

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定电渣预熔渣中氧化铝含量

段 双, 朱 智, 董文博, 金小成, 高 鹏

(沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022)

摘要: 电渣预熔渣在电渣冶金领域发挥着极其重要的作用, 而其中氧化铝的含量直接影响渣料的电导率、脱硫效果和重熔稳定性, 故快速、准确地测定电渣预熔渣中氧化铝含量对研究渣料体系和电渣重熔技术有重要意义。试验提出样品经高温灼烧除碳, 在铂坩埚中用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融, 以(1+1)盐酸浸出熔融物稀释至一定体积, 选择Al 394.401 nm作为分析线, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定电渣预熔渣中氧化铝含量。试验没有明显的基体效应。铝质量浓度在5.00~50.0 μg/mL范围内与其发射强度呈线性关系, 线性相关系数大于0.999; 方法检出限为0.069%, 测定下限为0.23%。依试验方法分别测定三种标准样品中氧化铝含量, 其结果的相对标准偏差(RSD, n=11)为0.64%~0.87%。

关键词: 内电感耦合等离子体原子发射光谱; 电渣预熔渣; 氧化铝

电渣钢由于其优异的性能, 如: 成分均匀、金属纯净、组织致密、表面光洁等诸多优点, 广泛应用于高温合金、精密合金、工模具钢等几百种材料的生产^[1]。电渣重熔是利用液态熔渣所产生的电阻热将金属自耗电极熔化、精炼并在结晶器中凝固成形的一种工艺。预熔渣是电渣重熔生产高质量、高端合金材料必要的造渣原料^[2]。渣料是电渣冶金领域必不可少的一种重要原料^[3], 在电渣冶金中发挥着发热、精炼及钢锭成形等重要作用, 所使用的渣料质量直接影响着最终产品的质量。常用渣系的基本体系是以CaF₂为基础, 配入适当的Al₂O₃、CaO、MgO、SiO₂、TiO₂等氧化物^[4], 各组分成分在渣料中有各自的作用。Al₂O₃能明显降低渣料的电导率^[5], 减少电耗, 提高生产率, 例如90%CaF₂-10%Al₂O₃, 在1 650 °C时, 电导率降为3.34 S/cm; 如果Al₂O₃含量增加到30%, 电导率降为1.75 S/cm。但是渣料中Al₂O₃增加, 将使渣料的熔化温度和粘度升高, 并降低渣料的脱硫效果, 另外会使重熔过程难以建立和稳定^[6]。

通常测定电渣预熔渣中氧化铝含量主要应用X射线荧光光谱法^[7]和络合滴定法^[8], 而电感耦合等离子体原子发射光谱法测定电渣预熔渣中氧化铝含量鲜少见报道。X射线荧光光谱法对样品制备要求较高, 样品制备不当会严重影响氧化铝的检测结果。电渣预熔渣中氟化钙含量较高, 氟对其他元素(特别是氧化铝)的测定影响较大。络合滴定法操作耗时长、不易操作, 同样存在大量氟元素干扰检测等情况。本试验采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法^[9]直接测定电渣预熔渣中氧化铝含量, 主要研究了样品前处理方法、分析谱线选择、基体效应、工作曲线和检出限, 通过准确度和精密度试验验证了方法的可靠性。

1 试验设备及方法

1.1 仪器与试剂

Prodigy型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国利曼公司)(图1); 混合熔剂: 取2份无水碳酸钠与1份硼酸研细, 混匀。HCl ($\rho \approx 1.19 \text{ g/mL}$): 优级纯; 铝标准储备溶液(国家标准物质研究中心): 1 000 μg/mL。试验所用试剂均为优级纯; 试验用水为电阻率大于18 MΩ·cm超纯水。

作者简介:

段 双(1984-), 女, 高级工程师, 从事钢铁材料及有色金属及其合金等相关材料分析研究。E-mail: dsts929@163.com

中图分类号: TG115.3⁺³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)

11-1176-04

收稿日期:

2020-04-10 收到初稿,

2020-05-08 收到修订稿。

1.2 仪器工作条件

观测方式：垂直；发生器功率：1.1 kW；冷却气（Ar）流量：20 L/min；辅助气（Ar）流量：0.1 L/min；雾化气压力为34 PSI；蠕动泵速：1.40 mL/min；冲洗时间：30 s；积分时间：10 s；积分次数：3次；氩气（Ar）纯度：氩气的体积分数大于99.999%。

1.3 试验方法

准确称取0.500 0 g（精确至0.000 1 g）样品，置于盛有4 g混合熔剂的铂金坩埚中，混匀，再覆盖2 g混合熔剂，盖上坩埚盖，稍留缝隙，置于800~900℃高温炉中，升温至1 000~1 100℃熔融。待试样完全熔解，取出，旋转坩埚，使熔融物均匀附着于坩埚内壁，冷却。用滤纸擦净坩埚外壁，放入盛有煮沸的含30 mL（1+1）HCl和50 mL水的200 mL烧杯中，加热浸出熔融物至溶液清亮，用水洗出坩埚及盖，冷至室温，移入250 mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至250 mL，混匀。分取10.0 mL到100 mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至100 mL。同时做空白试验，按仪器工作条件进行测定。

1.4 配制系列标准溶液

称取6 g混合熔剂置于铂金坩埚中，盖上坩埚盖，稍留缝隙，置于800~900℃高温炉中，升温至1 000~1 100℃熔融。待试样完全熔解，取出，旋转坩埚，使熔融物均匀附着于坩埚内壁，冷却。用滤纸擦净坩埚外壁，放入盛有煮沸的含30 mL（1+1）HCl和50 mL水的200 mL烧杯中，加热浸出熔融物至溶液清亮，用水洗出坩埚及盖，冷至室温，移入250 mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至250 mL，混匀。分别移入10.00 mL该溶液至曲线各点所对应的100 mL容量瓶中。再按表1加入规定体积铝标准溶液，铝质量浓度见表1。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法

通常渣料的前处理方法有三种（表2）：分别是硝酸、氢氟酸；硝酸、高氯酸；混合熔剂熔融。通过试验比较以上三种方法，结果发现硝酸、氢氟酸方法和硝酸、高氯酸方法预处理时间都较长，处理后试样中残留些许不溶物，样品消解不完全。而用硼酸、碳酸钠混合熔剂熔融的试样，虽然操作过程较为复杂，但该方法可以将试样完全熔融后浸取到待测溶液中，适合应用电感耦合等离子体原子发射光谱分取试液后进行综合测定。

2.2 分析谱线

综合考虑待测元素质量浓度、灵敏度等因素，初选Al 308.215 nm、Al 396.152 nm和Al 394.401 nm，分别对

标准溶液系列中A4进行测定。通过比较谱线相对强度、背景干扰、信噪比、峰形等综合条件，选择背景易扣除、信噪比高、光谱干扰少的谱线作为最终分析线（表3和图2）。从表3和图2可见：Al 308.215 nm干扰谱线少但灵敏度较低；Al 396.152 nm灵敏度最高，但其周围干扰谱线较多且Fe对Al测定有一定干扰；Al 394.401 nm灵敏度适中且干扰少、信噪比高、峰形尖锐、稳定，故最终选择方法分析谱线为Al 394.401 nm。

2.3 基体效应

基体效应是指样品主要成分变化对待测元素分析线强度和背景的影响。为考察钙基体对铝元素测定结果的影响，按表1的方法绘制标准曲线。对含有不同量钙基



图1 Prodigy型电感耦合等离子体原子发射光谱仪

Fig. 1 Inductive coupled plasma atomic emission spectrometer (Prodigy)

表1 标准溶液加入量及标准溶液系列中铝的质量浓度
Table 1 Addition amount of standard solution and mass concentration of aluminum in standard solution series

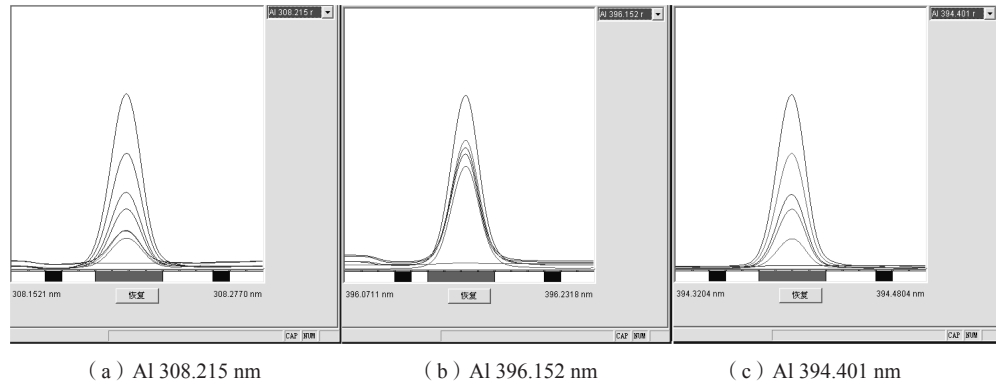
编号	铝标准溶液加入量/mL	$P_{Al}/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
A1	0	0
A2	0.50	5.00
A3	1.00	10.00
A4	3.00	30.00
A5	5.00	50.00

表2 常见的渣料样品前处理方法及比较
Table 2 Comparison of common pretreatment methods for premelted slag

前处理方法	前处理效果	使用情况
硝酸-氢氟酸	消解时间长、不完全，留有 不溶物	时间长，效果不理想
硝酸-高氯酸	消解不完全，留有不溶物	效果不理想
混合熔剂熔融	过程复杂，熔融彻底，得清 亮待测液	复杂但效果理想

表3 分析线强度及常见干扰
Table 3 Intensity and common interference of analytical line

分析线	强度	常见干扰谱线
308.215	20 401	V 308.211
396.152	1 029 732	Nd 396.221, Ce 396.091, Fe 396.114
394.401	415 947	Ce 394.398



(a) Al 308.215 nm

(b) Al 396.152 nm

(c) Al 394.401 nm

图2 分析谱线

Fig. 2 Analytical line

体的30.0 $\mu\text{g/mL}$ 铝标准溶液进行测定,结果见表4。由表4可知,随着钙基体浓度的升高,铝的测定结果无明显变化,表明钙基体对铝元素的测定没有显著作用。

2.4 工作曲线和检出限

仪器在最佳工作条件下对标准溶液系列进行测定,铝的质量浓度为横坐标,其相对发射强度为纵坐标,绘制工作曲线。工作曲线相关信息见表5。在仪器最佳工作条件下对空白溶液连续测定11次,以3倍标准偏差计算方法中铝检出限,以10倍标准偏差计算方法中铝测定下限,结果见表5。

2.5 准确度及精密度试验

选择分析方法时,准确度和精密度是两个最重要的因素。准确度是指实验室结果接近真实值的程度,而精密度是指结果的重现性。

2.5.1 准确度试验

通过测量标准物质的结果与其认证值进行比较,计算差值是确定方法准确度的最有效、准确的方法。

在确定的仪器工作条件下,用该方法测定标准样品中氧化铝含量,进行结果比对。

结果计算:氧化铝含量(%)=(铝元素含量

$/53.963) \times 101.961 \times 100\%$ 。其中:Al原子量为26.981 5 g/mol, O原子量为15.999 4 g/mol。分别测定3个标准样品中氧化铝含量,检测结果见表6。

由表6可知,已知三个标准样品(BH0125-1, BH0126-2, 14[#])的测定值与标准值之差远小于允许差(通常结果允许差为其认定值的 $\pm 5\%$),符合常规实验室准确度要求。

2.5.2 精密度试验

依据上述试验方法分别测定BH0125-1, BH0126-2, 14[#]三个样品中氧化铝含量,进行精密度试验,结果见表7。由表7可知,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$)均小于2%。

表4 钙基体对铝测定结果的影响
Table 4 Effect of calcium matrix on detection results of aluminum

$P_{\text{Al}} / (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	Al测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
0	30.05
10	29.96
30	30.09
50	30.24
70	29.93
100	30.12

表5 线性范围、线性方程、相关系数,方法检出限和测定下限

Table 5 Linear range, linear regression equation, correlation coefficient, detection limit and low limit of detection

元素	分析谱线/nm	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	线性方程	相关系数	检出限/%	测定下限/%
Al	394.401	5.0 ~ 50.0	$y=141\ 901x - 3\ 729$	0.999 8	0.069	0.23

表6 标准物质分析结果 ($n=7$)

Table 6 Analysis results of CRM ($n=7$)

样品编号	测定值	认证值	差值	允许差
BH0125-1	12.15	12.34	0.19	0.62
BH0126-2	16.03	16.27	0.24	0.81
14 [#]	24.44	24.78	0.34	1.24

表7 精密度试验结果 ($n=11$)
Table 7 Results of precision experiment

样品 编号	测定值											平均值	RSD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
BH0125-1	12.01	12.00	12.16	12.31	12.15	12.01	12.12	12.21	12.22	12.31	12.18	12.15	0.87
BH0126-2	15.89	15.90	16.13	16.21	16.00	15.99	16.11	16.03	16.09	16.08	15.88	16.03	0.64
14 [#]	24.20	24.33	24.51	24.33	24.41	24.22	24.68	24.59	24.30	24.66	24.56	24.44	0.67

3 结论

通过试验,建立了准确、高效的样品前处理方法,选择了适合的分析谱线,对方法的基体效应、线性范围、相关系数、方法的检出限和测定下限均进行了相关的数值计算。同时,验证了方法的准确度和精密度,完整地建立了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定电渣重熔渣料中氧化铝的方法。该方法操作简便,准确度高,通用性好,适用性强,能较好地满足高品质电渣钢所必须的电渣重熔用预熔渣中氧化铝含量测定需要。

参考文献:

- [1] 姜周华,董艳武,张新法,等.电渣重熔用预熔渣的开发和应用[J].特殊钢,2011,32(3):1705-1713.
- [2] 董艳伍,姜周华,肖志新,等.电渣重熔用渣料烘烤过程的失重现象[J].东北大学学报(自然科学版),2010,31(8):1141-1144.
- [3] 杨建伟.高Al₂O₃高炉渣冶金性能的研究[D].唐山:河北理工大学研究生院,2005.
- [4] 巨建涛,安家良,史成斌,等.电渣重熔用低氟渣与Incoloy825合金中Al、Ti反应性的研究[J].稀有金属材料与工程,2020,49(1):233-240.
- [5] 降鹏刚,王瑜,李京川,等.核电主管道电渣重熔用预熔渣化学成分分析研究[J].大型铸锻件,2020(1):4-5,17.
- [6] 赵俊学,卢亮,赵忠宇,等.电渣重熔用五元高氟渣高温挥发机制[J].钢铁,2019,54(6):43-47.
- [7] 中国国家标准化管理委员会.耐火材料X射线荧光光谱化学分析:GB/T21114—2007[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [8] 中国国家标准化管理委员会.铝硅系耐火材料化学分析方法:GB/T 6900—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [9] 辛仁轩.等离子体发射光谱分析[M].(第1版).北京:化学工业出版社,2005.

Determination of Al₂O₃ in Premelted Slag for Electroslag Remelting Process by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

DUAN Shuang, ZHU Zhi, DONG Wen-bo, JIN Xiao-cheng, GAO Peng

(Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Foundry Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China)

Abstract:

Premelted slag for electroslag remelting process plays an important role in metallurgical industry. The content of Al₂O₃ directly affects the conductivity, desulfurization effect and remelting stability of premelted slag. To determine the content of Al₂O₃ rapidly and accurately has great significance in researching premelted slag system for electroslag remelting process and electroslag remelting technology. In the experiment, the sample in a platinum crucible with sodium carbonate + boracic acid mixed flux was burned at a high temperature furnace to remove carbon and fused completely; the fusion in the crucible was soaked out with (1+1) hydrochloric acid solution, and then was diluted with distilled water. Subsequently, the content of Al₂O₃ in the premelted slag was determined by using the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with Al 394.401 nm as the analytical line. There is no obvious matrix effect in the experiment. The mass concentration of aluminum in the range of 5.00~50.0 μg/mL was a linear relation with the corresponding emission intensity. The linear correlation coefficient of calibration curve of aluminum was higher than 0.999. The detection limit of this method was 0.069% and the low limit of detection was 0.23%. The proposed method was applied to the determination of Al₂O₃ in all the three samples. The relative standard deviation (RSD, $n=11$) of detection results were between 0.64% and 0.87%.

Key words:

ICP-AES; premelted slag; Al₂O₃