

# 超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定

## 硼铁合金中铝、铬、铜、锰、镍、磷、硅、钛、钒、硼、铁元素

### 1、前言

硼铁合金是炼钢生产中的强脱氧剂及硼元素加入剂。硼在钢中的最大作用是只需极微量即可显著提高淬透性而取代大量合金元素，另外还可改善力学性能、冷变形性能、焊接性能及高温性能等。主要用于钢和铸铁中，包括合金结构钢、弹簧钢、低合金高强度钢、耐热钢、不锈钢等。硼在铸铁中可提高韧性、耐磨性，在汽车、拖拉机、机床等制造中有广泛应用。

由于硼铁合金中杂质元素含量对炼钢过程中产品的性能和质量影响较大，故必须对硼铁合金中的硼和其他杂质含量准确监控，以保证生产质量。目前硼铁合金尚未有现行的适用电感耦合等离子体发射光谱法的国标，仅有《GB/T 3653—1988 硼铁化学分析方法》，其为常规的光度法、化学滴定法、重量法、红外吸收法等。常规化学分析手段较为繁琐、考验分析人员的操作水平，影响生产过程中多元素测定的时效性。而电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）具有操作简单、多元素同时分析、分析线性范围宽等优点，能胜任硼铁合金中多元素同时分析的工作。

本文采用 EXPEC 790S 超级微波消解，EXPEC 6000R 型 ICP-OES 对硼铁合金中铝、铬、铜、锰、镍、磷、硅、钛、钒、硼、铁元素含量进行测试。前处理简单快捷，测试实际样品具有较好的平行性和准确性，可以作为硼铁合金类样品的多元素快速分析方法。

**关键词：ICP-OES，硼铁合金，硅**

## 2、实验部分

### 2.1 仪器

表 1 电感耦合等离子体发射光谱仪及超级微波

型号：EXPEC 6000R 型 ICP-OES	型号：EXPEC 790S 型超级微波化学工作站
配置：耐氢氟酸进样系统	配置：TFM 消解管
	

表 2 电感耦合等离子体发射光谱仪检测参数

仪器参数	设定值
RF 功率 (W)	1150
雾化气流量 (L/min)	0.60
辅助气流量 (L/min)	1.00
冷却气流量 (L/min)	12.0
冲洗/分析泵速 (rpm)	50
观测方式	径向
重复次数	3

### 2.2 试剂及标准品

**试剂：**优级纯硝酸、优级纯氢氟酸、优级纯氢氟酸；

**纯水：**18.2 MΩ·cm 去离子水；

**标准溶液：**Al、Cr、Cu、Mn、Ni、P、Si、Ti、V、B、Fe 单元素标准溶液，1000 μg/mL，国家有色金属研究院。

### 2.3 样品前处理

以自购的带证书值的标准合金作为样品进行实验，将不同浓度元素分为主量元素和微量元素进行分别建线测定：

准确称取 0.2500 g 样品置于 8 位聚四氟乙烯消解管中，缓缓加入硝酸盐酸水（1:1:2）6.0 mL，待反应稍缓后加入 1.0 mL 氢氟酸。做 3 个重复和 2 个空白。盖上盖子置于消解管架上

放入超级微波按照既定程序消解。消解完毕之后冷却取出，定容至 25 mL 测微量元素，然后再取上述定容的样品 0.1 mL 再定容至 20 mL 塑料离心管中，即再稀释 200 倍，用于测定主量元素。

表 3 超级微波升温程序

序号	升温时间/min	目标温度/°C	保温时间/min
1	8	120	3
2	8	200	3
3	8	260	40

预加压：4 MPa

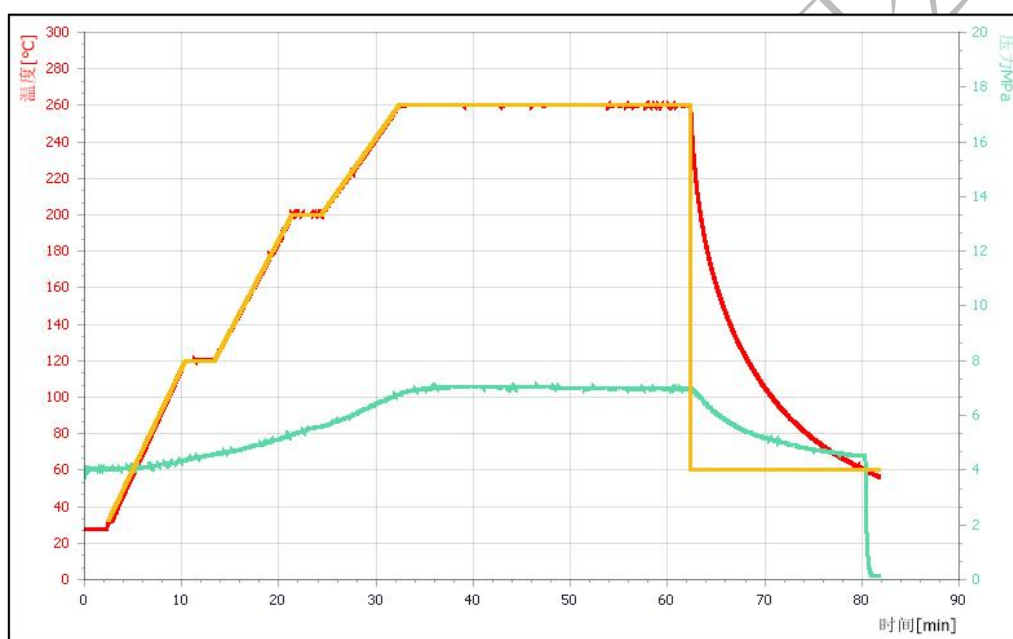


图 1 超级微波升温曲线

## 2.4 标准曲线

主量元素（B、Fe）的标准曲线直接使用外标法配制，微量元素标准曲线需要用 Fe 作为基体配制基体匹配法标准曲线，基体浓度为 1%。标准曲线浓度梯度如下表 4 和表 5。

表 4 主量元素标准曲线浓度梯度

元素	浓度梯度 (mg/L)	基体 (mg/L)
B	0/1/2/5/10	无
Fe	0/5/10/25/50	

表 5 主量元素标准曲线浓度梯度

元素	浓度梯度 (mg/L)	基体 (mg/L)
Mn	0/2/4/10/20	Fe:10000
B/Si/Cr/Al	0/1/2/5/10	
P/Ni/Cu/Ti/V	0/0.5/1/2.5/5	
Fe	0/5/10/25/50	

杭州谱育科技发展有限公司

### 3、结果和讨论

#### 3.1 标准曲线与检出限

在表 4 所示的浓度范围内，待测元素线性相关系数大于 0.9999。以空白试样连续分析 11 次所得测定值的 3 倍标准偏差作为方法检出限，其检出限见表 6。

表 6 测定元素谱线、相关系数及检出限

元素	分析谱线	线性相关系数	方法检出限 (%)
Al	396.152	0.99991	0.00070
Cr	267.716	0.99994	0.00010
Cu	327.396	0.99997	0.00050
Mn	260.569	0.99991	0.00010
Ni	221.647	0.99998	0.00010
P	213.618	0.99998	0.00050
Si	288.158	0.99995	0.00040
Ti	308.802	0.99994	0.00010
V	309.311	0.99999	0.00010
B	249.773	0.99994	0.0020
Fe	259.940	0.99994	0.00014

#### 3.2 精密度测试

对样品进行连续 7 次测试，其结果精密度均比较理想，表明该方法适用于镍基高温合金中不同含量的元素测定。

表 7 样品精密度数据

元素	样品重复 (%)							均值 (%)	RSD (%)
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#		
Al	0.036	0.036	0.037	0.036	0.038	0.036	0.037	0.037	2.15
Cr	0.026	0.027	0.027	0.028	0.028	0.026	0.027	0.027	3.02
Cu	0.016	0.016	0.017	0.017	0.016	0.017	0.016	0.016	3.25
Mn	0.308	0.310	0.314	0.317	0.312	0.314	0.310	0.312	0.99
Ni	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.012	0.013	0.013	2.94
P	0.025	0.026	0.024	0.025	0.025	0.026	0.025	0.025	2.74
Si	0.195	0.199	0.196	0.198	0.195	0.196	0.198	0.197	0.82
Ti	0.019	0.020	0.019	0.019	0.020	0.019	0.019	0.019	2.53
V	0.0096	0.0095	0.0090	0.0094	0.0096	0.0095	0.0095	0.0094	2.19
B	18.89	18.87	18.85	18.94	18.85	18.92	18.83	18.88	0.21
Fe	80.26	80.22	80.18	80.15	80.21	80.14	80.26	80.20	0.06

### 3.3 样品测试结果及相对偏差

将样品测试结果与证书值相比较，不同含量元素测定值基本能在证书值不确定度范围之内，Fe 测定值虽然未能落到证书值不确定度区间内，但参考《GB/T 3653.1—1988 硼铁化学分析方法》，对于高含量的铁，实验的允差符合标准要求。铁的相对偏差也小于 1.0%。表明该方法具有良好的准确性。

表 8 样品测试结果及相对偏差

项目 元素	样品含量 (%)	证书值 (%)	与证书值 差值 (%)	证书要求 不确定度 (%)
Al	0.037	0.036	0.001	0.002
Cr	0.027	0.025	0.002	0.004
Cu	0.016	0.015	0.001	0.002
Mn	0.312	0.310	0.002	0.005
Ni	0.013	0.013	0.000	0.001
P	0.025	0.025	0.000	0.002
Si	0.197	0.180	0.0017	0.020
Ti	0.019	0.017	0.002	0.002
V	0.0094	0.0090	0.0004	0.0005
B	18.88	18.92	0.04	0.09
Fe	80.20	80.05	0.15	/

## 4、结论

本实验建立了超级微波快速消解硼铁合金，EXPEC 6000R 型 ICP-OES 测定铝、铬、铜、锰、镍、磷、硅、钛、钒、硼、铁元素含量的方法。从实验结果来看，所建立标准曲线的线性相关系数均大于 0.9999，平行样精密度好，测试结果基本落入证书值的不确定度区间内，以上一系列方法学验证实验表明本文所开发的方法可靠，该方法可以应用于硼铁合金中多元素快速分析。

# 5、附录

## 5.1 部分标准曲线及子阵列

**AI 396.152 (85)L**

拟合结果:  
 AO(截距): 4567.38700  
 A1(斜率): 7.2308E4  
 A2(曲率): 0.00000  
 相关系数: 0.99991  
 BEC: 4542.82700  
 QC校正系数: 0.00001  
 QC校正截距: -0.06282  
 两校正斜率: 1.00000  
 两校正截距: 0.00000

标称名	浓度定值	浓度测得值	误差	偏差比(%)	信号ID	信号ID
空白	0.00000	0.02024	0.02024	0.00000	3.86230E4	1187.77500
标样_1	0.50000	0.47398	0.02602	5.20476	3.86230E4	1804.67900
标样_2	1.00000	0.97764	0.02236	2.23516	3.86230E4	1555.72100
标样_3	2.50000	2.53396	-0.03396	-1.35823	3.86230E4	1909.57900
标样_4	5.00000	4.98948	0.01052	0.21034	3.86230E4	1909.57900

子阵列对于 AI 396.152 (85)L

拟合结果:  
 AO(截距): 4671.00000  
 A1(斜率): 472020.00000  
 A2(曲率): 469590.00000  
 相关系数: 0.99999  
 BEC: 474820.00000  
 QC校正系数: 0.00000  
 QC校正截距: 5360.00000

**Cr 267.716 (126)L**

拟合结果:  
 AO(截距): 5999.26000  
 A1(斜率): 1.51581E5  
 A2(曲率): 0.00000  
 相关系数: 0.99994  
 BEC: 5961.46700  
 QC校正系数: 5.70112E-4  
 QC校正截距: -0.03399  
 两校正斜率: 1.00000  
 两校正截距: 0.00000

标称名	浓度定值	浓度测得值	误差	偏差比(%)	信号ID	信号ID
空白	0.00000	-0.00249	0.00249	-	5.525.55900	2076.04790
标样_1	0.50000	0.48547	0.01453	2.90653	9.11140E4	2220.14100
标样_2	1.00000	0.99633	0.00367	0.36743	1.80721E5	2142.88100
标样_3	2.50000	2.53779	-0.03779	-1.51154	4.51100E5	4157.86100
标样_4	5.00000	4.98290	0.01710	0.34193	8.79983E5	8272.72900

子阵列对于 Cr 267.716 (126)L

拟合结果:  
 AO(截距): 171940.00000  
 A1(斜率): 163306.67000  
 A2(曲率): 167723.33000  
 相关系数: 0.99999  
 BEC: 171560.00000  
 QC校正系数: 3836.67000

**Cu 327.396 (103)L**

拟合结果:  
 AO(截距): 2907.91200  
 A1(斜率): 1.00735E5  
 A2(曲率): 0.00000  
 相关系数: 0.99997  
 BEC: 2896.27600  
 QC校正系数: 9.93269E-4  
 QC校正截距: -0.02815  
 两校正斜率: 1.00000  
 两校正截距: 0.00000

标称名	浓度定值	浓度测得值	误差	偏差比(%)	信号ID	信号ID
空白	0.00000	-0.00811	0.00811	-	2.078.44400	1266.14700
标样_1	0.50000	0.49088	0.00912	1.82498	5.23470E4	995.52100
标样_2	1.00000	1.00411	-0.00411	-0.41083	1.04401E5	1739.56900
标样_3	2.50000	2.52649	-0.02649	-1.05946	2.57418E5	1826.52300
标样_4	5.00000	4.98464	0.01536	0.26723	5.05237E5	3913.64600

子阵列对于 Cu 327.396 (103)L

拟合结果:  
 AO(截距): 228810.00000  
 A1(斜率): 225160.00000  
 A2(曲率): 225985.00000  
 相关系数: 0.99999  
 BEC: 227233.33000  
 QC校正系数: 1248.33000