

ICP-AES 法测定高温合金中硼的研究

Study on Determination of Element B in High-temperature Alloys by ICP-AES

徐普德, 张海燕 (贵州安大航空锻造有限责任公司, 安顺 561005)

XU Pu-de, ZHANG Hai-yan

(ANDA Aviation Forging Co. Ltd., Anshun 561005, China)

摘要: 研究了硼元素光谱线的特性及其光谱干扰, 建立了不须分离干扰元素和不充氮条件下, 直接测定高温合金中微量硼元素的 ICP-AES 法。

关键词: 硼; 光谱干扰; 测定; ICP-AES

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 12-0025-02

Abstract: Character of spectral line with B element, and its spectral interference were studied. In condition without separating interference element and filling N, ICP-AES method was adopted to determine trace element B in high-temperature alloy.

Key words: B; spectral interference; determination; ICP-AES

钢中加入痕量硼可强化晶界, 降低形成晶界裂纹倾向, 减轻有害杂质作用, 提高强度和塑性^[1]。

在已有测定高温合金硼的方法中, 大多采用分光光度法或离子选择电极法, 不但操作繁琐, 而且对于测定高铌、钽试样较困难。而用 ICP-AES 法检测硼, 虽然有很好的检测限, 但是测定硼的几条谱线都不同程度的受到各元素的干扰。前人曾用化学方法分离干扰元素后再用 ICP-AES 法测定复杂样品中的硼^[2], 由于分离手续冗长, 无法得到广泛应用。高温合金成分较复杂, 能否采用不经分离干扰而直接测定硼含量尚需深入研究。本文作者曾采用真空紫外区的硼谱线对硼含量进行测定, 但光室需充氮或抽真空来消除氧吸收, 故操作起来较费时, 分析成本很高, 且不能保证光室完全无氧, 因此会造成分析不准。鉴于此, 研究了硼元素谱线的特性, 以及高温合金各元素谱线对硼元素谱线的干扰情况, 并在此基础上通过实验, 建立了一套不需化学分离干扰元素和不充氮条件下直接测定高温合金微量硼的方法, 取得了满意的效果。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

仪器为电感耦合等离子体直读光谱仪。

射频发生器频率: 40.68MHz; 功率: 1kW; 冷却气流量: 12L/min; 护套气流量: 0.3L/min; 载气流量: 0.4L/min; 观测高度: 感应线圈上方 15mm; 溶液提升量: 1.5mL/min; 积分时间: 0.5s; 光栅: 全息 4320gr/mm; 焦距: 1.0m; 狭缝:

20/25 μ m; 分析谱线: B249.678nm。

1.2 试剂及标准溶液

1.2.1 试剂

盐酸: ρ 1.19g/mL; 硝酸: ρ 1.42g/mL; 氢氟酸: ρ 1.128g/mL。

1.2.2 标准溶液

硼标准溶液: 50 μ g/mL; 各元素标准溶液。

1.2.3 高标溶液

按高温合金的硼含量上限值加入硼标液, 其余合金元素按含量中限加入相应标液, 也可用同牌号标钢补加硼标液作为高标。

1.2.4 低标溶液

试剂空白溶液, 除不加硼标液外, 其配制方法与高标溶液相同。

1.3 分析步骤

称取 0.2000g 试样于 100mL 石英烧杯中, 加 15mL 盐酸在电炉上低温加热, 滴加 3mL 硝酸使试样溶解, 如有不溶物可滴加 0.5mL (约 10 滴) 氢氟酸, 溶解王水不溶物, 冷却后, 将溶液移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度摇匀。

按上述的工作条件进行测量, 经背景扣除和干扰校正后计算出硼含量。

2 结果与讨论

2.1 硼元素谱线的特性与光谱干扰实验

常用的硼元素分析线有四条, 其特性及其可能产生光谱干扰的元素整理见表 1^[3,4]。

光谱干扰是分析元素所发射的辐射和干扰组分

表 1 硼谱线特性及可能光谱干扰元素

Table 1 Character of spectral line with B and its spectral interference element

元素	波长 /nm	强度			激发电位 /eV	可能产生光谱 干扰元素
		电弧	火花	ICP		
B1	249.773	500	400	63	4.96	Sn, Fe, V, Mo, Co, W, Mn, Vi
B2	249.678	300	300	53	4.96	Fe, W, Zr, In, Cr, Nb, V, Mo
B3	208.959	150	20	30	5.94	Zr, Mo, W, Hf
B4	208.893	100	15	25	5.94	Ni, W, Cr, Hf, Zr, Ta

引起的其他辐射分离不完全而产生的干扰，谱线干扰是光谱干扰的重要形式，它是伴生组分的原子或离子谱线重叠在分析元素谱线上引起的干扰。通常是使用分辨本领高的光谱仪，取窄的狭缝宽度对辐射进行调制以及对背景辐射进行校正等方法来减小或消除光谱干扰。

通过画图看出除 Fe, Ni, W, Mo, Hf 等谱线外，其余 Nb, Cr, V, Co, Zr, Ta, Sn, In 等元素谱线干扰影响甚微。

画图结果显示：（1）B208.893nm 受 Ni 208.898nm 严重干扰，两谱线已严重重叠，因而不能作为高温合金中 B 的分析线用；（2）B208.959nm 受 Mo 208.952nm 严重干扰，两谱线已严重重叠，对于含 Mo 的高温合金不适于作为分析线；（3）W 249.664nm 对 B249.678nm 虽有干扰，但两谱线能较好分开，Hf 249.699nm 对 B249.678nm 也有一定影响；（4）Fe 249.782nm 对 B249.678nm 有较严重干扰，出现双峰但可分开。

从谱线干扰情况看，B249.678nm 和 B249.773nm，可以用来作为分析线进行高温合金 B 含量的测定。因 B249.678nm 和干扰线 W 249.664nm，Hf 249.699nm 比 B249.773nm 与干扰线 Fe 249.782nm 分的更开，而其检测限相差不大，故只选定 B249.678nm 来测定硼分析线，并对其进行干扰校正，测得其干扰校正系数分别为 0.00021% B/1% W，0.0008% B/1% Hf。其它主量元素引起的干扰总效应可通过背景校正消除，也可采用匹配的方法来抵消谱线干扰。

2.2 分解试样时酸的选择

以盐、硝酸为基础，以加入磷酸、氢氟酸、柠檬酸对 B 谱线及干扰线强度的影响来确定酸的选择。实验结果表明：加入柠檬酸 B 谱线降低，而 W 谱线不降低，对分析硼不利；加入磷酸和氢氟酸 B 谱线峰略有提高，而 W, Hf 谱线峰高变化不大，也就是 B 的相对强度略有提高，但磷酸的加入会在雾化系

统中产生磷酸盐沉积，而氢氟酸的加入，对雾化器会有腐蚀作用，须使用耐氢氟酸雾化器，所以一般只推荐使用盐、硝酸溶样，盐、硝酸的配比根据样品不同可有变化，但标准和样品的酸度应保持一致。

2.3 电气条件与进样量的选择

选定功率为 1.5, 1.2, 1kW，溶液提升量分别为 1.8, 1.5, 1.2mL/min，固定气流量进行实验。确定最好的条件为功率 1kW，溶液提升量为 1.5mL/min。

工作曲线的线性系数达到了 0.9999 以上。

2.4 分析结果精密度与准确度

分析选择镍铬铁基、铁镍铬基、镍铬钴基等高温合金及合成试样进行 B 分析以验证方法的精密度与准确度，分析结果见表 2。

表 2 分析精密度与准确度 (%)

Table 2 Precision and accuracy of determination (%)

标准样品编号 (牌号)	硼含量 / %	8 次测得 平均值	相对误差	相对标准 偏差
A18-1 (GH132)	0.011	0.0105	- 4.5	1.5
A45 (GH33A)	0.009	0.0086	- 4.4	1.8
A39 (C263)	0.0038	0.0036	- 5.3	2.6
合成试样	0.001	0.0011	+ 10	3.8

3 结论

（1）本法测定高温合金中的硼含量结果准确可靠，结果的相对误差不超过 10%，相对标准偏差不大于 5%。

（2）本法适用多种基体高温合金硼含量的分析，不但比化学分离法具有更快的速度，也比化学法、离子选择电极法测定的速度快得多。

（3）本法选用 B 249.678 nm 线作为分析线，可不抽真空和不充氮，大大节约分析费用。

参考文献

[1] 高温合金相图谱编写组. 高温合金相图谱 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1979, 5.
[2] 杨荣金. 冶金分析, 1987, 7 (6): 57.
[3] 冶金工业部科技情报研究所编译. 光谱线波长表 [M]. 北京: 中国工业出版社出版, 1971: 543, 603.
[4] 万家亮. 现代光谱分析手册 [M]. 上海: 华中师范大学出版社, 1987, 6.

收稿日期: 2001-11-08; 修订日期: 2002-08-08
作者简介: 徐普德 (1943-), 男, 高级工程师, 联系地址: 贵州安顺安大航空锻造有限责任公司技术中心 (561005)。