

## 氢化物发生原子荧光法测定钢铁中微痕量砷

刘攀<sup>1,2</sup>, 杜米芳<sup>1</sup>, 李治亚<sup>1</sup>, 高灵清<sup>1,3</sup>, 韩华云<sup>4</sup>, 张欣耀<sup>1,3</sup>

1. 中国船舶集团有限公司第七二五研究所(洛阳船舶材料研究所), 河南 洛阳 471023
2. 国家新材料生产应用示范平台(先进海工与高技术船舶材料), 河南 洛阳 471023
3. 河南省船舶及海工装备结构材料技术与应用重点实验室, 河南 洛阳 471023
4. 郑州大学化学与分子工程学院, 河南 郑州 450000

**摘要** 砷是钢铁的微痕量有害杂质, 易引发晶间脆化和微裂纹, 降低材料的力学与抗疲劳性能, 危及船海装备的服役安全, 需要准确快速的检测和控制。原标准方法 GB/T 223.55—2008《钢铁及合金 砷含量的测定 示波极谱法》使用滴汞电极, 存在局部汞富集与危及人员健康和水体环境的风险。伴随《关于汞的水俣公约》在国内外的全面生效, 该方法已于 2017 年废止。钢铁中砷的检验迫切呼唤绿色环保、准确快速的分析方法。基于砷可被新生态氢还原为易挥发氢化物的特点, 采用氢化物发生进样技术从基体溶液中高选择性地分离和富集砷, 并联用原子荧光法测定钢铁中微痕量砷。实验优化了负高压、灯电流、观察高度、载气流量、屏蔽气流量等光谱仪的工作参数, 研究确定了消解用酸、试液介质、溶液酸度、载流酸度与硼氢化钾浓度等氢化物发生条件, 系统考察了铁基体与铬、镍、锰、铜、钼、钨、钛、硅、钒等共存离子的干扰效应及掩蔽方法。确定的条件参数如下, 负高压: 360 V, 灯电流: 70~80 mA, 观察高度: 7~8 mm, 载气流量: 700 mL·min<sup>-1</sup>, 屏蔽气流量: 700~800 mL·min<sup>-1</sup>, 试液介质: 15% 盐酸, 掩蔽剂: 2% 硫脲-抗坏血酸, 硼氢化钾浓度: 1.5%~2.5%。称取 0.080 g 钢铁试样, 加入 3.00 mL 王水低温加热至溶解完全, 加入 20.00 mL 10% 硫脲-抗坏血酸混合溶液, 并用 15% 盐酸定容至 100 mL。采用基体匹配法, 以铁基体溶液建立校准曲线, 校准曲线呈二次方程, 相关系数为 0.999。方法的定量限为 1.25 μg·g<sup>-1</sup>, 测定结果的相对标准偏差(RSD)不大于 7%, 合成样品的测定结果与理论值相符, 偏倚小于 GB/T 223.55—2008 规定的允许差。该方法具有灵敏、准确、快速、绿色的优点, 可用于船海用钢中微痕量砷的检测。

**关键词** 氢化物; 原子荧光法; 钢铁; 微痕量; 砷; 掩蔽

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3103-06

## 引言

砷是钢铁的微痕量有害杂质, 易形成夹杂物, 引发晶间脆化, 产生微裂纹, 降低材料的力学与抗疲劳性能, 危及船海装备的服役安全。1978 年, 我国发布实施了 GB 223.55—1987 和 GB 223.56—1987 国家标准, 后整合修订为 GB/T 223.55—2008《钢铁及合金 砷含量的测定 示波极谱法》, 为规范和加强钢铁中砷的质量控制发挥了基础性作用。但该标准使用对生物有剧毒且易挥发的滴汞电极, 有造成局部环境汞污染的潜在风险, 不利于作业人员的职业健康与水体的环境保护。伴随《关于汞的水俣公约》的生效, 该标准已于 2017 年废止。

钢铁中砷的检验需求迫切呼唤绿色环保、准确快速的分析方法。目前, 以原子吸收光谱<sup>[1]</sup>、原子荧光光谱<sup>[2]</sup>、原子发射光谱<sup>[3-4]</sup>、X 射线荧光光谱<sup>[5]</sup>、激光诱导击穿光谱<sup>[6]</sup>为代表的光谱分析技术已成为现代分析化学的主流方法, 并在金属材料的成分分析中得到了广泛应用。由于砷、锑、硒、锡、锑、锆、铋等半金属元素的特殊性质, 常规光谱分析易受到复杂基体的背景干扰, 造成上述微痕量元素, 尤其是砷的光谱分析方法开发与应用的滞后性。氢化物发生进样技术采用新生态氢还原半金属元素原位生成易挥发的共价氢化物实现试样基体的高选择性分离和富集, 显著降低了基体干扰, 提高了痕量元素检测的灵敏度, 可实现与原子荧光光谱法、原子吸收光谱法<sup>[6]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法<sup>[7]</sup>的联用, 进一步将检出限降低两个数量级<sup>[8-9]</sup>, 带来了微痕量半

收稿日期: 2021-08-09, 修订日期: 2022-02-15

基金项目: 国家新材料生产应用示范平台建设项目(TC180A6MR/2, TC190H3ZV2)资助

作者简介: 刘攀, 1989 年生, 中国船舶集团有限公司第七二五研究所工程师 e-mail: LIUPAN\_LP@163.com

金属元素光谱分析的钥匙。

本研究优化了负高压、灯电流、观察高度、载气流量、屏蔽气流量等原子荧光光谱仪的工作参数,研究确定了消解用酸、试液介质、溶液酸度、载流酸度与硼氢化钾浓度,系统考察了钢铁基体和共存元素对测定碲的影响。以基体匹配法消除铁的基体干扰,采用2%硫脲-抗坏血酸掩蔽铬、镍、锰、铜、钼、钨、钛、硅、钒等共存离子,采用氢化物发生进样技术,开发了原子荧光法测定钢铁中微量碲的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

AFS-2201型连续流动双通道氢化物原子荧光光谱仪(北京海光仪器公司),工作参数如下:负高压:360 V,灯电流:70 mA,观察高度:7.0 mm,载气流量:700 mL·min<sup>-1</sup>,屏蔽气流量:700 mL·min<sup>-1</sup>。Seren2000氢化物发生器。

### 1.2 试剂与材料

铁粉( $w(\text{Fe}) \geq 99.99\%$ ),盐酸( $\rho = 1.18 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )、硝酸( $\rho = 1.42 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )、氢氧化钠、硫脲、抗坏血酸、硼氢化钾均为优级纯,实验用水为高纯水。15%盐酸。硼氢化钾溶液(2%):称取4 g硼氢化钾溶解于200 mL氢氧化钠溶液( $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )。掩蔽剂溶液:10%硫脲-抗坏血酸混合溶液。碲标准溶液( $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),采用15%盐酸稀释至 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。铁基体溶液( $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 15%盐酸介质)。

校准曲线溶液:分别移取0, 0.10, 0.20, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00和4.00 mL碲标准溶液( $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )于50 mL容量瓶,依次加入4.00 mL铁基体溶液( $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )、10.00 mL硫脲-抗坏血酸混合溶液(10%),用15%盐酸定容。上述溶液中碲的质量浓度分别为0, 2, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 60和 $80 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

### 1.3 方法

称取0.080 g试样,加入3.00 mL王水,低温加热至溶解完全,加入20.00 mL硫脲-抗坏血酸混合溶液(10%),用15%盐酸定容至100 mL。按1.1设定仪器工作参数,导入硼氢化钾溶液(2%)、载流(15%盐酸)和待测试液,测定其荧光强度。随样做空白试验,根据净荧光强度与质量浓度或质量分数的校准曲线,得到待测试样的碲含量。

## 2 结果与讨论

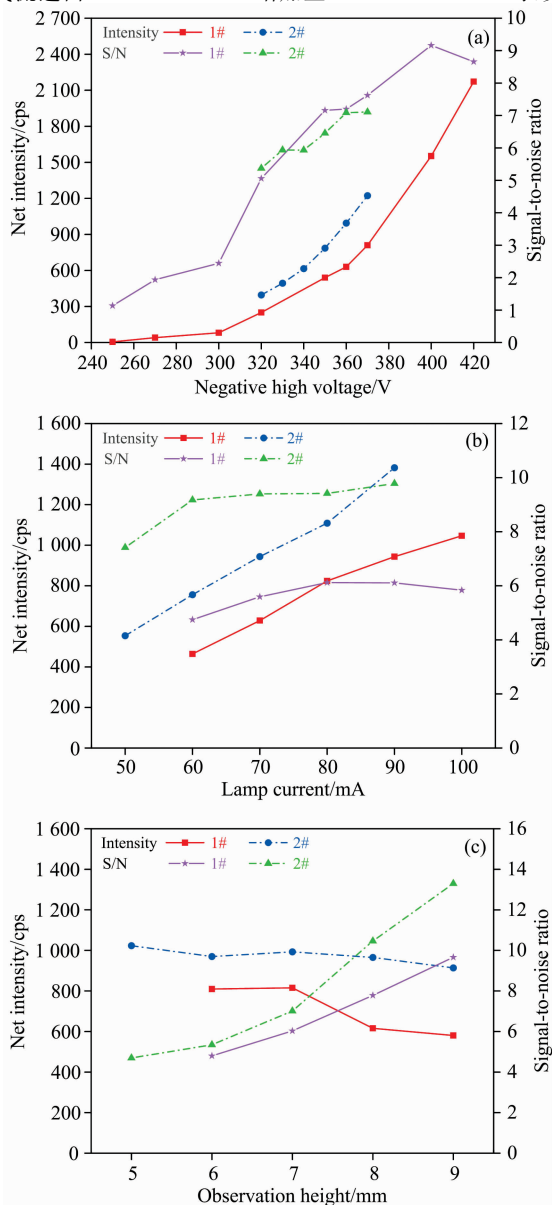
### 2.1 工作条件参数的确定

以碲质量浓度为 $20 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、铁基体浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的试液为试验对象,采用控制变量法研究和优化光谱仪工作参数与氢化物发生条件。其中,被研究参数作自变量,其余按以下设置:试验1#的负高压为360 V,灯电流为80 mA,观察高度为8.0 mm,载气流量为500 mL·min<sup>-1</sup>,屏蔽气流量为900 mL·min<sup>-1</sup>,溶液和载流酸度为30%,硼氢化钾浓度为2.0%;试验2#的负高压为360 V,灯电流为70 mA,观察高度为7.0 mm,载气流量为700 mL·min<sup>-1</sup>,

屏蔽气流量为800 mL·min<sup>-1</sup>,溶液酸度为35%,载流酸度为15%,硼氢化钾浓度为2.5%。

#### 2.1.1 光谱仪工作参数

负高压、灯电流、观察高度、载气流量、屏蔽气流量等光谱仪工作参数对荧光强度和信噪比(S/N)的影响详见图1。由图1(a),荧光强度随着负高压的增加而增加,且增幅逐渐变大,信噪比亦随之增加。负高压大于350 V后,荧光强度和信噪比均达到较高水平。由图1(b),荧光强度随灯电流的增加近似线性增加,但信噪比变化不大。考虑到较大的负高压和灯电流影响光学电子元器件的寿命,故选定负高压为360 V,灯电流推荐范围为70~80 mA。由图1(c),随着观察高度增加,荧光强度逐渐降低,但气相干扰降低、信噪比提高,故观察高度推荐范围为7~8 mm。由图1(d),荧光强度和信噪比随载气流量的增加而缓慢增加,在700~900 mL·min<sup>-1</sup>时,荧光强度和信噪比达到稳定最大值。由图1(e),屏蔽气流速由500 mL·min<sup>-1</sup>增加至1000 mL·min<sup>-1</sup>时,荧光



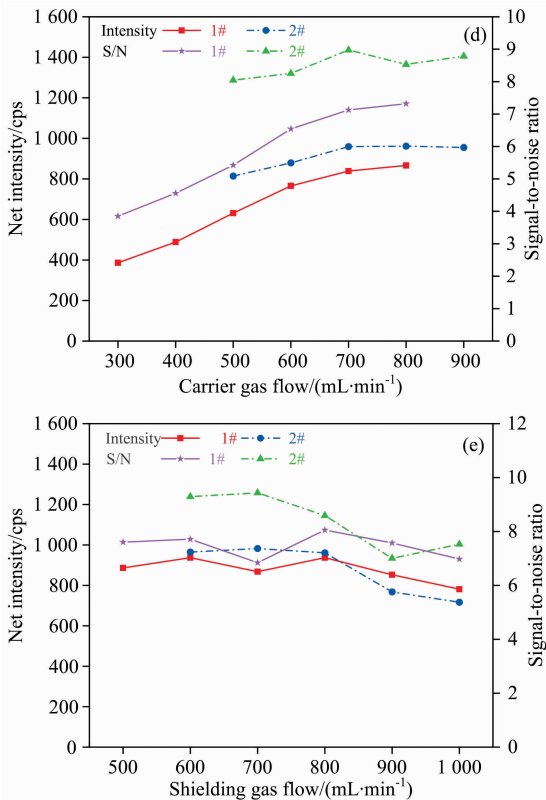


图 1 光谱仪工作参数对荧光强度及信噪比的影响  
(a): 负高压; (b): 灯电流; (c): 观察高度;  
(d): 载气流量; (e): 屏蔽气流量

Fig. 1 Effect of spectral working parameters on fluorescence intensity and signal-to-noise ratio  
(a): Negative high voltage; (b): Lamp current;  
(c): Observation height; (d): Carrier gas flow;  
(e): Shielding gas flow

强度和信噪比虽有波动,但不明显。综上所述,载气流量和屏蔽气流量宜取中间值,推荐范围为 700~800 mL·min<sup>-1</sup>。

2.1.2 消解和介质用酸及酸度

加热条件下,王水、盐-硝混酸均可迅速消解碳素钢、低合金钢及不锈钢。而单独使用盐酸时,部分特殊钢种消解缓慢,或难以消解。氢化物需维持还原性气氛,以防止氧化分解,故确定王水为消解用酸,盐酸作为试液介质和载流用酸,并考察酸度对试液荧光强度的影响[图 2(a,b)]。

提高酸度可增加氢离子的同离子效应,利于硼氢化钾分解,促进氢化物生成,抑制氢化物电离分解,并增加基体过渡金属离子还原产物的溶解度,使还原生成的海绵态金属单质在高浓度酸作用下瞬时溶解,避免液相吸附干扰。由图 2(a,b),介质酸度在 1%~5%、载流酸度在 0.5%~5% 范围内,荧光强度随酸度增加而迅速增加。酸度大于 5% 后,荧光强度保持稳定。综上所述,介质酸度和载流酸度推荐范围为 15%~30%。

2.1.3 硼氢化钾浓度

硼氢化钾碱性溶液遇酸将迅速分解产生新生态氢。由图 3 可以看见,随着硼氢化钾浓度的增大,氢化物的生成量增

加,试液荧光强度呈先迅速增加,后趋于稳定。因而,硼氢化钾浓度推荐范围为 1.5%~3.0%。

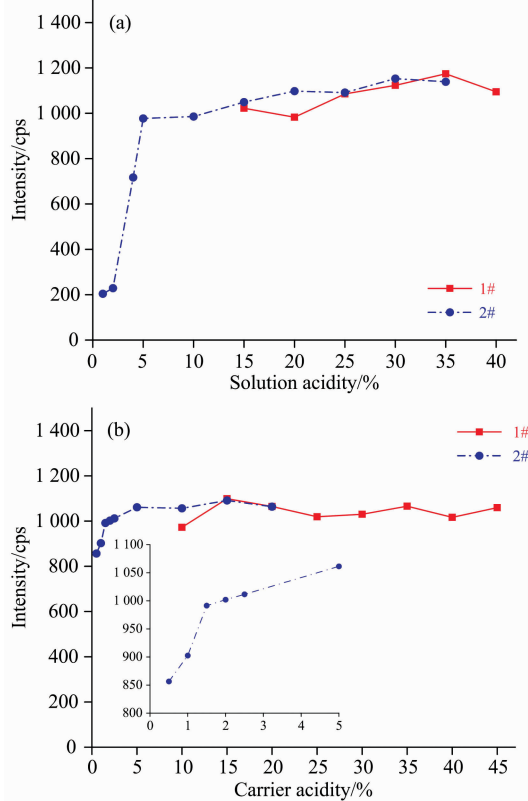


图 2 酸度对荧光强度的影响  
(a): 介质; (b): 载流

Fig. 2 Effect of acidity in solution on fluorescence intensity  
(a): Solution; (b): Carrier

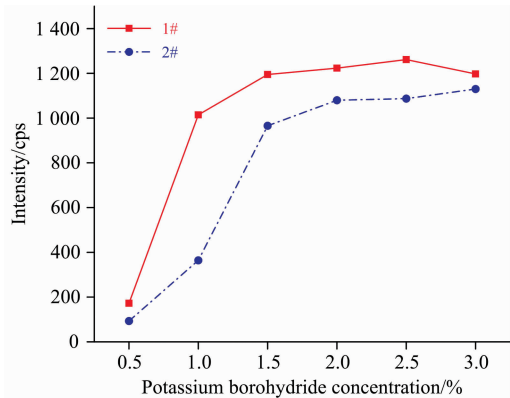


图 3 硼氢化钾浓度对荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of potassium borohydride concentration on fluorescence intensity

2.2 基体干扰与消除

2.2.1 铁基体

固定砷质量浓度为 20 ng·mL<sup>-1</sup>,配置不同铁基体浓度的待测溶液以考察基体干扰(图 4)。氢化物发生进样技术实现了待测元素与基体的高选择性分离,铁浓度由 0 增加至 20 mg·mL<sup>-1</sup>,荧光强度几乎无变化,基体对砷的测定无影响。

2.2.2 共存离子

向碲质量浓度分别为 10 和 20.0 ng · mL<sup>-1</sup> 的 3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 试液中加入不同倍数的共存离子和硫脲-抗坏血酸混合溶液以考察共存离子干扰效应与掩蔽效果分别见[图 5(a—i)], 其中掩蔽剂的浓度为 1% 或 2%。实验发现, 掩蔽剂可进一步降低共存离子干扰, 提高了其允许量, 使其完全覆盖船海用钢的成分范围。但掩蔽剂会降低荧光强度, 需保持试液和校准溶液中用量的一致性。

2.3 校准曲线与检出限和定量限

按实验方法测定系列校准曲线溶液, 以净荧光强度( $I/cps$ )为纵坐标, 质量浓度 $[c/(ng \cdot mL^{-1})]$ 或质量分数 $[w/(\mu g \cdot g^{-1})]$ 为横坐标, 拟合校准曲线(图 6), 拟合方程为  $I = -0.353\ 3c^2 + 64.09c - 18.54$ ,  $I = -0.226\ 1w^2 + 51.28w - 18.54$ , 相关系数  $r \geq 0.999$ 。

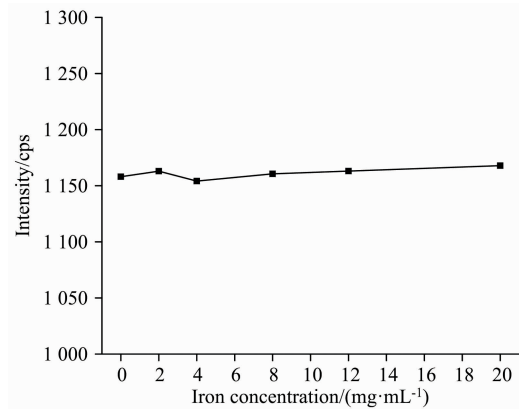


图 4 铁基体对荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of iron matrix on fluorescence intensity

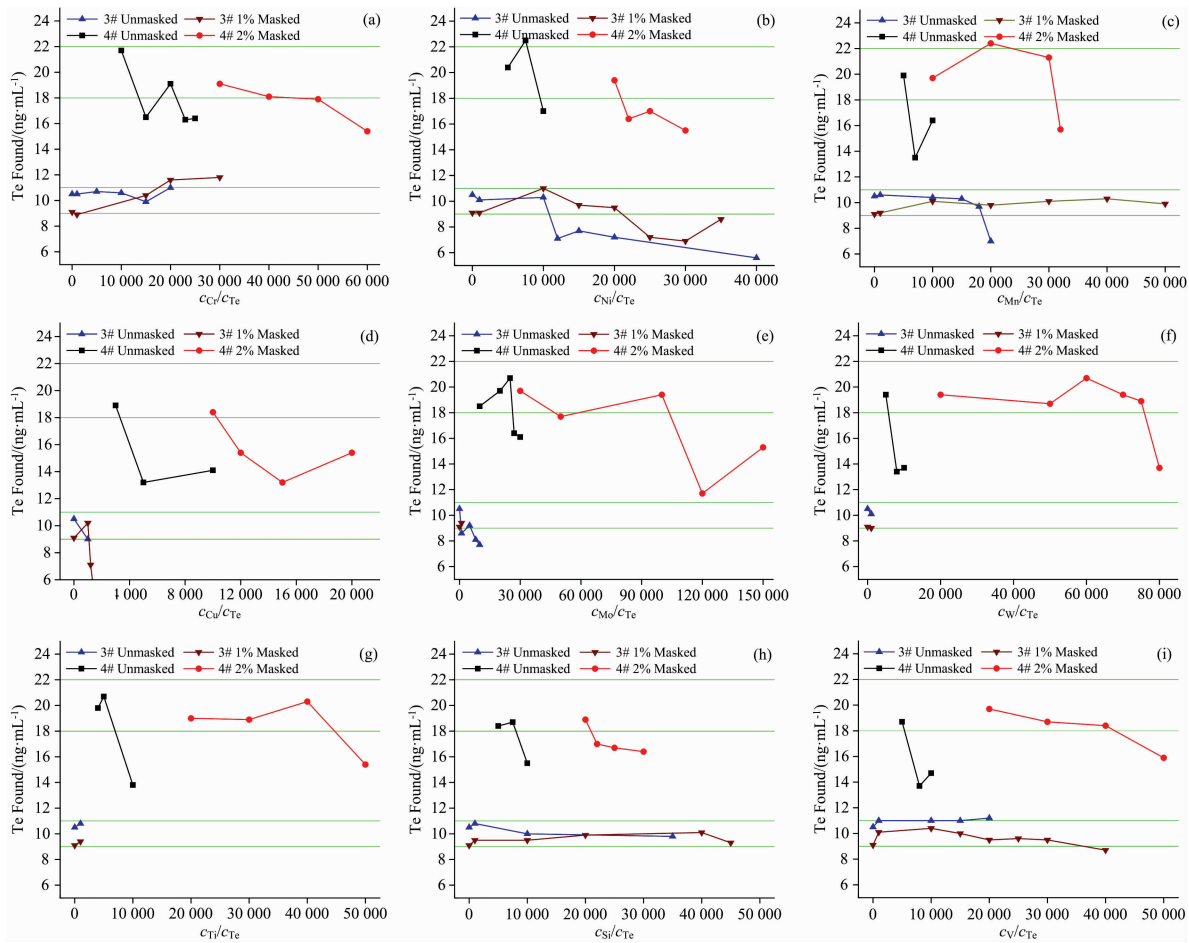


图 5 共存离子对碲测定值的影响

(a): 铬; (b): 镍; (c): 锰; (d): 铜; (e): 钼; (f): 钨; (g): 钛; (h): 硅; (i): 钒

Fig. 5 Effect of coexisting ions on the determination of tellurium

(a): Chromium; (b): Nickel; (c): Manganese; (d): Copper; (e): Molybdenum;  
(f): Tungsten; (g): Titanium; (h): Silicon; (i): Vanadium

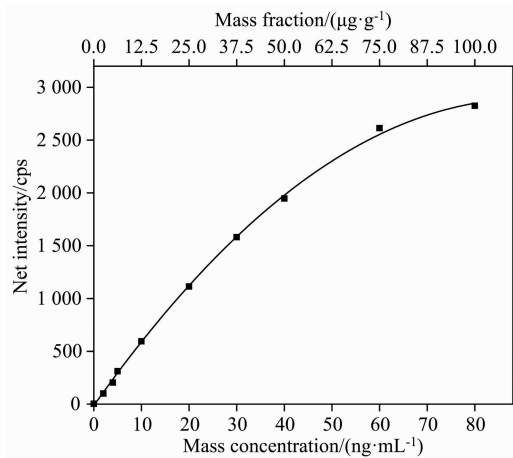


图 6 校准曲线

Fig. 6 Calibration curve

对铁基空白溶液平行测定 10 次，拟合结果为  $-0.1\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，标准差为  $0.10\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。按空白值标准差的 3 倍和 10 倍计算检出限和定量限分别为  $0.3$  和  $1.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，按质量分数计，定量限为  $1.25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.4 方法精密度与准确度

按实验方法测定质量浓度分别为 20 和  $2.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 2<sup>#</sup> 和 5<sup>#</sup> 试液，其平均值分别为  $20.0$  和  $1.9\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，标准差分别为  $0.23$  和  $0.13\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，相对标准偏差(RSD,  $n=10$ )分别为 1.2% 和 7.0%，方法的精密度良好。称取 0.08 g 铁粉 6 份，按表 1 分别加入碲标准溶液( $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )，并随

机加入适量共存离子，按实验方法测定，测定值与理论值相符，偏倚(测试结果的期望值与接受参考值之差)小于 GB/T 223.55—2008 规定的允许差，方法的准确度较好。

表 1 合成样品测定结果

Table 1 Determination results of tellurium in synthetic sample

| 试样              | 碲加入量/ $\mu\text{g}$ | 理论值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | 测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | 偏倚/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | GB/T 223.55 允许差/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ |
|-----------------|---------------------|--|--|---------------------------------------|--|
| 6 <sup>#</sup>  | 0.10                | 1.25                                   | 1.29                                   | 0.04                                  | 0.3  |
| 7 <sup>#</sup>  | 0.20                | 2.50                                   | 2.44                                   | -0.06                                 | 0.3  |
| 8 <sup>#</sup>  | 0.50                | 6.25                                   | 6.19                                   | -0.06                                 | 1.0  |
| 9 <sup>#</sup>  | 1.0                 | 12.5                                   | 12.3                                   | -0.2                                  | 1.5  |
| 10 <sup>#</sup> | 2.0                 | 25.0                                   | 24.9                                   | -0.1                                  | 1.5  |
| 11 <sup>#</sup> | 4.0                 | 50.0                                   | 51.0                                   | 1.0                                   | 4.0  |

3 结 论

碲是钢铁的有害杂质元素，对装备的安全服役带来了质量隐患。实验考察了负高压、灯电流、观察高度、载气流量、屏蔽气流量等仪器工作参数与消解用酸、试液介质、溶液酸度、载流酸度、硼氢化钾浓度、铁基体、共存离子的影响，建立了氢化物发生-原子荧光法测定钢铁中微痕量碲的分析方法。方法基于氢化物发生进样技术并加入掩蔽剂消除基体共存离子的干扰，简便实用，方法的定量限、精密度、准确度及环境友好性和时效性可满足船海用钢中碲的检测需求。

References

[1] LIU Pan, LI Zhi-ya, DU Mi-fang, et al(刘攀, 李治亚, 杜米芳, 等). China Measurement & Test(中国测试), 2021, 47(7): 55.

[2] Chen Mao, Wu Lichuan, Yi Xin, et al. Anal. Methods, 2017, 9(2): 3061.

[3] ZHANG Bin-bin, LI Jing-bin, WANG Shi-ning, et al(张斌彬, 李景滨, 王世宁, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱学分析), 2021, 41(9): 2703.

[4] LIU Pan, LI Li-ping, ZHANG Bin-bin, et al(刘攀, 李利平, 张斌彬, 等). Electroplating & Finishing(电镀与涂饰), 2021, 40(4): 313.

[5] Vanhoof Christine, Jeffrey R Bacon, Andrew T Ellis, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(9): 1413.

[6] Tan Qing, Pan Yi, Liu Lu, et al. Microchemical Journal, 2019, 144: 495.

[7] LIU Pan, GAO Guo-lin, LI Zhi-ya, et al(刘攀, 高国林, 李治亚, 等). China Measurement & Test(中国测试), 2021, 47(8): 65, 76.

[8] Long Zhou, Luo Yamin, Zheng Chengbin, et al. Applied Spectroscopy Reviews, 2012, 47(5): 382.

[9] Long Zhou, Chen Chen, Hou Xiandeng, et al. Applied Spectroscopy Reviews, 2012, 47(7): 495.

# Determination of Trace Tellurium Content in Steel by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

LIU Pan<sup>1, 2</sup>, DU Mi-fang<sup>1</sup>, LI Zhi-ya<sup>1</sup>, GAO Ling-qing<sup>1, 3</sup>, HAN Hua-yun<sup>4</sup>, ZHANG Xin-yao<sup>1, 3</sup>

1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China

2. National New Material Production and Application Demonstration Platform (Advanced Marine Engineering and High-Tech Ship Materials), Luoyang 471023, China

3. Henan Key Laboratory of Technology and Application of Structural Materials for Ship and Marine Equipment, Luoyang 471023, China

4. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China

**Abstract** Tellurium was a trace and harmful impurity element in iron and steel materials, which could reduce the mechanical and fatigue properties of materials by causing embrittlement and micro-cracks between crystals, and further endanger the service safety of marine equipment. Therefore, it was important to accurately and quickly determine and control tellurium in steel. The original standard method GB/T 223.55—2008《Iron, steel and alloy—Determination of tellurium content—Oscillo-polarographic method》was abolished in 2017, with the full international and domestic entry into force of the Minamata Convention on Mercury. Because the above method used the dangerous dropping mercury electrode, which would cause the accumulation of mercury in the local environment, thereby endangering the operator's health and water environment, the analysis of tellurium in steel urgently needed a more environmentally friendly, accurate and rapid method. Based on the characteristics that tellurium could be reduced to volatile tellurium hydride by new ecological hydrogen, the hydride generation sampling technology was used to separate and enrich tellurium from the matrix solution with high selectivity, and the atomic fluorescence method was used in parallel to determine the trace tellurium content in the steel. The working conditions of the atomic fluorescence spectrometer have been optimized, such as negative high voltage, lamp current, observation height, carrier gas flow, the shielding gas flow. Moreover, hydride generation conditions have been studied, including digestion acid, test solution medium, solution acidity, carrier flow acidity and potassium borohydride concentration. Then, the background interference of steel matrix with coexisting ions such as chromium, nickel, manganese, copper, molybdenum, tungsten, titanium, silicon, and vanadium, and the masking methods were systematically investigated. The optimized condition parameters were as below: negative high voltage of 360 V, lamp current of 70~80 mA, observation height of 7~8 mm, carrier gas flow of 700 mL · min<sup>-1</sup>, shielding gas flow of 700~800 mL · min<sup>-1</sup>. The test solution medium was 15% hydrochloric acid, the masking was 2% thiourea-ascorbic acid, and the potassium borohydride concentration was 1.5%~2.5%. The 0.080 g steel sample was digested by 3 mL aqua regia at low temperature until completely dissolved. Then 20.00 mL 10% thiourea-ascorbic acid mixed solution was added, and the volume was adjusted to 100 mL with 15% hydrochloric acid. A calibration curve was established with iron the matrix solution based on matrix matching method. The calibration curve was a quadratic equation with a correlation of 0.999. The limit of quantification was 1.25 μg · g<sup>-1</sup>, and the relative standard deviation of the determination result was not more than 7%. The determination results of the simulated sample were consistent with the theoretical value, and the bias was better than the tolerance specified in GB/T 223.55—2008. The proposed method has the advantages of sensitivity, accuracy, speed and greenness and could be used for the inspection and control of trace tellurium in steel for marine engineering.

**Keywords** Hydride generation; Atomic fluorescence spectrometry; Steel; Trace; Tellurium; Masking

(Received Aug. 9, 2021; accepted Feb. 15, 2022)