

用 $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法 测定不锈钢材料中硅含量

薛光荣

(上海空间电源研究所,上海 200233)

文 摘 运用 $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法测定不锈钢材料中的硅含量。介绍硅的最佳测定条件以及线性范围的浓度,在样品测定中对干扰因素进行了综合考虑。实验表明: $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法灵敏度高、干扰小、选择性和重现性好,步骤简单、操作容易、分析周期短。测定样品含硅量 $10 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 60 \mu\text{g}/\text{mL}$ ($n=6$) 时,其相对标准偏差均小于 1.0% ,标准加入回收率均为 $97.0\% \sim 103.0\%$ ($n=6$),适用于不锈钢材料中硅含量的测试,达到了实验室分析质量控制的要求。

关键词 不锈钢, $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法,测定技术,硅

Measuring Silicon Content in Stainless Steel with Atomic Absorption Spectrometry

Xue Guangrong

(Shanghai Institute of Space Power-sources, Shanghai 200233)

Abstract Measuring the silicon content in stainless steel with nitrous oxide-ethyne flame atomic absorbing spectral method is reviewed. This paper presents the optimum measuring conditions for Si as well as concentration of a fine liner range and makes a synthetic consideration of interference factors. The method shows the advantages of high sensitivity, less interference, good selectivity, reappearance, etc. The relative standard deviations are all less than 1.0% in six sample measures, and the standard adding recovery is in the range of $97.0\% - 103.0\%$ ($n=6$). It is indicated that the method is fully suitable to measuring the Si content in stainless steel.

Key words Stainless steel, $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ atomic absorption spectrometry, Determination of analysis, Silicon

1 引言

在空间电源系统电池产品的研制过程中,已成功地选用了一种不锈钢材料,由于材料的质量,特别是材料中硅含量对电池性能的影响尤为突出,准确检测不锈钢中的硅含量,成为当务之急。近几年来,对不锈钢材料硅含量的分析,通常采用化学分析法。这些方法不但复杂、费时,方法的精度和准确度也很

不理想^[1],因此作者运用 $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法测定不锈钢材料中硅含量,该方法能消除材料中硅含量在低温火焰分析时出现的化学干扰和物理干扰,在高温火焰中可部分或全部消除,完全能达到实验室分析质量控制的要求(相对标准偏差小于 1.0% ,标准加入回收率为 $97.0\% \sim 103.0\%$, ($n=6$))。

收稿日期:2003-03-17;修回日期:2003-04-16

薛光荣,1954年出生,高级工程师,主要从事仪器分析研究工作
宇航材料工艺 2003年 第5期

2 实验

2.1 仪器

AA—670 型原子吸收光谱仪(日本岛津);硅空

心阴极灯(日本岛津);气体为 N_2O 和 C_2H_2 。仪器工作参数及测定条件见表 1。

表 1 仪器工作参数及测试条件

Tab. 1 Working parameters and test conditions

元素	元素谱线 / nm	光谱通带 / nm	灯电流 I/ mA	燃气流量 $qV/L \cdot \text{min}^{-1}$	吸收高度 h/ mm	测定范围 $/\mu\text{g mL}^{-1}$	测试方式 BCC
Si	251.6	0.2	10	6.6	13	10~60	自动扣除背景

2.2 试剂

(1) 硅标准溶液(200 $\mu\text{g/mL}$):准确称取 0.4279 g SiO_2 (含量在 99.9% 以上,预先经 1000 灼烧 1 h 后置于干燥器中,冷却至室温)置于加有 3 g 无水碳酸钠的铂金坩锅中,上面再覆盖 1 g~2 g 无水碳酸钠,将铂金坩锅先于常温开始加热,再置于 950 高温加热熔融至透明,继续加热熔融 3 min,取出冷却,用盛有冷水的塑料杯浸出熔块至完全溶解取出坩锅,仔细冲洗冷却至室温。移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;溶液贮于聚四氟乙烯塑料瓶中,备用。

(2) 硝酸(分析纯 HNO_3):6 mol/L。

(3) 过氧化氢(分析纯 H_2O_2):6 mol/L。

(4) 偏硼酸钠溶液(分析纯 NaBO_2 ,60 g/L):准确称取 60 g NaBO_2 放入 100 mL 水中,稍许加热使其溶解加水稀释至 1 L。

(5) 氧化镧溶液(分析纯 La_2O_3 ,50 g/L):准确称取 50 g La_2O_3 放入 50 mL 水中,慢慢加入 25 mL HNO_3 使其溶解,加水稀释至 1 L。

2.3 测定方法

工作曲线的绘制:准确移取 0.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、15.0 mL、20.0 mL、25.0 mL 硅标准溶液(200 $\mu\text{g/mL}$)置于 100 mL 容量瓶中,并分别加入 5 mL NaBO_2 和 3 mL La_2O_3 ,然后用去离子水稀释至刻度,混匀。此时含硅浓度分别为 0.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 、30.0 $\mu\text{g/mL}$ 、40.0 $\mu\text{g/mL}$ 、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

按原子吸收光谱法仪器工作参数及测定条件对硅吸光度进行测试,结果见表 2。

表 2 吸光度测试结果

Tab. 2 Test results of light absorbing ratio

硅浓度/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	吸光度(ABS)
0.0	0.000
10.0	0.021
20.0	0.043
30.0	0.064
40.0	0.086
50.0	0.107

2.4 试样制备

试样溶液的制备:准确称取 0.2 g~0.5 g 不锈钢材料试样,用 15 mL HNO_3 加热溶解,加 3 mL H_2O_2 继续加热至没有气泡为止。待试样完全溶解后,加入 5 mL NaBO_2 和 3 mL La_2O_3 ,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。如被测浓度高于测定范围上限,则分液后用 2 mol/L HNO_3 稀释,并补足 NaBO_2 和 La_2O_3 溶液。

3 结果与讨论

3.1 空白试验

(1) 仪器空白试验测试值 1 d 做两个,连续做 5 d,经过空白试验测试值的测试,说明仪器符合实验室原子吸收光谱法分析仪器空白试验测试的原则。

(2) 在制备样品溶液时,同时做两份试样空白,空白值数据平行,空白值过高应追查其原因。

3.2 测定结果

硅含量测定结果与回收率试验结果见表 3、表 4。结果表明,用 $N_2O-C_2H_2$ 火焰原子吸收光谱法进行不锈钢材料硅含量的测定,各测定值的相对标准偏差均小于 1.0% ($n=6$),标准加入回收率均在

宇航材料工艺 2003 年 第 5 期

97.0 % ~ 103.0 % (n = 6) 范围内,说明原子吸收光谱法与准确度的精度均能满足空间电源系统产品研制过程中的技术需求。

表 3 硅含量测试结果 (n = 6)
Tab. 3 Test results of silicon content

编号	样品测定值 / $\mu\text{g mL}^{-1}$						平均值 / $\mu\text{g mL}^{-1}$	标准偏差 SD	相对标准偏差 RSD/ %
1 [#]	2.73	2.73	2.71	2.71	2.72	2.72	2.72	0.0089	0.33
2 [#]	5.43	5.42	5.42	5.41	5.42	5.43	5.41	0.0075	0.14
3 [#]	7.42	7.42	7.43	7.43	7.42	7.41	7.42	0.0051	0.07
4 [#]	10.83	10.82	10.82	10.81	10.82	10.84	10.82	0.0010	0.09
5 [#]	16.24	16.25	16.24	16.27	16.28	16.25	16.26	0.0160	0.10
6 [#]	20.24	20.25	20.24	20.27	20.28	20.25	20.26	0.0160	0.08

表 4 硅的回收率测试结果 (n = 6)
Tab. 4 Test results of silicon recovery rate

硅含量 / $\mu\text{g mL}^{-1}$	硅加入量 / $\mu\text{g mL}^{-1}$	样品测定值 / $\mu\text{g mL}^{-1}$						平均值 / $\mu\text{g mL}^{-1}$	回收率 / %
11.36	10.0	21.32	21.33	21.32	21.33	21.33	21.33	21.33	99.7
11.36	10.0	21.31	21.32	21.31	21.36	21.35	21.37	21.34	99.8
22.75	15.0	37.34	37.35	37.35	37.35	37.36	37.35	37.35	98.2
22.75	15.0	37.81	37.80	37.82	37.81	37.83	37.81	37.81	100.3
22.75	20.0	42.69	42.60	42.63	42.67	42.62	42.66	42.65	99.6
22.75	20.0	42.61	42.63	42.59	42.67	42.62	42.65	42.63	99.5

3.3 燃烧比选择

对于易形成单氧化物并具有较高键能的元素,选择适当的燃烧比能减少和克服干扰。如硅在一般火焰中不能有效地离解为基态原子,因此利用还原火焰夺取氧化物中氧来提高原子化程度。

试验表明: $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰的比例应选在火焰中形成红羽毛区,略带富燃性,它显示出一个高约 2 mm ~ 4 mm 的蓝—白色反应带,其上方是特征的 5 mm ~ 50 mm 高的红色还原带,在此区域测定硅可使干扰现象大为减少。这是因为该区域自由氧原子的浓度最低,还原性的 NH 、 CO 、 C 等浓度较高,易使单氧化物解离而释放出自由基态原子^[2],否则容易引起信号数据偏高,影响测定结果。

3.4 燃烧器高度选择

宇航材料工艺 2003 年 第 5 期

燃烧器的高度不同,干扰情况也不同,合适的高度能减少甚至完全消除干扰^[3]。在 $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法测定不锈钢材料中硅含量时,燃烧器高度在 13 mm 时完全能满足实验的需要。

3.5 元素谱线选择

硅在 250 nm ~ 253 nm 内共有六条元素谱线^[4],见图 1。经过实验,当光谱通带为 0.2 nm 时,采用 251.61 nm 元素谱线灵敏度高、线性好,见表 5。

当光谱缝宽度为 0.2 mm 时,每一分析线在测量范围内都给出一条线性工作曲线,如图 2 所示。

从图 2 中可见采用 $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法测定不锈钢材料硅含量时,硅在 251.61 nm 分析线较为理想。

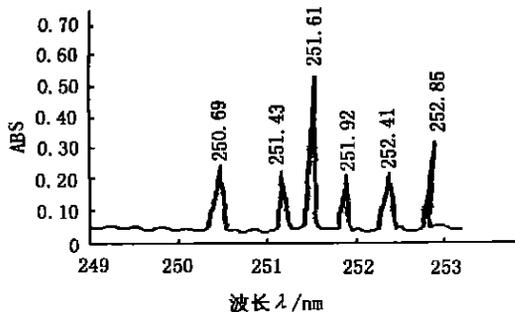


图1 硅在 250 nm ~ 253 nm 内的分析线

Fig. 1 The analysis thread picture of silicon inside 250 nm - 253nm s scope

表 5 硅的分析线

Tab. 5 Analysis thread of silicon

分析线 / nm	光谱缝宽 / nm	灵敏度检查 / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	特征浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 1\%$
251.61	0.2	100.0	2
250.69	0.2	150.0	2
252.85	0.2	250.0	6
251.43	0.2	300.0	6
252.41	0.2	350.0	14
251.92	0.2	350.0	14

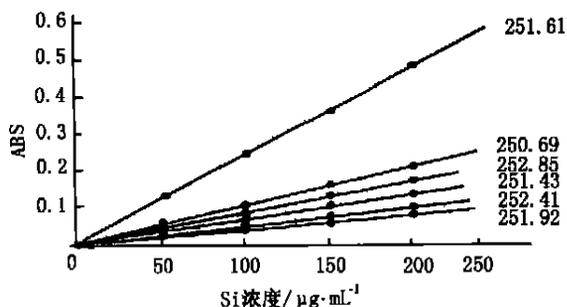


图2 分析线范围内硅的工作曲线

Fig. 2 Six calibration curves of silicon inside analysis thread scope

3.6 灯电流选择

灯电流的大小对光源辐射强度、元素谱线的轮廓、空心阴极灯的寿命都有很大的影响。电流过低虽然灵敏度有所提高,但信噪比稳定性较差。电流过高虽可提高测定的稳定性,但灵敏度较低,因此必

须选择合适的灯电流。实验证明灯电流 10 mA 最佳,见表 6。

表 6 灯电流与吸光度之比

Tab. 6 The relations of lamp current and light absorbing ratio

灯电流 / mA	吸光度 (ABS)
6	0.007
7	0.008
8	0.016
9	0.018
10	0.022
11	0.021
12	0.017

3.7 光谱通带宽的选择

光谱通带宽对测定硅的含量十分重要^[5],如果这时使用较大的狭缝宽度丝毫不会损失原子吸收的灵敏度和选择性,但使用狭缝过大时,会导致灵敏度下降,分析曲线的非线性程度增加。在测定不锈钢材料硅含量时,波长选择在 251.61 nm、光谱通带宽选择在 0.2 nm 时,硅的测试灵敏度会明显提高,这时分析曲线的线性也会有所改善。

3.8 温度的影响

在研究用 $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法测定不锈钢材料中硅含量的过程中,观察温度到 1 600 时,硅以二氧化硅形式损失。从 2 200 开始记录到原子化信号,说明二氧化硅的蒸气相解离成硅原子。在稍高的原子化温度,生成的氧化硅也发生解离。当温度超过 2 900 时加速二氧化硅形成,所以较高的原子化温度并不一定有利,为此最佳的温度控制在 2 400 ~ 2 600 较为理想。

3.9 共存离子干扰及其消除

共存离子锰、镁、铜、锌等在 $160 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 以下对测定硅含量无干扰或干扰较少;锆、钡等产生正干扰;钼、钛、铋、铅、铁等产生负干扰。采用偏硼酸钠和氧化镧完全能消除铬、镍、钛、铅、锌、钡等元素干扰。

4 结论

运用 $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法测定不锈钢材料中硅含量,方法灵敏度高、干扰小、选择性和重现性好,简化了繁杂的化学分析手续,操作容易掌

握。测定样品硅含量 $10 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 60 \mu\text{g}/\text{mL}$ ($n = 6$) , 其相对标准偏差均小于 1.0% , 标准加入回收率均为 $97.0\% \sim 103.0\%$ ($n = 6$) , 完全达到了实验室的仪器分析质量与质量控制要求 , 为空间电源电池产品研制的质量控制 , 提供了可靠的检测手段。

参考文献

- 1 Kellner R , Merment J. Chemical Analysis. New York: VCH publishing Company, 1995: 155 ~ 266
- 2 Cramer J M. Atomic absorption spectrometry. New York:

Scientific publishing company, 1982: 213 ~ 266

3 Pearl C. Quantitative chemical Analysis. New York: Scientific publishing company, 1989: 230 ~ 240

4 威尔茨 B. 原子吸收光谱法. 北京: 北京地质出版社, 1985: 311 ~ 350

5 李述信. 原子吸收光谱法分析中的干扰及消除方法. 北京: 北京地质出版社, 1987: 1 ~ 35

(编辑 李洪泉)

新型铜银合金接触线

目前我国列车还处于准高速状态, 随着列车的提速, 原有的铜线及合金线已不适应高速列车的要求, 因此新型铜—银合金电车线将有广泛的应用市场。伴随西部大开发, 接触线在西部市场的应用前景更大。

本成果经过一系列的研究开发, 涉及设备问题、工艺问题及合金新配方的理论研究。

新型铜—银合金接触线性能指标先进, 产品质量达到国际先进的德国线水平。其性能指标: (1) 拉断力 46 kN (标准要求 43.32 kN); (2) 伸长率 3.2% (标准要求 3%); (3) 弯曲 3 次; (4) 扭转 3 次; (5) 电阻率 0.01906 ; (6) 耐热实验温度 (300 ± 10) , 时间 2 h, 拉断力 44 kN (标准要求 38.88 kN)。

近期又研制出与铝合金电车接触相匹配的新型滑板, 已通过铁科院检测中心的质量检测, 结果理想, 已申请专利。本成果应用前景广阔, 经济效益可观。

(辽宁工程技术大学, 0418 - 3350507)

探地雷达

本成果是一套利用时域电磁脉冲对地下异常体进行探测的雷达系统。探测速度快、分辨率高、非破坏性、操作方便、结果直观。

系统由收发天线、雷达主机、脉冲源、接收电路、实时伪彩色显示系以及微机处理系统构成。通过显示的时域波形图或伪彩色电平图可以直观地判断地下有无目标, 近似深度以及大致电磁特性。

本成果技术先进, 曾获科技进步奖。可用于浅层地下各种异常体的探测。经系列化可对不同深度的埋地物进行探测。社会、经济效益明显。

(机电部电波传播研究所, 河南新乡 138 信箱综合处, 453003)

· 李连清 ·