

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定镍硼合金中硼

安中庆<sup>1,4,5</sup>, 方海燕<sup>2</sup>, 范兴祥<sup>\*3</sup>, 周 娅<sup>1,4,5</sup>, 赵德平<sup>1,4,5</sup>, 刘英波<sup>1,4,5</sup>

(1. 昆明冶金研究院, 云南昆明 650031; 2. 贵研铂业股份有限公司, 云南昆明 650106; 3. 昆明冶金高等专科学校, 云南昆明 650033; 4. 云南省选冶新技术重点实验室, 云南昆明 650031; 5. 共生生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 云南昆明 650031)

**摘 要:** 镍硼合金作为高温焊接材料广泛应用于航空航天、钢铁冶金、石油化工以及能源电力等领域。镍硼合金的力学性能受硼含量影响, 准确测定镍硼合金中的硼含量尤为重要。采用王水分解样品, 在 10% 王水介质中, 以电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定硼, 建立了 ICP-AES 测定镍硼合金中硼的方法。实验结果表明, 溶液中镍质量浓度不大于 2500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时, 不干扰硼的测定, 其他共存元素含量较低, 均不干扰测定; 校准曲线的线性范围为 0.25 ~ 25.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 校准曲线线性相关系数为 0.99995; 方法检出限为 2.0  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。方法用于镍硼合金中 0.55% ~ 9.81% 硼的测定, 结果的相对标准偏差(RSD,  $n=11$ )为 0.92% ~ 4.9%。分别使用实验方法和滴定法、分光光度法测定相同镍硼合金样品中硼, 测定结果基本一致。

**关键词:** 硼; 镍硼合金; 基体效应; 电感耦合等离子体原子发射光谱法

中图分类号: O657.31; TF03+3

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)02-0076-05

镍硼合金具有优良的焊接性、耐腐蚀性、耐磨性、键合性以及导电性等功能特性, 在航空航天、钢铁冶金、石油化工以及能源电力等领域有着广泛的应用。硼元素在合金中起到强化晶界、改善力学性能和增加组织稳定性等作用, 其含量的高低对镍硼合金凝固特性、凝固组织和力学性能等有较大影响, 因此, 无论是在镍硼合金冶炼还是产品质量监控过程中, 都需要对镍硼合金中硼含量实施准确测定。

目前, 在硼含量测定的诸多方法中, 常见的有滴定法<sup>[1-2]</sup>、分光光度法<sup>[3-4]</sup>、荧光光谱法<sup>[5]</sup>、示波极谱法<sup>[6]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[7]</sup>等。上述方法都各有其优点和不足<sup>[8]</sup>: 如滴定法虽然精密度好, 但镍元素对测定干扰较大; 分光光度法和荧光光谱法虽然灵敏度高, 选择性好, 但操作烦琐, 稳定性不够好, 测定需在浓硫酸介质或有机介质中进行测定, 且不适用于高含量硼的测定; 原子吸收光谱法同样不适用于高含量硼的测定。而电感耦合等离子体原子发射光谱法具有灵敏度高、稳定性好、测定范围宽、前处理操作

简单、可同时测定多种元素等优点, 且已在化工<sup>[9-10]</sup>、土壤及肥料<sup>[11]</sup>、食品<sup>[12-13]</sup>、环境监测<sup>[14]</sup>以及钢铁冶金<sup>[15]</sup>等领域的分析检测中广泛应用, 但针对镍硼合金中硼的分析方法鲜见报道。

本文建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定镍硼合金中硼的方法, 方法采用王水分解样品, 在 10% 王水介质中, 以 B 249.772 nm 为分析谱线, ICP-AES 测定硼。方法主要研究了样品分解、光谱干扰、基体效应等因素对硼含量测定的影响。方法应用于镍硼合金中硼含量的测定, 结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及工作条件

5300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司); SCD 检测器、Gem Tip II 交叉流动雾化器、Scott 雾化室。

ICP-AES 工作条件: 高频功率为 1.3 kW; 载气流

收稿日期: 2019-07-15

作者简介: 安中庆(1975—), 男, 高级工程师, 大学本科, 主要从事有色金属冶金分析与仪器分析; E-mail: 15808803771@163.com

\* 通讯联系人: 范兴祥(1974—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为稀散及贵金属冶金新技术研究; E-mail: fanxingxiang@tom.com

量为 0.9 L/min;辅助气流量为 0.7 L/min;冷却气流量为 15 L/min;样品提升量为 1.5 mL/min;轴向观测;峰面积积分;预燃时间为 30 s;积分时间为 5 s。

### 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;硼标准溶液:50 μg/mL,由硼标准储备溶液逐级稀释而成,介质为 10%王水。

盐酸、硝酸均为分析纯,氩气( $\varphi(\text{Ar})=99.99\%$ ),实验用水为二次蒸馏水。

### 1.3 实验方法

称取 0.20 g(精确至 0.0001 g)粉碎至 0.124 mm 的镍硼合金试样于 200 mL 烧杯中,加入 15 mL 王水,盖上表面皿,于电热板上低温加热(温度控制在 150 °C 以下)至样品分解完全。取下,冷至室温,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。按表 1 分取试液于 100 mL 容量瓶中,加入一定量的王水,用水稀释至刻度,混匀,待测。随同试样做试剂空白。

表 1 分取试液体积和王水加入量

Table 1 Volume of separated test solution and the amount of aqua regia added

硼含量 Boron content $w/\%$	分取试液体积 Volume of separated test solution/mL	王水加入量 Added of aqua regia/mL
0.50~1.00	100	0
>1.00~5.00	20.00	10
>5.00~10.00	10.00	10

### 1.4 标准溶液系列的配制

分别移取适量硼标准溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 王水,用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液系列中硼的质量浓度分别为 0、0.25、0.50、2.50、5.00、12.50、25.00 μg/mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品分解

镍硼合金为二元合金,文献[16]对滴定法中硼的测定结果偏低的原因给出了分析结果,主要原因是试样分解不完全以及试样分解过程中或者分解完全后硼的状态发生了变化。为此,称取 0.20 g 镍硼合金( $\text{NiB}_5$ )样品,以不同量的王水分解样品,并按本法测定硼含量,结果见表 2。从表 2 可以看出,当王水用量小于 10 mL 时,样品分解后,溶液中有黑色残渣,且硼测定结果偏低;当王水用量达到 15 mL

表 2 王水用量对硼测定的影响

Table 2 Effects of aqua regia dosage on the determination of boron

王水用量 Dosage of aqua regia/mL	实验现象 Experimental phenomenon	测定值 Found $w/\%$
5	溶液中有黑色残渣	4.53
10	溶液中黑色残渣	4.68
15	溶液清亮	4.84
20	溶液清亮	4.83
25	溶液清亮	4.82

时,样品分解完全,溶液清亮。实验选择加入 15 mL 王水分解样品。

### 2.2 分析谱线

按照实验方法,选择仪器推荐的 5 条谱线(B 182.527 nm、B 182.577 nm、B 208.956 nm、B 249.678 nm、B 249.772 nm),分别对含 2.0 mg/mL 镍的硼标准溶液(10 μg/mL)进行了测定,根据仪器所显示的图谱,按照灵敏度高、稳定性好、背景干扰小的谱线选择原则,确定 B 249.772 nm 为硼的分析谱线。

### 2.3 基体效应

在镍硼合金中,镍含量范围在 99.5%~90.0% (质量分数,下同),硼含量随镍含量的降低而升高,硼含量范围在 0.50%~10.0% 之间;其他共存元素主要有铁、锌、铜、硅等,且上述每种元素含量均不超过 0.05%,总含量小于 0.5%,不干扰测定。因此,实验主要考察镍基体对硼含量测定的干扰。向置有一定量硼的若干个 100 mL 容量瓶中加入不同量的镍,按照实验方法测定硼量,结果见表 3。根据实验结果可知:在±3%的误差允许范围内,溶液中镍质

表 3 镍对硼的干扰实验结果

Table 3 Interference results of nickel on boron

$\rho_{\text{Ni}}/(\mu\text{g/mL})$	硼理论值 Theoretical value/( $\mu\text{g/mL}$ )	硼测定值 Found/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	相对误差 Relative error/%
0	0	0	0
	0.50	0.49	-1.6
	10.00	9.97	-0.3
	20.00	19.93	-0.3
100	0	0	0
	0.50	0.51	+1.0
	10.00	10.06	+0.6
400	20.00	20.07	+0.3
	0	0.01	+0.0
	0.50	0.51	+1.4
	10.00	10.11	+1.1
	20.00	20.16	+0.8

续表 3

$\rho_{Ni}/$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	硼理论值 Theoretical value/( $\mu\text{g/mL}$ )	硼测定值 Found/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	相对误差 Rrelative error/%
1 000	0	0	0
	0.50	0.51	+1.8
	10.00	10.13	+1.3
2 000	20.00	20.23	+1.2
	0	0	0
	0.50	0.51	+2.2
2 500	10.00	10.15	+1.5
	20.00	20.24	+1.2
	0	0.013	0
2 500	0.50	0.51	+2.4
	10.00	10.17	+1.7
	20.00	20.26	+1.3

量浓度不大于 2500  $\mu\text{g/mL}$  时对硼量的测定干扰较小。因此,在本法中,镍基体不影响硼含量的测定。

### 2.4 校准曲线和检出限

按实验方法测定标准溶液系列,以硼的质量浓度( $\mu\text{g/mL}$ )为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线;在仪器最佳工作条件下对空白溶液连续测定 11 次,将测定结果标准偏差的 3 倍作为方法的检出限,检出限的 3.3 倍为方法的定量限。结果见表 4。

### 2.5 精密度试验

选择牌号为 NiB<sub>10</sub>、NiB<sub>5</sub>、NiB<sub>2</sub>、NiB<sub>0.5</sub> 的镍硼合金样品,按照实验方法测定样品中硼含量,并进行精密度试验,结果见表 5。

表 4 校准曲线和检出限

Table 4 Calibration curve and limit of detection

元素 Element	波长 Wavelength/ nm	线性范围 Linear rang/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数( $r$ ) Correlation coefficient	检出限 Limit of detection/ ( $\mu\text{g/g}$ )	定量限 Limit of quantification/( $\mu\text{g/g}$ )
B	249.772	0.25~25.00	$y = 8577.7x + 87.96$	0.99995	2.0	6.6

表 5 精密度试验结果( $n=11$ )

Table 5 Precision test results

样品牌号 The brand of the sample	测定值 Found $w/\%$	平均值 Average $w/\%$	极差 Range $w/\%$	标准偏差 SD $w/\%$	相对标准 偏差 RSD/%
NiB <sub>10</sub>	9.68, 9.75, 9.90, 9.84, 9.89, 9.96, 9.70, 9.73, 9.87, 9.81, 9.80	9.81	0.28	0.090	0.92
NiB <sub>5</sub>	4.85, 4.76, 4.90, 4.84, 4.89, 4.95, 4.83, 4.74, 4.86, 4.71, 4.83	4.83	0.24	0.066	1.4
NiB <sub>2</sub>	1.86, 1.87, 1.92, 1.86, 1.87, 1.94, 1.82, 1.83, 1.85, 1.89, 1.81	1.87	0.13	0.040	2.1
NiB <sub>0.5</sub>	0.52, 0.57, 0.55, 0.56, 0.54, 0.58, 0.59, 0.54, 0.51, 0.51, 0.57	0.55	0.08	0.027	4.9

### 2.6 方法比对

分别按照实验方法和滴定法<sup>[1]</sup>、分光光度法<sup>[4]</sup>测定同一镍硼合金样品中硼,结果见表 6。

表 6 方法比对结果

Table 6 Results of method comparison  $w/\%$

样品 Sample	本法 Proposed method	滴定法 Titrimetry	分光光度法 Spectrophotometry
NiB <sub>10</sub>	9.81	9.75	10.06
NiB <sub>5</sub>	4.83	4.76	5.06
NiB <sub>2</sub>	1.87	1.67	1.82
NiB <sub>0.5</sub>	0.55	0.65	0.51

analysis Part B: Chemical Analysis), 2000, 36(9): 416-417.

[2] 闫金龙, 刘梅. 含硼石墨材料中硼含量的测定[J]. 焦作师专学报(Journal of Jiaozuo Teachers College), 2008, 24(3): 75-77.

[3] 池卫廷, 谢少斌, 杨贵彬, 等. 45 种食品中硼含量的测定及分析[J]. 河南预防医学杂志(Henan Journal of Preventive Medicine), 2010, 21(3): 170-173.

[4] 耿薇. 分光光度法测定废酸液中的硼含量[J]. 分析实验室(Chinese Journal of Analytical Laboratory), 2010, 29(增): 159-160.

[5] 吴芳英, 黄坚锋, 嵇志琴. 用新试剂 2-[(5'-氟-2'-硼酸基苯)偶氮]-1,8-二羟基-3,6-萘二磺酸荧光法测定硼[J]. 分析化学, 1997, 25(12): 1413-1416.

WU Fang-ying, HUANG Jian-feng, JI Zhi-qin. Fluorimetric determination of boron with new reagent 2-[(2'-Arsono-5'-fluorophenyl)azo]1,8-dihydroxy-3,6-naphthalenedisulfonic acid [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1997, 25(12): 1413-1416.

### 参考文献:

[1] 吴海鹰, 成本诚, 钟世安. 硼酰化镍中硼含量的测定[J]. 理化检验: 化学分册(Physical Testing and Chemical A-

- [6] 李晓明,邓毓芳,陆光汉.粮食中微量硼的极谱测定[J].理化检验:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis),1994,30(5):288,290.
- [7] 朱庆存,蔡玉钦,周连君.原子吸收分光光度法间接测定土壤中的硼[J].临沂师专学报(Journal of Linyi University),1994,20(5):37-38.
- [8] 池卫廷.硼测定方法的研究现状[J].职业与健康(Occupation and Health),2010,26(3):335-338.
- [9] 王虹,沙德仁,周亚红.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定玻璃中硼[J].理化检验:化学分册,2010,46(12):1386-1388.  
WANG Hong, SHA De-ren, ZHOU Ya-hong. ICP-AES determination of boron in glass[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2010, 46(12):1386-1388.
- [10] 刘永明,刘万卉,张广禄.ICP-AES法测定快干胶中硼的研究[J].光谱实验室,1999,16(3):316-319.  
LIU Yong-ming, LIU Wan-hui, ZHANG Guang-lu. Study on the determination of boron in quick adhesive by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1999, 16(3):316-319.
- [11] 范洪黎,刘密.ICP-AES法测定土壤及肥料中的硼含量[J].土壤肥料,2001,38(5):38-40,42.  
FAN Hong-li, LIU Mi. Determination of boron content in soil and fertilizer by ICP-AES[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2001, 38(5):38-40, 42.
- [12] 魏玉芝,周伟,李文婧,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中硼的方法研究[J].食品与发酵工业,2006,32(9):130-133.  
WEI Yu-zhi, ZHOU Wei, LI Wen-jing, et al. Study on the determination of boron in food by ICP-AES[J]. Food and Fermentation Industries, 2006, 32(9):130-133.
- [13] 汪静玲,钟汉鹏.ICP-AES法测定腐竹中硼的研究[J].光谱实验室,1998,15(4):79-83.  
WANG Jing-ling, ZHONG Han-peng. Study on the determination of B element in Fuzhu by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1998, 15(4):79-83.
- [14] 杨红霞,马新荣,李冰,等.电感耦合等离子体光谱/质谱法测定环境样品中的硼[J].岩矿测试,2004,23(4):273-277.  
YANG Hong-xia, MA Xin-rong, LI Bing, et al. Determination of boron in environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry/mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(4):273-277.
- [15] 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.
- [16] 李林.测定镍硼合金时硼损失的探讨[J].分析实验室(Analytical Laboratory),1985,4(4):59.

## Determination of boron in nickel-boron alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

AN Zhong-qing<sup>1,4,5</sup>, FANG Hai-yan<sup>2</sup>, FAN Xing-xiang<sup>\*3</sup>, ZHOU Ya<sup>1,4,5</sup>  
ZHAO De-ping<sup>1,4,5</sup>, LIU Ying-bo<sup>1,4,5</sup>

(1. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, China; 2. Sino-Platinum Metals Co., Ltd., Kunming 650106, China; 3. Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China; 4. Yunnan Key Laboratory for New Technology of Beneficiation and Metallurgy, Kunming 650031, China; 5. State Key Laboratory of Pressure Hydrometallurgical Technology of Associated Nonferrous Metal Resources, Kunming 650031, China)

**Abstract:** As a kind of high temperature welding material, the nickel-boron alloy is widely used in many fields such as aerospace, iron and steel metallurgy, petrochemical industry, energy and electric power. The mechanical properties of nickel-boron alloys are affected by the content of boron. Therefore, it is very important to accurately determine the boron content in nickel-boron alloys. The sample was decomposed with aqua regia. The content of boron was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) in the medium of 10% aqua regia. The determination method of boron in nickel-boron alloy by ICP-AES was established. The experimental results show that the determination was not interfered by nickel when its mass concentration in sample solution was less than 2500 μg/mL. The contents of other



coexisting elements were low and had no interference with the determination. The linear range of calibration curve was 0.25-25.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  with linear correlation coefficient of 0.99995. The limit of detection was 2.0  $\mu\text{g}/\text{g}$ . The proposed method was applied for the determination of boron (0.55%-9.81%) in nickel-boron alloys. The relative standard deviations (RSD,  $n=11$ ) of determination results were between 0.92% and 4.9%. The content of boron in nickel-boron alloy sample was determined by proposed method, titration method and spectrophotometry, respectively. And the measurement results were basically the same.

**Key words:** boron; nickel-boron alloy; matrix effect; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

## 为什么检出限在金属质量控制中非常重要

日立新型 OE750 火花光谱仪能够以非常低的检出限测量整个金属元素谱。对于我们日立分析仪器而言,该功能是 OE750 开发团队的目标,为此,我们最终开发构思了一个全新的光学概念,并采用了不同的探测器技术。我们认为检测限全面低于 10 ppm 或高于 1 ppm(取决于应用和元素)对于当今的金属质量控制至关重要。以下是对检出限为何如此重要的原因的阐述。

### 残留元素的识别和控制

混合物中的残留元素虽然未列入产品规范中,但仍需对其进行仔细监控。这在使用废料作为原材料的情况下尤其重要,因为废金属是残余金属的重要来源。这些元素的存在会对成品的性能产生显著影响,有些产品的敏感度比其他产品更高,如低碳钢和低合金钢。最常见的残留物是铜、镍、铬、钼和锡。我们以锡为例,讨论该元素对钢的影响。锡会增加钢的强度和硬度,但会降低钢的延展性、抗冲击性和应变硬化能力。锡的存在还会影响加工条件,如再结晶,且可能会导致晶界脆化。

### 痕量元素的控制

基本上,痕量元素的控制符合合金牌号的规格。虽然对过多不同牌号的铸铁、钢和铝的讨论超出了本文的主题范围,然而,为了说明这一点,我们可对碳钢中的硼加以讨论。添加少量的硼(少至 3 ppm)可提高碳钢的淬透性。然而,一旦超出该含量,硼会从钢中分离出来并沉淀在晶界上,从而降低钢的淬透性、可焊性、韧性,并导致脆化。鉴于微量的硼对材料具有如此重大的影响,因此必须非常仔细地监控硼的含量。

### 控制熔体化学性质

控制熔体化学性质指的是控制铸造过程中所添加的能影响结构的元素,例如铸铁中的孕育元素或铝铸件中的改性剂。这些元素的含量通常必须控制在 10 ppm 以下。例如,在铝铸件中,锶和钠用作改性剂,可去除磷化铝(硅的成核剂)并改善结构的延展性。然而,这些改性剂会因磷、铋和铊的存在而受到影响。为了确保改性剂正常发挥作用,必须监测和控制磷族元素的含量。

### 符合 ASTM 标准的要求

许多 ASTM 试验方法要求通过火花发射光谱法检测含量非常低的元素。一个著名的例子是 2017 年经修订的 ASTM E415 试验方法。该方法指南规定了从铝到锆的 21 种不同元素的成分范围。对于典型的火花光谱仪而言,最具挑战性的可能是氮含量,这就是开发 OE750 的初衷,即为了测出含量低于 10 ppm 的氮元素。

迄今为止,我们讨论了已知的元素对材料性能、熔体化学性质和合规性的影响,然而,随着越来越多的铸造厂将废金属作为原料使用,我们可能会发现熔体中引入了更多我们不熟悉的元素,因此,我们需要密切监控这些元素的性质。为了充分了解和研究这些元素对熔体化学性质和材料性能的影响,需要以非常低的检出限分析所有的成分。

OE750 火花光谱仪能够分析钢、铁和铝应用中的所有合金元素、痕量元素、残留元素和杂质元素。

如需了解更多有关 OE750 如何让您实现最终质量控制的信息,请联系我们以安排样机演示。

销售热线:400 621 5191 服务热线:400 622 5191