

电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定高镁中包干式料中硼

郭圣洁^{1,2}, 任玲玲², 葛晶晶², 谭胜楠², 戚振南², 杨晓倩²

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050000; 2. 河钢集团钢研总院, 河北石家庄 050000)

摘要:高镁中包干式料作为钢铁冶炼过程中必须的一种原材料,其元素含量对于元素追踪起着至关重要的作用。试验对称样量、溶解方法、分析谱线等条件进行讨论,建立了使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定高镁中包干式料中硼元素的方法。称取 0.4000 g 高镁中包干式料样品,采用先加氢氧化钾溶液进行碱溶,再加盐酸和硝酸消解的方法处理样品,选择 B 182.577 nm 或 B 249.678 nm 为分析线,在体系没有明显干扰的情况下,选择自动匹配法(FITTED)进行谱线校正扣除背景,采用基体匹配法配制标准溶液系列并绘制校准曲线,实现了电感耦合等离子体原子发射光谱法对高镁中包干式料中硼的测定。硼的质量分数为 0.0005%~0.020%(B 182.577 nm)或 0.0006%~0.020%(B 249.678 nm)范围内校准曲线呈线性,相关系数均大于 0.9995;方法中硼的检出限为 0.0001%。方法应用于高镁中包干式料样品中硼的测定,结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)小于 5%;加标回收率为 92%~108%。按照实验方法测定 1 个成分含量与高镁中包干式料相似的镁砂标样(镁质量分数为 48.87%)中硼,结果与标准值相吻合。

关键词:电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);高镁;中包干式料;硼

中图分类号: O657.31; TF03+3

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)03-0051-06

硼在钢中的溶解度很小,但是对钢性能的影响很大,钢中适当的加入硼元素,可以提高钢的淬透性、硬度,改善钢的屈服强度、抗拉强度和疲劳强度等性能^[1-4]。而高镁中包干式料作为一种新型的中间包耐火材料,在钢铁冶炼过程中必不可少。高镁中包干式料主要由镁砂细粉、白云石、烧结镁钙砂原料制成,通过对高镁中包干式料中硼含量的检测,可以对冶炼过程中元素的引入和损失进行追踪,从而更加有效地改善钢材性能。

从 20 世纪 60 年代,硼元素的检测方法逐渐发展起来。迄今为止,检测方法有分光光度法^[5]、原子吸收光谱法^[6]、火花放电原子发射光谱法^[7]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[8-9]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10]等。分光光度法操作繁琐、对检测条件要求较高,干扰性大,重现性差;原子吸收光谱法检测硼元素灵敏度较低;火花放电原子发射光谱法检出限高,无法满足检测要求;ICP-MS 灵敏度高,检出限低,可以进行痕量元素分析,

但是碱溶的方法会使得溶液产生大量盐,含盐量高的溶液会对 ICP-MS 造成很大程度的干扰,检测精度会受到较大的影响,还有可能对其造成损害;而 ICP-AES 具有干扰水平小、正确度和灵敏度高、精密度好、基体效应小、分析速度快、动态线性范围宽等优点,含盐量高的溶液对 ICP-AES 造成的干扰程度与 ICP-MS 相比较小,且可用于多种材料中硼元素的测定^[11-14],满足待测材料中硼元素含量测定的要求。高镁中包干式料含有大量氧化镁,仅使用酸处理样品很难溶解完全,本文采用先碱溶再加盐酸和硝酸的方法处理样品,使用 ICP-AES 测定高镁中包干式料中硼,测定结果满足要求。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

725 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Agilent), ICP-AES 最佳工作条件见表 1。BSA124S 电子天平(赛多利斯);Integral 超纯水机(美国 MilliQ);

收稿日期: 2019-07-15

作者简介: 郭圣洁(1997—),女,工程师,硕士生,从事元素分析研究;E-mail: guoshengjie00@163.com

表 1 ICP-AES 工作条件

Table 1 Working conditions of ICP-AES

参数 Parameter	数值 Value
功率/kW	1.25
等离子体气流量/(L/min)	15
辅助气流量/(L/min)	1.5
雾化气流量/(L/min)	0.80
泵速/(r/min)	17
读数积分时间/s	15
重复测量次数	3

高纯氩气(纯度大于 99.999%)。

1.2 主要试剂

硼标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心): 1000 μg/mL; 硼标准工作溶液: 10 μg/mL, 由硼标准储备溶液逐级稀释而成; 高纯镁(纯度大于 99.99%); 氢氧化钾溶液: 50 g/L, 称取 5 g 氢氧化钾(优级纯)于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 100 mL 水搅拌溶解完全。

盐酸(1+1): 优级纯; 硝酸(1+3): 优级纯; 实验用水为电阻率为 18.2 MΩ·cm(25℃)高纯水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

将样品于 105~110℃烘箱中烘干 2 h, 置于干燥器中冷却至室温。

称取 0.4 g(精确到 0.0001 g)样品, 置于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 5 mL 氢氧化钾溶液。将烧杯放置在 240~300℃电热板上加热, 溶解至近干后取下, 加入 15 mL 盐酸(1+1)和 5 mL 硝酸(1+3)溶解, 将溶解后的溶液经中速滤纸过滤后转移至

100 mL 容量瓶中, 定容, 待测。

1.3.2 标准溶液系列的配制

基体溶液的配制: 称取 2.0000 g 高纯镁, 加入 20 mL 水润湿后, 加入 10.0 mL 盐酸在电热板上低温加热溶解, 溶液呈无色透明, 静置冷却至室温后, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液中镁质量浓度为 20 mg/mL。准确移取 7 份 10 mL 镁基体溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 氢氧化钾溶液, 15 mL 盐酸(1+1)和 5 mL 硝酸(1+3), 作为基体溶液。

标准溶液系列的配制: 在上述 7 份基体溶液中分别加入硼标准工作溶液, 用水稀释至刻度, 定容, 摇匀。此标准溶液系列中硼的质量浓度相当于样品中硼的质量分数分别为 0、0.0010%、0.0020%、0.0050%、0.0080%、0.010%、0.020%。

2 结果与讨论

2.1 称样量

高镁中包干式料中硼含量较低, 增加称样量对于测定硼的强度和硼的稳定性有提高的作用, 但是由于高镁中包干式料中镁的含量较高(质量分数为 50.0%~60.0%), 称样量过高会影响样品溶解效果, 因此称取不同质量的高镁中包干式料样品按照实验方法进行测定, 见表 2。由表 2 可知, 在称样量为 0.2 和 0.3 g 时, 测定值稳定性差、波动性大; 在称样量为 0.4 g 时, 4 次平行测定的结果较为稳定; 在称样量为 0.5 g 时, 样品溶解不完全, 测定值稳定性较差。实验选择称样量为 0.4 g。

表 2 称样量对硼测定结果的影响

Table 2 Effect of sample mass on the determination results of boron

称样量 Mass of sample/g	0.2	0.3	0.4	0.5
测定值 Found $\omega/\%$	0.0025, 0.0021	0.0018, 0.0026	0.0025, 0.0026	0.0020, 0.0022
	0.0020, 0.0019	0.0024, 0.0021	0.0025, 0.0025	0.0019, 0.0018

2.2 溶解方法

高镁中包干式料主要成分为 93%(质量分数)左右的氧化镁, 其中镁质量分数为 50%~60%, 不易完全溶解。采用不同比例的酸消解体系, 其溶解效果并不理想, 溶解不彻底。为提高溶样效率和改善溶样效果, 本法采用先使用碱溶解样品, 再用盐酸和硝酸消解的方式, 可将样品溶解完全。

按照实验方法, 分别称取 5 份 0.4000 g 菱镁矿标准样品 ECRM 779-1(成分含量与高镁中包干式料

相似), 采用 50 g/L 氢氧化钾溶液、盐酸(1+1)、硝酸(1+3), 按照不同比例进行样品溶解, 见表 3(同时, 对高镁中包干式料样品进行相同以上操作, 实验现象与表 3 相同)。结果表明, 前 4 种方法都能使样品溶液清亮, 测定结果见图 1。根据图 1 可以看出, 方法 3 和方法 1 相比, 测定值与标准值的吻合度更好; 方法 2 的测定值比标准值偏低, 且比方法 1 也低, 这可能是因为加入盐酸(1+1)的量过多, 增加了对硼测定的干扰所致; 方法 4 的测定值较标准值偏低较

表 3 不同溶样方法的溶解效果

Table 3 Dissolution effect of different dissolution methods

方法编号 Method No.	溶解体系 Dissolution system	试验现象 Experimental phenomena
1	5 mL KOH-15 mL HCl(1+1)	溶液清亮
2	5 mL KOH-25 mL HCl(1+1)	溶液清亮
3	5 mL KOH-15 mL HCl(1+1)-5 mL HNO ₃ (1+3)	溶液清亮
4	5 mL KOH-5 mL HCl(1+1)-5 mL HNO ₃ (1+3)	溶液清亮
5	15 mL HCl(1+1)-5 mL HNO ₃ (1+3)	溶解不彻底

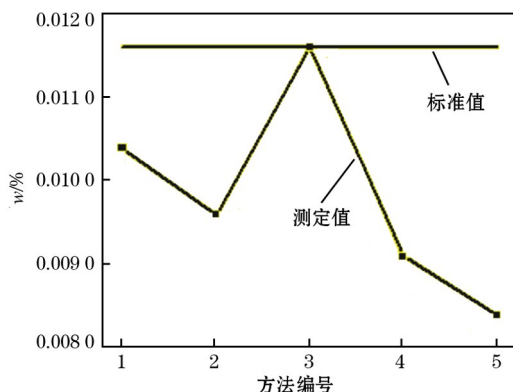


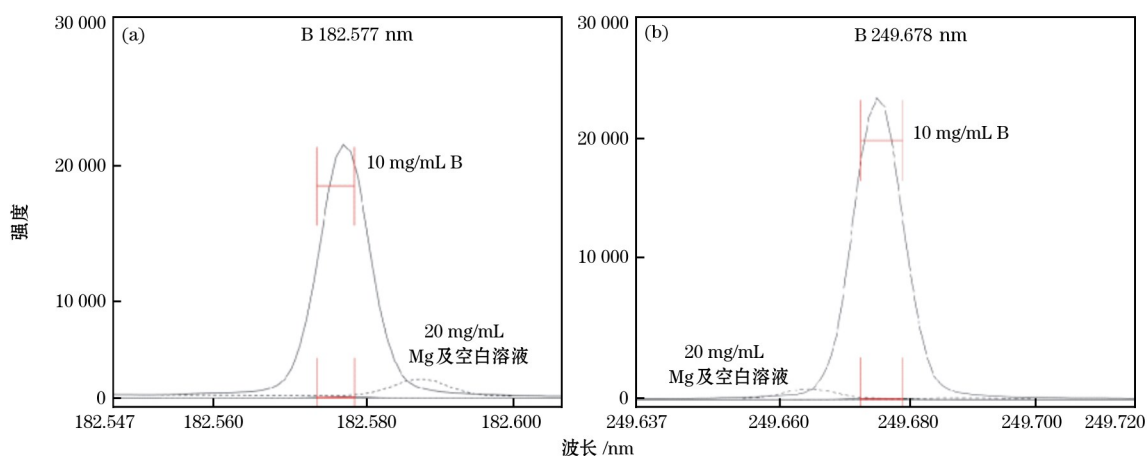
图 1 不同溶样方法对硼测定结果的影响

Fig. 1 Effect of different dissolution methods on determination results of boron

多,这可能是因为加入的盐酸过少,无法完全溶解样品中的硼所致。因此本法选择先使用 5 mL 氢氧化钾溶液碱溶,再加入 15 mL 盐酸(1+1)和 5 mL 硝酸(1+3)消解的方法。

2.3 分析谱线

根据高镁中包干式料中镁的含量范围,将高镁中包干式料按照实验方法处理后,样品溶液中镁的质量浓度为 20 mg/mL。而高镁中包干式料中钙、硅质量分数为 1%~2%,对硼元素测定的影响微乎其微,因此不再对其进行试验以及谱线的讨论。根据仪器推荐初选硼的分析线,在 ICP-AES 处于最佳工作状态下,测定 20 mg/mL 镁标准溶液以及试剂空白溶液,观察不同谱线的峰形图。根据“选择信噪比大、波峰尖锐、对称性好、基线平滑、无干扰峰或干扰峰较弱的谱线为分析线”的原则,本法最终选择硼的分析线为 B 182.577 nm、B 249.678 nm(图 2)。在样品中共存元素对硼分析线没有明显干扰情况下可选用自动匹配法(FITTED)进行谱线校正扣除背景。自动匹配法是仪器软件自动背景扣除的方法,采用的是左右背景扣除法。



(a) B 182.577 nm;(b) B 249.678 nm。

图 2 B 182.577 nm、B 249.678 nm 波长扫描图

Fig. 2 Scanning spectrum of B 182.577 nm and B 249.678 nm

2.4 校准曲线和检出限

按照仪器设定的工作条件对标准溶液系列进行测定,以硼的质量分数为横坐标,其对应的发

射强度为纵坐标,绘制校准曲线。其线性范围、相关系数和线性回归方程见表 4。在选定的实验条件下对空白溶液连续测定 10 次,计算其 3 倍标

表 4 校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 4 Linear range, linear regression equation and correlation coefficient of calibration curves, limit of detection and limit of quantification

元素 Element	分析谱线 Spectral line/nm	线性范围 Linear range w/%	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数(r) Correlation coefficient	检出限 Limit of detection w/%	定量限 Limit of quantification w/%
B	182.577	0.0005~0.020	y=81491.4x+30.6	0.9998	0.0001	0.0005
	249.678	0.0006~0.020	y=85774.9x+2.8	0.9998	0.0001	0.0006

准偏差作为检出限,检出限的5倍作为定量限,结果见表4。

2.5 精密度试验

高镁中包干式料标样在市面上少有出现,因此

选取1个成分含量与高镁中包干式料相似的镁砂标样 ECISS778-1(镁质量分数为48.87%)和两个高镁中包干式料实际样品,按照实验方法测定硼并进行精密度考察,结果见表5。

表 5 精密度试验结果

Table 5 Results of precision test

样品编号 Sample No.	分析谱线 Spectral line/nm	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	标准值 Standard value w/%	标准偏差 SD w/%	相对标准偏差 RSD w/%
ECISS 778-1	182.577	0.0010,0.0012,0.0011,0.0012,0.0013	0.0012	0.0012	0	0
	249.678	0.0012,0.0011,0.0012,0.0011,0.0013	0.0012	0.0012	0	0
1	182.577	0.0040,0.0042,0.0041,0.0038,0.0041	0.0040		0.0001	2.5
	249.678	0.0041,0.0039,0.0042,0.0045,0.0038	0.0041		0.0002	4.9
2	182.577	0.0164,0.0166,0.0173,0.0159,0.0168	0.0166		0.0005	3.0
	249.678	0.0154,0.0171,0.0163,0.0165,0.0167	0.0164		0.0006	3.7

2.6 加标回收试验

按照实验方法测定两个高镁中包干式料实际样

品中硼,并进行加标回收试验,结果见表6。由表6可见,加标回收率为92%~108%。

表 6 加标回收试验结果

Table 6 Results of recovery test

样品 Sample	分析谱线 Analytical spectral line/nm	测定值 Found w/%	标准偏差 SD w/%	相对标准偏差 RSD (n=6)/ %	加标量 Added w/%	测定总量 Total found w/%	回收率 Recovery/ %
1	182.577	0.0166	0.0004	2.4	0.0040	0.0207	102
	249.678	0.0163	0.0005	3.1	0.0040	0.0201	95
2	182.577	0.0026	0.0001	3.8	0.0012	0.0039	108
	249.678	0.0026	0.0001	3.8	0.0012	0.0037	92

参考文献:

[1] 胡德声,周西林,李芬,等.萃取分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钢铁中痕量硼[J].冶金分析,2015,35(6):35-39.
HU De-sheng, ZHOU Xi-lin, LI Fen, et al. Determination of trace boron in iron and steel by extraction separation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(6): 35-39.

[2] 卞大勇.金属硅、硅铁、低合金钢、硅锰中硼含量的测定

[J].天津化工,2017(6):43-46.
BIAN Da-yong. Determination of boron content in metal silicon, ferrosilicon, low alloy steel, silicon manganese [J]. Tianjin Chemical Industry, 2017(6): 43-46.

[3] 赵黎明,郭铁明,季根顺,等.微量元素硼对碳钢、不锈钢组织与性能的影响[J].热加工工艺,2011,40(8):56-59.
ZHAO Li-ming, GUO Tie-ming, JI Gen-shun, et al. Effect of Trace boron on microstructure and mechanical properties of carbon steel & stainless steel [J]. Hot Working Technology, 2011, 40(8): 56-59.

- [4] 黄辉,张树军,巩琛,等.非线性干扰等效浓度校正法在电感耦合等离子体原子发射光谱法测定低合金钢中硼的应用[J].冶金分析,2016,36(1):79-83.
HUANG Hui,ZHANG Shu-jun,GONG Chen, et al. Application of non-linear interference equivalent concentration correction in the determination of boron in low alloy steel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2016,36(1):79-83.
- [5] 杨红霞,李冰.硼的测定方法[J].化学通报:网络版,2005(1):1-6.
YANG Hong-xia,LI Bing. The determination of boron [J].Chemistry Online,2005(1):1-6.
- [6] Gong B,Liu Y,Xu Y, et al. Direct determination of boron in a cobalt-based alloy by graphite furnace-atomic absorption spectrometry[J].Talanta,1995,42(10):1419-1423.
- [7] 孙晓飞,沈克,王孟喜,等.制定碳素钢火花放电原子发射光谱标准的精密度研究[J].冶金分析,2017,37(10):6-14.
SUN Xiao-fei,SHEN Ke,WEN Meng-xi, et al. Study on the precision of spark discharge atomic emission spectrometry standard for carbon steel[J].Metallurgical Analysis,2017,37(10):6-14.
- [8] 罗倩华,王克娟.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硼铁中硼[J].冶金分析,2007,27(8):35-38.
LUO Qian-hua,WANG Ke-juan. Determination of boron in ferrobore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with microwave digestion [J].Metallurgical Analysis,2007,27(8):35-38.
- [9] 任玲玲.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定炉渣中硼[J].冶金分析,2018,38(2):71-75.
REN Ling-ling. Determination of boron in furnace slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2018,38(2):71-75.
- [10] 丛海霞,罗艳,崔荣荣,等.阳离子交换树脂分离-ICP-MS法测定核纯级二氧化钍中的痕量硼[J].核化学与放射化学,2017,39(4):19-23.
CONG Hai-xia,LUO Yan,CUI Rong-rong, et al. Determination of boron at trace level in nuclear grade thorium by ICP-MS after separated by cation exchange resin[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry,2017,39(4):19-23.
- [11] 黄辉,李本涛,李颖,等.ICP-AES法测定低合金钢中的微量硼[J].化学分析计量,2016,25(1):47-49.
HUANG Hui,LI Ben-tao,LI Ying, et al. Determination of trace boron in low-alloy steel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J].Chemical Analysis and Meterage,2016,25(1):47-49.
- [12] 李庆美,朱纪夏.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定低合金钢中酸溶硼[J].冶金分析,2013,33(10):77-80.
LI Qing-mei,ZHU Ji-xia. Determination of acid-soluble boron in low alloy steel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J].Metallurgical Analysis, 2013,33(10):77-80.
- [13] 陈安明.电感耦合等离子体发射光谱法测定低合金钢中痕量硼[J].理化检验:化学分册,2007,43(8):644-646.
CHEN An-ming. Determination of boron in low-alloy steel by ICP-AES[J].Physical Testing and Chemical Analysis Part B;Chemical Analysis,2007,43(8):644-646.
- [14] 彭显菲,王本辉,徐晓莹,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定耐火材料中三氧化二硼[J].冶金分析,2014,34(6):38-41.
PENG Yu-fei,WANG Ben-hui,XU Xiao-ying, et al. Determination of boron oxide in refractories by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2014,34(6):38-41.

Determination of boron in high magnesium tundish dry material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

GUO Sheng-jie^{1,2}, REN Ling-ling², GE Jing-jing², TAN Sheng-nan²
QI Zhen-nan², YANG Xiao-qian²

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China;
2. HBIS Group Technology Research Institute, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: High magnesium tundish dry material was a necessary raw material in iron and steel smelting process. The elemental content in high magnesium tundish dry material played an important role in element tracking. The experimental conditions including sample mass, dissolution method and analytical line were investigated, then a determination method of boron in high magnesium tundish dry material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established. 0.4000 g of high magnesium tundish dry material sample was dissolved with potassium hydroxide followed by treatment with hydrochloric acid

and nitric acid. B 182. 577 nm or B 249. 678 nm was chosen as the analytical line. In the absence of obvious interference of system, the automatic matching method (FITTED) was selected for spectral correction and background deduction. The standard solution series were prepared by matrix matching method for the drawing of calibration curve. Consequently, the determination of boron in high magnesium tundish dry material was realized by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The mass fraction of boron in range of 0. 0005%-0. 020% (B 182. 577 nm) or 0. 0006%-0. 020% (B 249. 678 nm) had good linearity with correlation coefficients higher than 0. 9995. The limit of detection for boron was 0. 0001%. The proposed method was applied for the determination of boron in high magnesium tundish dry material samples. The relative standard deviations (RSDs, $n=6$) of determination results were all less than 5%. The recoveries were between 92% and 108%. The content of boron in one certified reference material of magnesia (magnesium mass fraction of 48. 87%) with similar content as high magnesium tundish dry material was determined according to the experimental method. The results were consistent with the standard value.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); high magnesium; tundish dry material; boron

钢中非金属夹杂物、钢的脱碳层检验方法专题报道

为了推进了对非金属夹杂物检测方法的研究,促进了非金属夹杂物控制水平的提高;同时,为了推动我国钢的脱碳层控制与测定试验技术的发展与进步,《物理测试》杂志拟于2020年第4期和第5期组织“钢中非金属夹杂物检验方法”“钢的脱碳层检验方法”专题报道,专题报道的征稿内容包括但不限于以下内容:

- | | |
|----------------------------------|-----------------------|
| (1) 钢中非金属夹杂物检测技术的综述性论文; | (1) 钢的脱碳层测定技术的综述性论文; |
| (2) 钢中非金属夹杂物检测体系的建立,各种检测方法标准的研究; | (2) 钢的脱碳层各种检测方法标准的研究; |
| (3) 钢中非金属夹杂物的检测技术与方法研究; | (3) 钢的不同脱碳层检测方法研究; |
| (4) 钢中非金属夹杂物检测技术的应用—来源分析及控制; | (4) 典型钢种的脱碳层特征及测定方法; |
| (5) 钢中非金属夹杂物的危害—与性能的关系等方面的研究; | (5) 钢的脱碳层测量软件的开发与应用; |
| (6) 钢中非金属夹杂物检测软件的开发应用。 | (6) 钢的脱碳层控制技术及应用; |
| | (7) 钢的脱碳层对使用及加工性能的影响。 |

专题主编:

程雨杰,东北特钢集团检验专业高级专家,主要从事金属材料物理测试试验技术的开发、应用与标准化工作,钢材失效分析工作,兼任全国钢标准化技术委员会金相试验方法分技术委员会委员,《物理测试》和《东北特殊钢》科技期刊的编委。

征稿要求:

(1) 论文要求:综述性文章要求能总结该领域的研究现状、评价研究进展、提出前瞻性的发展方向;研究性文章要求能反映该领域的最新研究成果;应用性文章要求能注重技术手段、方法有创新、内容详实可借鉴,具有实际推广价值。“专题”论文均需通过三审、三校,择优录用,优先发表。

(2) 提交方式:请登录“钢铁期刊网(www.chinamet.cn)”,选择“物理测试”图标→“作者投稿中心”注册投稿。请在投稿时于文题处注明“钢中非金属夹杂物检验方法专题”或者“钢的脱碳层检验方法专题”,以便快速处理该专题稿件。

(3) 截稿日期:“钢中非金属夹杂物检验方法专题”2020年4月30日;“钢的脱碳层检验方法专题”2020年5月30日。

联系方式:

《物理测试》编辑部 杨希 电话:010-62182617; E-mail:wuliceshi@163.com