

OES has Directly Determined the Acid - Soluble Boron in Low Alloy Steel

Changfa YAO Haiyan ZHAO Junjie ZHANG Shougui GUO Rupeng ZHANG

Xining special steel co., LTD, Qing Hai Xi Ning 810005

Qinghai provincial key laboratory of metallurgical products and research and development, Qing Hai Xi Ning 810005

Abstract

This paper describes the determination of acid soluble boron in steel by using icp-oes after the decomposition of phosphorous sulfur mixed acid sample. The relevant conditions for the establishment of the analytical method have been determined. The determination conditions and related parameters have been tested and optimized. The measurement results meet the requirement of 3S deviation of the standard substance certificate. The analysis method is simple and fast, and the sample dissolves quickly and clearly.

Key Words

ICP, Steel, Boron

DOI:10.18686/gyjs.v1i2.533

ICP-OES 测定含硼钢中的酸溶硼

姚长发 赵海燕 张俊杰 郭守贵 张如鹏

西宁特殊钢股份有限公司,技术质量中心实验室, 青海 西宁 810005

青海省冶金产品研究与开发重点实验室, 青海 西宁 810005

摘要

本文叙述了以磷硫混酸分解样品,应用 ICP-OES 测定钢中酸溶硼, 确定了创建该分析方法的相关条件, 并对测定条件及相关参数进行了试验和优化,对背景和基体的干扰进行处理, 通过标准物质进行验证。测定结果满足标准物质证书给定值 3S 的偏差的要求, 该分析方法简单快速, 试样溶解速度快且清亮。

关键词

ICP; 钢; 硼

1.引言

随着钢中合金微合金化, 钢中的一些微量合金元素的控制要求越来越高。硼在钢中以固溶体、碳化物、氮化物及氧化物等状态存在。钢中加入微量的硼(0.0005%-0.050%), 可成倍地增加钢的淬透性, 硼还能提高钢的机械强度, 并使钢的焊接性能有所改善。因此能否快速准确测定钢中硼, 为炉前过程冶炼及研究人员提供数据, 有效控制硼在钢中的含量尤为关键。传统化学分析方法测定硼虽然数据准确可靠但工作流程长、分析周期长、干扰因素多、对分析器皿要求高。为此, 采用 ICP-OES 法测定钢中酸溶硼的方法有一定的可取性, 通过以下试验, 结果表明, 该方法分析速度快, 准确度、精密度较高, 能较好地满足生产需要。

2.实验部分

2.1 仪器与工作条件

iCAP6300 型电感耦合等离子发射光谱仪(赛默飞世尔), 光学系统: 高能量中阶梯光栅石英棱镜交叉色散内光路二维色散; 波长范围: 166~847nm; 焦距: 383mm; 分辨率: 200nm 处光学分辨率 0.007nm; 检测限: 0.002~0.2mg/L, 固态 RF 发生器: 频率 27.12MHz; 输出功率: 750~1500w; 检测器: RACID86 电荷注入式检测器, 30 万独立寻址检测单元;

工作条件设置: 输出功率: 1150W; 辅助气流量: 0.5L/min; 蠕动泵泵速: 70rpm; 载气压力: 0.68MPa, 硼元素波长: 选择灵敏线 208.959nm; 积分时间: 20s;

分析次数: 2 次;

2.2 主要试剂

纯铁:99.95%

硝酸: ($\rho=1.42\text{g/ml}$)

硫酸: ($\rho=1.83\text{g/ml}$)

磷酸: ($\rho=1.70\text{g/ml}$)

混合酸:440mL 水中加入 40mL 硫酸和 10mL 磷酸混匀,
(水: 硫酸: 磷酸=22+2+1)

硼元素储备液:100 $\mu\text{g/mL}$

称取 0.5718g 硼酸, 精确到 0.0001g, 置于烧杯中, 用水溶解后, 移入 1000ml 容量瓶中, 水定容至刻度, 混匀。

所用水为去离子水(超纯水), 所用试剂为分析纯或优级纯。

2.3 实验方法

称取钢铁试样 0.5000g 试样于 150mL 石英三角瓶中, 加入 20mL 混合酸, 低温加热溶解, 待样品完全溶解, (仅用硫磷混酸, 不能保证试样清亮, 必须滴加入少许 HNO_3 破坏氮氧化物才能使其分解完全)。溶解完毕后若有残渣或不溶物, 需用中速滤纸过滤入 100mL 容量瓶中, 以热水洗 6~8 次, 冷却至室温后水定容至刻度。溶

液引入 ICP 等离子体炬焰中, 在制订的工作条件下进行测定。

2.4 仪器校正

由于光谱仪和光学系统易受温度、湿度、气压影响而膨胀或收缩, 仪器会出现偶然误差。为克服时间、温度、气压、湿度等带来的变化, 引起的漂移, 需进行仪器最佳化。此设备带有的 iTEVAr 软件有一套设计独特的最优化程序, 在开机或工作中随时可以进行光谱仪最佳化。浓度与强度之间的关系一般为线性关系。当浓度较高时, 与线性关系会有一些偏差, 通常强度会稍稍降低, 即浓度的两倍低于强度的两倍。对有些元素, 高浓度的强度会稍微更强一些, 使曲线稍微向上弯曲。上弯曲线通常可设置适当等离子体条件来加以克服。

2.5 波长选择

参考仪器软件谱线库中提供的元素查看强度值及干扰类型和程度, 进行谱线选择。硼有 7 条常用谱线, 其中两条有信号溢出无法使用, 249.773nm 谱线受到铁的严重干扰, 208.959nm 谱线受到 Mo 的严重干扰, 249.678nm 谱线左右两侧各有一个 Fe 峰干扰, 208.893nm 谱线不受 Fe 的干扰。故选择 208.893nm 为我们试验的波长。明细见表 1。

表 1 波长线性及干扰元素

波长 (nm)	曲线相关线性	干扰元素	备注
249.773	0.9990	W、Co、Fe、Al	
249.678	0.9994	Nb、W、Fe、Co	
208.959	0.9995	Ni、W、Mo、Co	
208.893	0.9992	W	
182.641	0.9985	Co、Fe	信号溢出
182.591	0.9995	Cu	
181.837	0.9988	Sn、Si、Al	信号溢出

2.6 标准工作曲线绘制

分别称取 99.95 纯铁 0.2000g 置于 6 个 150mL 石英三角瓶中, 按样品处理方法操作。滤液冷却至室温, 转移至 100ml 容量瓶中, 分别加入硼标准溶液 0.0、2.0、

5.0、8.0、10.0、15.0ml, 冷取至室温后定容至 100mL。将其浓度分别输入计算机, 在最佳工作条件下测定其光强, 计算机自动拟合曲线, 存储, 作为标准工作曲线。建立标准曲线的目的是建立光强读数与元素浓度之间

的关系。即对已知浓度的标样进行测试,建立起其响应值与浓度之间的关系曲线。查看标准工作曲线相关系数达 0.999 以上方可使用。

2.7 样品溶液的制备

称取 0.2000 克样品置于 150mL 石英三角瓶中,加入 20mL 混合酸,加热至试样溶解后用硝酸破坏碳化物并将硝酸烟赶尽,再加 20 毫升蒸馏水低温溶盐后取下冷却至室温,稀释至 100mL 容量瓶中,混匀待测。在处理试样时注意试样须完全打开并其保证试样清亮(其中试样含钨,铌等使试样黑,难溶解需多溶解一段时间待完全溶解后加硝酸破坏)。

3.结果与讨论

3.1 干扰消除方法

干扰元素影响的消除,采用将标准样当作未知样测定来调整背景的方法,并应用仪器软件中谱线干扰校正程序,消除干扰元素影响。检测时标准试样溶液与未知试样溶液的溶解介质,温度,操作人员等一致的原则。

3.2 加入回收实验

在样品 1 和样品 2 中分别加入 30、50 μg 硼,按实验方法进行样品处理,按照选定的条件和程序测定,作加标回收实验,结果表明回收率为 99.0%~103.1%。见表 2。

表 2 样品加标回收实验结果

名称	加入量 $\mu\text{g}/\text{ml}$	回收量 $\mu\text{g}/\text{ml}$	回收率/%	RSD/%
样品 1	20	19.89	99.45	1.721
样品 1	60	59.64	99.4	1.645
样品 2	20	20.38	101.9	3.547
样品 2	60	60.24	100.4	2.523

3.3 标样测定结果及精密度

按设定的条件和工作流程对 6 个含有 B 元素标准物质进行了测定,并进行精密度计算,结果见表 3。

表 3 标样中硼的测定结果及精密度 (n=10)

编号	标准物质名称	证书给定值, %	测定值%	RSD/%
YCBC11223-99	20MnTiB	0.0022	0.0020	1.24
YSBC11224-99	45B	0.00052	0.00049	3.15
YSBC28234-13	MnMoVTiB	0.0007	0.00067	2.71
GSBH40046-93	ML15MnVB	0.0011	0.0011	1.34
BH0616-1	40MnWB	0.0041	0.0040	3.12
GBW01325	低合金钢	0.0037	0.0039	2.34

3.4 测定结果对照试验

按本法测定钢铁试样。并与其它方法进行对照。得出该方法测定钢中 B 元素的结果与其它设备测定结果基本一致,可用于研究和生产。明细见表 4。

表 4 试样测定结果

编号	钢种	直读光谱测定值, %	ICP 测定值, %	差值, %
T77	SAE1144	0.0039	0.0041	-0.0002
D2	44SMn28	0.0033	0.0028	0.0005
X93	M45	0.0032	0.0030	0.0002
P2	SAE15B36M	0.0032	0.0029	0.0003
T80	40MnBH	0.0034	0.0031	0.0003
T81	40MnBH	0.0032	0.0030	0.0002
T82	40MnB	0.0032	0.0030	0.0002
X81	17CrMnBH(ZF7B)	0.0031	0.0028	0.0003
X82	17CrMnBH(ZF7B)	0.0032	0.0029	0.0003
B4	15B37	0.0035	0.0030	0.0005
D33	20Cr1Mo1VNbTiB	0.0037	0.0035	0.0002
y-1	20Cr1Mo1VNbTiB	0.0037	0.0035	0.0002
827	42CrMo-1	0.0004	0.0004	0.0000
581	15B37	0.0030	0.0032	-0.0002
847	4340	0.0002	0.0002	0.0000

4.结论

本方法具有快速、灵活、方便的特点,既可节省人力,又可节约试剂,简化了操作步骤.具有很强的适用性。

参考文献

- [1]热电 iCAP6300 操作说明书.
- [2]辛仁轩编著,《电感耦合等离子光源——原理,装置和应用
- [3]陈新坤. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用 (M) 天津: 南开大学出版社, 1987.
- [4]冶金工业部信息标准研究院. 钢铁及铁合金化学分析方法汇编[M]. 北京:中国标准出版社, 1998.
- [5]GB10725—89, 电感耦合高频等离子体原子发射光谱