

# 电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定硼钢铸件中的钆

赵迎春

(中国刑事警察学院, 辽宁沈阳 110035)

**摘要:** 钆对高质量硼钢屏蔽铸件研究有重要意义。试验采用王水和硫磷混酸分解样品, 选择分析线Gd376.839 nm, 使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)建立了硼钢铸件中钆的测定方法。仪器的工作条件为: 发生器功率1.2 kW、冷却气流量20 L/min、辅助气流量0.1 L/min、雾化器压力36PSI、蠕动泵流速1.40 mL/min。钆质量浓度在0.5~5.0  $\mu\text{g/mL}$ 范围内与发射强度呈线性, 相关系数大于0.999 9, 方法检出限为0.024  $\mu\text{g/mL}$ 。按照试验方法测定三种硼钢材料中的钆, 结果相对标准偏差(RSD,  $n=11$ )为1.28%~1.52%, 加标回收率为95.0%~106.5%。

**关键词:** 电感耦合等离子体原子发射光谱; 硼钢; 钆

硼钢具有良好的力学性能、优良的综合屏蔽性能和抗辐射性能, 是辐射屏蔽体系中结构材料的首选<sup>[1-2]</sup>。

钆作为稀土元素, 熔点低、原子半径大, 其化学性质活泼, 能在钢中形成一系列极为稳定的化合物, 成为非自发结晶核心, 从而起到细化晶粒的作用。同时, 钆作为表面活性元素进入到钢液中可降低相界面表面张力, 降低晶体长大倾向, 从而细化钢的组织。此外, 钆容易与氧、硫等发生化学反应, 具有脱氧、去硫、净化钢液、提高钢液流动性的作用, 易生成稀土夹杂物, 在结晶时均匀分布于基体中, 形状也变成了球状和点状, 有利于铸钢韧性的提高<sup>[3-5]</sup>。但钆加入量过多, 会使组织中夹杂物增多且呈破碎链状分布, 污染钢液, 这将对硼钢的塑性和韧性产生不利影响。故准确测定硼钢中钆元素对生产高质量硼钢有很强的现实意义。

目前, 国内外普遍应用电感耦合等离子体原子发射光谱法、X射线荧光光谱法测定合金材料中钆及其他金属及非金属元素<sup>[6-8]</sup>, 而硼钢中钆的测定尚没有明确分析方法。本文采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定硼钢中钆元素, 研究了溶样方法的选择、仪器工作条件的设定、分析线的选择及干扰的消除, 并通过精密度和正确度试验, 验证了方法的可靠性。

## 1 试验方法

### 1.1 仪器与试剂

采用美国利曼公司 PRODIGY型电感耦合等离子体发射光谱进行试验, 试验所用试剂均为优级纯, 如表1所示。试验用水为电阻率大于18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。

王水,  $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ ; 硫磷混酸,  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:2:3$ ; 钆单元素标准溶液(国家标准物质研究中心)的浓度为1.000 g/L, 用蒸馏水将其稀释至浓度为0.100 g/L的钆溶液。

### 1.2 工作条件

采用垂直观测方式; 发生器功率为1.2 kW, 冷却高纯氩气(体积分数大于

作者简介:

赵迎春(1980-), 男, 硕士, 实验师, 从事材料学、法化学、计算机技术、情报学等方面的研究。E-mail: 1322051922@qq.com

中图分类号: TG115

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)04-0385-05

基金项目:

国家自然科学基金(61603415)。

收稿日期:

2018-12-04 收到初稿,  
2019-01-18 收到修订稿。

99.999%) 流量为20 L/min, 辅助高纯氩气流量为0.5 L/min, 雾化器压力36PSI, 蠕动泵泵速为1.40 mL/min, 冲洗时间为30 s, 积分时间为10 s, 积分次数为3次。

### 1.3 试验方法

标准溶液系列的配制如下: 准确称取0.095 g高纯铁5份分别置于200 mL烧杯中, 按表2要求加入相应体积的钆标准溶液, 加入10 mL王水后加热溶解, 溶解后取下, 加入10 mL硫磷混酸, 继续加热至冒烟3 min后取下, 稍冷吹适量水加热溶解盐类, 取下并冷却至室温后转移至100 mL容量瓶中, 用蒸馏水稀释至100 mL。

样品的测定如下: 准确称取0.100 g试样于200 mL烧杯中, 加入10 mL王水后加热溶解, 溶解后取下, 加入10 mL硫磷混酸, 继续加热至冒烟3 min后取下, 稍冷后加适量水加热溶解盐类, 取下后冷却至室温。将溶液转移至100 mL容量瓶中, 用蒸馏水稀释至100 mL, 摇匀之后做空白试验, 按仪器工作条件进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶样方法的选择

分别称取4份硼钢标准样品放入200 mL烧杯中, 将其编号为A、B、C、D。其中, A为加入10 mL (1+1) HNO<sub>3</sub>加热溶解样品; B为加入10 mL王水加热溶解样品; C为加入10 mL HNO<sub>3</sub>加热溶解样品后加10 mL硫磷混酸; D为加入10 mL王水加热溶解样品后加10 mL硫磷混酸。按照1.3试验方法进行试验, 分别得出四种方法溶解样品后测得的钆含量。表3所示为相同条件下不同溶样方法所测得的硼钢中的钆含量。

由表3可见, 采用D方法溶解样品, 钆的测定结果较为稳定, 更接近于真实值。王水相较于硝酸更有利于硼钢中钆的溶解, 硫磷混酸中磷酸和稀土元素钆间存在较强络合能力, 能够进一步提高钆在体系中的稳定性。

考虑本试验样品溶解后钆的稳定性, 方法的便捷性、准确性和可操作性, 比较多种方法的利弊, 采用王水和硫磷混酸共同作用的溶样方法。

表1 试验所用试剂

Table 1 Chemical reagents used in the experiment

| 化学试剂                           | 密度/(g·mL <sup>-1</sup> ) | 等级     |
|--------------------------------|--------------------------|--------|
| HCl                            | 1.10                     | 优级纯    |
| HNO <sub>3</sub>               | 1.42                     | 优级纯    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1.83                     | 优级纯    |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 1.67                     | 优级纯    |
| 高纯铁                            | —                        | 99.99% |

表2 标准溶液加入量及标准溶液系列中钆质量浓度

Table 2 Addition of standard solution and mass concentration of Gd in the standard solution

| 编号             | Gd标准溶液加入量/mL | 工作曲线Gd元素质量浓度/(μg·mL <sup>-1</sup> ) |
|----------------|--------------|-------------------------------------|
| 1 <sup>#</sup> | 0.50         | 0.50                                |
| 2 <sup>#</sup> | 1.00         | 1.00                                |
| 3 <sup>#</sup> | 3.00         | 3.00                                |
| 4 <sup>#</sup> | 5.00         | 5.00                                |

表3 相同条件下不同溶样方法钆的测定结果

Table 3 Measuring results of gadolinium by different dissolution methods under the same condition

| 编号    | Gd/%  |
|-------|-------|
| A     | 0.143 |
| B     | 0.155 |
| C     | 0.146 |
| D     | 0.176 |
| 标样真实值 | 0.180 |

## 2.2 仪器分析参数确定

### 2.2.1 发生器功率的选择

固定仪器参数如下：采用垂直方式、高纯冷却氩气流量为20 L/min，辅助高纯氩气流量为0.1 L/min，雾化器压力为36 PSI，蠕动泵泵速为1.40 mL/min，冲洗时间为30 s，积分时间为10 s。

设置不同的发生器功率为1.0 kW、1.1 kW、1.2 kW和1.3 kW。选取谱线为Gd376.839 nm测定表2中3<sup>#</sup>样品，所得净强度随发生器功率的变化如图1所示。

由图1可知，在选取同一谱线Gd376.839 nm及其他工作条件相同的情况下，3<sup>#</sup>样品测得净强度值随发生器功率提高而不断增大，在1.2 kW后基本稳定。虽然发生器功率在1.3 kW时净强度比1.2 kW时稍大，但考虑到当发生器功率过大会使背辐射增强、信噪比变差、检出限反而不能降低等因素，最终确定发生器功率为1.2 kW。

### 2.2.2 雾化器压力确定

雾化器压力影响雾化器提升量、雾化效率、雾滴粒径、气溶胶在通道中的停留时间，进而影响仪器检测结果的准确度。通过试验对雾化器压力进行有效选择，提高检测方法的准确度和精密度<sup>[9-10]</sup>。

固定仪器参数如下：采用垂直方式、发生器功率为1.2 kW，高纯冷却氩气流量为20 L/min，辅助高纯氩气流量0.1 L/min，蠕动泵泵速为1.40 mL/min，冲洗时间为30 s，积分时间为10 s。设定雾化器压力为30~40 PSI，选取谱线Gd376.839 nm，测定表2中3<sup>#</sup>样品，所得净强度值随雾化器压力变化见图2。

由图2可知，雾化器压力在36PSI时Gd376.839的净强度到达峰值，在超过36PSI后Gd376.839的净强度逐渐减小，即雾化器压力设置在36PSI时雾化效率最高。故本试验雾化器压力选取36PSI。

## 2.3 分析谱线确定

ICP-AES分析线的选择要综合考虑分析线灵敏度、共存元素干扰、信噪比。通过比较钆元素多条谱线的灵敏度、共存元素干扰、信噪比，可以初步确定Gd342.247 nm、Gd376.839 nm、Gd422.585 nm这3条谱线为较为适合的谱线。实际应用上述3条谱线分别测定3<sup>#</sup>样品，分析线净强度及不同元素的分析谱线对钆分析线的干扰情况见表4。从表4可以看出，Gd342.247 nm谱线的灵敏度最高，但干扰较多，且硼钢中稀土元素Ce对Gd测定有干扰<sup>[11]</sup>；Gd422.585 nm干扰较少，但灵敏度低；Gd376.839 nm灵敏度较高，且干扰少、背景噪声低、峰型稳定。通过对各条谱线净强度、干扰元素等进行综合比较，最终选择谱线强度较高、干扰较小、背景简单的Gd376.839 nm谱线作为分析线，建立适合的工作曲线。

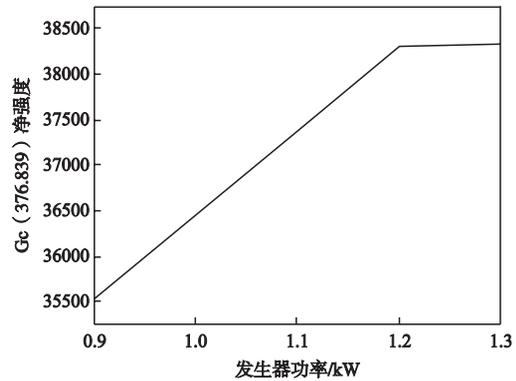


图1 发生器功率对Gd (376.839) 净强度的影响

Fig. 1 Effect of frequency power on intensity of Gd (376.839)

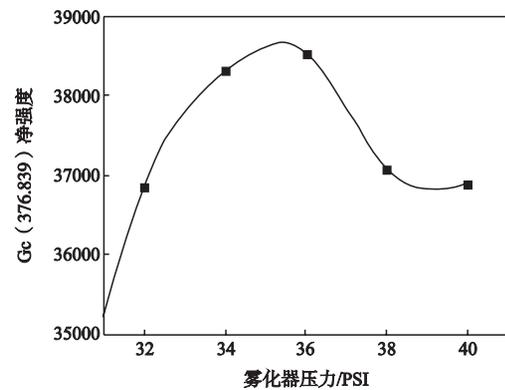


图2 雾化器压力对Gd376.839净强度的影响

Fig. 2 Effect of atomized gas pressure on intensity of Gd (376.839)

表4 分析线净强度及常见干扰

| Table 4 Intensity and common interference of analytical line |         |                      |
|--|---------|----------------------|
| 分析线/nm   | 净强度     | 常见干扰谱线/nm            |
| Gd342.247  | 294 401 | Ce342.271, Cr342.274 |
| Gd376.839  | 38 304  | W376.845             |
| Gd422.585  | 7 650   | Pr422.535, Ar422.816 |

## 2.4 基体效应的消除

所谓基体效应是指试样主要成分变化对分析线强度和有关光谱背景的影响，是ICP光谱干扰效应的一种。基体效应的存在可造成分析线强度的增加或降低。基体效应不仅影响谱线强度和光谱背景强度，还影响精密度及检出限。

酸基体效应消除：本方法采用王水-硫磷混酸体系溶解样品，应控制标准溶液系列和待测溶液的酸度一致，即严格控制王水-硫磷混酸加入量，并保证冒烟时间为3 min，从而保证工作曲线及待测样品的酸度相同，避免造成系统误差。

盐基体效应消除：采用基体匹配法，在配制标准溶液系列时，加入与硼钢相同量的铁基体，使标准溶液系列主要成分与分析样品相近，从而能够消除基体对测定值的影响。

## 2.5 工作曲线、线性方程和检出限

在仪器最佳工作条件下测定标准溶液系列，以待测元素的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制校准曲线。校准曲线相关信息见表5。在仪器最佳工作条件下对空白溶液连续测定11次，以3倍标准偏差计算方法中钷检出限，以10倍标准偏差计算方法中钷测定下限，结果见表5。

## 2.6 精密度和回收率

### 2.6.1 精密度试验

精密度是在规定的条件下，独立测量结果间的

一致程度，表示测量的再现性，是保证准确度的先决条件。按照试验方法，在确定的仪器工作条件下，对1<sup>#</sup>-3<sup>#</sup>硼钢材料进行11次重复测定。精密度结果见表6。

由表6可知，相对标准偏差（RSD， $n=11$ ）为1.28%~1.52%，均小于2%，满足常规精密度要求。

### 2.6.2 回收率试验

按照试验方法，在确定的仪器工作条件下，对1<sup>#</sup>-3<sup>#</sup>硼钢材料进行加标回收试验<sup>[12]</sup>，结果见表7。从表7可以看出加标回收率为95.0%~106.5%。

## 3 结论

采用王水加硫磷混酸的方法对硼钢进行消解后，使用电感耦合等离子体原子发射光谱法，选择Gd376.839 nm作为分析线、选择适当的工作参数，建立了硼钢铸件中钷的测定方法。该方法能够快速、准确测定硼钢铸件中的钷的含量。精密度和回收率试验结果表明，该方法准确度高、精密度好，方法简便易行，且适用性强，对研究硼钢屏蔽铸件生产工艺及在实际生产中质量控制都有很强的指导意义。

表5 线性范围、线性方程、相关系数，方法检出限和测定下限

Table 5 Linear range, linear regression equation, correlation coefficient, detection limit and low limit of the determination

| 元素 | 分析谱线/nm | 线性范围/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 线性方程              | 相关系数     | 检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 测定下限/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) |
|----|---------|---|-------------------|----------|--|---|
| Gd | 376.839 | 0.5~5.0                                   | $y=210\ 130x+730$ | 0.999 98 | 0.024                                    | 0.080                                     |

表6 精密度试验结果 ( $n=11$ )

Table 6 Results of precision experiment ( $n=11$ )

| 样品             | 测定值   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 平均值   | 相对标准偏差 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    |       |        |
| 1 <sup>#</sup> | 0.172 | 0.173 | 0.173 | 0.172 | 0.175 | 0.169 | 0.168 | 0.172 | 0.175 | 0.169 | 0.172 | 0.172 | 1.28   |
| 2 <sup>#</sup> | 0.223 | 0.225 | 0.229 | 0.221 | 0.226 | 0.227 | 0.229 | 0.218 | 0.225 | 0.228 | 0.229 | 0.226 | 1.52   |
| 3 <sup>#</sup> | 0.313 | 0.308 | 0.311 | 0.323 | 0.313 | 0.316 | 0.319 | 0.311 | 0.316 | 0.32  | 0.316 | 0.315 | 1.34   |

表7 回收率试验结果

Table 7 Results of recovery rate test

| 样品             | 测定值   | 加标量  | 测定总量  | 回收率   |
|----------------|-------|------|-------|-------|
| 1 <sup>#</sup> | 0.172 | 0.05 | 0.221 | 98.0  |
| 1 <sup>#</sup> | 0.172 | 0.10 | 0.273 | 101.0 |
| 2 <sup>#</sup> | 0.226 | 0.10 | 0.331 | 105.0 |
| 2 <sup>#</sup> | 0.226 | 0.20 | 0.432 | 103.0 |
| 3 <sup>#</sup> | 0.315 | 0.10 | 0.410 | 95.0  |
| 3 <sup>#</sup> | 0.315 | 0.20 | 0.528 | 106.5 |

## 参考文献:

- [1] 金恒阁. 浅谈含硼钢的应用 [J]. 黑龙江冶金, 2012 (3): 39-40, 42.
- [2] 贺信莱, 褚幼义, 柯俊. 硼钢淬透性与硼向奥氏体晶界的偏聚 [J]. 金属学报, 1983 (6): 5-12, 111-114.
- [3] 祖荣祥. 硼钢的应用与热处理节能 [J]. 金属热处理, 1983 (12): 2-9.
- [4] 赵定国, 马海涛, 书桓, 等. 高碳钢中夹杂物形成热力学及实验研究 [J]. 科学技术与工程, 2016 (13): 162-167.
- [5] 董占武, 魏世忠, 张国赏, 等. 高碳硼钢的组织性能研究 [J]. 铸造技术, 2008 (11): 1481-1484.
- [6] 马媛, 方卫, 王应进, 等. ICP-AES测定金合金中钆和铈含量 [J]. 光谱实验室, 2008 (5): 947-950.
- [7] 张翼明, 周凯红, 张立锋. ICP-MS法测定钆镁合金中稀土杂质 [J]. 稀土, 2013 (5): 63-68.
- [8] 黎英, 刘鸿, 潘建忠, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钆铁合金中稀土杂质质量 [J]. 有色金属科学与工程, 2011 (6): 93-96.
- [9] 段双, 董文博, 金小成, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钆钛合金中钆元素 [J]. 铸造, 2018, 67 (7): 603-606.
- [10] 段双, 金小成, 朱智, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水玻璃再生砂中残余氧化钠含量 [J]. 铸造, 2016, 65 (12): 1198-1202.
- [11] 向勇, 陈志国, 魏祥, 等. 稀土钆对高碳高硼钢微观组织与性能影响机理的研究 (英文) [J]. 稀有金属材料与工程, 2015 (6): 1335-1339.
- [12] 蒋军, 赵平. 高硼钢中B回收率的影响因素分析 [J]. 铸造, 2009, 58 (1): 75-76.

---

## Determination of Gadolinium in Boron Steel Casting by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ZHAO Ying-chun

(Criminal Investigation Police University of China, Shenyang 110035, Liaoning, China)

### Abstract:

The determination of gadolinium in boron steel is very important to research the high quality boron steel castings. In this experiment, the boron steel sample was dissolved by HCl: HNO<sub>3</sub>(3:1) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O(1:2:3), and the content of gadolinium in boron steel was measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with the analytical line of Gd376.839nm. The working conditions were listed as below: the power of generator was 1.2 kW, flow rate of cooling gas and auxiliary gas were 20 L/min and 0.1 L/min, respectively, the pressure of atomization gas was 36PSI, and the speed of peristaltic pump was 1.40 mL/min. The mass concentration of gadolinium in the range of 0.5-5.0 μg/mL was linear to the corresponding emission intensity, and the linear correlation coefficient of calibration curve of gadolinium was higher than 0.999 9. The detection limit of the method was 0.024 μg/mL. The proposed method was applied to the determination of gadolinium in three boron steel samples. The relative standard deviation (RSD, n=11) was in the range of 1.28% -1.52%. The recovery ranged from 95.0% to 106.5%.

### Key words:

ICP-AES; boron steel; Gd