

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 镁质耐火材料中次量及微量成分

王本辉\*, 梁献雷, 彭西高, 曹海洁

(中钢集团洛阳耐火材料研究院, 河南洛阳 471039)

**摘要:**采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定镁质耐火材料中 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ 等次量及微量成分。通过试验确定了熔样方法、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。结果表明,样品用四硼酸锂和碳酸锂混合熔剂在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 左右的温度下熔融,可以完全分解试样;引进试液中大量锂和基体镁对测定有影响,用基体匹配的方法克服,含量较高的钙、铁和铝对含量低的其他元素没有光谱干扰。用本法分析了镁质耐火材料标样BCS319和BHO116-3,测定值与认定值基本一致,相对标准偏差小于 $3\%$  ( $n=6$ )。

**关键词:**镁质耐火材料;电感耦合等离子体原子发射光谱法;基体效应

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

以 $\text{MgO}$ 为主成分的镁质耐火材料,通常 $\text{MgO}$ 的质量分数在 $85\%$ 及其以上,这种材料具有耐火性能高、高温强度大和抗碱性熔渣浸蚀性好的特点;而影响这种材料性能的主要因素是化学成分,因此需要准确检测。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<sup>[1]</sup>,在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;而采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)可进行多元素的同时测定,它具有灵敏度高、干扰少、线性范围宽等优点,因而广泛应用于各个行业<sup>[2-7]</sup>。利用ICP-AES同时测定镁质耐火材料的主成分及杂质元素已有文献报道<sup>[8]</sup>。文献所介绍的方法中,其主成分 $\text{MgO}$ 的求算采用差减法。镁质耐火材料通常采用碳酸钠和硼酸混合熔剂在 $900\sim 1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 熔融,再用热盐酸浸取,这种方法带入了镁质耐火材料中的待测元素钠,不宜采用。本文通过试验建立了采用四硼酸锂和碳酸锂熔样,ICP-AES同时测定镁质耐火材料中的 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

$\text{MnO}$ 等次量及微量成分方法,并用于实际样品的分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

iCAP 6000 SERIES型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国Thermo公司)。

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ 标准储备溶液:  $1.0\ \text{mg/mL}$ ,用时稀释为 $100\ \mu\text{g/mL}$ ;基体溶液: $\text{MgO}$ 质量浓度为 $5\ \text{mg/mL}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 质量浓度为 $40\ \text{mg/mL}$ ;混合标准系列溶液: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。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ 为优级纯,水为二级反渗透高纯水。

### 1.2 样品处理

称取 $0.200\ 0\ \text{g}$ 试样于铂金坩埚中,加 $1.500\ 0\ \text{g}$   $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 $0.500\ 0\ \text{g}$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 混合熔剂,混匀,盖上锅盖,将其置于高温炉内,从低温开

收稿日期: 2008-06-10

作者简介: 王本辉(1977-),男,硕士,工程师,无机材料分析; Tel: 0379-64205937, E-mail: wangbenhui-2003@163.com

始逐渐升温至 1 000 ℃ 左右,待试样完全分解(约 5~30 min),旋转坩埚,使熔融物附着于坩埚内壁上,冷却。将坩埚及坩盖置于盛有 20~30 mL 沸水及 10 mL 盐酸(1+1)的烧杯中,低温加热至熔融物全部溶解,取下冷却。转移至 200 mL 容量瓶中,用体积分数 5% 盐酸定容,摇匀。溶液的酸度尽可能与混合标准系列溶液一致,以消除酸度对分析结果的影响。同时配制 1 份空白溶液。

### 1.3 校准曲线绘制

为了避免混合标准溶液中元素过多导致相互影响,本实验将待测元素标准溶液分为 3 组。第 1 组: CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MnO; 第 2 组: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>; 第三组: SiO<sub>2</sub>。在本方法确定的优化工作条件(2.2)下测定各组混合标准溶液,绘制各元素的校准曲线。

各元素采用的波长、混合标准溶液的浓度范围及线性相关系数见表 1。

表 1 分析线波长,工作曲线浓度范围和线性相关系数  
Table 1 Wavelengths, concentration scope and correlation coefficient for calibration curves

组分 Component	波长(nm) Wavelength	浓度范围 (μg/mL) Concentration scope	线性相关 系数 Correlation coefficient
SiO <sub>2</sub>	288.158	0~50	0.999 76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238.204	0~100	0.999 93
TiO <sub>2</sub>	334.941	0~10	0.999 94
CaO	317.933	0~100	0.999 90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	396.152	0~100	0.999 89
K <sub>2</sub> O	766.490	0~10	0.999 94
Na <sub>2</sub> O	589.592	0~10	0.999 91
MnO	257.610	0~10	0.999 96

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样的分解

镁质耐火材料以 MgO 为主成分,其次是 SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MnO 等杂质。由于碱金属的硼酸盐具有很好的溶解这些金属氧化物的能力,故本文选用 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合溶剂,其中加入 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 是为了易于样品的浸取。为了样品充分溶解,同时又避免盐类过高给雾化器带来不利影响,最终选择加 1.500 0 g Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 和 0.500 0 g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合溶剂,溶剂与试样的质量比为 10:1。

### 2.2 等离子体发射光谱仪工作参数的优化

在 ICP-AES 分析中,为了得到最佳分析条件,需要对各个工作参数进行优化,这些参数主要包括 RF 功率、雾化器压力和观测高度。由于这些参数与元素的物理化学性质有着复杂的关系,一般只能通过试验方法进行选择。在实验中,对于不同类型的样品有不同的优化目标,本实验以信背比作为优化目标。采用 5 μg/g 的各组标准溶液,考察了雾化器压力及功率的影响。试验确定最佳分析条件:功率为 1 150 W(测 Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mn)和 950 W(测 K, Na);雾化器压力为 0.2 MPa;辅助氩气流量为 0.5 L/min;冲洗时间为 30 s;冲洗泵速为 100 r/min;分析泵速为 50 r/min;观测高度为 15 mm;观测高度一般不可调;积分时间为长波 5 s,短波 15 s(取 3 次平均值)。

### 2.3 分析谱线的选择

样品中待测元素含量高低不同,在选择分析线时主要考虑低含量元素的灵敏度和各个元素之间的谱线干扰。元素分析时尽可能选择波形完整、成像位置好、共存元素之间无光谱干扰、波长差值大、强度适中的谱线作为待测元素的分析线。根据全谱仪每个元素可同时选择多条分析谱线的特点,同时考虑到共存元素的相互干扰,每个元素先选择 2~4 条谱线进行测定,然后利用混合标准溶液在各分析线波长处依次扫描并做对照,依据计算机显示的谱线及背景的轮廓和强度值,选择分析线。结果见表 1。

### 2.4 基体效应

由于在实验中引入了大量碱金属锂,因此考察了碱金属锂对待测元素的光谱干扰。结果表明,基体锂在常规观测区域对待测元素钙、铁有明显的增感效应。因此,必须在绘制工作曲线时进行基体匹配。为考察大量 MgO 基体的存在对测定 SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MnO 的影响,本文做了不同浓度的 MgO 基体对待测元素谱线强度的影响实验,结果如表 2。

从表 2 可以看出:各待测元素谱线强度随基体 MgO 浓度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<sup>[9]</sup>。为控制激发条件,改善 Mg 的散射光影响,工作曲线中除要加入基体缓冲剂(如  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )外,还须加入与样品相同量的 MgO 基体,使谱线行为趋于一致。表 2

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, 只在一较窄范围波动, 特别是在中间偏高段(如 90% 附近), 谱线强度相对稳定。故对校准曲线进行基体匹配时, 选择 MgO 的质量分数为 90%。

表 2 MgO 浓度对待测元素谱线强度的影响

Table 2 Effect of MgO concentration on spectral line intensity of determined elements cps

MgO(w/%)	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
K	4 644	4 693	4 664	4 650	4 685	4 637	4 630	4 664
Al	2 976	2 882	2 945	2 995	2 956	2 936	2 967	2 959
Ti	16 730	17 000	1 7160	17 180	17 330	17 230	17 100	17 020
Na	41 050	41 480	42 150	42 020	41 900	42 210	43 050	43 360
Mn	49 680	49 670	50 030	49 860	49 500	49 360	49 760	49 290
Ca	391 600	390 000	388 500	389 050	386 000	388 200	389 050	389 200

### 2.5 谱线干扰

样品中各待测元素含量通常在 5% (质量分数) 以下, 个别高钙高铁高铝的样品可达 7% 以上, 有时甚至达 10% 以上。对于待测元素之间的谱线干扰, 分别考察了含量较高的钙、铁和铝元素对低含量元素的干扰情况, 结果未发现存在光谱干扰现象。

### 2.6 准确度和精密度

准确称取 0.200 0 g 试样于铂皿中, 按 1.2 进行样品处理, 选择各元素的分析谱线, 进行 ICP-AES 测量, 结果见表 3。由表 3 可知, ICP-AES 测定标样的结果与认定值基本一致, 说明本法有较好的准确度。同时, 采用本法对同一样品连续进行了 6 次平行测定, 计算其相对标准偏差, 结果见表 3。由表 3 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。

表 3 样品的分析结果 (n=6)

Table 3 Analytical results for sample

试样 Sample	分析成分 Compound determined	认定值 (w/%) Certified	测定值 (w/%) Found	相对标准 偏差(%) RSD	试样 Sample	分析成分 Compound determined	认定值 (w/%) Certified	测定值 (w/%) Found	相对标准 偏差(%) RSD
BCS319	SiO <sub>2</sub>	1.55	1.52	2.2	BHO116-3	SiO <sub>2</sub>	2.01	2.09	0.8
	CaO	2.28	2.32	0.4		CaO	6.81	6.92	0.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.97	0.97	1.1		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.69	0.62	1.1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.63	4.65	1.2		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.30	7.40	0.7
	TiO <sub>2</sub>	0.03	0.03	1.4		TiO <sub>2</sub>	0.021	0.023	0.6
	K <sub>2</sub> O	0.02	0.02	2.4		K <sub>2</sub> O	—	—	—
	Na <sub>2</sub> O	0.04	0.035	2.9		Na <sub>2</sub> O	—	—	—
MnO	0.14	0.13	1.1	MnO	0.14	0.13	0.5		

### 参考文献:

[1] GB/T 5069-2007 镁质及镁铝(铝镁)质耐火材料化学分析方法[S].  
[2] 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源—原理、装置和应用

[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.  
[3] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.  
[4] 陈新坤. 电感耦合等离子体发射光谱法原理和应用[M]. 天津: 南开大学出版社, 1987.  
[5] 张卫东, 曾泽. 高频熔解 ICP-AES 法测定镁砂中硅铁

- 铝钙锰[J]. 现代科学仪器 (Modern Scientific Instruments), 2002, 1: 62-63.
- [6] 刘伟, 徐霞. ICP-AES法同时测定硅质物料中多种金属元素[J]. 化学分析计量 (Chemical Analytical and Meterage), 2006, 4(15): 27-28.
- [7] 聂西度, 李立波. 铝土矿中杂质元素的 ICP-AES 分析研究[J]. 金属矿山 (Metal Mine), 2006, 9: 55-57.
- [8] 孙哲平, 欧阳昌俊, 赵守成. 出口镁质耐火材料的 ICP-AES 测定[J]. 光谱实验室 (Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory), 2002, 2(19): 237-240.
- [9] 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.

## Determination of minor and micro components in magnesian refractory by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

WANG Ben-hui\*, LIANG Xian-lei, PENG Xi-gao, CAO Hai-jie  
(Luoyang Institute of Refractories Research, Sinosteel Group, Luoyang 471039, China)

**Abstract:** The simultaneous determination of minor and macro components including  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{MnO}$  in magnesian refractory was conducted by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The sample melting method, the optimal working parameters of instrument, the analysis conditions of ICP-AES and spectral lines for analysis were confirmed through experiments. Moreover, the matrix effect was investigated. The results showed that samples could be completely decomposed by melting in lithium tetraborate and lithium carbonate mixed flux at about 1 000 °C. The introduction of lots of lithium and matrix magnesium in solution affected the determination, which could be corrected by matrix matching. Calcium, iron and aluminium with high content had no spectral interference with other elements with low content. This method was applied to the determination of standard magnesian refractory including BCS319 and BHO116-3. The measuring results was basically accordant with the certified value and RSD was below 3 % ( $n=6$ ).

**Key words:** magnesian refractory; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; matrix effect

# 电感耦合等离子体原子发射光谱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](#), [彭西高](#), [曹海洁](#), [WANG Ben-hui](#), [LIANG Xian-lei](#), [PENG Xi-gao](#), [CAO Hai-jie](#)  
作者单位: [中钢集团洛阳耐火材料研究院, 河南洛阳, 471039](#)  
刊名: [冶金分析](#) [ISTIC](#) [PKU](#)  
英文刊名: [METALLURGICAL ANALYSIS](#)  
年, 卷(期): 2009, 29(2)  
被引用次数: 3次

## 参考文献(9条)

1. [GB/T 5069-2007. 镁质及镁铝\(铝镁\)质耐火材料化学分析方法](#)
2. [辛仁轩 电感耦合等离子体光源-原理、装置和应用](#) 1984
3. [辛仁轩 等离子体发射光谱分析](#) 2004
4. [陈新坤 电感耦合等离子体发射光谱法原理和应用](#) 1987
5. [张卫东;曾泽 高频熔解ICP-AES法测定镁砂中硅铁铝钙锰](#) [期刊论文]-[现代科学仪器](#) 2002(1)
6. [刘伟;徐霞 ICP-AES法同时测定硅质物料中多种金属元素](#) [期刊论文]-[化学分析计量](#) 2006(15)
7. [聂西度;李立波 铝土矿中杂质元素的ICP-AES分析研究](#) [期刊论文]-[金属矿山](#) 2006(9)
8. [孙哲平;欧阳昌俊;赵守成 出口镁质耐火材料的ICPAES测定](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#) 2002(19)
9. [寿曼立 仪器分析: \(二\) 发射光谱分析](#) 1980

## 本文读者也读过(10条)

1. [岳所祥. Yue Suoxiang 用WLD-4C型光电直读光谱仪测定镁合金中的杂质成份](#) [期刊论文]-[仪器仪表与分析监测](#) 2005(3)
2. [林光西. 徐霞. 张静梅. LIN Guang-Xi. XU Xia. ZHANG Jing-Mei ICP-MS测定土壤样品中的有效锰、铜和锌](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#) 2006, 23(6)
3. [邱会东. 胥陆军. 兰伟. 杨治立. 申鹏飞. 封炜涛. QIU Hui-dong. ZAN Lu-jun. LAN Wei. YANG Zhi-li. SHEN Peng-fei . FENG Wei-tao 亚硝基R盐分光光度法测定镁合金中铜和铁](#) [期刊论文]-[冶金分析](#) 2008, 28(4)
4. [蒋薇. JIANG Wei X射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿成分](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#) 2005, 22(5)
5. [吴少尉. 吴吉炎. 余爱农. 陈文武. 金萍. 杨明 富氧空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定地质样品中钛](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#) 2003, 20(6)
6. [叶晓英. 李帆 ICP-AES法测定铁钨合金中主量元素钨及7种杂质元素的研究](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#) 2001, 18(5)
7. [李淑斌. LI Shu-Bin 火焰原子吸收光谱法测定大百合中的铁、锌和锰](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#) 2006, 23(6)
8. [王志. 周方钦. 沈真. WANG Zhi. ZHOU Fang-qin. SHEN Zhen ICP-AES法测定钢中钒、钛](#) [期刊论文]-[冶金分析](#) 2005, 25(1)
9. [侯列奇. 李洁. 王树安. 卢菊生. HOU Lie-Qi. LI Jie. WANG Shu-An. LU Ju-Sheng 电感耦合离子等离子体-原子发射光谱法测定银中22种微量元素](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#) 2007, 24(3)
10. [黄宗平. 董清木. HUANG Zong-ping. DONG Qing-Mu X射线荧光光谱法同时测定渣油中的硫、钒和镍](#) [期刊论文]-[光谱实验室](#) 2005, 22(4)

## 引证文献(3条)

1. [陈江. 费勇. 吴锦芳. 倪晓芳. 吴惠英 氯化锂增敏-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地表水中铅锰](#) [期刊论文]-[冶金分析](#) 2010(4)

2. 李良军.姚永生.王秋莲 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅精矿中6种元素[期刊论文]-冶金分析 2010(3)
3. 姚永生 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定碳化硅中杂质元素[期刊论文]-冶金分析 2010(7)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_yjfx200902005.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_yjfx200902005.aspx)