

# 脉冲熔融-飞行时间质谱法测定钒氮合金材料中氧氮氢

但娟<sup>1,2</sup>, 陈小毅<sup>1,2</sup>, 刘林<sup>1,2</sup>, 杨倩倩<sup>3</sup>, 侯红霞<sup>3</sup>

(1. 国家钒钛制品质量监督检验中心, 四川攀枝花 617000; 2. 攀枝花市产品质量监督检验所, 四川攀枝花 617000; 3. 钢铁研究总院, 北京 100081)

**摘要:**随着人们对痕量杂质元素含量检测要求的逐年提高, 提出了一种钒氮合金中氧、氮、氢同时测定的方法。称取 0.050 g 经处理后的样品, 用洗净的镍箔包裹后放入镍篮中, 整体投入脱气后的高温石墨套坩埚中, 控制分析功率为 4.5 kW, 以<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>14</sup>N<sup>+</sup>、<sup>2</sup>H<sup>+</sup>作为氧、氮和氢的质谱分析线, 实现了脉冲熔融-飞行时间质谱法对钒氮合金材料中氧、氮和氢的同时测定。从实验结果可以看出, 在最优的实验条件下, 校准曲线的线性相关系数均大于 0.999, 方法中氧、氮和氢元素的检出限分别为 0.02、0.06 和 0.002 μg/g。将实验方法应用于钒氮合金样品中氧(6.5~94.3 μg)、氮(12~264 μg)、氢(0.10~8.8 μg)元素的测定, 测定结果与脉冲熔融-红外/热导法(IR/TCD)基本一致; 氧和氮的相对标准偏差(RSD, n=7)均小于 9%, 氢测定结果的标准偏差(SD, n=7)不大于 0.000 5%。

**关键词:**脉冲熔融-飞行时间质谱法; 钒氮合金材料; 氧; 氮; 氢

文献标志码: A 文章编号: 1000-7571(2016)06-0008-05

钒氮合金作为一种优异的合金添加剂被广泛应用于国防和航空航天等产业。在实际生产中, 为了提高钢筋强度, 在不影响钢筋的塑性和焊接性的前提下, 常用钒氮合金来代替钒铁进行钒合金化, 效果非常理想。目前测定金属材料中氧、氮、氢 3 个元素的方法主要是红外吸收法或热导法, 有氧、氮 2 个元素联测方法<sup>[1]</sup>, 还有氧、氮、氢 3 个元素联测方法<sup>[2-3]</sup>; 而对于钒氮合金中气体元素的测定方法主要是惰性气体熔融热导法测氮<sup>[4]</sup>、红外线吸收法测氧, 对于氢元素暂无标准方法。随着人们对痕量杂质元素含量的测定要求逐年提高, 目前所用的测试方法检出限都较高, 已不能满足日益增长的测试需求。钒氮合金中氧、氮、氢如何实现高效联合测定是人们更关注的问题。脉冲熔融-飞行时间质谱法作为一种测定气体杂质元素的新方法<sup>[5-9]</sup>因具有线性范围宽、检出限低、精密度高等诸多优点, 被广泛应用于钢铁及金属材料中氧、氮、氢的测定。本文优化了称样量、分析功率等分析条件, 实现了脉冲熔融-飞行时间质谱法对钒氮合金材料中氧、氮和氢元素的同

时联合分析测定。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

ONH-3000 型氧氮氢分析仪(钢研纳克检测技术有限公司); PMA1000 型脉冲熔融-飞行时间质谱仪(钢研纳克检测技术有限公司); 高纯氮为载气, 普通氮气为动力气。

高温石墨套坩埚; 含氧、氮、氢的钢铁标准物质见表 1。

### 1.2 仪器主要参数

质谱仪工作参数: 发射电流为 200.00 μA; 阈值电压为 -0.007 V; 脉冲炉工作参数: 功率为 4.5 kW, 载气流量为 400 mL/min, 载气压强为 0.1 MPa, 动力气压强为 0.3 MPa, 积分时间为 140 s。

### 1.3 样品处理

用作绘制校准曲线的标准物质, 均是经过处理, 质量为 0.5~1 g 的固体棒状(或粒状)样品, 无需进一步处理。

收稿日期: 2015-10-08

基金项目: 四川省科技计划项目(2013GZ0146)

作者简介: 但娟(1976-), 女, 硕士, 高级工程师, 从事钒钛制品、矿产品等检测检验工作; E-mail: 1214937740@qq.com

表 1 含氧、氮、氢的钢铁标准物质

Table 1 Certified reference materials of iron and steel containing oxygen, nitrogen and hydrogen

μg/g

样品名称和编号 Sample name and number	O 认定值 O certified	N 认定值 N certified	H 认定值 H certified	生产厂家 Producer manufacture
GSB03-2465-2008	38±2	106±4		钢研纳克
GSB03-1679-2004	115±2	25±2		钢研纳克
GSB03-2467-2008	112±4	84±3		钢研纳克
GSBH40104-1996	94.3±4	264±4		宝钢集团
PART NO. 762-747			1.8±0.4	LECO
AR556			5.0±0.3	ALPHA
YSBS20602-2008			3.55	宝钢集团
YSBS20601-2007			8.8	宝钢集团

样品中气孔、裂纹的存在,会对样品性能产生影响,同时其测定结果不具有代表性。因此,实验在制备样品前,需检查待测的钒氮合金材料无气孔、裂纹等缺陷。实验前需按照文献[10]将样品研磨成粒径在 100 μm 以下的粉末状样品以避免吸附氧,在 1 h 内按分析条件进行测定,或者密封抽真空保存。

#### 1.4 实验方法

称取 0.05 g 经处理后的样品,用洗净的镍箔包裹后放入镍篮中,整体投入脱气后的高温石墨套坩埚中,控制氦载气的流量为 400 mL/min,分析功率为 4.5 kW。样品中的单质氧和氧化物被碳还原后以一氧化碳的形式释放,氮化物被分解并以氮气的形式释放,氢化物被热分解并以氢气的形式释放,载气(He 气)将所释放的气体经粉尘过滤和干燥后,进入飞行时间质谱仪中,经 200.00 μA 的发射电流电离分解后进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱谱线

对于常规的分析样品,氧、氮含量基本都在一个数量级,而氮气和一氧化碳分子离子的质量数均在 28 附近,很难分辨,因此选用碎片离子峰<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>14</sup>N<sup>+</sup>作为氧、氮的质谱分析线;选取分子离子<sup>2</sup>H<sup>+</sup>为氢的

质谱分析线<sup>[11-13]</sup>。

### 2.2 助熔剂

助熔剂能增强钒氮合金的熔融性,使气体完全放出,同时防飞溅。由于同时测定氧、氮、氢 3 个元素的含量,而其释放熔融功率不尽相同,因此通过助熔剂的选择可使得 3 个元素的释放率达到一个最优的状态。按照实验方法,对比了几种助熔剂对测定结果的影响,结果如表 2 所示。需要说明的是,国标(GB/T 6379.2—2006 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 4 部分:确定标准测量方法正确度的基本方法)中规定:若测定值大于(等于)10 μg/g,用相对标准偏差(RSD)来表示测试结果的稳定性;若测定值小于 10 μg/g,则用标准偏差(SD)来表示测试结果的稳定性。故本文中氧和氮测定结果的稳定性均以相对标准偏差来表示,氢测定结果的稳定性以标准偏差来表示。

表 2 展示了不同助熔剂对样品的熔体情况、释放情况以及测定结果的相对标准偏差/标准偏差的影响。从表 2 可以看出:以镍箔和镍篮的混合物为助熔剂时,样品中氧、氮、氢的释放量均为最大且稳定性最优,此时熔体光滑,释放峰形良好。因此,实验选择将样品用洗净的镍箔包裹后放入镍篮中。

表 2 测定氧、氮、氢的助熔剂试验结果

Table 2 Flux test results for determination of oxygen, nitrogen and hydrogen

助熔剂 Flux	O		N		H		熔体及峰形 Melting and peak shape
	测定值 Found w/%	相对标准偏差 RSD/%	测定值 Found w/%	相对标准偏差 RSD/%	测定值 Found w/%	标准偏差 SD w/%	
镍箔	0.056	2.9	13.87	3.8	0.000 6	0.000 3	熔体光滑,存在不同状态 释放峰,拖尾严重
镍箔-镍篮	0.059	2.2	14.43	2.4	0.001 0	0.000 2	熔体光滑,峰形良好
锡囊	0.057	6.7	13.19	5.8	0.000 8	0.000 3	挥发严重,存在不同状态 释放峰,拖尾严重
锡囊-镍篮	0.054	4.7	13.88	3.1	0.000 6	0.000 2	熔体光滑,存在不同状态 释放峰,拖尾严重

### 2.3 分析功率

由于部分钒氮合金以面心六方晶体结构存在,使得样品的熔点较高。考虑到钒氮合金中钒氮键的键能最大,断裂所需要的能量也最大,因此实验重点关注了氮的释放情况,并分别考察了程序升温 and 单次直接升温对氮测定结果的影响,结果如表 3 所示。由表 3 可见:单次直接升温,当分析功率在 3.5~5.8 kW 范围内时,样品中氮的测定值随着仪器功率的增加先是逐渐增大后又减小;而采用程序升温方法,样品中氮的测定值相对比较偏低,分析原因可能是因为此时样品中氮未释放完全所致。因此,本次实验选择单次直接升温 4.5 kW 的分析功率。

### 2.4 称样量

按照实验方法,分别称取 0.012~0.075 g 不同质量的样品,考察了称样量对分析结果的影响,见表 4。从表 4 可以看出:氧、氮、氢 3 个元素测定结果的

相对标准偏差最低的称样量为 0.050 g,同时 3 个元素的测定结果最为稳定。因此,本实验选择样品称样量为 0.050 g。

表 3 分析功率试验结果

Table 3 Test results for analysis power

功率 Power/kW	$w(N)/\%$	相对标准偏差 RSD/%	熔体及峰形 Melting and peak shape
3.5	11.26	6.4	熔体光滑,单峰,但明显拖尾
4.0	13.43	4.4	熔体光滑,出现双峰
4.5	14.43	2.4	熔体光滑,出现双峰
5.0	14.12	3.1	熔体光滑,可以看出双峰的趋势
5.4	12.83	4.6	熔体光滑,单峰
5.8	9.94	7.8	熔体光滑,单峰
4.0~5.8 (程序升温)	13.13	4.1	熔体光滑,出现双峰

表 4 称样量对实验结果的影响

Table 4 Effect of different sample mass on determination results

称样量 Sample mass/g	O		N		H	
	测定值 Found $w/\%$	相对标准偏差 RSD/%	测定值 Found $w/\%$	相对标准偏差 RSD/%	测定值 Found $w/\%$	标准偏差 SD $w/\%$
0.012	0.057	15.4	14.29	3.1	0.0011	0.0003
0.025	0.058	9.3	14.51	3.3	0.0009	0.0003
0.050	0.059	2.2	14.43	2.4	0.0010	0.0002
0.075	0.056	12.7	14.33	2.7	0.0013	0.0002

### 2.5 氧、氮、氢的校准曲线

按照以上确定的实验条件,以高纯 He 为载气,对不同标准样品中的氧、氮、氢分别进行测定,同时

分别以这 3 个元素的绝对质量为横坐标,以其相对应的离子峰强度为纵坐标,绘制各个元素的校准曲线,所得数据见表 5。

表 5 氧、氮、氢的校准曲线参数

Table 5 Calibration curve parameters of oxygen, nitrogen and hydrogen

元素 Element	标准样品编号 CRMs No.	校准曲线 Calibration curve	测定范围 Determination range/ $\mu\text{g}$	相关系数 Correlation coefficient
O	GSB03-2465-2008, GSB03-2467-2008 GSBH40104-1996	$y=3.26 \times 10^{-6}x-8.15 \times 10^{-4}$	6.5~94.3	0.9993
N	GSB03-1679-2004, GSB03-2467-2008 GSB03-2465-2008	$y=2.57 \times 10^{-6}x-3.12 \times 10^{-3}$	12~264	0.9998
H	PART NO. 762-747, YSBS20602-2008 AR556, YSBS20601-2007	$y=4.00 \times 10^{-8}x+1.24 \times 10^{-5}$	0.10~8.8	0.9999

### 2.6 检出限

在确定的最佳实验条件下,对载气和坩埚的总空白值连续测定 11 次,用 3 倍的标准偏差计算得到方法中各元素的检出限,结果见表 6。由表 6 可知:氧、氮、氢的检出限分别为 0.02  $\mu\text{g/g}$ 、0.06  $\mu\text{g/g}$  和 0.002  $\mu\text{g/g}$ 。

表 6 各元素的检出限 ( $n=11$ )

Table 6 Detection limit for each element

元素 Element	空白值 Blank value/ ( $\mu\text{g/g}$ )	标准偏差 SD/( $\mu\text{g/g}$ )	相对标准偏差 RSD/%	检出限 DL/( $\mu\text{g/g}$ )
O	0.142	0.007	5.1	0.02
N	0.783	0.020	2.8	0.06
H	0.0127	0.0006	4.9	0.002

### 3 样品分析

在确定的最佳实验条件下,对钒氮合金材料中

氧、氮、氢 3 个元素进行测定,同时,利用脉冲熔融-红外/热导法(IR/TCD)<sup>[14-16]</sup>进行比对测定,结果见表 7。

表 7 钒氮合金材料中氧、氮、氢的测定结果

Table 7 Determination results of oxygen, nitrogen and hydrogen in vanadium-nitrogen alloy materials

样品 编号 Sample No.	O			N			H		
	本法测定值 Found by proposed method/ ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD ( $n=7$ )/ %	IR/TCD 测定值 Found by IR/TCD/ ( $\mu\text{g/g}$ )	本法测定值 Found by proposed method/ ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD ( $n=7$ )/ %	IR/TCD 测定值 Found by IR/TCD/ ( $\mu\text{g/g}$ )	本法测定值 Found by proposed method/ ( $\mu\text{g/g}$ )	标准偏差 ( $n=7$ ) SD/( $\mu\text{g/g}$ )	IR/TCD 测定值 Found by IR/TCD/ ( $\mu\text{g/g}$ )
1#	59.3	2.9	60.6	33.6	8.7	33.3	0.33	0.000 5	0.34
2#	88.6	5.9	96.5	28.5	3.8	29.0	0.59	0.000 2	0.52

### 参考文献:

[1] 高光洁子,冯圣雅,王莘泉,等. 惰气熔融-脉冲加热法同时测定 NdFeB 合金中氧和氮[J]. 冶金分析, 2011, 31(1):12-17.  
GAO Guang-jie-zi, FENG Sheng-ya, WANG Xin-quan, et al. Simultaneous determination of oxygen and nitrogen in NdFeB alloy by inert gas fusion-impulse heating method [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(1):12-17.

[2] 刘英,臧慕文. 金属材料分析原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[3] 胡少成,沈学静,王蓬. 固态金属及合金材料中氧、氮、氢联测技术进展[J]. 冶金分析, 2009, 29(11):34-40.  
HU Shao-cheng, SHEN Xue-jing, WANG Peng. Development of simultaneous analysis technique for oxygen, nitrogen and hydrogen in solid metals and alloys [J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(11):34-40.

[4] 徐本平. 脉冲加热-热导法测定钒氮合金中的高含量氮[J]. 冶金分析, 2004, 24(6):49-51.  
XU Ben-ping. Determination of high content nitrogen in vanadium-nitrogen alloy by pulse-heating thermal conductivity[J]. Metallurgical Analysis, 2004, 24(6):49-51.

[5] Gao W, Huang Z X, Nian H Q, et al. A novel gas analysis system for metallurgical materials based on time-of-flight mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2010, 294(2-3):77-82.

[6] 沈学静,王蓬,胡少成,等. 脉冲熔融-飞行时间质谱法测定金属材料中氧、氮、氢和氩[J]. 分析化学, 2011, 39(10):1555-1560.  
SHEN Xue-jing, WANG Peng, HU Shao-cheng, et al. Simultaneous determination of oxygen, nitrogen, hydrogen and argon in metals by pulse heating and time of flight mass spectrometric method[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(10):1555-1560.

[7] 韩维儒,周海收,陈然,等. 脉冲熔融-飞行时间质谱法同时测定钨和钽中氧氮氢[J]. 冶金分析, 2014, 34(5):20-24.  
HAN Wei-ru, ZHOU Hai-shou, CHEN Ran, et al. Simultaneous determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in tungsten and tantalum by pulse heating-time of flight mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(5):20-24.

[8] Shen X J, Wang P, Hu S C, et al. Simultaneous determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in metals by pulse heating and time of flight mass spectrometric method[J]. Talanta, 2011, 84:1057-1062.

[9] GAO Wei, HUANG Zhen-xu, NIAN Hui-qing, et al. A novel gas analysis system for metallurgical materials based on time-of-flight mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2010, 294:77-82.

[10] 朱跃进,李素娟,邓羽. 样品制备对金属中微量氧、氮、氢分析结果的影响[J]. 冶金分析, 2008, 28(8):40-43.  
ZHU Yue-jin, LI Su-juan, DENG Yu. Effect of sample treatment on determination results of micro amounts of oxygen, nitrogen and hydrogen in metals [J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(8):40-43.

[11] 王海舟,沈学静,王蓬,等. 脉冲熔融质谱元素分析方法:中国, CN200710176453. X[P]. 2008-03-19.

[12] 王海舟,王蓬,沈学静,等. 脉冲熔融-飞行时间质谱元素分析仪:中国, CN200710176455. 9[P]. 2008-03-19.

[13] 胡少成,沈学静,王蓬,等. 脉冲熔融-质谱气体分析仪同时测定钢铁材料中的氧氮氢[C]//第十五届国际冶金及材料分析测试学术报告会论文集. 北京:中国金属学会, 2010:805-810.

[14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 24583. 7—2009 钒氮合金氧含量的测定 红外线吸收法[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.

[15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国

家标准化管理委员会. GB/T 24583. 2—2009 钒氮合金氮含量的测定 惰性气体熔融热导法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

家标准化管理委员会. GB/T 223. 82—2007 钢铁 氢含量的测定 惰气脉冲熔融热导法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国

## Determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in vanadium-nitrogen alloy materials by pulse heating-time of flight mass spectrometry

DAN Juan<sup>1,2</sup>, CHEN Xiao-yi<sup>1,2</sup>, LIU Lin<sup>1,2</sup>, YANG Qian-qian<sup>3</sup>, HOU Hong-xia<sup>3</sup>

(1. National Center for Quality Supervision and Inspection of Vanadium and Titanium Products, Panzhihua 617000, China; 2. Product Quality Supervision and Testing Institute of Panzhihua, Panzhihua 617000, China; 3. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** With the increasing inspection requirements on content of trace impurity elements, a simultaneous determination method of oxygen, nitrogen and hydrogen in vanadium-nitrogen alloy was developed. 0.050 g of sample after treatment was packed with clean nickel foil and put into nickel basket, which was then put into degassed high temperature graphite crucible. The analytical power was controlled at 4.5 kW. The content of oxygen, nitrogen and hydrogen in vanadium-nitrogen alloy materials was simultaneously determined by pulse heating-time of flight mass spectrometry using  $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{14}\text{N}^+$  and  $^2\text{H}^+$  as the analytical line, respectively. The experimental results showed that the linear correlation coefficients of calibration curves under optimal conditions were higher than 0.999. The detection limit of oxygen, nitrogen and hydrogen in proposed method was 0.02, 0.06 and 0.002  $\mu\text{g/g}$ , respectively. The proposed method was applied to the determination of oxygen (6.5-94.3  $\mu\text{g}$ ), nitrogen (12-264  $\mu\text{g}$ ) and hydrogen (0.10-8.8  $\mu\text{g}$ ) in vanadium-nitrogen alloy samples. The determination results were basically consistent with those obtained by pulse heating-infrared thermal conductivity detection method (IR/TCD). The relative standard deviations (RSD,  $n=7$ ) of oxygen and nitrogen were less than 9%, while the standard deviation (SD,  $n=7$ ) of hydrogen was not higher than 0.0005%.

**Key words:** pulse heating-time of flight mass spectrometry; vanadium-nitrogen alloy material; oxygen; nitrogen; hydrogen