

ICP-AES 法测定超高强度钢中 Mn, Si, Al, Ti, Nb, La 杂质元素

ICP-AES Determination of Mn, Si, Al, Ti, Nb, La in Ultrahigh Strength Steel

叶晓英, 冯艳秋(北京航空材料研究院, 北京 100095)

YE Xiao-ying, FENG Yan-qiu(Beijing Insititute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 介绍了采用 ICP-AES 测定超高强度钢中 Mn, Si, Al, Ti, Nb, La 的方法。研究了超高强度钢中基体元素、常见元素对六种杂质元素分析谱线的光谱干扰情况; 选择了合适的分析谱线; 工作曲线线性良好; 根据钢中共存元素的含量范围, 进行了加入回收实验和精密度、准确度实验, 测量结果满足分析要求。

关键词: ICP-AES; 超高强度钢; Mn, Si, Al, Ti, Nb, La

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1004-4381(2007)02-0046-03

Abstract: An ICP-AES method for determining Mn, Si, Al, Ti, Nb, La in ultrahigh strength steel is presented. The spectral interference of matrix and coexist elements were studied and analytical lines were selected. Satisfactory linearity of working curve was obtained. The method was proved to be accurate and rapid through the accuracy and precision experiments.

Key words: ICP-AES; ultrahigh strength steel; Mn, Si, Al, Ti, Nb, La

超高强度钢 23Co14Ni12Cr3MoER 具有良好抗拉强度, 断裂韧性, 焊接性能等性能, 因而具有良好应用前景。钢中严格控制 Si, Mn, Al, Ti 等杂质可使其达到最好的综合性能。因此准确分析超强度钢中杂质元素含量, 对于合金的研制和应用有重要意义。

目前有关钢中杂质元素分析已有一些报道^[1-3], 但无 23Co14Ni12Cr3MoE 中六元素同时分析的报道。本研究对该钢中六元素的分析方法进行了较为系统的研究。研究结果表明: 试样经王水溶解后, 按选定的仪器工作条件进行 ICP 测量, 分析结果令人满意。

1 实验

1.1 实验仪器及其工作条件

JY 170 ULTRACE 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(法国 Jobin Yvon 公司)。高频频率 40.68MHz; 入射功率 1.0kW; 反射功率<15W; 入射狭缝 20μm; 出射狭缝 80μm; 护套气流量 0.2L/min; 冷却气流量 15L/min; 样品提升量 1.2mL/min; 积分时间 2s; 分析波长: Mn 293.306nm, Si 288.158nm, Al 309.284nm, Ti 337.280nm, Nb 316.340nm, La 408.672nm。

1.2 主要试剂及标准溶液的配制

各元素标准溶液储备液均用其光谱纯的氧化物或纯度大于 99.95%(质量分数)的金属配制, 准确称量,

经酸溶解后配制成浓度为 1.00mg/mL 的标准溶液。

实验用试剂均为优级纯, 水为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的制备

准确称取 0.2000g 样品于 100mL 烧杯中, 加入王水 5mL, 在电炉上低温加热溶解, 稍冷, 转入 50mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

1.3.2 工作曲线的配制

根据试料中六种杂质元素的含量范围, 加入适量的六种杂质的标准溶液, 称取适量的铁, 按样品制备过程 1.3.1 同步处理, 作为工作曲线的高标和低标溶液。也可以按样品制备过程 1.3.1 同步处理一含铁的空白溶液作为低标溶液。

1.3.3 测量

在 1.1 的仪器工作条件下, 根据测试溶液的分析元素含量范围, 按照 1.3.2 的方法配制工作曲线, 用 ICP-AES 仪测量六种杂质的浓度或强度, 进行分析方法的研究。

2 实验结果与讨论

2.1 基体对分析元素及分析元素间的光谱干扰情况
根据超高强度钢中共存元素及其含量范围, 配制

一定浓度的共存元素单一标准溶液, 基体元素标准溶液 28mg/mL、单一分析元素标准溶液 0.2μg/mL 和 8μg/mL Mn (Mn1, Mn2), 0.2μg/mL 和 8μg/mL Si (Si1, Si2), 0.08μg/mL 和 4μg/mL Ti (Ti1, Ti2), 0.08μg/mL 和 4μg/mL Al (Al1, Al2), 0.08μg/mL 和 4μg/mL La (La1, La2), 0.08μg/mL 和 4μg/mL Ta (Ta1, Ta2), 0.08μg/mL 和 4μg/mL Nb (Nb1, Nb2), 0.6mg/mL Co, 0.16mg/mL Cr, 0.08mg/mL Mo, 0.52mg/mL Ni 及 16μg/mL Y (Y), 空白溶液 10% 盐酸 (SO_H), 10% 硝酸 (SO_N), 10% 王水 (SO), 在 Si, Nb, Al, Mn, Ti, La 及 Y 处进行谱线扫描, 得到波长范围为 0.1842nm 的谱图, 对谱图进行叠加放大处理, 根据对谱图的研究, 得出钢中基体元素铁以及共存元素, 分析元素间的光谱干扰情况。

扫描结果表明: (1) Si: 五条分析线中 212.412, 288.158nm 两条线较好, 另外三条线处 Fe 对 Si 均存在不同程度的背景干扰, 在 250.412, 252.851nm 处存在 Co 元素的峰干扰和铁的背景干扰。(2) Nb: 在 269.706nm 处存在基体 Fe 峰干扰, Co 重叠峰干扰。在 309.418nm 处 Ni 有较弱的峰干扰存在。在 313.079nm 处 0.08μg/mL Ti 对 Nb 的测定无影响, 4μg/mL Ti 已经存在较严重的峰干扰, 因此当试样中钛含量达到一定程度时应改为其它分析线。在 Nb322.548nm 处 Fe, Cr 存在峰干扰。316.340nm 是首选分析线, 不存在任何干扰。(3) Al: 在 237.312nm 处 Fe, Co, Cr, Mo, Ni 存在背景干扰, 同时 Co, Fe 存在峰干扰; 在 237.335nm 处 Co, Fe 存在背景, 峰干扰; 在 396.152nm 处 Mo 存在重叠峰干扰; 相对而言 309.284, 309.271nm 无干扰是首推分析线。(4) Mn:

在 257.610nm 处基体铁有背景干扰; 在 259.373, 294.920, 260.569nm 处基体铁有背景, 干扰峰存在; 在 259.373nm 处 Mo 对 Mn 的测定干扰严重; 在 260.569nm 处 Co 对 Mn 的测定干扰也不可忽视; 293.306nm 无干扰。(5) Ti: Ni 在 323.452nm 处有干扰峰存在, 干扰较弱, 对 0.08μg/mL Ti 的测定基本无影响; Mo 在 334.904nm 处有干扰峰存在, 对低含量 Ti 的测定需考虑影响; Cr, Mo 在 334.941nm 处有干扰峰存在, 干扰较弱; Mo, Ni 在 336.121nm 处有重叠峰, 干扰峰存在, 干扰不可忽视; Ni, Mo 在 337.280nm 处有弱重叠峰, 干扰峰存在但影响可忽视。(6) La: 333.749, 339.852, 408.672, 412.323nm 不受任何干扰; 基体铁在 379.478nm 右处存在尾翼干扰。

2.2 工作曲线线性实验

根据钢中各元素的含量范围, 合成系列标准溶液。在确定的仪器工作条件下, 建立工作曲线, 并测量线性系数, 实验结果表明, 待测六元素在工作曲线线性范围内的线性良好。各元素在工作曲线标准溶液系列中的百分含量和工作曲线的线性系数见表 1。

2.3 方法检出限

在确定的条件下, 用表 1 中 STD4 和 STD1 作为高标溶液和低标溶液建立工作曲线, 对含有铁基体溶液(STD0)进行了 10 次测定, 计算出了各元素的方法检出限^[4]。

根据检出限定义为:

检出限= 3 × σ_b / S

其中: σ_b 为空白信号强度值得标准偏差; S 为标准曲线斜率。结果见表 1。

表 1 工作曲线中分析元素的含量, 线性系数及方法检出限

Table 1 The elements contents of working curve, correlation coefficient and determination limit

Element	STD0 content/ %	STD1 content/ %	STD2 content/ %	STD3 content/ %	STD4 content/ %	Analytical lines/ nm	Correlation coefficient	Determination limit/ (μg • mL ⁻¹)
Si	0.0007	0.2007	0.050	0.0107	0.0057	288.158	0.999613	0.0108
Nb	0	0.10	0.05	0.01	0.002	316.340	0.999861	0.0072
Al	0	0.1	0.05	0.01	0.002	309.284	0.999932	0.0096
Mn	0.0044	0.2044	0.0544	0.0144	0.0064	293.306	0.999891	0.0060
Ti	0	0.10	0.05	0.01	0.002	337.280	0.999978	0.0024
La	0	0.10	0.05	0.01	0.002	408.672	0.999418	0.0024

2.4 准确度和精密度实验

本方法使用有基体匹配的工作曲线对待测元素进行测定。在 ICP-AES 分析方法中可使用标准加入法, 标准加入法原理如下: 取几份等量的试样, 其中一份不

加分析元素的溶液, 从第二份开始加入成比例的已知浓度的分析元素溶液, 绘制光谱强度对加入量的校准曲线, 该曲线反向外延与浓度坐标相交, 原点与交点的距离即为所测试样中分析元素的含量。该标准加入法

可以有效地消除基体和共存元素对测定的干扰,但使用的前提条件是需要进行背景扣除。本研究所选的谱线均无背景干扰,因此可以用标准加入法进行测定。

按所确定的仪器工作参数用标准加入法、工作曲线法分别进行 6 次测定考察方法精密度和准确度,并与标样推荐值对照,结果见表 2, 3。

表 2 精密度实验/(%)
Table 2 Results of precision test/(%)

Sample name	Element	Measured value	Mean value	Certified value	Recovery	RSD
D34	Si	0.067, 0.069, 0.067, 0.062, 0.059, 0.073	0.066	0.07	94.3	7.55
	Al	0.0289, 0.0283, 0.0287, 0.0288, 0.0299, 0.0281	0.0029	0.029	100.0	2.61
	Ti	0.020, 0.021, 0.021, 0.022, 0.020, 0.021	0.021	0.023	91.3	3.61
2364	Si	0.017, 0.017, 0.018, 0.016, 0.019, 0.018	0.018	—	—	5.99
	Mn	0.0098, 0.0097, 0.0095, 0.0095, 0.0098, 0.0096	0.0096	—	—	1.42
	Al	0.0042, 0.0043, 0.0045, 0.0046, 0.0045, 0.0062	0.0047	—	—	15.72
	Ti	0.0110, 0.0120, 0.0117, 0.0122, 0.0122, 0.0120	0.0119	—	—	3.84
	Nb	0.0040, 0.0040, 0.0040, 0.0048, 0.0044, 0.0039	0.0041	—	—	8.34
	La	0.0023, 0.0023, 0.0024, 0.0023, 0.0024, 0.0020	0.0023	—	—	6.45
D92	Si	0.273, 0.272, 0.268, 0.270, 0.255, 0.260	0.266	0.263	101.1	2.71
	Mn	0.497, 0.516, 0.527, 0.537, 0.505, 0.520	0.517	0.52	99.4	2.81
	Al	0.0108, 0.0117, 0.0128, 0.0108, 0.0106, 0.0104	0.0112	0.009	124.4	8.13
	Ti	0.0013, 0.0013, 0.0014, 0.0014, 0.0019, 0.0019	0.0015	0.0017	88.2	18.75

表 3 准确度实验/(%)
Table 3 Results of accuracy test/(%)

Sample name	Element	Measured value	Measured value by standard addition method	Measured value by ICP(NACIS)	Certified value
M	Si	0.019	0.019	0.018, 0.016	0.01*
	Mn	0.0096	0.010	0.0096, 0.0090	0.01*
	Al	0.0042	0.0041	< 0.005	0.003*
	Ti	0.012	0.013	0.013	0.010*
	La	0.0026	0.0023	0.0026	—
D195	Si	0.088	0.089	—	0.087
	Mn	0.038	0.034	—	0.038
D168	Si	0.165	—	—	0.176
	Mn	0.116	0.114	—	0.106
	Al	0.017	0.017	—	0.016

Note: * is information value

由表 2, 3 的分析结果可以看出, 用本方法与标准加入法的数据基本一致, 因此用本方法测定超高强度钢中六种杂质元素, 数据准确精密度结果令人满意。

3 结论

- (1) 经过准确度和精密度实验证明, 本方法快速、准确、可靠。在分析中, 可以选用 Mn 293 306, Si 288 158, Al 309 284, Ti 337. 280, Nb 316. 340, La 408 672 nm 为分析线。
- (2) 标准物质和试样的测试结果 RSD 为 0.61%~5.8%。满足日常超高强度钢中六种杂质元素的分析要求。

参考文献

[1] 关剑侠. ICP-AES 法测定普碳钢中和低合金钢中 As, Sn, Pb, Sb, Bi[J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 65- 67.

[2] 李安, 刘小平. ICP-AES 法测定钢中微量钙[J]. 冶金分析, 2003, 25(1): 66- 68.

[3] 王志, 周方钦, 沈真. ICP-AES 法测定钢中钒、钛[J]. 冶金分析, 2003, 23(1): 39- 437.

[4] 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源-原理、装置和应用[M]. 北京: 光谱实验室编辑部, 1984. 139- 143.

收稿日期: 2006-05-08; 修订日期: 2006-12-05

作者简介: 叶晓英(1964-), 女, 技师, 现从事材料化学分析工作, 联系地址: 北京 81 信箱 19 分箱(100095)。