

辉光放电发射光谱法测定硅钢薄板中微量硼元素

邓军华¹ 曹新全² 李化²

(1 鞍钢股份有限公司技术中心, 辽宁 鞍山 114001; 2 鞍钢股份有限公司质检中心, 辽宁 鞍山 114009)

摘 要 通过对辉光放电发射光谱参数的优化, 以铁元素为内标来消除基体效应, 建立了测定硅钢薄板中微量硼元素的方法。优化的实验参数为: 放电电压 1200 V, 放电电流 50 mA, 预溅射时间 40 s, 积分时间 10 s。校准曲线硼元素含量范围 0.0001% ~ 0.022%, 相关系数大于 0.999, 测量结果与认定值一致, 相对标准偏差小于 10%。完全能够满足日常分析测试的要求。

关键词 辉光放电光谱法; 硼; 硅钢薄板

中图分类号: O657.31; TH744.11+2 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0039-04

Determination of Trace Boron Element in Silicon Steel Sheets by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES)

DENG Junhua¹, CAO Xinquan², LI Hua²

(1 Technology Center of Angang Steel Co., Ltd., Anshan, Liaoning 114001, China;

2 Quality Inspection Centre of AnSteel Co., Ltd., Anshan, Liaoning 114009, China)

Abstract A glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES) method for determining trace boron element in silicon steel sheets were established through optimization of instrumental parameters and using Fe element as an internal standard to eliminate the matrix effect. The optimized instrumental parameters included discharge voltage, discharge current, pre-sputtering time and integration time, which are 1200 V, 50 mA, 40 s, and 10 s, respectively. The content of boron element that can be determined from the calibration curve ranges from 0.0001% to 0.022% and the linear correlation coefficient is more than 0.999. The testing results are consistent with the certified values and the relative standard deviations are below 10%.

Keywords direct current glow discharge spectrometry; boron; silicon steel sheets

1 前言

硅钢薄板是电力、电讯和仪表工业中不可缺少的重要磁性材料, 具有广阔的应用前景^[1]。而硼和氮、氧等元素有很强的亲和力, 在 γ 相中与氮优先形成 BN, 防止热轧时 AlN 的析出。硅钢中加入硼, 可提高硅钢片的磁性能, 减轻磁时效、降低铁损以及提高表面质量等^[2]。微量硼的测定方法有分光光度法、电化学分析法、分子荧光光谱法、电感耦合等离

子体原子发射光谱法、石墨炉原子吸收光谱法等^[3-6]。在科研生产过程进行硼元素含量检测来监控 B/N 的比例是否满足要求。而薄板试样钻屑加工困难, 湿法分析操作繁琐, 快速准确测定微量硼含量已成为难题。辉光放电光谱技术目前在冶金分析领域正得到快速的发展^[7-12], 具有基体效应小, 光谱干扰少, 分析速度快, 精密度好等特点。通过优化光源参数对硅钢薄板中微量硼元素进行测定, 试样加工简单, 准确度高。

收稿日期: 2011-05-19 修回日期: 2011-06-28

作者简介: 邓军华, 男, 工程师, 从事辉光光谱在冶金分析的应用研究。E-mail: dengjunhua@163.com

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

GDS 850A(dc 光源,美国 Leco): 铜阳极直径 4 mm, 波长范围为 119~ 600 nm。

高纯氩气, 乙醇(AR 级)。

2.2 仪器条件

恒定电压/ 电流光源模式, 激发电压 1200 V, 激发电流 50 mA, 预溅射时间 40 s, 积分时间 10 s, 分析气压 275.8 kPa, B 元素波长 208.959 nm。

2.3 实验方法

样品制备约 30 mm × 30 mm(长 × 宽)板状(标准物质表面处理用磨床或铣床加工), 然后用乙醇清洗表面, 干后在 2.2 实验条件下激发, 通过 I- C 曲线计算含量。

3 结果与讨论

3.1 光电倍增管电压的影响

设定放电电压 700 V, 放电电流 20 mA, PMT 电压 600 V 增至 1000 V。试验表明每增加 100 V, 硼元素的响应强度增幅比率 R_i 从 3 减到 2, 说明 PMT 电压越高, 硼元素的响应强度的增加幅度越来越小。随 PMT 电压在 800~ 1000 V 之间变化时, 信噪比增幅比率 R_{SNR} 已无多大提高, 为获得合理的强度响应值和信噪比值, 选择 PMT 为 950 V。硼元素的响应强度增幅比率 R_i 、信噪比增幅比率 R_{SNR} 与 PMT 电压关系见图 1。

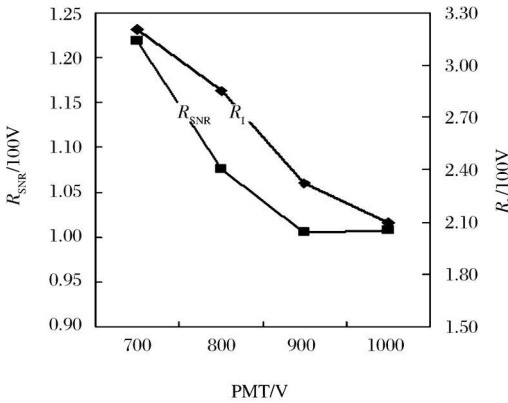


图 1 强度比率、信噪比比率与 PMT 电压的关系
Figure 1 Relationship between the PMT voltage with the intensity ratio and with the signal to noise ratio

3.2 放电电压的影响

设定放电电流 20 mA, PMT 为 950 V, 预燃时间 45 s, 积分时间 10 s, 放电电压从 600 V 增至 1300 V。

试验表明每增加 100 V 放电电压, 硼元素的响应强度增幅比率 R_i 是逐渐减小, 幅度约为 10%。信噪比增幅比率 R_{SNR} 在 1000~ 1200 V 时较稳定, 当放电电压加到一定程度时, 其信噪比的增幅效率降低。因硅钢薄板厚度较薄, 在大功率激发能量下阴极溅射时会产生大量的热能无法及时被带走, 将导致试样会随着激发过程延长逐渐温度增高, 温度增高产生的热效应作用会影响分析原子激发态的稳定性导致分析结果波动, 综合考虑以上因素, 选择放电电压 1200 V。硼元素的响应强度增幅比率 R_i 、信噪比增幅比率 R_{SNR} 与放电电压的关系见图 2。

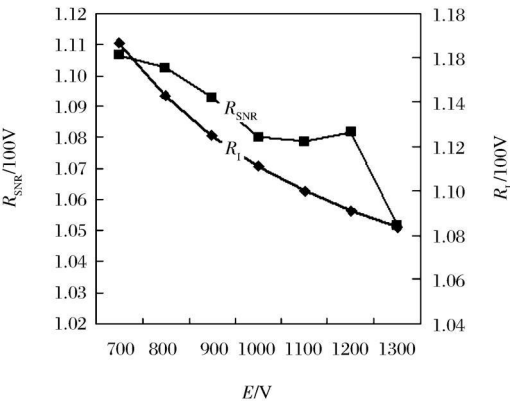


图 2 强度比率、信噪比比率与放电电压的关系
Figure 2 Relationship between the discharge voltage with the intensity ratio and with the signal to noise ratio

3.3 放电电流的影响

设定激发电压为 1200 V, 预燃时间 45 s, 积分时间 10 s, 放电电流从 20 mA 增至 60 mA。试验表明硼元素的响应强度增幅比率 R_i 在 50 mA 处出现极高值, 而信噪比增幅比率 R_{SNR} 在 40 mA 和 50 mA 处都出现极高值(虽然二者相比低电流的增幅比率值要小, 但低电流对应的硼元素响应强度也越小, 信噪比低)。为获得较高的强度响应值和高的信噪比, 选择放电电流为 50 mA。通过试验得到, 在 950 V 的 PMT 负载电压, 1200 V 的放电电压, 50 mA 放电电流下, 对于 0.0001% 硼含量, 其信噪比约为 20, 完全能满足试验的分析要求。硼元素的响应强度增幅比率 R_i 、信噪比增幅比率 R_{SNR} 与放电电流的关系见图 3。

3.4 预溅射时间与积分时间的影响

通过 QDP 程序分析含硼试样, 试验谱图见图 4。图 4 表明当预溅射时间达到 40 s 后硼元素激发强度趋于稳定, 结合硅钢试样的特点, 为最大限度地降低高电压/ 电流模式下试样的热效应影响, 选择短

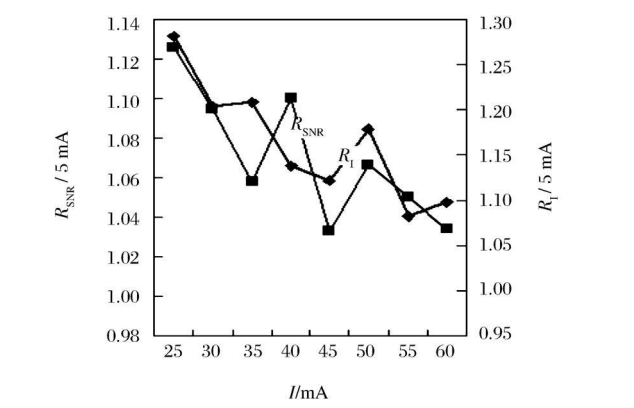


图 3 强度比率、信噪比率与放电电流的关系

Figure 3 Relationship between the discharge current with the intensity ratio and with the signal to noise ratio

预溅射时间和积分时间是比较适宜的。试验选择预溅射时间 40 s 和积分时间 10 s^[10]。

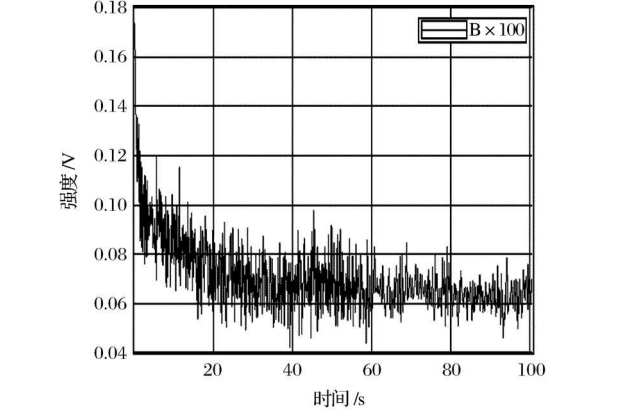


图 4 预溅射时间与强度的关系

Figure 4 Relationship between the pre-sputtering time and the intensity

3 5 检出限和校准曲线

在优化参数条件下, 用硼元素含量不同的标准物质激发得到各自硼元素的响应强度校正值和低标硼元素的响应强度标准偏差 $S=0.00006$ 。计算得到 $\Delta I=0.0035$, $\Delta c=0.0009\%$, 检出限 DL 为 $4.6 \times 10^{-7} \mu\text{g/g}$ 。因硅钢光谱 CRM 标准物质硼元素含量范围无法满足分析要求, 试验加入低合金钢光谱标准物质来拓展曲线的检测下限。采用 GBW01385- GBW01400 系列标准物质等 18 个光谱标准物质在优化参数条件下以基体铁元素为内标建立校准曲线。试验表明: 当 Mo 元素质量百分含量小于 0.8% 时, 对硼元素的影响可忽略不计。校准曲线含量范围: 0.0001% ~ 0.0220%, 线性相关非常显著, 硼元素校准曲线见图 5。

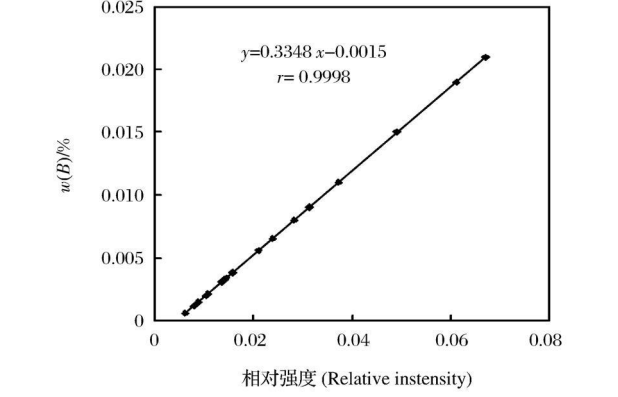


图 5 硼元素校准曲线

Figure 5 The calibration curve of boron element

3 6 精密度和准确度试验

选择含硼元素的标准物质和硅钢薄板试样在校准曲线上进行精密度和准确度试验, 实验数据表明硼元素测量数据的相对标准偏差值小于 10%, 准确度满足现有相关方法要求, 数据见表 1。

表 1 精密度和准确度试验 (n= 6)									w/ %
Table 1 Test for precision and accuracy									RSD/ %
试验序号	认定值	测定值($\times 10^{-3}$)						均值	
(BS 74E)	0.0001	0.078	0.085	0.070	0.080	0.088	0.090	0.00008	9.0
YSBS13220	0.0012	1.26	1.25	1.28	1.17	1.15	1.28	0.0012	4.6
YSBS11275- 99	0.0016	1.68	1.70	1.55	1.65	1.56	1.55	0.0016	4.3
GBW01327a	0.0005	0.58	0.55	0.53	0.51	0.54	0.51	0.0005	4.9
BS LAS- 9	0.0006	0.61	0.63	0.58	0.57	0.58	0.64	0.0006	4.8
YSBS13223	0.0038	3.70	3.73	3.75	3.98	3.70	3.94	0.0038	3.3
样品 1#	/	0.25	0.23	0.21	0.21	0.22	0.25	0.0002	8.2
样品 2#	/	0.33	0.31	0.35	0.33	0.31	0.33	0.0003	6.6

4 结论

目前硅钢光谱标准物质中低含量硼的标准物质较少,而硅钢薄板中硼元素含量非常低,试验引入低合金钢标准物质来补充校准曲线的分析能力,利用直流辉光放电发射光谱法基体效应小的优点,实现硅钢薄板中微量硼元素含量测定。通过对标准样品的分析比对,该方法可用于分析硅钢薄板中硼元素,准确度满足要求,可作为一种理想的快速分析方法应用于硅钢薄板中低含量硼的测定。

参考文献

[1] 陈军. 硅钢的生产技术及其发展[J]. 鞍钢技术, 2001 (2): 28-30.

[2] Kim Y W. Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Forged Gamma Titanium Aluminide Alloy [J]. Acta Metall Mater, 1992, 40(6): 1121.

[3] 闫春燕, 伊文涛, 马培华, 等. 微量硼的测定方法研究进展[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(2): 197-201.

[4] GB/T 4336- 2002 碳素钢和中低合金钢火花源原子发射光谱分析方法(常规法) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

[5] GB/T 20125- 2006 低合金钢 多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[6] 鞍钢钢铁研究所, 沈阳钢铁研究所. 实用冶金分析- 方法与基础[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1990.

[7] ISO 14707- 2000 Surface Chemical Analysis Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GDOES)- Introduction to use [S].

[8] ISO 25138- 2010 Surface chemical analysis Analysis of metal oxide films by glow-discharge optical-emission spectrometry [S].

[9] ISO 16962- 2005 Surface Chemical Analysis. Determination of Thickness and Chemical Composition of Zn and/or Al Based Metallic Coatings by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry [S].

[10] 邓军华, 于媛君, 戚淑芳, 等. 直流辉光原子发射光谱法测定合金钢中 16 种元素含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(8): 943-945.

[11] 张伯超, 杭纬, 黄本立. 无机质谱法在固体直接分析中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 13-23.

[12] 余兴. 辉光放电光谱法在深度分析上的应用现状[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 53-60.

(上接第 34 页)

参考文献

[1] 康文通, 陈仲祥, 李小云. 低品位铜矿制备活性氯化亚铜[J]. 矿业研究与开发, 2005, 25(3): 44-46.

[2] 黄凌涛, 刘定富, 曾祥钦, 等. 从含铜废水制备氯化亚铜的研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(4): 46-48.

[3] 李晓光, 赵宏伟, 李岩. 现代氯化亚铜合成工艺[J]. 吉林化工学院学报, 2006, 6(3): 22-24.

[4] 李博, 刘述平. 含铜废水的处理技术及研究进展[J]. 矿产综合利用, 2008, 5: 33-37.

[5] Amanda Black, Dave Craw. Arsemic Copper and zinc occurrence at the Wangaba coal mine[J]. International Journal of Coal Geology, 2001, 45: 184-193.

[6] 彭济时, 范兴永. 一种联合法生产氯化亚铜的工艺: 中国专利, 94105209.5 [P]. 1998-12-20.

[7] Forster H U. Hatje Investigations on the solid-state ion exchange of and ions into zeolite Y using EXAFS techniques[J]. Solid State Ionics, 1997(101): 425-430.

[8] Atsushi Itadani, Ryotaro Kumashiro, Yasushige Kuroda, et al. Calorimetric study of N₂ adsorption on copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite[J]. Thermochimica Acta, 2004(416): 99-104.

[9] Fu Fenglian, Zeng Haiyan, Cai Qinong, et al. Effective removal of coordinated copper from wastewater us-

ing a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant[J]. Chemosphere, In Press, Corrected Proof, Available online, 2007(7): 12.

[10] Xie J Z, Chang H L, Kilbane J J. Removal and recovery of metal ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents[J]. Bioresource Technology, 1996(57): 127-136.

[11] Feng Xiao, Wu Zucheng, Chen Xuefen. Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water[J]. Separation and Purification Technology, 2007(57): 257-263.

[12] Wang Ying, Wang Bo, Ma Hongzhu. Electrochemical catalytic treatment of wastewater by metal ion supported on cation exchange resin[J]. Journal of Hazardous, Materials, 2006(137): 1853-1858.

[13] 朱屯编. 萃取与离子交换[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.

[14] 邓勃. 印迹技术在痕量金属分离和富集中的应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 1-6.

[15] 武汉大学等编. 分析化学(第四版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.

[16] 陆为林, 杨春生. 氯化亚铜中亚铜及高价铜盐含量的示波滴定[J]. 分析化学, 1998(1): 17.