

分光光度法快速测定钢铁中的锰、磷、硅

袁秉鉴 戴祥胜

(无锡市高速分析仪器厂 214151)

摘要 用硝酸、过硫酸铵溶解试样,在较高温度下,分别用过硫酸铵光度法测定钢铁中的锰含量,钼磷钼蓝光度法测定磷含量,抗坏血酸硅钼蓝光度法测定硅含量。方法简便、快速、灵敏、准确并已应用于锰、磷、硅自动分析仪。

关键词 分光光度法 钢铁 锰 磷 硅 测定

研究钢铁中锰、磷、硅含量的快速测定方法,对于炉前现场检测及生产线检测设备的制造都具有重要的意义。为此,笔者研究了一种锰、磷、硅联测的快速分光光度法。该法不仅可用于碳素钢,中、低合金钢,生铁及铸铁中锰、磷、硅含量的炉前分析,而且还可用于锰、磷、硅自动分析仪。已用于实际样品测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

分光光度计:HC-2型,无锡高速分析仪器厂;

溶剂 A:硝酸(1+4);

溶剂 B:50 g/L 过硫酸铵溶液;

硝酸银溶液:1 L 5 g/L 硝酸银溶液中加入 10 mL 浓硝酸,贮于棕色瓶中;

过硫酸铵溶液:100 g/L,贮于棕色瓶中;

消砷剂:称取 20 g 无水亚硫酸钠、20 g 硫代硫酸钠溶于 1000 mL 水中,贮于棕色瓶中;

磷络合剂:称取 10 g 硝酸铋溶于 500 mL 硝酸(1+3)中,称取 10 g 钼酸铵、15 g 酒石酸钾钠溶于 500 mL 水中,然后将两种溶液混合均匀;

磷还原剂:称取 0.1 g EDTA、10 g 抗坏血酸溶于 1000 mL 水中,贮于棕色瓶中;

硅络合剂:称取 30 g 钼酸铵、20 g 无水碳酸钠溶于 300 mL 水中,定容至 1000 mL;

硅还原剂:称取 20 g 抗坏血酸、40 g 草酸溶于 500 mL 水中,加 20 mL 浓硫酸,定容至 1000 mL,贮于棕色瓶中;

实验用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 标准母液的制备

选取与试样牌号相同而锰、磷、硅含量各不相同的 4 种标准样品,分别称取 0.2000 g 钢屑或 0.1000 g 铸铁屑标准样品于 4 个 150 mL 锥形瓶中,各加 30

mL 溶剂 A,加热至试样完全溶解,立即再加 25 mL 溶剂 B,摇匀,继续加热至无密集小气泡后取下,用脱脂棉过滤石墨碳,用滤纸过滤金属碳化物,分别移入 4 个 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀。此 4 种溶液即为标准母液。

1.2.2 工作曲线的绘制

锰工作曲线的绘制 分别量取 4 种标准母液各 20 mL 于 4 个 150 mL 锥形瓶中,各加 5 mL 硝酸银溶液,10 mL 过硫酸铵溶液,在 70~90℃ 水浴中摇动 40 s,取出,流水冷却至室温。以水作参比,用 2 cm 比色皿,在 HC-2 型分光光度计 540 nm 处,依次对 4 种锰标准显色液进行测定。测定结束后,仪器便可根据标准样品中锰的含量及其对应的吸光度,自动打印出锰的工作曲线。

磷工作曲线的绘制 分别量取 4 种标准母液各 15 mL 于 4 个 150 mL 锥形瓶中,各加 5 mL 消砷剂,在 50~60℃ 水浴中摇动 40 s,取出,各加 10 mL 磷络合剂,摇匀,再各加 10 mL 磷还原剂,摇匀,流水冷却至室温。以水作参比,用 2 cm(高磷含量用 1 cm)比色皿,在 HC-2 型分光光度计 690 nm 处,依次对 4 种磷标准显色液进行测定。测定结束后,仪器便可根据标准样品中磷的含量及其对应的吸光度,自动打印出磷的工作曲线。

硅工作曲线的绘制 分别量取 4 种标准母液各 10 mL 于 4 个 150 mL 锥形瓶中,各加 15 mL 硅络合剂,在 50~60℃ 水浴中摇动 40 s,取出,再各加 20 mL 硅还原剂,摇匀,流水冷却至室温(高硅含量应加水至 100 mL)。以水作参比,用 1 cm 比色皿,在 HC-2 型分光光度计 690 nm 处,依次对 4 种硅标准显色液进行测定。测定结束后,仪器便可根据标准样品中硅的含量及其对应的吸光度,自动打印出硅的工作曲线。

收稿日期:2001-02-19

1.2.3 试样母液的制备

分别称取 0.2000 g 钢屑或 0.1000 g 铸铁屑试样于 150 mL 锥形瓶中,按 1.2.1 标准母液的制备程序,制备试样母液。

1.2.4 显色测定

锰的测定 量取 20 mL 试样母液于 150 mL 锥形瓶中,加 5 mL 硝酸银溶液,10 mL 过硫酸铵溶液,在 70~90℃ 水浴中摇动 40 s,取出,流水冷却至室温。在处于绘制锰工作曲线工作状态的 HC-2 型分光光度计上,用与测定锰标准显色液相同的比色皿,测定其吸光度。仪器便会在 2 s 内完成测定,并显示出试样中锰的含量。

磷的测定 量取 15 mL 试样母液于 150 mL 锥形瓶中,加 5 mL 消砷剂,在 50~60℃ 水浴中摇动 40 s,取出,加 10 mL 磷络合剂,摇匀,再加 10 mL 磷还原剂,摇匀,流水冷却至室温。在处于绘制磷工作曲

线工作状态的 HC-2 型分光光度计上,用与测定磷标准显色液相同的比色皿,测定其吸光度。仪器便会在 2 s 内完成测定,并显示出试样中磷的含量。

硅的测定 量取 10 mL 试样母液于 150 mL 锥形瓶中,加 15 mL 硅络合剂,在 50~60℃ 水浴中摇动 40 s,取出,加 20 mL 硅还原剂,摇匀,流水冷却至室温。在处于绘制硅工作曲线工作状态的 HC-2 型分光光度计上,用与测定硅标准显色液相同的比色皿,测定其吸光度。仪器便会在 2 s 内完成测定,并显示出试样中硅的含量。

2 结果与讨论

2.1 样品分析

称取 0.2000 g 钢屑和 0.1000 g 铸铁屑,按照实验方法进行测定。测定铸铁屑中硅含量时,其测定液显色后,用水定容至 100 mL。测定结果见表 1。

表 1 钢及铸铁样品中锰、磷、硅含量测定结果

| 样品 | 锰 | | | 磷 | | | 硅 | | |
|------|-----------|------|------|-------------|-------|-------|-----------|------|-------|
| | 测定值 | 平均值 | 标称值 | 测定值 | 平均值 | 标称值 | 测定值 | 平均值 | 标称值 |
| 钢 1 | 0.85 0.86 | 0.86 | 0.86 | 0.006 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.03 0.04 | 0.03 | 0.030 |
| | 0.88 0.85 | | | 0.008 0.006 | | | 0.03 0.02 | | |
| 钢 2 | 1.37 1.36 | 1.37 | 1.36 | 0.048 0.047 | 0.047 | 0.048 | 0.60 0.61 | 0.60 | 0.600 |
| | 1.38 1.36 | | | 0.046 0.046 | | | 0.60 0.59 | | |
| 铸铁 1 | 0.92 0.91 | 0.92 | 0.93 | 0.420 0.400 | 0.415 | 0.41 | 2.68 2.62 | 2.66 | 2.66 |
| | 0.94 0.92 | | | 0.415 0.425 | | | 2.60 2.72 | | |
| 铸铁 2 | 1.25 1.24 | 1.24 | 1.24 | 0.625 0.630 | 0.636 | 0.635 | 3.80 3.92 | 3.85 | 3.86 |
| | 1.23 1.22 | | | 0.640 0.650 | | | 3.84 3.85 | | |

2.2 仪器化效果

为了满足现场测定的需要,笔者按照本法对 HCA-3B 型锰、磷、硅自动分析仪进行了改进,在该仪器上实现了本法锰、磷、硅联测的自动化。从溶样到测定出该 3 种元素的含量仅需 3~5 min,极大地提高了测定速度,而且还提高了仪器的灵敏度,锰、磷和硅的检出限分别为 0.05%、0.003% 和 0.005%。由于本法所用标准母液试剂稳定,腐蚀性小,所以标准母液试剂不必天天配,仪器故障率也低。

2.3 精密度 P_r

笔者曾推荐用 P_r 表示测定的精密度,并统计归纳出 $P_r = 0.66R (R = X_{\max} - X_{\min})^{[1]}$ 。按照这一公式,本法测定锰、磷和硅的精密度分别为 0.020%、0.0013% (钢)~0.020% (铸铁) 和 0.013% (钢)~0.079% (铸铁)。

2.4 硝酸-过硫酸铵溶样的优点

试验证明,测定钢铁中的锰、磷、硅,用硝酸-过

硫酸铵溶样具有以下优点:(1)溶样速度快。一般碳素钢及铁可在 2 min 内完成,中、低合金钢不超过 3 min;(2)不易使硅酸脱水、聚集,故可先将标准样品配制成母液,省去了现场测定时的配制工作;(3)锰的显色液稳定时间长;(4)磷的显色灵敏度高;(5)溶液中含氮的氧化物,保证了磷钼蓝和硅钼蓝的稳定性。

含碳量大于 0.3% 的铬钢 ($Cr \leq 2\%$) 对于锰、磷、硅的测定几乎没有影响,只要标准样品与试样同属一类钢即可。

2.5 砷对测定磷含量影响的消除

在实验方法条件下,加 5 mL 消砷剂,砷酸被亚硫酸钠还原后,与硫代硫酸钠反应形成沉淀 As_2S_3 [2],由于硝酸的存在,沉淀会重新被氧化,因此,必须加入过量的亚硫酸钠。

2.6 温度的影响

温度对锰、磷、硅的显色反应时间影响极大。在

室温下,锰、磷、硅的显色反应时间分别为 10~15 min、3~5 min 和 5~10 min。为了消除这种影响,本法中锰的显色反应在 70~90℃ 进行,磷和硅的显色反应在 50~60℃ 进行。在此条件下,其显色反应时间都可在 40 s 内完成。

另外,温度对测定吸光度也有影响,温度高会使测定的吸光度偏低。为了消除这种影响,在手工操作时,应在显色反应完成后,冷却至室温,再进行测定。由于改进的 HCA-3B 型锰、磷、硅自动分析仪由微机控制,使同批测定都在同一温度、同一时间进

行,因而消除了温度差异的影响。

2.7 称样和量取母液误差的影响

试验表明,影响光度法最大的因素是称样和量取母液的误差。为了把这两种误差的影响降低到最小程度,笔者建议称样量一般不要少于 0.1 g,而量取母液量最好不少于 10 mL。

参考文献

- 1 袁秉鉴.分光光度法的精密度和准确度.化学分析计量,2000,9(4):30
- 2 陈寿椿.重要无机化学反应.上海:上海科学技术出版社,1984. 935

QUICK DETERMINATION OF Mn, P AND Si IN THE STEEL AND IRON BY SPECTROPHOTOMETRY

Yuan Bingjian, Dai Xiangsheng

(Wuxi High-Speed Analysis Instrument Factory 214151)

ABSTRACT The sample is dissolved by nitric acid and ammonium persulfate, then at higher temperature the Mn content is determined by the ammonium persulfate photometric method, and the P content by the Bi-P-Mo blue photometric method and the Si content by the ascorbic acid Si-Mo blue photometric method. The method is simple, convenient, rapid, sensitive and accurate and has been applied to the automatic analysis instrument for Mn, P and Si in the steel and iron.

KEYWORDS spectrophotometry, steel and iron, Mn, P, Si, determination

原子吸收光谱分析中的化学干扰及其消除方法

原子吸收光谱分析中的化学干扰是指在溶液或火焰气相中发生的对待测元素有影响的化学反应,通常导致待测元素离解成基态原子的程度发生变化。这种影响可以是正效应,提高吸收信号;也可以是负效应,降低原子吸收的测定灵敏度。化学干扰是一种选择性的干扰效应,它不仅取决于待测元素和干扰元素的性质,而且还与火焰类型、火焰温度、火焰状态、观测部位、其它共存组分、喷雾器的性能、燃烧器的类型及雾滴的大小等有关。化学干扰分为凝相干扰和气相干扰。凝相干扰是指干扰发生在熔滴蒸发为分子蒸气之前。绝大部分阴、阳离子对待测元素的干扰都属于这类干扰。气相干扰是指干扰发生在样品蒸发为分子蒸气之后,如电离干扰等。

原子吸收光谱分析中的化学干扰较复杂,在进行具体实验时,需要根据特定的分析对象进行具体分析,采取不同的方法进行消除。

(1)加入释放剂。加入的释放剂与干扰离子生成更稳定或更难挥发的化合物,从而使待测元素从与干扰元素形成的化合物中释放出来。(2)加入保护剂。加入保护剂使待测元素不与干扰元素生成难挥发的化合物,可“保护”待测元素不受干扰。(3)加入缓冲剂。在试样和标准溶液中均加入过量的干扰元素可使干扰影响不再变化。由于加入缓冲剂的量是处在干扰不再变化的范围,因而能消除试液中因干扰元素含量不同引起的干扰。(4)几种试剂联合使用。可以更有效地克服干扰。如 8-羟基喹啉与镧或 EDTA 与镧联合使用,可提高镧的释放效果,并可减少镧的用量。(5)利用高温火焰

消除干扰。许多在低温火焰中出现的干扰,在高温火焰中可部分或完全消除。(6)选择适当的测定条件。选择适当的燃烧比和测量高度有助于减少或克服干扰。(7)改变介质、溶剂或改善喷雾器的性能。(8)化学分离。化学分离是有效消除干扰的方法。常用的方法有萃取和离子交换等。(林)

食物可影响肤色

事实上,皮肤的黑白是天生的。虽然如此,我们还是可以通过饮食来调整皮肤中的黑色素,让皮肤在不知不觉中变白、变美。

注意少摄入富含酪氨酸的食物。因为酪氨酸是黑色素的基础物质,也就是说,黑色素是由酪氨酸经酪氨酸酶的作用转化而来的,如果酪氨酸摄入少了,那么合成黑色素的基础物质也就少了,皮肤就可以变白了。所以应少吃富含酪氨酸的食物,如马铃薯和红薯等。

注意多摄入富含维生素 C 的食物。化学实验证明,黑色素形成的一系列反应多为氧化反应,但当加入维生素 C 时,可阻断黑色素的形成。因此,应多吃富含维生素 C 的食物,如酸枣、鲜枣、蕃茄、刺梨、柑桔和新鲜绿叶蔬菜等。

另外,还要注意多摄入富含维生素 E 的食物。现代科学研究证明,维生素 E 在人体内是一种抗氧化剂,特别是脂肪的抗氧化剂,能抑制不饱和脂肪酸及其它一些不稳定化合物的过氧化。人体内的脂褐素是不饱和脂肪酸的过氧化物。维生素 E 具有抑制它们过氧化的作用,并能有效地抵制脂褐素在皮肤上的沉积,使皮肤保持白皙。同时,维生素 E 还具有抗衰老作用。富含维生素 E 的食物有卷心菜、菜花、芝麻油、芝麻、葵花子油、葵花子和菜子油等。(科文)