

电感耦合等离子体发射光谱

作者

Chady Stephan

PerkinElmer公司

加拿大 安大略省 木桥市

电感耦合等离子体 发射光谱法分析 过氧化钠溶合制备 的铁铬合金

简介

铁合金：融合了铁和大量充足的一种或多种其他元素（如V, Mo, Cr等等）。是生产所有类型钢材的各种金属的重要来源。他们通常具有较低的熔点并且易融入到钢液中，在钢材中作为有特性的化学组成成分存在^[1]。铬铁合金是由电弧熔炼铁铬矿（ FeCr_2O_4 ）得来的。它主要是用于生产不锈钢。其中的铬含量的增加可增加

钢材的耐腐蚀性和抗氧化性。其他的合金元素，如镍（Ni）或钼（Mo），有助于生产出的不锈钢更有抗性，增强其不锈钢性能^[2]。金属中有害杂质和炉渣的存在会改变反应温度并引起自身不良反应的发生^[1]。对铁铬矿石和其最终产品的化学分析是强制性的，主要用于评价铁铬矿石的质量和优化选择不锈钢产品的等级。对产品的废物残渣也需进行分析，因为可以优选回收铬和其他添加物^[2]。铬不易溶解在王水或硝酸中，这些酸都是用于原子吸收光谱法测定的典型酸溶液^[1]。传统的溶解铬矿和铁矿的方法非常费时，包括使用氢氟酸（HF）和高氯酸（ HClO_4 ）。而使用过氧化钠融合代替了以往使用的高

风险强酸，融合也不太费时，而且提供了更加安全有效的方法以获得铁铬样品的完全溶解^[3]。本文描述以下方法：使用Optima™8300电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP - OES）分析由过氧化钠融合处理后的铁铬合金样品。Optima™8300光谱仪具有以下显著特点：革命性的射频发生器，平板等离子体取代了传统的螺旋线圈。平板等离子体感应平台技术提供的低流量的操作系统，不需要冷却线圈，并能在等离子氩气流量低至8L/min时正常操作。这种特定技术的应用可用以下几个关键参数进行评价：通过测定三个标准参考物质(SRMs)的加标回收和相对标准偏差确定其准确度和精密度；稳定性通过绘制12小时以上的样品回收持续校准检定(CCV)图来验证；方法的检出限(MDLs)计算如下：重复测定10次熔融空白基质的标准偏差，3倍的标准偏差即为方法检出限。

实验条件

仪器

所以样品元素含量的分析测定均使用PerkinElmer® Optima 8300等离子体发射光谱仪（图1）配以单槽单一矩管（货号N0780130）。SeaSpray™雾化器（货号N0775345）和可拆卸旋流雾化室（货号N0776053）可用于处理高基体的样品。分析时仪器的参数列于表1。波长和观测模式列于表2（3页）。分段-阵列电感耦合(SCD)检测器结合阶梯光栅光学系统使Optima 8300等离子体发射光谱仪可同时进行全波长检测。终端用户可根据程序改变，灵活添加新的分析元素，轻松选择波长。平板技术产生了一个独特的横向的对称等离子体，展现了一个极为平坦底部，从而扣住样品防止其逃逸到等离子体外（图2）。具有对称性和稳定性的平板等离子体配合新的几何矩管可以呈现高水平的稳定性和精密度。

另一个优点是使用Optima 8300等离子体发射光谱仪将融合样品导入40 MHz的自由运行的固态射频发生器。它能够处理所需的高功率从而产生一个强大的等离子体，这是精确分析复杂的基质必不可少的。



图1. Optima 8300分光光度计-最经济的ICP-OES能够在等离子体气流量为8升/分钟时运行

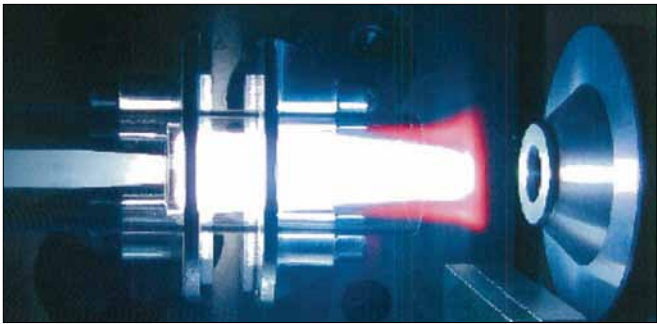


图2. 运用平板等离子体感应平台技术低流量运行图

表1. 仪器工作条件

参数	值
仪器	Optima8300 ICP-OES
雾化器	SeaSpray
喷雾室	Baffledcyclonic
矩管	石英矩管
喷射管	2.0mm氧化铝
功率(W)	1500
等离子体气流量(L/min)	10
辅助气流量(L/min)	0.3
雾化气流量(L/min)	0.65
进样速率(mL/min)	1.5
样品杯	样品和标准(黑色/黑色) 内标(绿色/橙色)
内标	5ppm钪+10ppm铈 (作为电离缓冲区)

表2. 铁铬熔融样品分析元素的波长和观测方式

分析元素	波长	观测方式
Al	394.401	Axial
Ca	317.933	Radial
Co	228.616	Axial
Cr	206.158	Axial
Cu	327.393	Axial
Fe	239.562	Axial
K	766.490	Radial
Mg	279.077	Radial
Mn	257.610	Axial
Mo	202.031	Axial
Ni	231.604	Axial
P	178.221	Axial
S	181.975	Axial
Si	251.611	Axial
Ti	334.940	Axial
V	290.880	Axial
Zn	206.200	Axial

表3. 铁铬合金 (SRM 64c) 的回收率-所有值的单位为mg/kg; 虚线表示制作单位没有提供相应的标准值。

分析元素	标准值	测定值	回收率(%)
Al	---	658	---
Ca	---	295	---
Co	510	520	102
Cr	680000	655000	96.3
Cu	50	<MDL	---
Fe	249800	260000	104
K	---	4.20	---
Mg	---	23120	---
Mn	1600	1650	103
Mo	---	165	---
Ni	4300	4050	94.2
P	200	191	95.6
S	670	731	109
Si	12200	11450	93.9
Ti	200	205	102
V	1500	1587	106
Zn	---	<MDL	---

样品制备

所以样品均用过氧化钠融合: 在锆坩埚中, 精确称取0.2克研碎样品, 加入3克过氧化钠 (Na_2O_2) 和0.5克碳酸钠 (Na_2CO_3) 进行融合, 融合的混合物倒在含有250毫升20%混合酸的烧杯中。混合酸为1:1的盐酸 (HCl) 和硝酸 (HNO_3)。PerkinElmer NIST®用于ICP分析的可追溯性质量控制标准作为储备标准溶液用来制备工作曲线。每个测量元素均做四个点的校准曲线。

结果

准确度和精密度

该方法的准确度通过对两种不同的标准参考物质回收率的检测测定得以验证, 这两种参考物质为: 高碳铁铬(FeCr)合金(SRM 64c) (表3)和南非铬矿参考物质8 (SARM8) (表4)。方法的精密度是通过监测铁铬矿渣SRM (SARM 77) 在超过12小时时间段内55次分析测定值来验证的 (表5-第6页)。所有的标准参考物质的分析元素都得到了极佳的回收率($\pm 10\%$)。

表4. 铬矿(SARM 8)的回收率-所有值的单位为mg/kg

分析元素	标准值	测定值	回收率(%)
Al	55900	53250	95.3
Ca	1858	1875	101
Co	---	265	---
Cr	335050	345000	103
Cu	---	103	---
Fe	141300	145600	103
K	---	182	---
Mg	88590	94110	106
Mn	1740	1820	105
Mo	---	105	---
Ni	---	1460	---
P	---	17.3	---
S	341	359	105
Si	20100	19510	97.1
Ti	1440	1390	96.5
V	780	821	105
Zn	---	<DL	---

表5. 铁铬矿渣(SARM 77)12小时以上(n=55)的分析值-所有值的单位为mg/kg

分析元素	标准值	测定均值	标准偏差	RSD(%)	Recovery(%)
Al	145540	149800	1283	0.86	103
Ca	26015	24440	319	1.3	93.9
Co	---	79.4	1.9	2.4	---
Cr	85530	93370	442	0.47	109
Cu	---	125	8.6	6.9	---
Fe	53100	52210	2049	3.9	98.3
K	---	1060	14	1.3	---
Mg	138640	143800	1200	0.83	104
Mn	---	1474	24	1.6	---
Mo	---	73.1	6.0	8.2	---
Ni	---	303	16	5.1	---
P	---	<MDL	---	---	---
S	---	2736	95	3.5	---
Si	125410	128000	2008	1.6	102
Ti	---	3201	22	0.69	---
V	---	536	6.5	1.2	---
Zn	---	<MDL	---	---	---

稳定性

该仪器稳定性的评估是通过绘制超过12小时的SARM 77的回收率图, 作为持续校准检定(CCV)来验证的(图3)。所有元素的测定值在其浓度范围内(< 4%) 都几乎没有什么变化, 如此良好的仪器稳定性使实验室在测定样品时不必在校准或者优化上花费太多的时间。

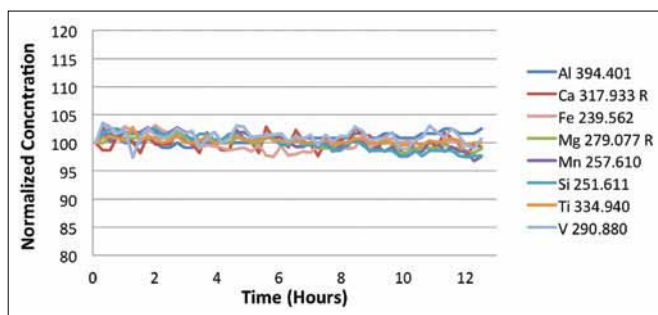


图3. 仪表稳定性示意图随着时间推移的CCV (铁铬矿渣) 加标回收率% (铬铁渣) R=径向观测。

方法检出限

方法的检出限(MDLs)是基于10次重复测定基体空白计算得来的。计算如下: 先计算重复测定10个熔融空白基质的标准偏差, 然后3倍的标准偏差即为方法检出限(表6)。低流量的等离子体能够得到较低的检出限, 低于传统等离子体气流量在其合理范围内可得到的检出限。这表明了, 较低的氩气流量使仪器在不牺牲仪器性能的情况下, 更好的降低其成本。

表6. 低等离子体气流量下方法的检出限。所有值的校准单位为mg/L.

分析元素	方法检出限
Al	0.0055
Ca(径向观测)	0.045
Co	0.0015
Cr	0.0034
Cu	0.0019
Fe	0.018
K(径向观测)	0.17
Mg(径向观测)	0.037
Mn	0.0010
Mo	0.0019
Ni	0.0022
P	0.017
S	0.0036
Si	0.029
Ti	0.0008
V	0.0015
Zn	0.0012

结论

本文证实了Optima 8300光谱仪在使用的氩气是一般典型的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)的44%的情况下, 保持其优良的性能, 有能力分析复杂基体的样本。通过平板™技术的使用, 产生了强大的包容基体的等离子体, 可以在只有10L/min等离子体氩气流量的情况下成功分析融合后的样品。Optima 8300系统在12小时的测试期间保持了优良的准确性能和精密度, 并证实了其精良的校准稳定性。方法的检出限, 在低等离子体氩气流量时, 超过了传统的氩气流量下的电感耦合等离子体发射光谱仪系统。

参考文献

- [1]. *The New Encyclopædia Britannica: Micropedia Ready Reference*. 15th ed., Vol. 3-4, Chicago: Encyclopædia Britannica, 1998. s.v. "Ferrochromium".
- [2]. Davis, J.R., ed. *Metals Handbook Desk Edition*. 2nd ed., Materials Park, OH: ASM International, 1998. s.v. "Ferroalloy".
- [3]. Pitre, Janice, Melanie Bedard, and Aaron Hineman. "Dissolution Made Easy Using Peroxide Fusions for ICP-OES Analyses for Chromite Ores, Ferrochromes and Chromium Slags." http://www.claiss.com/claiss_highlights_details.php?no=63

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：800 820 5046 或 021-38769510

传真：021-50791316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。