

STEEL INDUSTRY

Nullam ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Maecenas at dolor n
consequat a gravida non, facilis velum, fusce semper sit vitae bibendum la

Thermo Fisher iCAP PRO ICP-OES 测定合金钢及 铸铁中 La、Ce、P、B、As、Pb、Sn 等元素含量

作者

王飞, 李小波, 贺静芳, 荆淼
TEA&ICP-MS, Thermo Fisher

关键词

合金钢, 稀土球墨铸铁, La,
Ce, P, B, Pb, As, Sn,
iCAP PRO ICP-OES

摘要

采用 Thermo Fisher iCAP PRO ICP-OES 仪器测定了合金钢及铸铁中 La, Ce, P, B, Pb, As, Sn 等元素含量, 实验通过各元素发射谱线筛选, 结合 iCAP PRO ICP-OES 全新光学系统和最新一代 CID 检测器, 考察了样品中共存基体含量变化对目标分析元素准确度的影响, 同时又通过标准物质实际测定值对准确度进行了系统性验证。实验数据表明, 该方法能够以高灵敏度、高稳定性、高准确性、宽线性范围充分满足于冶金类样品中各种主、微量元素的精确测量。

1 前言

钢铁中有害元素是指铅、砷、锡、磷、硫等元素, 主要以元素周期表中第 IV A, 第 V A 族和 VIA 族为主, 通常情况下, 钢铁中铅的余量极低, 由于铅与铁不能生成固熔体以微小的球状形态留存于钢铁, 易发生偏析, 甚至在冶炼过程中沉积炉底并渗入砖缝, 对高炉产生很大危害, 同时造成钢的塑性和耐冲击性较大的降低; 砷在钢中常以固溶体存在发生偏析现象, 适量的砷能提高钢的抗拉强度和屈服点, 增强抗腐蚀和抗氧化性能, 但过量后将导致钢的脆性增加, 降低抗冲击韧性和断面收缩率, 最主要的对焊接过程造成严重的不利影响; 锡少量存在时可提高钢的耐腐蚀性, 但过高后将大幅钢及合金的高温机械性能, 对加工性能也十分不利。稀土在球墨铸铁中的作用是能使石墨球化, 自从 H. Morrogh 最先使用铈得到球墨铸铁以来, 先后许多人研究了各种稀土元素的球化行为, 发现铈是最有效的球化元素, 其他元素也均具有程度不等的球化能力。

基于有害元素对钢材性能的不利影响，以及稀土元素在球墨铸铁中的作用，同时随着各行业对钢铁材料性能提出的较高要求，能够精准检测原料、中间品、成品中的有害元素和稀土元素含量显得尤为重要，对提高产品质量和企业产品信誉及产品竞争力具有重要意义。在传统的检测手段中，原子光谱法（原子发射光谱、原子吸收光谱、原子荧光光谱、X 荧光光谱）在各实验室中具有广泛应用，但由于牌号间成份差异和五害元素含量水平的多变性，终将面对基体干扰、检出限、稳定性、准确度、数据周期等问题而得不到全面平衡的局面，Thermo Fisher 最新款 iCAP PRO ICP-OES 以全新的垂直双向激发光源、高色散能力分光系统和最先进的检测器技术，使产品性能得到了飞速的发展，特别是在数据稳定性、检测灵敏度、抗干扰能力、分析效率、仪器维护和操作便利性表现出最高层次的水平，正将成为各行业实验室分析检测人员最受青睐的光谱仪器。

本方法使用了 Thermo Fisher iCAP PRO ICP-OES 仪器测定了钢铁中 As、Pb、Sn、P、B、La、Ce 等元素的含量，通过仪器全新高色散率的分光系统和 400 万级像素的检测器，能够完全保证避免基体元素对目标分析元素产生的干扰影响，确保样品和参考标准物质均能获得满意准确的测量结果。



2. 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 iCAP PRO ICP-OES, Thermo Fisher Scientific

2.1.2 超纯水机, Thermo

2.1.3 Trace Metal Grade HNO₃, HCl, Fisher

2.1.4 S、P、B、As、Sn、Pb、La、Ce、Si、Mn、Cr、Ni、V、Nb、Zn 1000mg/L 标准溶液（硝酸及纯水介质），国家有色金属研究院及钢铁研究总院

2.1.5 GBW01402 高纯铁，太原钢铁技术中心

2.1.5 万分之一电子天平，梅特勒

2.2 实验器材与器皿

2.2.1 控温型电热板, Lab Tech

2.2.2 一次性塑料吸管, 3mL

2.2.3 聚丙烯离心管, 10~50mL

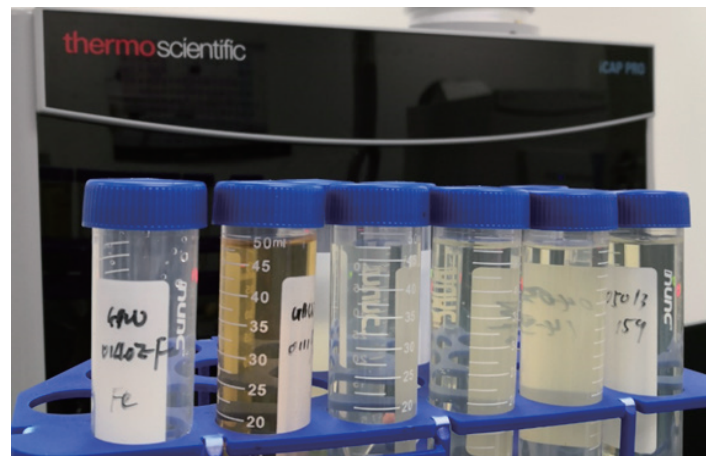
2.2.4 微量稀释器, 10-1000uL

2.3 标准曲线（基体匹配法）

2.3.1 配制 0.0、0.2、1.0、5.0、10.0、100mg/L (Si、Mn) 分析元素混合标准溶液，其中含有样品等量的约为 5000mg/L 铁基体元素，所有测试均在此基体条件下完成，包括标准曲线、检出限、线性范围、准确度等。

2.4 样品前处理

准确称取样品（平行双份，精确至 0.0001g），置于 50mL 聚丙烯离心瓶中，加入超纯水适量酸后加热至样品完全溶解（铸铁中不溶石墨不影响结果准确性），取下冷却后，以超纯水定容至 50mL 标线处，摇匀即为待测溶液，并按同法制备试剂空白。



2.5 仪器条件参数

iCAP PRO ICP-OES 包括进样系统、等离子体光源、恒温光学系统和检测器 4 大结构部分构成，为简化了操作人员实验步骤并避免出错，确保了操作的一致性和结果的重现性，仪器具备一键式仪器调谐设置功能简，同时能够自动和记录监控仪器状态，向导式分析流程和报表式数据信息的呈现及结果报告生成，仪器的主要参数设置详见表 1。

仪器参数	设置值
雾化器	石英雾化器，泵速 35 rpm
雾化室	石英旋流雾化室
中心管	2.0 mm 内径，石英
观测模式	自动（水平和垂直）
RF 功率	1050 W
雾化气流量	0.50L/min
积分时间	5 秒
冷却气	10L/min
辅助气	0.5L/min

表 1. iCAP PRO ICP-OES 工作参数

3. 实验结果与讨论

3.1 标准曲线（横坐标：浓度，mg/L；纵坐标：强度，CPS），为保证测量结果的准确性，应保证各元素谱线 R²>0.9995 以上；

元素	谱线	R ²	元素	谱线	R ²
P	178.284	1.0000	Cr	267.716	0.9998
S	180.731	0.9998	V	310.23	0.9999
La	408.672	0.9999	Ti	335.121	0.9999
Ce	418.66	0.9996	Nb	316.340	1.0000
B	182.641	0.9999	Sn	189.989	1.0000
Si	251.611	1.0000	Pb	168.215	1.0000
Mn	257.610	0.9999	Zn	202.548	1.0000
Cu	327.396	1.0000	As	189.042	0.9999
Ni	231.604	0.9999	Al	394.401	0.9999

表 2. 各元素标准曲线拟合 R² 表 2. 各元素标准曲线拟合 R²

3.2 测量结果

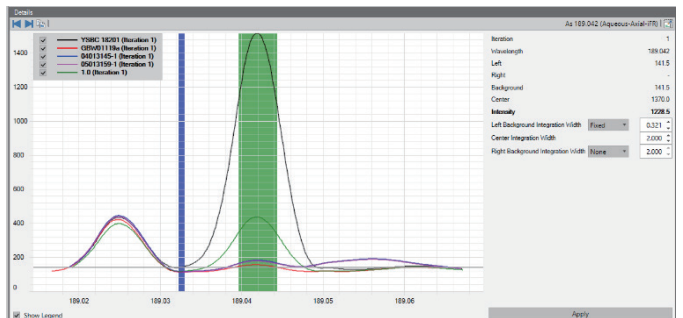
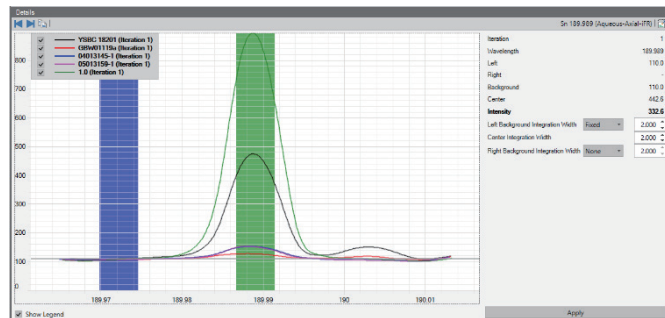
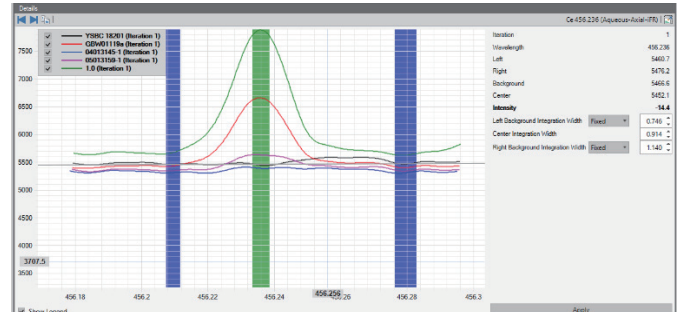
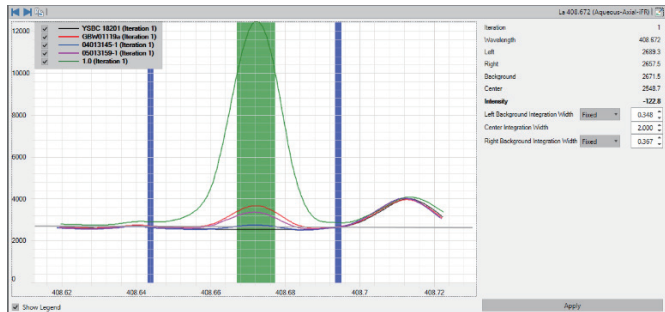
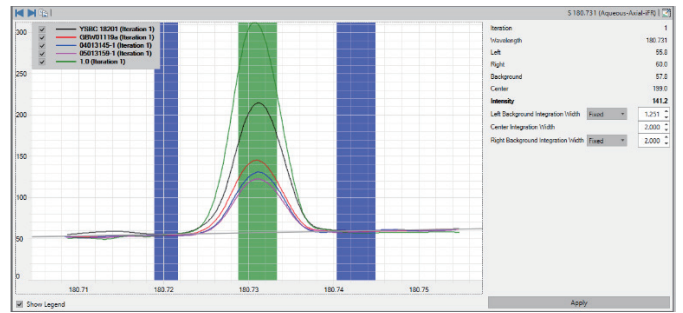
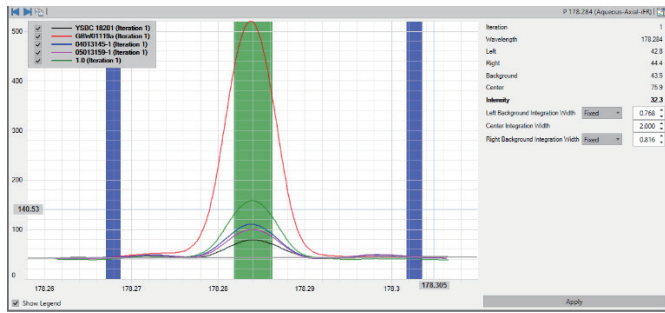
3.2.1 5000mg/L 铁基条件下仪器检出限 (mg/L) 与方法检出限 (%), 方法检出限等于 5000mg/L 铁基体条件下仪器检出限乘以样品稀释倍数 (200) 而得:

元素	谱线	Fe 5000mg/L 检出限, mg/L	样品稀释倍数	MDL 方法检出限, %
P	178.284	0.0094	200	0.00019
S	180.731	0.0084	200	0.00017
La	408.672	0.002	200	0.00004
Ce	418.66	0.0041	200	0.00008
B	182.641	0.0021	200	0.00004
Si	251.611	0.0081	200	0.00016
Mn	257.61	0.0009	200	0.00002
Cu	327.396	0.0009	200	0.00002
Ni	231.604	0.0154	200	0.00031
Cr	267.716	0.0016	200	0.00003
V	310.23	0.0028	200	0.00006
Ti	335.121	0.0007	200	0.00001
Nb	316.34	0.0007	200	0.00001
Sn	189.989	0.0041	200	0.00008
Pb	168.215	0.0187	200	0.00037
Zn	202.548	0.0015	200	0.00003
As	189.042	0.0029	200	0.00006
Al	394.401	0.0043	200	0.00009

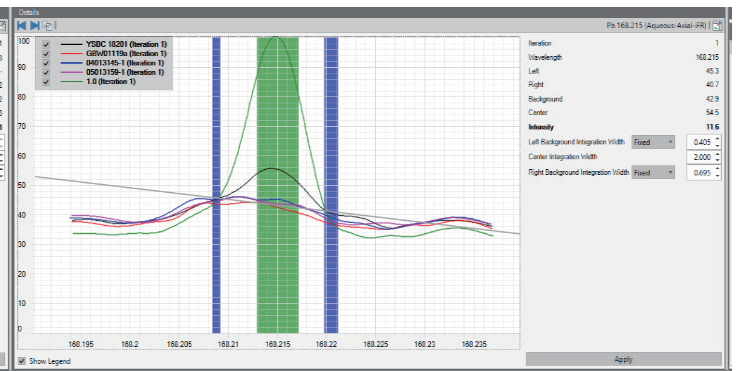
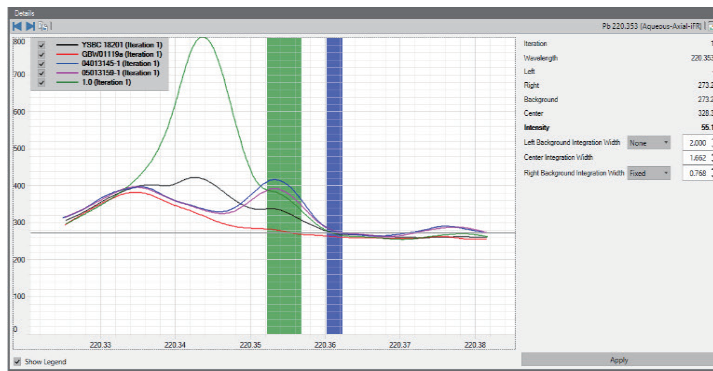
表 3: 各分析元素在 5000mg/L 基体条件下检出限数据

3.2.2 样品各分析发射谱图

通过发射谱图可以看出，iCAP PRO ICP-OES 体现出较高的分光色散能力，实际样品中各种微量级别元素谱图具有极好的响应信号和邻近谱线分辨能力，能够有效避免主量基体形成的贡献信号干扰，确保结果的准确性。



Pb 220.353nm 是环境、食品、药品、石化等行业标准方法中推荐度最高的谱线，而该谱线在以铁基体为主量的冶金材料样品中，表现为会受到严重的基体光谱背景干扰和共存元素形成的邻近谱线干扰（下面左图），很难通过该谱线获得准确的测量结果（0.01067%），而 Pb 168.215nm 确表现出较少的光谱干扰，通过标准物质进行准确度验证，使用该谱线能够保证结果的准确性（0.00393%），具有实际样品 0.000X% 级的检测能力。



No	Time	Sample Type	Label	Pb 220.353 (Aqueous-Axial-iFR) [ppm]	Pb 168.215 (Aqueous-Axial-iFR) [ppm]
10	4/21/2020 1:56:27 PM	UNKNOWN	YSBC 18201	0.01067	0.00393
11	4/21/2020 1:58:47 PM	UNKNOWN	GBW01119a	0.00089	0.00027

3.2.2 样品结果

Time	Label	P, %	La, %	Ce, %	B, %	Si, %	Mn, %	Ni, %	Cr, %
4/21/2020 1:56:27 PM	YSBC 18201 实测值	0.00750	0.00000	0.00028	0.00051	1.65179	1.11495	0.02329	0.01236
	YSBC 18201 推荐值	0.00720	未提供	未提供	0.00055	1.64000	1.10000	0.02500	0.01300
4/21/2020 1:58:47 PM	GBW01119a 实测值	0.08244	0.00242	0.01246	0.00078	2.65777	0.50013	0.01084	0.01112
	GBW01119a 推荐值	0.08400	REE 0.0187%	未提供	2.67300	0.49700	0.01100	0.01150	
4/21/2020 2:00:34 PM	04013145-1	0.01093	0.00053	0.00145	<0.0001	0.27527	0.41892	0.10224	0.33521
4/21/2020 2:01:58 PM	04013145-2	0.01088	0.00053	0.00144	<0.0001	0.27861	0.41257	0.10411	0.33699
4/21/2020 2:04:07 PM	05013159-1	0.00957	0.00186	0.00347	<0.0001	0.23524	0.42572	0.09851	0.33879
4/21/2020 2:05:44 PM	05013159-2	0.00975	0.00194	0.00363	<0.0001	0.23680	0.43062	0.10142	0.34579

Time	Label	Cu, %	V, %	Ti, %	Nb, %	Sn, %	Pb, %	As, %	Zn, %
4/21/2020 1:56:27 PM	YSBC 18201 实测值	0.03248	0.40337	0.26886	0.01053	0.00944	0.00393	0.09060	0.00250
	YSBC 18201 推荐值	0.03400	0.39100	0.27200	0.01200	0.00930	0.00380	0.09200	0.00270
4/21/2020 1:58:47 PM	GBW01119a 实测值	0.03319	0.02231	0.06990	0.00103	0.00038	0.00027	0.00239	0.00045
	GBW01119a 推荐值	0.03300	0.02050	0.06800	未提供	未提供	未提供	未提供	未提供
4/21/2020 2:00:34 PM	04013145-1	0.12050	0.00207	0.01769	0.02702	0.00103	0.00035	0.00399	0.00156
4/21/2020 2:01:58 PM	04013145-2	0.12048	0.00208	0.01778	0.02592	0.00106	0.00042	0.00383	0.00160
4/21/2020 2:04:07 PM	05013159-1	0.16217	0.00149	0.01498	0.02447	0.00108	0.00041	0.00384	0.00184
4/21/2020 2:05:44 PM	05013159-2	0.16573	0.00155	0.01577	0.02564	0.00113	0.00027	0.00401	0.00194

表 4. 标准物质与未知样品测量结果

4. 结论

采用 Thermo Fisher iCAP PRO ICP-OES 能够准确进行合金钢和铸铁等金属材料中 La、Ce、P、B、As、Pb、Sn 等元素含量的测定，iCAP PRO ICP-OES 采用全新的中阶梯光栅和棱镜二维分光系统，有效解决样品中共存主量基体形成的邻近谱线和跨光谱级次间的干扰影响，结合 400 万像素结构的专利技术 CID 检测器，采用抗强光信号溢出、高量子化效率、宽线性范围、2MHz 高速数据读取等特点，具有全行业最为领先的技术性能，实验结果表明，Thermo Fisher iCAP PRO ICP-OES 能够以高灵敏度、宽线性范围、高稳定性、高准确性、高速度，低维护、低消耗等特点适用于合金类样品中多种元素的精准测量。



赛默飞
官方微信



赛默飞
生命科学官方微信

免费服务电话：800 820 8982/400 820 8982
信息咨询邮箱：cnbidmarketing@thermofisher.com