

“异标校正”对惰气熔融-红外法测氧准确性的影响

李莹¹, 桑喆¹, 赵琳², 杨增转¹, 朱丽辉¹, 张公军¹, 卢焕明¹

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 2.宁波卫生职业技术学院,
浙江 宁波 315201)

摘要: 惰气熔融-红外法是氧定量的有效手段, 测试结果需使用和样品成分近似的标准物质校正, 以实现准确定量。然而, 受限于市场上标准物质种类少, 当前“异标校正”正被广泛应用于各材料的氧含量测试中。本研究使用惰气熔融-红外法, 对 17 种钢、金属氧化物、非金属化合物、有机物和含氧盐中氧进行测试, 对其作为“异标”准确性进行了分析评价, 得出了钢铁和三氧化二铁可以作为定量低、高氧的有效标准物质的结论, 为“异标校正”应用于惰气熔融-红外法测氧提供了实验依据。

关键词: 惰气熔融-红外法; 氧; 异标校正; 标准物质

Influence of “Calibration with Different Matrix Reference Material” on the Accuracy of Determination of Oxygen by Inert Gas Fusion-Infrared Absorptiometry

LI Ying¹, SANG Zhe¹, ZHAO Lin², YANG Zengzhuan¹, ZHU Lihui¹, ZHANG Gongjun¹,
LU Huanming¹

(1. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, CAS, Ningbo, 315201, China; 2. NingBo College of
Health Sciences, Ningbo, 315201, China.)

Abstract: The inert gas fusion-infrared absorptiometry is an effective means of determination of oxygen, and the test results need to be calibrated with reference material similar to the sample composition to achieve accurate quantification. However, due to the limited types of reference material on the market, the current "calibration with different matrix reference material" is widely used in the determination of oxygen of various materials. In this study, oxygen in 17 kinds of steel, metal oxides, non-metallic compounds, organic compounds and oxygen-containing salts were tested by inert gas fusion-infrared absorptiometry. The test accuracy of oxygen were analysed and evaluated, and the conclusion was drawn that steel and iron oxide were effective reference

material on low and high oxygen determination respectively. It provides the experimental basis for the application of " calibration with different matrix reference material" to the determination of oxygen by inert gas fusion-infrared absorptiometry.

Keywords: inert gas fusion-infrared absorptiometry; oxygen; calibration with different matrix reference material; reference material

1 引言

氧含量对金属材料、无机非金属材料及部分复合材料的物理性能、机械性能及热力学性能有显著影响,氧的准确定量对相关材料表征具有重要意义。随着仪器分析的发展,惰气熔融-红外法以其安全、高效、稳定等优势成为多种材料中氧含量测定的主流手段,尤其在金属材料中得到广泛的应用,现已形成了一系列的国家及行业标准^[1]。

惰气熔融-红外法测定的测试原理是将待测样品置于石墨坩埚内,经脉冲加热熔融,氧与石墨生成一氧化碳和部分二氧化碳,经过一系列色谱柱进行除杂和提纯,最终随惰性气流导入红外检测器进行定量。检测器输出需要进行校正,原则上,校正需使用与测试材料成分相近的标准物质,以消除潜在的基体影响。然而,由于研发特定材料标样成本过高,行业内常用发展成熟、稳定性高、造价低廉的钢标对不同材料的氧含量测试结果进行校正,或以硝酸钾等为基准物质进行校正^[2]。有学者指出,当前国内惰气熔融法测氧含量研究较少,多依赖于经验分析,对于“异标校正”导致的测量差异提出了担忧^[3]。“异标校正”可能存在以下问题:

1) 线性范围窄。主流钢标质量为 1g,氧含量常见范围为几十到几百 ppm,无法可靠校正氧含量在几万到十几万 ppm 的材料(如某些陶瓷、磁性材料等)。

2) 无法消除基体影响。由于不同材料熔点、沸点、流动性、活泼性及亲氧性等性质不同,在熔融-提气过程中可能会存在飞溅、不熔、包裹气泡、吸附气体等现象^[4-6]，“异标校正”会导致结果偏离。

随着材料领域的快速发展,标准物质的研制速度无法满足日益增长的新材料种类的需求,因此,“异标校正”正被广泛应用于各材料氧含量测试过程中。然而,当前仍缺乏“异标校正”对测试结果影响的系统性研究。本文将通过对 5 种钢铁标准物质、5 种金属氧化物、2 种非金属化合物、2 种有机物、3 种含氧盐的氧含量测试,对“异标校正”可行性进行系统性评估。

2 实验

2.1 设备及材料

氧氮氢分析仪，美国力可 LECO ONH836。

百万分之一天平，梅特勒 WXTS3DU，精确到 0.001mg。

石墨套坩埚，常州伟康石墨制品有限公司。

标准物质及基准物质信息见表 1。

厚壁锡囊，山西洽诺斯 5×9mm。

高纯氢气，>99.999%，林德气体有限公司。

高纯氮气，>99.999%，林德气体有限公司。

表 1 标准物质及基准物质信息

序号	材料类型	名称	状态	纯度	品牌	氧含量
1	钢铁	502-904	块体	/	美国力可	0.0034%
2	钢铁	502-948	块体	/	美国力可	0.0080%
3	钢铁	502-913	块体	/	美国力可	0.0066%
4	标准	502-935	块体	/	美国力可	0.0027%
5	物质	502-963	块体	/	美国力可	0.0051%
6	铁粉	JK47A	粉末	/	瑞典 Swerea KIMAB	0.69%
7	金属氧化物	三氧化二铁	粉末	>99.99%	沪试	30.06%
8		氧化铜	粉末	>99.9%	阿拉丁	20.11%
9		五氧化三钛	粉末	>99.9%	麦克林	35.78%
10		三氧化二铝	粉末	>99.99%	麦克林	47.08%
11		二氧化锰	粉末	>99.95%	阿拉丁	36.81%
12	非金属化合物	RO24	粉末	/	日本 JCRM	0.97%
13		碳化硅	粉末	/	日本 JCRM	0.94%
14		RO26	粉末	/	日本 JCRM	0.71%
15		二氧化硅	粉末	/	美国力可	53.20%
16	有机物	蔗糖	粉末	99.90%	麦克林	51.42%
17		邻苯二甲酸氢钾	粉末	/	NCRM	31.34%
18	含氧盐	硝酸钾	粉末	>99.99%	阿拉丁	47.48%

19	硝酸银	粉末	>99.95%	沪试	28.26%
20	重铬酸钾	粉末	>99.95%	沪试	38.07%

2.2 设备工作条件

氧氮氢分析仪工作条件见表 2。

表 2 设备工作条件

常规参数		
试样引入		试样自动投放
分析延迟		45s
脱气参数		
周期		2
功率模式		恒温
功率		5500W
时间		15s
冷却时间		8s
温度维持参数		
阶段 1	功率	5400W
	功率模式	恒温
	时间	40s
阶段 2	功率	500W
	功率模式	恒温
	时间	20s
元素参数		
积分延迟		5s
积分时间		60s

2.3 实验方法

称取试样块体质量（表 1，编号 1-5），按照表 2 设定程序使用氧氮氢分析仪依次测定空白、试样及平行样。

称取不同质量梯度的试样（表 1，编号 6-20）置于锡囊内，将锡囊捏紧，按照表 2 设定程序使用氧氮氢分析仪依次测定空白及试样。

3 结果与讨论

$$M = m \times C$$

m : 称样量, mg;

C: 试样中氧元素含量, %, 见表 1。

表3 钢铁标准物质氢含量测试结果

名称	502-904		502-948		502-913		502-935		502-963	
称样量/g	0.5021	0.5047	1.0062	1.0035	0.9983	0.9998	1.0038	0.997	1.0056	1.0058
氧含量/mg	0.0171	0.0172	0.0805	0.0803	0.0659	0.0660	0.0271	0.0269	0.0513	0.0513
氧信号值	87	120	706	675	520	512	182	171	402	406

名称	JK47A						
称样量/mg	2.977	6.009	11.967	24.936	50.008	100.016	199.991
氧含量/mg	0.0205	0.0415	0.0826	0.1721	0.3451	0.6901	1.3799
氧信号值	238	455	893	1847	3827	8007	16137

表4 金属氧化物氧含量测试结果

名称		三氧化二铁						
称样量/mg	0.122	0.198	0.430	0.856	1.606	3.266	6.405	12.823
氧含量/mg	0.0367	0.0595	0.1293	0.2573	0.4828	0.9818	1.9253	3.8546
氧信号值	389	645	1354	2774	5394	11394	22694	46294
名称		氧化铜						
称样量/mg	0.156	0.186	0.393	0.831	1.630	3.173	6.452	12.773
氧含量/mg	0.0314	0.0374	0.0790	0.1671	0.3278	0.6381	1.2975	2.5687
氧信号值	347	420	822	1754	3574	7134	14994	29994
名称		五氧化三钛						

称样量/mg	0.135	0.215	0.521	0.895	1.662	3.234	6.666	13.060
氧含量/mg	0.0483	0.0769	0.1864	0.3202	0.5947	1.1571	2.3851	4.6729
氧信号值	467	679	1854	3174	6244	12694	26094	53294

名称	三氧化二铝							
称样量/mg	0.139	0.192	0.416	0.807	1.659	3.255	6.390	12.834
氧含量/mg	0.0654	0.0904	0.1959	0.3799	0.7811	1.5325	3.0084	6.0422
氧信号值	318	410	613	764	1264	2124	3774	4754

名称	二氧化锰							
称样量/mg	0.139	0.221	0.393	0.841	1.625	3.333	6.489	13.034
氧含量/mg	0.0512	0.0813	0.1447	0.3095	0.5981	1.2268	2.3884	4.7974
氧信号值	464	733	1274	3144	6204	13394	25594	50694

表 5 非金属化合物氧含量测试结果

名称	RO24							
称样量/mg	2.987	5.999	12.047	24.968	49.956			
氧含量/mg	0.0290	0.0582	0.1169	0.2422	0.4846			
氧信号值	323	626	1227	2837	5777			

名称	RO25							
称样量/mg	2.979	6.022	11.979	24.987	50.045			
氧含量/mg	0.0280	0.0566	0.1126	0.2349	0.4704			
氧信号值	334	639	1257	2797	5907			

名称	RO26							
称样量/mg	3.061	5.987	12.029	25.056	50.065			
氧含量/mg	0.0217	0.0425	0.0854	0.1779	0.3555			
氧信号值	263	497	977	2047	4127			

名称	502-139							
称样量/mg	0.152	0.206	0.385	0.822	1.560	3.245	6.405	12.802
氧含量/mg	0.0809	0.1096	0.2048	0.4373	0.8299	1.7263	3.4075	6.8107
氧信号值	755	1034	1944	4254	8404	18594	38394	77194

表 6 有机物氧含量测试结果

名称	蔗糖							
称样量/mg	0.088	0.208	0.395	0.836	1.581	3.194	6.407	12.798
氧含量/mg	0.0452	0.1069	0.2031	0.4298	0.8129	1.6423	3.2943	6.5803
氧信号值	450	1104	2124	4744	9294	19594	40294	73594
名称	邻苯二甲酸氢钾							
称样量/mg	0.112	0.251	0.415	0.801	1.573	3.191	6.385	12.783
氧含量/mg	0.0351	0.0787	0.1301	0.2510	0.4930	1.0000	2.0010	4.0060
氧信号值	334	759	1314	2554	5094	9774	21794	40294

表 7 含氧盐氧含量测试结果

名称	硝酸钾							
称样量/mg	0.130	0.209	0.402	0.761	1.534	3.279	6.448	12.749
氧含量/mg	0.0617	0.0992	0.1909	0.3613	0.7283	1.5569	3.0615	6.0532
氧信号值	565	1004	1834	3704	7574	15194	26894	48294
名称	硝酸银							
称样量/mg	0.134	0.203	0.423	0.828	1.642	3.200	6.391	12.850
氧含量/mg	0.0379	0.0574	0.1195	0.2340	0.4640	0.9042	1.8059	3.6310
氧信号值	515	709	1504	3394	5804	11494	19694	40294
名称	重铬酸钾							
称样量/mg	0.135	0.192	0.443	0.820	1.669	3.242	6.427	12.803
氧含量/mg	0.0514	0.0731	0.1687	0.3122	0.6354	1.2343	2.4469	4.8743
氧信号值	503	732	1724	3134	6644	12694	25494	49094

3.1 不同含氧基准物质进行“异标校正”的可靠性分析

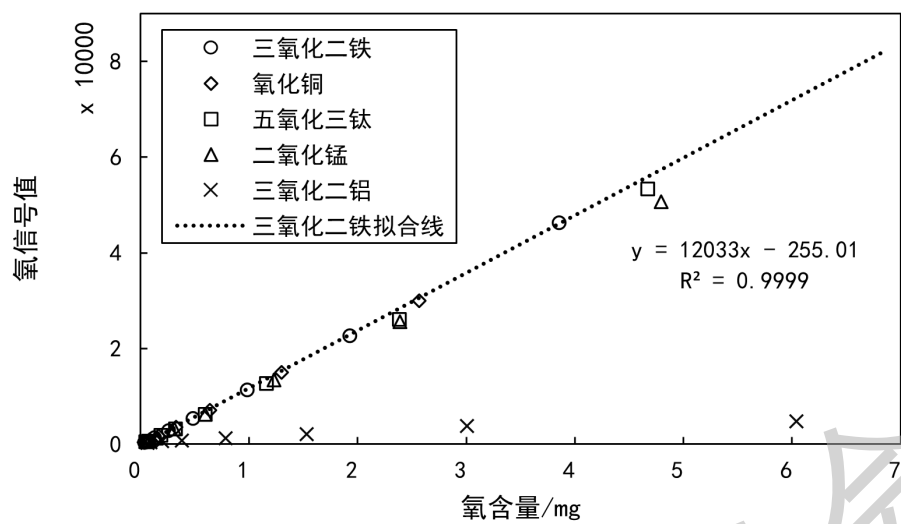


图1 金属氧化物校准曲线

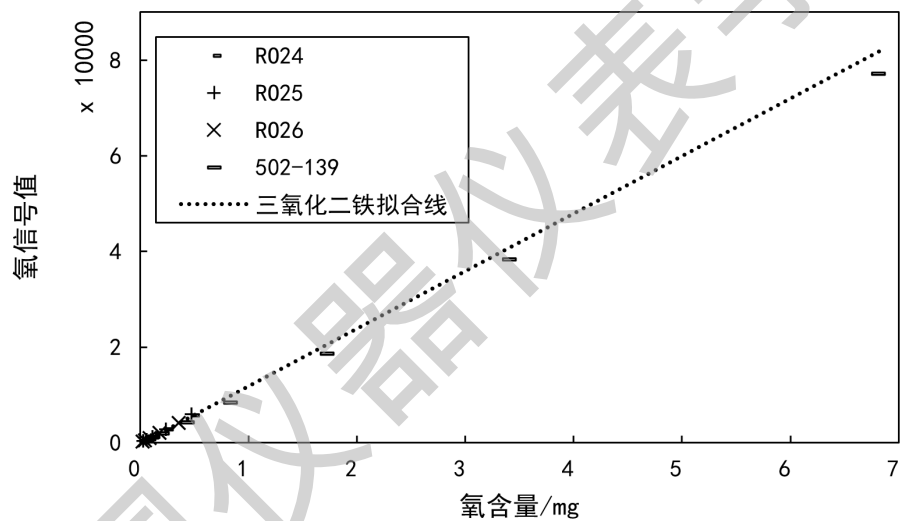


图2 非金属化合物校准曲线

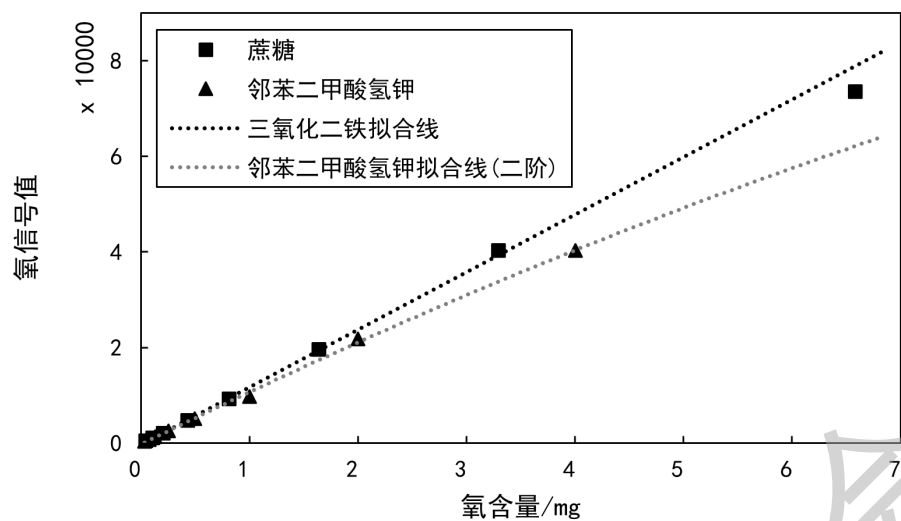


图3 有机物校准曲线

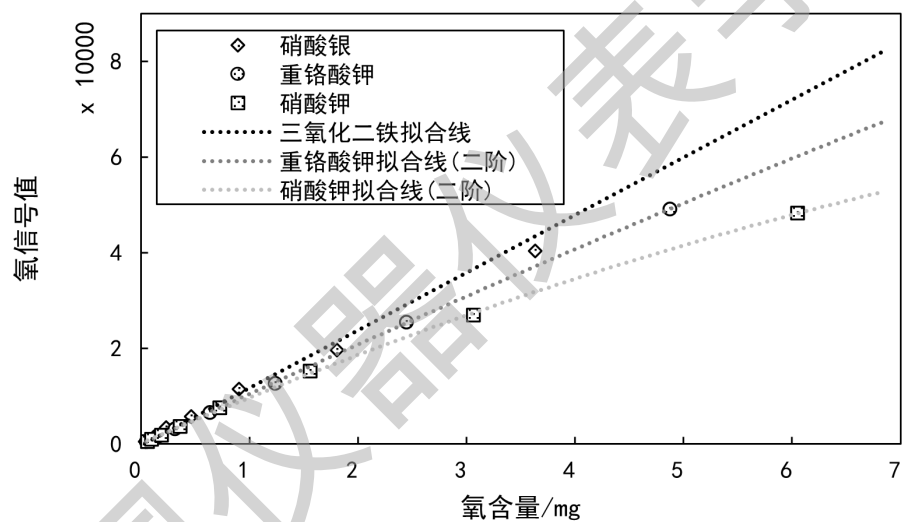


图4 含氧盐校准曲线

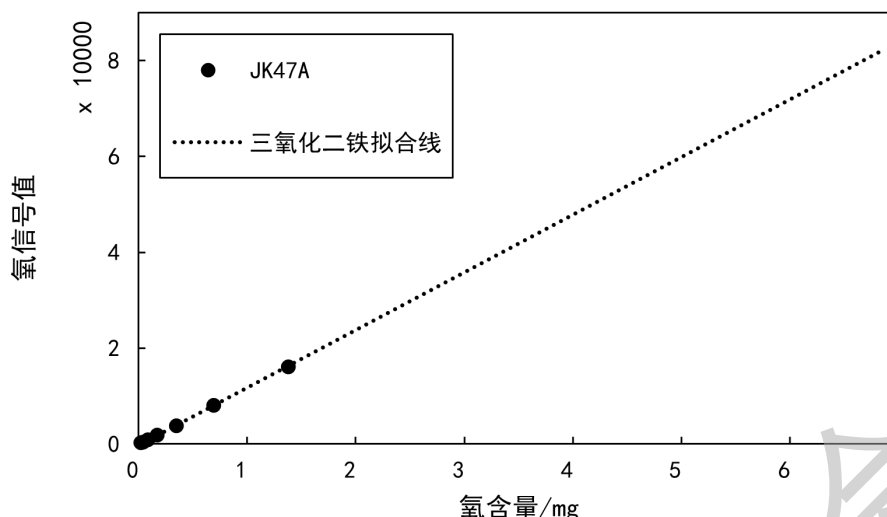


图 5 钢铁标准物质-粉末校准曲线

在相同工作条件下，金属氧化物（除三氧化二铝外）、非金属化合物、蔗糖和硝酸银中氧含量与氧信号值呈线性相关（图 1-4），以三氧化二铁为例，线性相关系数 R^2 为 0.9999，氧含量在 0 至 3.8mg 的范围内表现出极强的相关性。与有证标准物质铁粉的测试结果相比较，三氧化二铁校正值与 JK47A 证书值表现出高度一致（图 5），这表明，在表 2 的工作条件下，上述试样完全熔融，氧可以得到充分释放，并且在提气过程中氧没有损失，因此不同基准物质测氧含量表现出较小的基体效应。

三氧化二铝的氧信号值显著低于其他氧化物（图 1），推测是由于三氧化二铝熔点较高^[7]，表 2 的工作条件无法将试样完全熔融导致。观察三氧化二铝实验后的坩埚，发现坩埚内仍存有白色粉末，与推测结果相符。

邻苯二甲酸氢钾、重铬酸钾和硝酸钾在高氧含量测试时，相对三氧化二铁均表现出了氧信号的向下偏离。这可能是由于钾沸点低，在表 2 工作条件下，熔融的钾没有滞留在坩埚内，而是进一步气化，随气流进入炉膛内部管道，并随着温度的降低而冷凝在管壁上。因此，气流中的氧元素经过管壁与钾结合，导致检测器检测到的氧信号值偏低。有学者认为，熔点低、易挥发的镁、铝等金属易附着与管壁上，是导致测试结果偏低的潜在原因^[4-6, 8-10]。基于上述推断，硝酸钠、硝酸钙等碱金属、碱土金属含氧盐与硝酸钾性质近似，可能也会导致氧信号值的偏离，同样不适于作为基准物质进行高氧含量的校正。

3.2 钢铁标准物质（块体）进行“异标校正”的可靠性分析

本文从线性范围、稳定性、准确度三个方面进行分析。

1) 线性范围

钢铁中氧为有害元素，会对钢铁的机械性能产生不良影响，因此炼钢需要脱氧处理，钢中氧一般处于较低的含量范围（几十到几百 ppm）。市面主流的钢铁标准物质为 1g 块体，仅可以覆盖约 0.01mg~0.1mg 的氧含量范围。通常，可通过增大标准物质称样量的方法扩展线性范围，本文并未实施，有以下几点考虑：

- （1）坩埚体积受限。2g 钢液约占坩埚体积一半，可能会飞溅或溢出，影响实验稳定性。
- （2）影响氧化还原反应速率。钢液与石墨的相对接触面积减小，降低了碳氧化物的形成速率。
- （3）影响熔融程度。可能会产生不完全熔融的情况，进而影响氧的释放。
- （4）影响钢液流动性。钢液厚度增加，增大了底部气体释放到表层阻力，可能导致氧的不完全释放，在钢液内部形成气泡。

然而以上几点并未进行实验验证，有待后续的进一步研究，以便实现更宽的线性范围。当前，可以通过降低待测试样的称样量，使氧含量落在钢铁标准物质的校准范围内。例如，通过控制待测试样称样量在 0.01g~1g，标称为 100ppm 氧含量的 1g 钢铁标准物质可校准试样氧含量范围为 100ppm~1%。

2) 稳定性

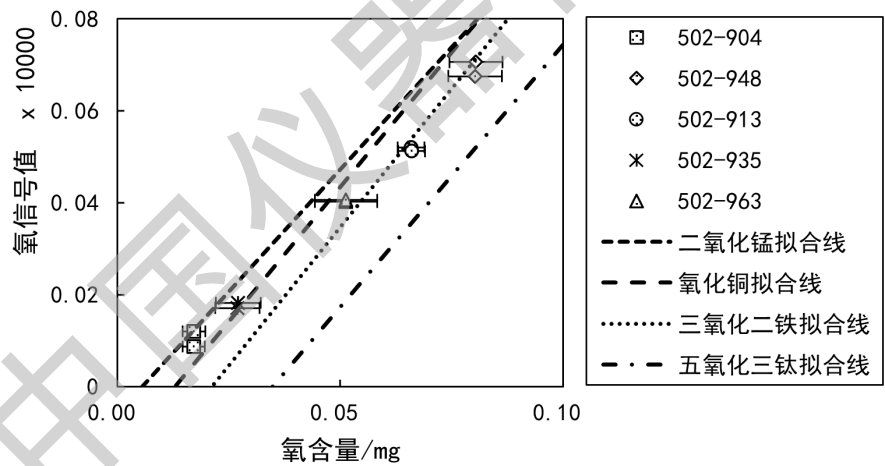


图 6 钢铁标准物质-块体校准曲线

相较于粉末，块体不受表面吸附、氧化等影响，相对稳定。但块体单颗质量在 0.5g~1g，氧分布的均匀程度相比于粉末较差，相对自身认证值具有 4%~20%的误差（通过表 1 计算得出）。同批次标准物质测试值会存在误差范围内的显著差异（图 6），线性回归系数 R^2 为 0.9932，显著低于其他粉末状试样（表 8）。

表 8 回归曲线及线性相关系数

序号	名称	回归曲线	线性相关系数 R ²
1	502-904 等 5 个钢标块体	$y = 9149x - 64.039$	0.9932
2	JK47A	$y = 11735x - 93.598$	0.9998
3	三氧化二铁	$y = 12033x - 255.01$	0.9999
4	氧化铜	$y = 11704x - 150.43$	0.9999
5	五氧化三钛	$y = 11404x - 396.87$	0.9996
6	三氧化二铝	/	/
7	二氧化锰	$y = 11404x - 396.87$	0.9998
8	RO24	$y = 12073x - 89.884$	0.9993
9	RO25	$y = 12664x - 99.476$	0.9990
10	RO26	$y = 11589x - 1.2917$	0.9999
11	502-139	$y = 11399x - 566.46$	0.9998
12	蔗糖	$y = 11351x + 290.9$	0.9979
13	邻苯二甲酸氢钾	/	/
14	硝酸钾	/	/
15	硝酸银	$y = 10967x + 481.64$	0.9984
16	重铬酸钾	/	/

备注：x 为含氧量(mg)，y 为氧信号值。

3) 准确度

相比于其他金属氧化物粉末，钢铁标准物质测低氧有以下两个优势：

(1) 块体进样，无需锡囊或镍囊包裹，避免了锡囊或镍囊中氧不稳定对实验结果的影响。

(2) 质量 0.5g~1g，通过千分之一天平即可准确称量，称量不准引起的氧含量误差相对较小。而氧化物粉末中氧含量为主量，校正几十微克的氧需要使用百万分之一天平，称量不准会对氧含量计算产生较大误差（图 6）。

综上所述，钢铁标准物质线性范围较窄，但校正 0.01mg~0.1mg 范围内的氧含量相比于其他基准物质具有显著的优越性。

4 结论

本文通过对 5 种钢铁标准物质、5 种金属氧化物、2 种非金属化合物、2 种有机物、3 种含氧盐的氧含量测试，得出结论如下：

1) 与钢铁有证标准物质进行比较，三氧化二铁、氧化铜、五氧化三钛、二氧化锰、碳化硅、二氧化硅、蔗糖未表现出明显的基体效应。其中三氧化二铁粉末具有试样均匀、测试稳定、线性范围宽的特点，且常见易得、经济实惠，可应用于 0.1mg~3.8mg 高氧含量范围的校正。

2) 钢铁标准物质（块体）可应用于 0.01 mg~0.1 mg 的低氧含量范围的校正。

3) 在本实验工作条件下，三氧化二铝无法实现氧的完全释放，邻苯二甲酸氢钾、硝酸钾、重铬酸钾无法避免氧的吸附问题，均不适合作为标准物质对氧含量进行校正。

本文通过对上述标准物质和基准物质测试结果的准确度研究，验证了钢铁标准物质、三氧化二铁、氧化铜、五氧化三钛、二氧化锰、碳化硅、二氧化硅、蔗糖作为氧元素标准物质或基准物质的准确性，为惰气熔融-红外法测氧提供了“异标校正”的使用依据，扩展了惰气熔融-红外法在新材料表征上的应用。

参考文献：

- [1] 李斌,刘攀,张毅等.惰气熔融-红外吸收光谱法或热导法测定无机材料中氧氮氢的标准方法研究进展[J].中国无机分析化学,2024,14(10):1405-1415.
- [2] YB/T 4305-2012.钢铁及合金 氧含量的测定 惰性气体熔融-红外吸收法.[S] 北京:冶金工业出版社,2012.
- [3] 张庸,李瑶,姚佳人等.脉冲熔融法测定金属及陶瓷中氧、氮含量的研究进展[J].理化检验-化学分册,2022,58(02):238-248.
- [4] Inoue R., & Suito H. Determination of oxygen in iron-aluminum alloy by inert gas fusion-infrared absorptiometry. Materials Transactions, JIM, 1991, 32(12), 1164-1169.
- [5] Tsuge A., Achiwa H., Morikawa H., *et al.* Determination of oxygen content in magnesium and its alloys by inert gas fusion-infrared absorptiometry. Analytical Sciences, 2011, 27(7), 721-721.

- [6] Engelmann C., Kraft G., Pauwels J., *et al.* Modern methods for the determination of non-metals in non-ferrous metals: applications to particular systems of metallurgical importance. Walter de Gruyter, Inc., New York, 2011.
- [7] Martienssen W., & Warlimont H. (Eds.). Springer handbook of condensed matter and materials data. Springer Science & Business Media, 2006.
- [8] 朱跃进, 李素娟, 陈文绣. 铝中氧的测定[J]. 冶金分析, 1995(05):55-56.
- [9] 朱跃进, 李素娟. 惰气熔融法测定镁中氧、氢、氮[J]. 冶金分析, 2011, 31(12):58-61. 10.13228/j.issn.1000-7571.2011.12.014.
- [10] 朱跃进, 朱瑛才. 金属中气体元素分析典型案例[J]. 冶金分析, 2022, 42(01):1-9. 10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.011690.