



# 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定微氮合金中锰磷铬铝等元素含量

许家宝,伍绍双,覃双环

(阳春新钢铁有限责任公司,广东 阳春 529600)

**摘要:**微氮合金主要包括锰、磷、铬、铝等元素,其元素含量暂无国家标准检测方法。若参照类似物料进行成分检测,需要用到过氧化还原滴定法、光度法等多种方法,且各种成分测定需单独溶解样品后单独检测,而采用多种方法单独检测耗时费力,难以满足快检要求。采用ICP光谱方法联合测定微氮合金中的锰、磷、铬、铝等元素含量,通过分析样品影响因素,确定了最佳的测定溶剂和检测条件。结果表明,采用氢氟酸加高氯酸能够将试样完全溶解,排除基体与共存元素干扰,高效测定元素谱线及含量,相对标准偏差仅为0.70%—3.98%。

**关键词:**微氮合金;化学法;电感耦合等离子体原子发射光谱法;单独测定;联合测定

中图分类号:O657.31

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2023)06-1171-04

**引文格式:**许家宝,伍绍双,覃双环. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定微氮合金中锰磷铬铝等元素含量[J]. 材料研究与应用,2023,17(6):1171-1174.

XU Jiabao, WU Shaoshuang, QIN Shuanghuan. Determination of Manganese, Phosphorus, Chromium, Aluminum, and Other Elements in MicroNitrogen Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(6): 1171-1174.

## 0 引言

微氮合金广泛应用于冶炼HRB400、HRB500等螺纹钢种,在钢水冶炼过程中能够提高钢的微合金化作用。微氮合金是以氮为核心元素的多元离子键和共价键的氮化合物产品,具有高温稳定性,以及在奥氏体和铁素体中具有一定的溶解度<sup>[1-2]</sup>。微氮合金中的自由氮是一种有益的微合金元素,加入钢中后利用氮化物强化机理可实现加入钒铁、铌铁等贵重合合金的功能。相对于钒铁、铌铁等合金而言,微氮合金不但成本低,而且能满足钢水冶炼的生产需求,实现低成本生产高强度螺纹钢<sup>[3]</sup>。

微氮合金中各化学成分的检测暂无相对应的国际、国家标准,若参照类似物料进行检测需要分别通过氧化还原法、钼蓝光度法、EDTA滴定法等<sup>[4-7]</sup>方法,并且各种化学成分的测定均要单独进行样品的溶解、制备和检测,并且检测流程长而难以满足快速的生产节奏。采用ICP光谱法联合测定微氮合金中的锰、铝、磷、铬等元素,其灵敏度高、干扰少、线性范围宽,并能同时测定多种元素<sup>[8-14]</sup>。本文采用该法检测微氮合金成分,经对比分析,检测结果可靠。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器

试验仪器包括7400型电感耦合等离子体原子发射光谱仪、HN101-2A型电热鼓风干燥箱、APRE345数显控温电热板,其中电感耦合等离子体原子发射光谱仪的工作条件为射频功率1.2 kW、等离子体气流量15 L·min<sup>-1</sup>、辅助气流量1.5 L·min<sup>-1</sup>、雾化器流量0.6 L·min<sup>-1</sup>、雾化器压力200 kPa、观测高度14 mm、蠕动泵转速15 r·min<sup>-1</sup>、清洗时间10 s、积分时间10 s、积分次数3次、横向观测。

### 1.2 试剂

试验试剂为硝酸( $\rho=1.42\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )、高氯酸( $\rho=1.67\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )、氢氟酸( $\rho=1.15\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )、盐酸(浓度 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),所有试剂均为优级纯,由广州化学试剂厂生产。锰、磷、铬、铝单元素储备标准溶液浓度为 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,氮、硅、铁单元素储备标准溶液浓度为 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,所有标准溶液均为山东省冶金科学院有限公司生产。

纯铁基体储备溶液( $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ):称取0.2 g的铁粉,用15 mL的硝酸、4 mL的氢氟酸、10 mL的高氯

收稿日期:2023-05-23

作者简介:许家宝,本科,工程师,主要研究方向为冶金原辅料成分检测,E-mail:412687938@qq.com。

酸和 20 mL 的盐酸溶解,然后转移至 100 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度并摇匀,其他所需质量浓度均由此溶液用水稀释所得。

标准物质的选择,一般为具备标准物质证书认证的样品。用于日常分析绘制校准曲线时,所选的标准物质应覆盖分析元素的最大上下限,并且标准曲线相邻点不能呈现过大的梯度。验证仪器曲线或进行校正时,所选标准物质应分布均匀、重复检测的精密度高,要接近工作曲线的上下限<sup>[15]</sup>。

### 1.3 样品制备

首先,将过筛孔为 0.075 mm 且烘干的微氮合金样品称取 0.200 0 g,并将其置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中。然后,加硝酸 15 mL,置于加热炉上低

温加热,边摇边滴加氢氟酸 3—5 mL,直至试料完全溶解,再加入高氯酸 10 mL,继续加热挥发至体积约为 2 mL,待溶液冷却后加入盐酸 20 mL。最后,将溶液进行过滤,置于 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释、定容、混匀。

### 1.4 工作曲线的绘制

按照试验方法,称取按试料量 10% 的高纯铁 (>99.9%),用 15 mL 硝酸、4 mL 氢氟酸、10 mL 高氯酸和 20 mL 盐酸溶解,然后转移至 100 mL 的容量瓶中,再加入锰、磷、铬、铝单元素储备溶液,混匀、定容。分别取不同体积的混合溶液进行定容,配制不同浓度的标准溶液(见表 1)。

表 1 各元素分取体积及浓度

Table 1 The volume and concentration of each element

标液	配制 100 mL 标液的取样量(mL)/浓度(%)			
	Mn	P	Cr	Al
空白	0.00/0.00	0.00/0.00	0.00/0.00	0.00/0.00
标液 1	0.020/0.010	0.020/0.010	0.020/0.010	0.020/0.010
标液 2	0.20/0.100	0.20/0.100	0.20/0.100	0.20/0.100
标液 3	1.00/0.500	1.00/0.500	1.00/0.500	1.00/0.500
标液 4	10.00/5.000	10.00/5.000	10.00/5.000	10.00/5.000

按照配置好的仪器工作条件,测定按上述条件配制的标准溶液,以分析元素浓度为横坐标,以谱线强度为纵坐标,绘制工作曲线。经测定计算,标准曲线的斜率均大于 0.999 5,满足测定的要求<sup>[16]</sup>。

### 1.5 结果的测定

按照绘制好的工作曲线,逐一对待测样品进行检测,根据各元素的检测强度,通过仪器自动计算出相对应的元素浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 谱线选择

按照试验方法,分析 20 g·L<sup>-1</sup> 纯铁基体储备溶液、1 000 μg·mL<sup>-1</sup> 锰、磷、铬、铝单元素储备标准溶液,每种元素选择 2—3 条谱线。结果表明:铁对锰、磷、铬、铝各元素无较大影响,仅表现为信号略微增强,可以通过背景扣除的方式消除干扰;锰的波长存在 257.61 和 259.37 nm 处,铝的波长存在 309.27、396.15、237.34 和 308.22 nm 处,磷的波长存在 213.62、214.91 和 178.29 nm 处,铬的波长存在 205.55、206.15、267.72 和 283.56 nm 处;通过实验证明,锰在 259.37 nm 处时存在 Fe、Mo、Nb、Ta 的干扰,铝在 309.27、308.22 和 237.34 nm 处时存在 V、Fe、Mg、Mo、Ca、Mn 的干扰,铬在 205.55、

206.15 和 283.56 nm 处时存在 Bi、Zn、Pt 的干扰,磷在 213.62 和 178.29 nm 处时存在 Cu 的干扰。通过各元素的谱线的灵敏度和基体干扰情况<sup>[17]</sup>,选择出较为合适的分析谱线,结果列于表 2。

表 2 各元素分析谱线

Table 2 The spectral lines of each element analysis

元素	分析谱线波长/nm
Mn	257.610
P	213.618
Cr	267.716
Al	396.152

### 2.2 溶剂的选择

一般来说,样品的溶解可通过硝酸和盐酸进行,但由于微氮合金中氮元素和硅元素含量较高,易存在氮化硅等难溶物质,导致物料难以打开。为了溶解难溶物质,需要用到过量的浓氢氟酸进行挥硅,并通过高氯酸冒烟将多余的氢氟酸去除,以防止多余的氢氟酸对玻璃器皿的腐蚀,氢氟酸与高氯酸的体积比在 1:2 时能够将多余的氢氟酸挥发完全。

### 2.3 基体干扰

在 ICP 检测方法中基体效应是比较小的,但是基体干扰仍然存在,消除基体干扰最有效的方法就

是保持被测溶液与标准溶液具有相同的基体。微氮合金中主要成分为N、Si和Fe,由于样品溶解过程中进行了氢氟酸挥硅,所以待测元素不受硅的影响。同时,由于样品溶解过程中氮与酸进行反应生成硝酸盐,同时加入了硝酸进行试样溶解,所以待测元素也不受氮的影响。而铁的存在对基体会产生一定的影响,不同的微氮合金中含铁量存在一定的差异,但基本保持在10%左右,所以在配制的标准溶液中需加入10%高纯铁以保持与基体一致。

2.4 共存元素干扰

分别移取一定量的待测元素溶液,依次加入不同

量的氮、硅、铁标准溶液,按照试验方法进行测定。结果表明:样品中氮≤30%时,对锰、磷、铬、铝的测定结果无明显干扰;样品中硅≤50%时,对锰、磷、铬、铝的测定结果无明显干扰;样品中铁≤10%时,对锰、磷、铬、铝的测定无明显干扰。由此可知,物料中主元素的存在对微量元素的测定不存在显著的干扰情况。

2.5 方法检出限

按照试验方法对空白溶液进行11次连续测定,计算测定值的标准偏差(S),以3倍标准偏差确定方法的检出限(3S),结果列于表3。

表3 线性参数和检出限  
Table 3 Linear parameters and detection limit

元素	线性回归方程	相关系数	检出限/%
Mn	$y=8.730 \times 10x + 1.359 \times 105$	0.999 9	0.009
P	$y=6.871x + 2.529 \times 103$	0.999 8	0.006
Cr	$y=3.590 \times 10x + 9.478 \times 104$	0.999 7	0.003
Al	$y=1.354 \times 10x + 1.648 \times 103$	0.999 8	0.003

2.6 精密度实验

按照试验方法处理同一个样品,分别制备待测溶液10份,按照仪器工作条件<sup>[18]</sup>测定其各组分含量,并计算测定值的相对标准偏差(RSD),结果列

于表4。由表4可知,锰的RSD值为0.7025%、磷的RSD值为3.9806%、铬的RSD值为1.4614%、铝的RSD值为1.3454%,4种成分的RSD值均较小,能满足精密度的要求。

表4 精密度实验  
Table 4 Precision test

成分/%	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	平均值	相对标准偏差/%
Mn	0.179	0.176	0.178	0.178	0.179	0.176	0.179	0.178	0.179	0.176	0.1778	0.7025
P	0.023	0.025	0.025	0.023	0.023	0.024	0.025	0.023	0.025	0.025	0.0237	3.9806
Cr	0.48	0.47	0.48	0.48	0.47	0.48	0.49	0.49	0.48	0.47	0.479	1.4614
Al	0.74	0.76	0.76	0.74	0.76	0.75	0.73	0.74	0.75	0.74	0.747	1.3454

2.7 准确度实验

选用两个标准样品,按照试验方法的步骤进行测

定,计算测定值的RSD结果列于表5。由表5可知,相对标准偏差RSD值符合检测要求,准确度较好。

表5 准确度测定实验  
Table 5 Accuracy measurement experiment

元素	GSBH42024-98			GBW01433			/%
	标准值	测定值	相对标准偏差	标准值	测定值	相对标准偏差	
Mn	0.307	0.310	0.977	0.22	0.22	0.000	
P	0.023	0.025	8.695	0.038	0.036	5.263	
Cr	0.3	0.301	0.333	0.014	0.015	7.143	
Al	1.56	1.55	0.641	0.78	0.77	1.282	

3 结论

采用ICP光谱法对微氮合金样品的成分进行测定,检测过程便捷,与较传统化学分析相比,检测流程短、检测时效快、带入误差少、精度较好。采用

ICP测定微氮合金中各化学成分的准确度较高,从工作曲线来看,其相关系数均大于0.999,工作曲线覆盖的元素含量段内检测结果均具有准确可靠性。利用此检测方法测定微氮合金中各元素化学成分、

分析谱线影响、基体干扰、共存元素的干扰等各方面的影响因素,选择最优的检测条件可实现一次性样品制备和检测,解决了传统化学分析方法流程长、效率不高的现状,极大地提高了工作效率。

### 参考文献:

- [1] 孙巧梅.微氮合金在高强度螺纹钢的应用与工艺优化[J].河北冶金,2018,269(5):6-10.
- [2] 王建强.微氮合金在高强度螺纹钢HRB500EZT2应用的研究[J].河北冶金,2018,268(4):21-23.
- [3] 胡洵璞,聂雨青.钒氮微合金化HRB400钢筋钢的开发与研究[J].炼钢,2004,20(3):39-43.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.铬铁和硅铁合金:铬含量的测定—过硫酸铵氧化滴定法和电位滴定法 GB/T4699.2-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [5] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 锰含量的测定—电位滴定法、硝酸铵氧化滴定法及高氯酸氧化滴定法 GB/T 5686.1-2022[S].北京:中国标准出版社,2022.
- [6] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.锰铁锰硅合金氮化锰铁和金属锰磷含量的测定钼蓝分光光度法和钼磷钼蓝分光光度法 GB/T5686.4-2022[S].北京:中国标准出版社,2022.
- [7] 中华人民共和国工业和信息化部.铝铁、铝锰铁及硅铝锰铁铝含量的测定 EDTA 滴定法 YB/T 4393-2014[S].北京:冶金工业出版社,2014.
- [8] 邹雯雯,管嵩,孙博,张庆建.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜精矿中银、铅、镉、汞和砷的含量[J].理化检验(化学分册),2021,57(12):1099-1103.
- [9] 高融,杜文彬,罗策.电感耦合等离子体发射光谱法测定铝铁中间合金中14中微量元素[J].理化检验(化学分册),2021,57(7):615-617.
- [10] 陈波,马玲,王金云.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定复垦土壤中有有效铜、锌、铁、锰、硫的含量[J].理化检验(化学分册),2022,58(2):166-171.
- [11] 成勇.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定偏钒酸钠中13中元素[J].理化检验(化学分册),2016,52(4):477-480.
- [12] 辛仁轩,余正东,郑建明.电感耦合等离子体原子发射光谱法原理及应用[M].北京:冶金工业出版社,2012:199.
- [13] 胡德新,王昊云,王兆瑞.微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅精矿中铅、砷、镉、汞[J].理化检验(化学分册),2012,48(7):828-830.
- [14] 张丹莉,禄妮,孙宝莲.电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定 Ti50Si 合金中钛元素[J].中国无机分析化学,2012,2(1):64-66.
- [15] 伍绍双.X荧光熔融法测定埋弧渣钙、硅、镁、铁化学成分[J].南方金属,2022,12(6):29-32.
- [16] 王津,熊晓燕.ICP-AES法测定钴铬烤瓷合金中钨、钼、铁、钨、镓、镉、铍、镍的含量[J].材料研究与应用,2019,13(1):66-70.
- [17] 陈浩楠.ICP-AES法快速准确测定氧化铝铜中氧化铝含量[J].材料研究与应用,2022,16(6):1064-1067.
- [18] 潘钢,雷勇,李可及.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高钡光学玻璃中铯的含量[J].理化检验(化学分册),2022,58(9):1022-1025.

## Determination of Manganese, Phosphorus, Chromium, Aluminum, and Other Elements in MicroNitrogen Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

XU Jiabao, WU Shaoshuang, QIN Shuanghuan  
(Yangchunxin Iron and Steel Co., Ltd., Yangchun 529600, China)

**Abstract:** Micro-nitrogen alloy mainly includes manganese, phosphorus, chromium, aluminum, and other elements. There is no national standard detection method for its element content. If referring to similar materials for testing, multiple methods such as peroxidation-reduction titration and photometry need to be used, and the determination of each component requires separate sample dissolution preparation and separate detection. It is time-consuming and laborious to use various methods to detect the samples separately, and it is challenging to meet the requirements for rapid inspection. This article uses the ICP spectroscopy method to jointly determine the content of manganese, phosphorus, chromium, aluminum, and other elements in micro-nitrogen alloys. The optimum solvent and detection conditions are determined by analyzing the influencing factors. The results show that the sample can be completely dissolved by hydrofluoric acid and perchloric acid, and the interference of matrix and coexisting elements can be eliminated. The spectral element lines and contents can be efficiently measured, with a relative standard deviation of only 0.70% to 3.98%.

**Keywords:** micro-nitrogen alloys; chemical method; inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; individual determination; combined determination

(学术编辑:宋琛)