | 238.204 | 0~100 | 0.999 969 |
| TiO_2 | 323.452 | 0~10 | 0.999 979 |
| CaO | 396.847 | 0~100 | 0.999 970 |
| Al_2O_3 | 308.215 | 0~100 | 0.999 915 |

2 结果与讨论

2.1 微波溶样条件试验

微波溶样效果主要由加热压力、时间及溶解试剂3大因素决定。本试验在同一微波消解条件下采用

* 王本辉:男,1977年生,硕士。
E-mail: wangbenhui_2003@163.com
收稿日期:2010-04-16

编辑:黄卫国

不同的混合酸为消解液,对样品进行了溶解试验,溶解效果见表2。由表2可以看出:样品除在1[#]消解液中不能完全溶解外,在其他几种消解液中均可以完全溶解。但在后期ICP-AES分析中的用酸原则是尽量用少量的酸,再考虑到这几种无机酸对谱线强度的影响程度是按HCl→HNO₃→HClO₄→H₃PO₄→H₂SO₄的顺序递增的,因此决定采用稀HCl(1+5)(即4[#])为消解液。

表2 不同消解液的溶解效果

| 试剂 | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 浓HCl/mL | 12 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 稀HCl(1+5)/mL | 0 | 0 | 0 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| HF/mL | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| HNO ₃ /mL | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H ₃ PO ₄ /mL | 0 | 3 | 9 | 0 | 1 | 2 | 5 |
| 现象 | 有沉淀 | 清晰 | 清晰 | 清晰 | 清晰 | 清晰 | 清晰 |

在稀HCl(1+5)消解液中,采用不同的微波消解条件进行了溶样试验,溶解效果见表3。从表3可以看出,样品在这几种不同的微波消解条件下都可以完全消解。为提高工作效率和保证样品完全消解,选用0.5 MPa 2 min和1.0 MPa 10 min二段消解控制方式较为适宜,既可防止消解初期溶样杯内压力过大而产生危险,又能保证较高的消解效率。

表3 不同微波消解条件下的溶样效果

| 样品 | 预置压力/MPa | 时间/min | 功率/W | 现象 |
|----------------|----------|--------|------|----|
| 1 [#] | 1.0 | 10 | 600 | 清晰 |
| 2 [#] | 1.5 | 5 | 600 | 清晰 |
| 3 [#] | 1.5 | 10 | 600 | 清晰 |
| 4 [#] | 2.0 | 5 | 800 | 清晰 |

2.2 基体效应

为考察MgO基体对测定SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂、CaO、Al₂O₃的影响,对不同量的MgO基体对待测元素谱线强度的影响进行了试验,结果见表4。从表4可以看出:各待测元素谱线强度随基体MgO质量分数的增加均呈现出不规律的变化,有增感也有抑制。这是因为Mg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电子参加跃迁,谱线较简单,但它有较强的扩散线,易造成背景干扰。且如此大量的基体Mg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^[2]。为控制激发条件,改善Mg的散射光影响,须加入与样品相同量

的MgO基体,使样品中待测元素的谱线行为与标准溶液中的趋于一致。表4结果还表明, $w(\text{MgO})$ 从80%变化到90%,而谱线强度变化幅度不大,特别是在中间偏高段(如90%附近),谱线强度相对较稳定。故对校准曲线进行基体匹配时,选择MgO的质量分数为90%。

表4 MgO对待测元素谱线强度的影响

| 元素 | $w(\text{MgO})/\%$ | | | | | | | |
|----|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 80 | 83 | 85 | 88 | 90 | 92 | 93 | 94 |
| Si | 3 196 | 3 131 | 3 189 | 3 229 | 3 212 | 3 214 | 3 236 | 3 242 |
| Fe | 2 539 | 2 520 | 2 534 | 2 495 | 2 494 | 2 470 | 2 498 | 2 440 |
| Al | 2 976 | 2 882 | 2 945 | 2 995 | 2 956 | 2 936 | 2 967 | 2 959 |
| Ti | 16 730 | 17 000 | 17 160 | 17 180 | 17 330 | 17 230 | 17 100 | 17 020 |
| Ca | 391 600 | 390 000 | 388 500 | 389 050 | 386 000 | 388 200 | 389 050 | 389 200 |

2.3 精密度和准确度

选择镁质耐火材料标样BCS319和94-1,采用本法对它们连续进行了6次平行测定,计算6次测定结果的平均值和相对标准偏差,结果见表5。由表5可见:方法的相对标准偏差(RSD)小于3%,说明本方法具有较好的精密度;测定结果的平均值与标样的标准值基本一致,说明本方法具有较好的准确度。

表5 样品的分析结果($n=6$)

| 组分 | BCS319 | | | 电熔镁砂94-1 | | |
|--------------------------------|--------|------|------|----------|-------|------|
| | 标准值 | 平均值 | RSD | 标准值 | 平均值 | RSD |
| SiO ₂ | 1.55 | 1.52 | 2.19 | 1.09 | 1.15 | 0.80 |
| CaO | 2.28 | 2.19 | 0.45 | 1.83 | 1.86 | 0.48 |
| Al ₂ O ₃ | 0.97 | 0.98 | 1.10 | 0.34 | 0.28 | 1.13 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.63 | 4.65 | 1.20 | 0.06 | 0.58 | 1.70 |
| TiO ₂ | 0.03 | 0.03 | 2.39 | 0.016 | 0.010 | 2.60 |

3 结论

与传统分析方法相比,采用微波消解-ICP-AES法测定镁质耐火材料中SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、CaO等次量及微量成分,具有分析速度快,步骤简单,提高了分析效率等优点。从方法的精密度以及与标准样品的比较结果来看,此法具有较高的精密度和准确度,可为工艺研究、生产和分析提供可靠的数据。

参考文献

- [1] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 95-103.
- [2] 寿曼立. 仪器分析(二): 发射光谱分析[M]. 北京: 地质出版社, 1980: 232-233.

微波消解-ICP-AES法测定镁质耐火材料中次量及微量成分

作者: [王本辉](#), [梁献雷](#)
作者单位: [中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 河南洛阳, 471039](#)
刊名: [耐火材料](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [REFRATORIES](#)
年, 卷(期): 2010, 44 (6)

参考文献(2条)

1. [辛仁轩](#) [等离子体发射光谱分析](#) 2004
2. [寿曼立](#) [仪器分析\(二\):发射光谱分析](#) 1980

本文读者也读过(4条)

1. [赵庆令](#). [ZHAO Qing-ling](#) [ICP-AES法测定石灰石、白云石中的Al₂O₃, CaO, TFe₂ O₃, MgO, MnO, SiO₂, TiO₂](#)[期刊论文]-[分析测试技术与仪器](#)2009, 15 (3)
2. [张德平](#). [王鸿燕](#). [鲁化一](#). [孟健](#) [稀土镁合金中元素的ICP分析方法研究](#)[会议论文]-2007
3. [刘丰海](#). [孙广平](#). [王春光](#). [范禹](#) [镍基合金中元素的ICP分析方法研究](#)[期刊论文]-[汽轮机技术](#)2004, 46 (3)
4. [魏春艳](#). [董玉兰](#). [刘刚耀](#). [姜秀芹](#) [ICP-AES法测定铁矿石中SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, MnO和TiO₂](#)[期刊论文]-[冶金分析](#) 2004, 24 (1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl201006015.aspx