等离子体质谱法测定钢中镧、铈、镨、钕、钐*

王宴秋[1,2], 张建军[1], 刘钢耀[1]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古自治区稀土钢产品研发企业重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 文章研究了钢铁及合金等试样的溶解方法, 采用盐酸、硝酸溶解样品, 在最佳化的ICP－MS仪器条件下, 选择待测元素灵敏度高、干扰少的谱线为分析线, 校准曲线采用了基体匹配消除基体效应影响, 实现了采用电感耦合等离子体质谱仪测定钢铁及合金中镧、铈、镨、钕、钐元素含量。

关键词: 钢铁及合金; 等离子体质谱; 稀土

中图分类号: TG115.3^{+}3 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009－5438(2019)06－0091－04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.06.022

Determination of Lanthanum, Cerium, Praseodymium, Neodymium and Samarium in Steel with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrum

Wang Yan－qiu[1,2], *Zhang Jian－jun*[1], *Liu Gang－yao*[1]

(1. *Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *Inner Mongolia Enterprise Key Laboratory of Rare Earth Steel Products Research & Development, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the paper, the dissolution methods of such samples as steel and alloy are studied. Dissolve the samples with hydrochloric acid and nitric acid as well as the optimum instrument conditions of inductively coupled plasma mass spectrum(ICP－MS), select the spectral lines of elements to be tested with high sensitivity and fewer interferences as the analytical lines. The matrix matching is used to eliminate the influences of matrix effect in calibration curve so that the contents of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and samarium in steel and alloys can be determined with the inductively coupled plasma source mass spectrometer.

Key words: steel and alloys; inductively coupled plasma mass spectrum; rare earth

稀土作为合金化元素可净化钢液, 细化钢的组织, 改变夹杂物的性质、形态和分布, 因而能提高钢的各项性能。在进行稀土在钢铁冶炼中的作用和对钢铁产品性能优化等方面研究时, 都必须对整个过

收稿日期: 2019－09－16

作者简介: 王宴秋(1979－), 男, 内蒙古包头市人, 高级工程师, 现从事冶金分析工作。

程和最终产品进行稀土含量的检测。钢铁中稀土测定方法已经有大量的报道[1-2]，但是要准确测定钢铁中单一稀土含量是比较困难的[3-4]，目前国际、国内尚未形成测量钢中稀土分量的检测标准。由于稀土元素本身的特性，稀土在钢中的残留量非常低，属于痕量元素，这给准确测定稀土含量带来较大困难。随着科学技术的发展，等离子体质谱仪的出现为痕量元素的检测指明了方向。本文通过对钢铁及合金试样溶解方法的研究，确定了采用盐酸和硝酸溶解试样的方法，建立等离子体质谱仪测定钢中镧、铈、镨、钕、钐含量的方法，实现钢铁及合金中镧、铈、镨、钕、钐含量的快速检测，为科研提供准确的数据，指导新产品的开发，同时填补钢铁中稀土检测标准的空白，为包钢稀土钢的开发、建设提供数据支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作参数

Multiwave 3000 微波消解仪：奥地利安东帕公司生产，最大微波输出功率 1 400 W，红外温度传感器测定反应罐温度精度：±1 ℃，最高压力 60 MPa，最高微波温度 240 ℃。

等离子质谱仪：美国 PE 公司生产，型号：ELAN DRC－e。

1.2 试剂及标准溶液

盐酸、硝酸、高氯酸均为优级纯试剂；

镧、铈、镨、钕、钐储备液浓度为 1 000 μg/mL（介质 10% 盐酸）；

混合标准溶液：浓度为 1.0 μg/mL 的 La、Ce、Pr、Nd、Sm 混合标准溶液、及浓度为 0.1 μg/mL 的 La、Ce、Pr、Nd、Sm 混合标准溶液，通过储备液逐级稀释配置；

铑内标溶液：浓度为 10 ng/mL，介质 10% 盐酸，通过储备液逐级稀释配置；

实验室用水均为高纯水（电阻率大于 18.25 MΩ·cm）。

1.3 样品处理

方法一：称取 0.100 0 g 样品于 100 mL 钢铁容量瓶中，加入 10 mL 预先配制好的盐硝混酸，于低温电热板上进行加热反应，待反应完全后，取下冷却至室温，加入高纯水定容，摇匀，采用等离子体质谱仪进行测定。

方法二：称取 0.100 0 g 样品于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 预先配制好的盐硝混酸，于低温电热板上进行加热反应，反应约 15 min 后，取下加入 5 mL 高氯酸继续加热反应直至蒸干，取下加入 10 mL 预先配制好的盐硝混酸，低温加热溶解盐类，待溶液澄清透明后，取下冷却至室温，加入高纯水定容，摇匀，采用等离子体质谱仪进行测定。

方法三：称取 0.100 0 g 样品于微波消解罐中，加入 10 mL 预先配制好的盐硝混酸，室温放置 10 min，盖上密封盖后装入消解外罐中，一起装入保护杯中，固定在消解转子上，旋紧泄气螺杆后放入微波消解仪中，设定反应条件并进行微波消解，消解温度上限 240 ℃，消解压力 6 MPa，消解升压 15 min，升压速度 0.03 MPa/s，保持 20 min，冷却 15 min。消解完成后取出消解罐，将消解液转移至 100 mL 容量瓶中，定容后进行测定。

1.4 校准曲线的绘制

平行称取 6 份 0.100 0 g 高纯铁于 6 个 250 mL 烧杯中，按照试样溶解方法进行样品溶解，溶解后分别移取 La、Ce、Pr、Nd、Sm 混合标准溶液 0.00 mL（0.1 μg/mL）、5.00 mL（0.1 μg/mL）、10.00 mL（0.1 μg/mL）、20.00 mL（0.1 μg/mL）、5.00 mL（1.0 μg/mL）、10.00 mL（1.0 μg/mL）于上述 6 份样品中，转移至 100 mL 塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。得到浓度分别为 0、5、10、20、50、100 ng/mL的标准系列溶液。以浓度为 10 ng/mL 的铑标准溶液为内标，通过在线加入形式进行校正。以标准系列溶液中各元素的离子强度绘制曲线，元素校准曲线的相关系数 r > 0.999。

2 结果与讨论

2.1 试样的溶解

对于普碳钢及低合金钢，采用方法一进行溶解，即可完全溶解。对于高合金钢等难溶试样，分别采用三种方法进行溶解，以 w[Ce] 为 0.003 5% 的高温合金钢（GBW02551）进行溶样方法的对比实验。数据见表 1。

表 1 高温合金钢（GBW02551）溶解实验

项目	溶液透明度	溶解时间 / h	w[Ce] /%
方法一	透明度不高	0.5	0.003 0
方法二	澄清透亮	1.0	0.003 7
方法三	澄清透亮	1.5	0.003 6

从表 1 可以看出：方法二和方法三溶解试样，更

加澄清透明，但需要的时间较长。从测定值上看，方法二和方法三试样溶解更加完全。因此，对于高合金钢等难溶解试样采用方法二或者方法三进行溶解。

2.2　各元素测定谱线的选择

以镧、铈、镨、钕、钐含量为 50 ng/mL 的稀土标液进行谱线选择实验，选择没有干扰或者干扰较小的质荷比作为测定谱线[5]。确定各元素测定谱线及内标元素谱线见表 2。

表 2　各元素测定质量数及丰度

名称	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Cs
质量数	138.906	139.905	140.907	142.910	146.915	132.905
丰度/%	99.910	88.450	100.000	12.200	14.990	100.000

2.3　仪器条件的选择

通过正交实验分别观察载气流量、辅助气流量、等离子气、功率等测定条件改变时，各测定元素谱线的强度及干扰的强弱，通过实验最后确定测定条件为：载气流量为 0.90 L/min，辅助气流量为 1.20 L/min，等离子气流量为 15 L/min，激发功率为 1 100 W。

2.4　方法的检测下限

在优化的仪器条件下以样品的铁基空白连续进行了 10 次测定并计算出标准偏差，以标准偏差的 10 倍作为检出限，以检出限的 3 倍作为检测下限。数据见表 3。

表 3　测定下限实验　　ng/mL

名称	Ce	La	Nd	Pr	Sm
标准偏差	0.000 8	0.001 6	0.011 9	0.014 8	0.001 3
检出限	0.008	0.016	0.120	0.150	0.013
检测下限	0.020	0.050	0.400	0.500	0.040

由表 3 数据可以得到各元素的检测下限分别为镧：0.020 ng/mL、铈：0.050 ng/mL、镨：0.400 ng/mL、钕：0.500 ng/mL、钐：0.4 ng/mL。

2.5　准确度实验

按照 1.3 的方法溶解试样，分别以标准物质：低合金钢（YSBC 112030－99）、低合金钢（7135）、低合金钢（7134）、低合金钢（35CrMoAlTiRE）及高温合金钢（GBW 02551）进行准确度实验。由于标准物质给定的参考值为各稀土元素含量之和，因此，本实验也以各个试样测定稀土元素含量之和进行比对。具体数据见表 4。

表 4　各标准物质准确度实验　　%

试样名称	w(Ce)	w(La)	w(Pr)	w(Nd)	w(Sm)	w(RE)		
						测定值	理论值	差值
低合金钢（YSBC 112030－99）	0.015 4	0.004 9	0.001 60	0.005 0	<0.000 05	0.027 9	0.028 0	0.000 1
低合金钢（7135）	0.006 5	0.004 1	0.000 67	0.002 0	<0.000 05	0.012 3	0.014 0	0.001 7
低合金钢（7134）	0.004 2	0.001 0	0.000 28	0.000 83	<0.000 05	0.006 31	0.007 0	0.000 7
低合金钢（35CrMoAlTiRE）	0.048 2	0.015 9	0.005 2	0.016 4	<0.000 05	0.085 7	0.090 0	0.004 3
高温合金钢（GBW 02551）	0.003 7				<0.000 05	0.003 7	0.003 5	0.000 2

从表 4 数据可以看出本方法的测定结果与标准物质给定参考值之间差值较小，说明本方法具有较高的准确度，能够准确地测定试样中各稀土元素的含量。

2.6　精密度实验

按照 1.3 的方法溶解试样，分别以标准物质：低

合金钢(YSBC 112030 - 99)和低合金钢 (35CrMoAlTiRE)进行精密度实验。具体数据见表5。

表5 精密度实验数据 %

样品	元素	测定值	标准偏差SD	相对标准偏差RSD
低合金钢(35CrMoAlTiRE)	La	0.014 5	0.000 32	2.19
	Ce	0.049	0.001 48	3.02
	Pr	0.004 8	0.000 14	2.92
	Nd	0.016 2	0.000 39	2.42
低合金钢(YSBC 112030 - 99)	La	0.005 4	0.000 43	7.97
	Ce	0.015 2	0.000 98	6.42
	Pr	0.001 5	0.000 12	7.93
	Nd	0.005 2	0.000 43	8.40

从以上数据可以看出:两个标准物质精密度实验数据的相对标准偏差均小于10%,对于痕量元素的测定本方法具有较高的精密度。

3 结束语

通过精密度和准确度实验说明本方法能快速、准确的测定钢铁及合金中镧、铈、镨、钕、钐的含量。

参考文献

[1] 魏春艳,丁美英. ICP - AES法测定钢中微量La、Ce、Pr、Nd、Sm[J]. 稀土,2004,25(5):24 - 26.

[2] 于媛君,亢德华,王铁,等,电感耦合等离子质谱法测定钢铁及合金中镧、铈、镨、钕、钐[J]. 冶金分析,2011,31(9):18 - 21.

[3] 聂玲清. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定钢中痕量铈[J]. 冶金分析,2009,29(8):11 - 15.

[4] GB/T 223.49—1994,钢铁及合金化学分析方法:萃取分离 - 偶氮氯膦mA分光光度法测定稀土总量[S].

[5] 孙靖,沈怡文. ICP - MS分析技术及干扰问题[J]. 理化检验,1998,34(7):318 - 319.

(上接第84页)

[11] C. Zener, J. H. Hollomon. Effect of Strain Rate Upon Plastic Flow of Steel[J]. Journal of Applied Physics, 1944, 15(1): 22 - 32.

[12] C. M. Sellars, W. J. M. G. Tegart. Relationship between strength and structure in deformation at elevated temperatures[J]. Mem. Sci. Rev. Met, 1966, 63.

[13] A. Mwembela, E. B. Konopleva, H. J. McQueen. Microstructural development in Mg alloy AZ31 during hot working[J]. Scripta Mater, 1997, 37(11): 1789 - 1795.

[14] J. J. Jonas, C. M. Sellars, W. J. McG. Tegart. Strength and structure under hot - working conditions[J]. Metallurgical Reviews, 1969, 14: 1 - 24.

[15] H. J. McQueen, W. A. Wong, J. J. Jonas. Deformation of aluminum at high temperatures and strain rates[J]. Canadian Journal of Physics, 1967, 45: 1225 - 1234.

[16] Y. V. R. K. Prasad, H. L. Gegel, S. M. Doraivelu, et al. Modeling of dynamic material behavior in hot deformation: forging of Ti - 6242[J]. Metallurgical Transactions A, 1984, 15: 1883 - 1892.