

J. E. N. 313

Sp ISSN 0081-3397

**Determinación espectrográfica de
trazas de boro en aceros.**

por
F. A. Alduán
M. Roca

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, 1976

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Documentación Biblioteca y Publicaciones, Junta de Energía Nuclear, Ciudad Universitaria, Madrid-3, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del INIS para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. Para más detalles consultese el informe IAEA-INIS-12 (INIS: Manual de Indización) y IAEA-INIS-13 (INIS: Thesaurus) publicado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su impresión en Septiembre de 1975.

DETERMINACION ESPECTROGRAFICA DE TRAZAS DE BORO EN ACEROS

F.A. Alduán y M. Roca^{*}

1. INTRODUCCION.

El papel desempeñado por el boro en la metalurgia de los aceros, especialmente en lo que respecta a los altamente aleados, debido a su influencia sobre propiedades tales como tenacidad, dureza y resistencia a la rotura, ha dado lugar a la necesidad de disponer de métodos rápidos de determinación de pequeñas concentraciones de dicho elemento. Las técnicas espectrográficas resultan especialmente idóneas para la realización de gran número de análisis de este tipo.

Entre los métodos descritos en la literatura existen varios basados en el análisis directo de las muestras metálicas utilizando descargas de arco o chispa (1-5). Paterson y Grimes (6) recurren a la conversión en óxidos mediante disolución en ácido nítrico, evaporación y calcinación. El empleo de otros ácidos, o de mezclas de los mismos con aquél, da lugar a resultados bajos y variables debido a pérdidas de boro, por lo que el procedimiento queda limitado al análisis de aceros solubles en nítrico, tales como los bajamente aleados. Los óxidos obtenidos se excitan mediante arco de corriente continua, adicionándose fluoruro de cobre para lograr una volatilización más rápida del boro. Waitlevertch y colaboradores (7) colocan las muestras, en forma de limaduras finas, en un electrodo de grafito, utilizando también fluoruro de cobre para facilitar la volatilización del boro en el arco. En otros casos (8) las virutas o limaduras del acero se comprimen en forma de pastillas, que se someten a una descarga de chispa. También se ha recurrido al análisis de las soluciones de las muestras mediante la técnica del disco rotatorio (9), así como a una separación previa mediante electrolisis

^{*}División de Química Analítica y Medio Ambiente

en cátodo de mercurio (10).

En nuestro caso, la carencia de una gama adecuada de muestras patrón metálicas y la necesidad de conseguir un límite de detección bajo han dado lugar a que optemos por la conversión de las muestras en óxidos. Para evitar las posibles pérdidas del boro durante este proceso hemos utilizado manitol, compuesto recomendado por Feldman (11) para fijar dicho elemento durante la evaporación de soluciones ácidas. Con el fin de disminuir lo más posible el límite de detección, hemos ensayado el empleo de diferentes compuestos como agentes fluorurantes en el arco, estudiando su concentración óptima y reduciendo la intensidad de corriente que da lugar a los mejores resultados.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Tratamiento de las muestras.

Una porción de 1 g de torneaduras o virutas del acero se ataca con 10 ml de agua regia, añadiéndose al mismo tiempo 1 ml de solución acuosa de manitol al 5%, operando en cápsula de cuarzo. Se evapora hasta casi sequedad y se redisuelve con unos 10 ml de agua bidestilada (destilador de cuarzo), añadiéndose a continuación la cantidad de amoniaco necesaria para la total precipitación. Se lleva de nuevo a sequedad y se calcina a 600°C en mufla eléctrica de cuarzo durante dos horas. Todos los reactivos utilizados son de la firma Merck, los ácidos y el amoniaco de calidad Suprapur. Si se prescindiera de la precipitación con amoniaco, los óxidos obtenidos tienen una densidad menor, lo que obliga a operar con un peso de muestra en el cráter del electrodo también menor, con el consiguiente aumento del límite de detección.

2.2. Estudio de compuestos fluorurantes.

Para el análisis espectrográfico de los óxidos procedentes de la conversión de las muestras se han ensayado como agentes fluorurantes del boro los compuestos siguientes: FLi, FNa, F₂Cu y F₂Sr. Los productos utilizados son de gran pureza: los dos primeros Merck Suprapur, y los otros dos preparados en nuestros laboratorios a partir de reactivos de dicha procedencia y de compuestos Johnson Matthey de pureza espectral, habiéndose comprobado en todos los casos la ausencia de boro.

A sendas porciones de los óxidos correspondientes a un acero con un contenido del 15% de cromo y níquel y de 50 ppm de boro, se han adicionado los compuestos anteriormente indicados en la proporción del 10%. Operando en las condiciones indicadas en la Tabla I, y mediante la técnica de la placa móvil, se ha obtenido en cada caso la curva de volatilización-excitación del boro en función del tiempo, utilizando la línea B 2496,8 Å. Una vez deducido de esa forma el tiempo necesario para el agotamiento prácticamente total del boro con cada uno de los agentes fluorurantes, se han obtenido con dichos tiempos de exposición las relaciones de intensidades entre línea y fondo (Tabla II), siendo el F₂Cu el que proporciona, con gran diferencia, los mejores resultados.

TABLA I
Condiciones operatorias

Espectrógrafo	Hilger, tipo Littrow, con prisma de cuarzo.
Iluminación	Imagen sobre la lente colimadora.
Rendija	26 micras de anchura y 2 mm de longitud.
Placas	Eastman Kodak, S.A. núm. 1.
Excitación	Arco de corriente continua de 10 amperios (generador Jaco Varisource).
Electrodos	Grafito, Ringsdorff, tipo Scribner y Mullin.
Distancia entre electrodos	4 mm.
Cantidad de muestra	65 mg, comprimidos y perforados con una varilla de acero inoxidable.
Revelado	Revelador Kodak D 19b, 4 minutos a 21° C.
Fijado	Fijador Kodak F-5, 4 minutos a 21° C.
Calibrado de la emulsión	Método de las dos líneas; arco de corriente continua entre electrodos de hierro.
Microfotómetro	Densitómetro digital Jaco.

TABLA II
Estudio comparativo de agentes fluorurantes

Compuesto	Tiempo de exposición (seg)	Intensidad de línea (B 2496,8 Å)	Intensidad de fondo	Intensidad de línea: intensidad de fondo.
F ₂ Cu	10	27,4	0,3	91,3
FLi	15	8,4	0,6	14,0
FNa	60	2,3	0,6	3,8
F ₂ Sr	60	5,7	2,2	2,6

Se ha procedido a continuación a fijar la concentración óptima de dicho compuesto. Para ello se han considerado los porcentajes siguientes: 2,5, 5, 10, 15 y 20. Utilizando la misma muestra que en el ensayo precedente, y variando en cada caso la cantidad de muestra, de forma que el contenido de boro en el cráter del electrodo sea siempre el mismo, se han hallado las relaciones de intensidades que se indican en la Tabla III. El tiempo de exposición, deducido por el procedimiento de la placa móvil, ha sido 10 segundos en todos los casos. De dicha Tabla se infiere que la concentración del 10% es la que dará lugar a un límite de detección menor.

TABLA III
Estudio de la concentración óptima de F_2Cu

<u>% F_2Cu</u>	<u>Cantidad de muestra (mg)</u>	<u>Intensidad de línea: intensidad de fondo</u>
2,5	60	74,6
5	62	76,8
10	65	91,3
15	69	65,5
20	73	68,2

2.3. Estudio de la intensidad del arco.

La línea más intensa del boro, B 2497,7 Å, está interferida por una línea próxima del espectro del hierro, Fe 2497,8 Å. Para eliminar dicha interferencia, y de esa forma poder disminuir el límite de detección respecto al obtenido con la línea B 2496,8 Å, se ha ensayado el empleo de diferentes intensidades de corriente del arco. En las figuras 1 y 2 vienen representadas las curvas de volatilización-excitación del hierro y del boro (líneas Fe 2497,8 Å y B 2497,7 Å), obtenidas con sendas muestras con el 15% de cromo y de níquel y con un contenido de 0 y 50 ppm de boro, respectivamente, operando con intensidades de 5, 7,5, 10 y 12,5 amperios. De ambas figuras se deduce que con una intensidad de 5 amperios y un tiempo de exposición de 10 segundos queda totalmente eliminada la interferencia. En esas condiciones se obtiene una relación de intensidades entre línea y fondo de 166,5, bastante mayor que la que proporciona la línea B 2496,8 Å con una intensidad de

10 amperios, que es la que da lugar en este caso al mayor valor, según se deduce de la Tabla IV.

TABLA IV

Influencia de la intensidad del arco

Intensidad (amperios)	Tiempo de exposición (seg)	Intensidad de línea (B 2496,8 Å): intensidad de fondo
5	10	38,8
7,5	10	55,6
10	10	91,3
12,5	10	87,6

2.4. Obtención de las curvas de trabajo.

Se ha utilizado como base para la preparación de los patrones la mezcla de óxidos obtenida a partir de hierro, cromo y níquel metálicos de pureza espectral (Johnson Matthey), en proporción de 70, 15 y 15%, respectivamente, siguiendo un procedimiento semejante al empleado en el tratamiento de las muestras. Mediante adición de B_2O_3 Johnson Matthey, y por diluciones sucesivas, se ha obtenido una serie de patrones que abarcan el intervalo 0,5-250 ppm de boro con relación a la muestra metálica original. Cada uno de ellos se ha mezclado con el 10% de F_2Cu . Todas las homogeneizaciones se han llevado a cabo empleando un mezclador Mixer/Mill de la firma Spex.

Operando en las condiciones indicadas en la Tabla I, salvo la intensidad de corriente, que queda reducida a 5 amperios, y con un tiempo de exposición de 10 segundos, se han obtenido las curvas de trabajo que se representan en la figura 3. Para el intervalo 0,5-50 ppm se utiliza la línea B 2497,7 Å, mientras que para concentraciones elevadas (25-250 ppm) se hace uso de la línea menos sensible B 2496,8 Å. En ambos casos se realiza corrección de fondo y se emplean intensidades absolutas.

3. DISCUSION DE RESULTADOS.

El límite de detección obtenido con el método propuesto es de 0,5 ppm. La desviación típica relativa, deducida del análisis repetido (20 veces) de una muestra conteniendo 35 ppm de boro, es $\pm 9,6\%$.

Se ha estudiado la posible influencia de las variaciones de concentración de cromo y níquel sobre los resultados de los análisis. En la Tabla V vienen indicadas las intensidades de línea obtenidas con una muestra de hierro con 50 ppm de boro exenta de cromo y de níquel y con otra muestra con el 15% de cada uno de estos elementos e idéntica concentración de boro que la anterior. Como puede observarse, las diferencias resultan despreciables.

TABLA V
Influencia del contenido de cromo y de níquel

Muestra conteniendo	Intensidad de línea	
	B 2496,8 Å	B 2497,7 Å
0 % Cr y 0 % Ni	11,4	48,8
15 % Cr y 15 % Ni	11,5	49,0

Por último, en la Tabla VI se comparan los resultados correspondientes al análisis de dos muestras patrón del National Bureau of Standards (Estados Unidos): los aceros inoxidables 442 (16 Cr-10 Ni) y 444 (20,5 Cr-10 Ni).

TABLA VI
Comparación de resultados

Muestra	Concentración de boro (ppm)	
	Hallada	Certificada
442	4,5	5
444	36	33

4. BIBLIOGRAFIA.

1. CORLISS, C.H. y SCRIBNER, B.F.; "Methods for Emission Spectrochemical Analysis", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1964, pág. 570.
2. WOODRUFF, J.F.; Ibidem. pág. 676.
3. RUNGE, E.F. y BRYAN, F.R.; Appl. Spectroscopy, 15, 13 (1961).
4. ECKHARD, S.; Z. Anal. Chem., 225, 174 (1967).
5. DEM'YANCHUK, A.S.; Inzh. Fiz. Zhur., 1, 88 (1958).
6. PATERSON, J.E. y GRIMES, W.F.; Anal. Chem., 30, 1900 (1958).
7. WAITLEVERTCH, Jr., M.E. GUARDIPEE, K.W., PATERSON, J.E. y WOLFE, A.L.; "Developments in Applied Spectroscopy", vol. 4, Plenum Press, New York, 1965, página 527.
8. Task Group E, Subcommittee IX; "Methods for Emission Spectrochemical Analysis", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1964, pág. 617.
9. ECKHARD, S. y MAROTZ, R.; Z. Anal. Chem., 225, 186 (1967).
10. ANDERSON, R.F.; Appl. Spectroscopy, 14, 123 (1960).
11. FELDMAN, C.; Anal. Chem., 33, 1916 (1961).

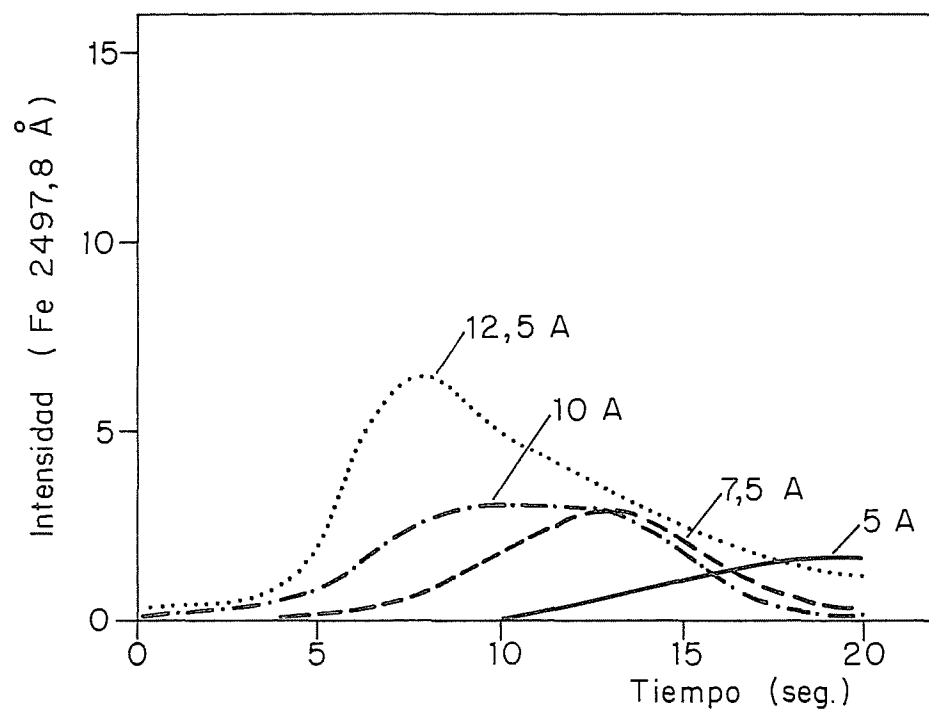


FIG.1.— CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL HIERRO CON DIFERENTES INTENSIDADES DEL ARCO.

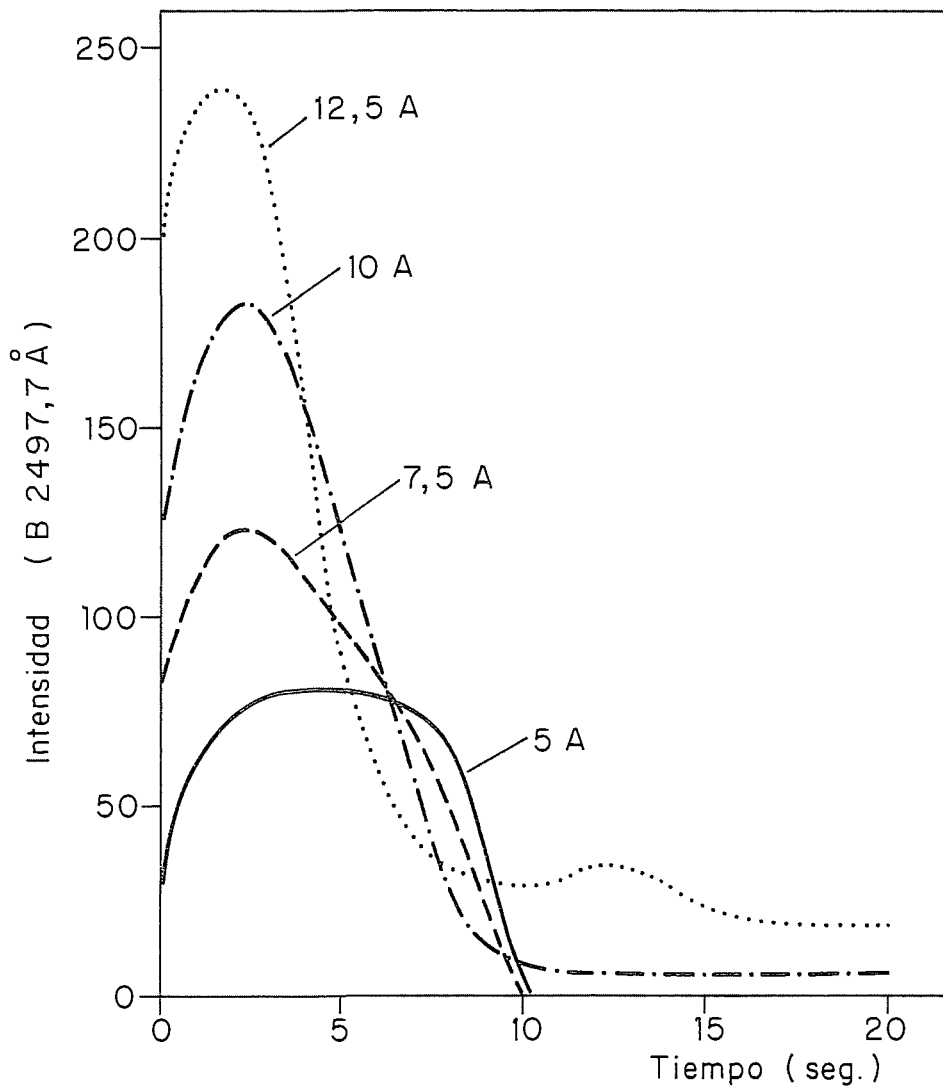


FIG.2.—CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION DEL BORO CON DIFERENTES INTENSIDADES DEL ARCO.

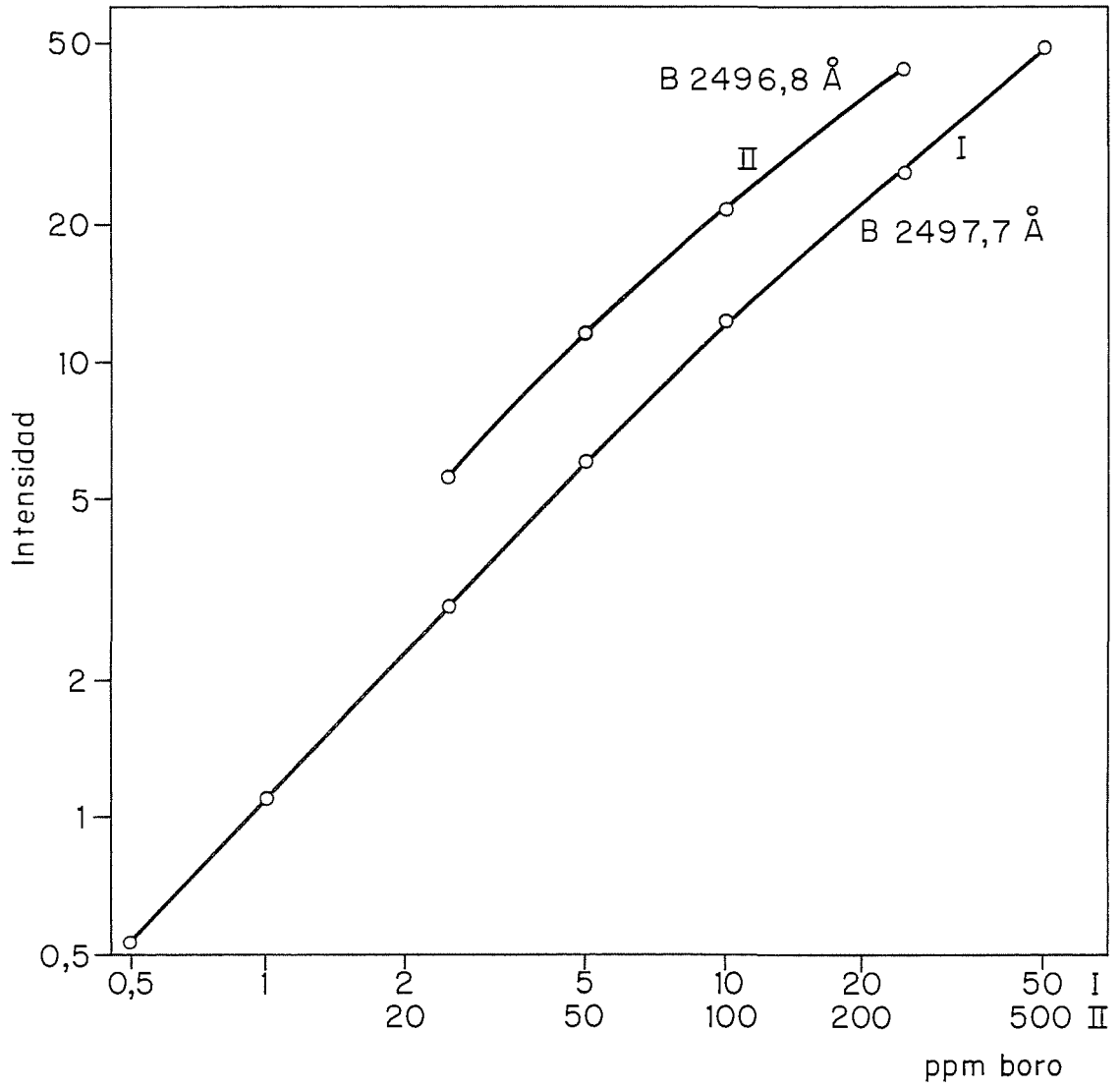


FIG. 3. - CURVAS DE TRABAJO.

J. E. N. 313

Junta de Energía Nuclear, División de Química Analítica, Madrid.

"Determinación espectrográfica de trazas de boro en aceros".

ALDUAN, F.A. y ROCA, M. (1976) 9 pp. 3 figs. 11 refs.

Se ha desarrollado un método de determinación espectrográfica de boro en aceros en el intervalo de concentración 0,5-250 ppm. Las muestras se transforman en óxidos, evitándose las pérdidas de dicho elemento mediante la adición de manitol. Para la volatilización en el arco se ha ensayado el empleo como agentes fluorurantes de F_2Cu , FLi , FNa y F_2Sr , siendo el primero de ellos, en concentración del 10%, el que proporciona las mayores relaciones de intensidades entre línea y fondo. Se ha deducido la intensidad de corriente más adecuada (5 amperios) para evitar la interferencia del hierro sobre la línea más sensible del espectro del boro (B 2497,7 Å). Se ha comprobado que las variaciones de concentración de

J. E. N. 313

Junta de Energía Nuclear, División de Química Analítica, Madrid.

"Determinación espectrográfica de trazas de boro en aceros".

ALDUAN, F.A. y ROCA, M. (1976) 9 pp. 3 figs. 11 refs.

Se ha desarrollado un método de determinación espectrográfica de boro en aceros en el intervalo de concentración 0,5-250 ppm. Las muestras se transforman en óxidos, evitándose las pérdidas de dicho elemento mediante la adición de manitol. Para la volatilización en el arco se ha ensayado el empleo como agentes fluorurantes de F_2Cu , FLi , FNa y F_2Sr , siendo el primero de ellos, en concentración del 10%, el que proporciona las mayores relaciones de intensidades entre línea y fondo. Se ha deducido la intensidad de corriente más adecuada (5 amperios) para evitar la interferencia del hierro sobre la línea más sensible del espectro del boro (B 2497,7 Å). Se ha comprobado que las variaciones de concentración de

J. E. N. 313

Junta de Energía Nuclear, División de Química Analítica, Madrid.

"Determinación espectrográfica de trazas de boro en aceros".

ALDUAN, F.A. y ROCA, M. (1976) 9 pp. 3 figs. 11 refs.

Se ha desarrollado un método de determinación espectrográfica de boro en aceros en el intervalo de concentración 0,5-250 ppm. Las muestras se transforman en óxidos, evitándose las pérdidas de dicho elemento mediante la adición de manitol. Para la volatilización en el arco se ha ensayado el empleo como agentes fluorurantes de F_2Cu , FLi , FNa y F_2Sr , siendo el primero de ellos, en concentración del 10%, el que proporciona las mayores relaciones de intensidades entre línea y fondo. Se ha deducido la intensidad de corriente más adecuada (5 amperios) para evitar la interferencia del hierro sobre la línea más sensible del espectro del boro (B 2497,7 Å). Se ha comprobado que las variaciones de concentración de

J. E. N. 313

Junta de Energía Nuclear, División de Química Analítica, Madrid.

"Determinación espectrográfica de trazas de boro en aceros".

ALDUAN, F.A. y ROCA, M. (1976) 9 pp. 3 figs. 11 refs.

Se ha desarrollado un método de determinación espectrográfica de boro en aceros en el intervalo de concentración 0,5-250 ppm. Las muestras se transforman en óxidos, evitándose las pérdidas de dicho elemento mediante la adición de manitol. Para la volatilización en el arco se ha ensayado el empleo como agentes fluorurantes de F_2Cu , FLi , FNa y F_2Sr , siendo el primero de ellos, en concentración del 10%, el que proporciona las mayores relaciones de intensidades entre línea y fondo. Se ha deducido la intensidad de corriente más adecuada (5 amperios) para evitar la interferencia del hierro sobre la línea más sensible del espectro del boro (B 2497,7 Å). Se ha comprobado que las variaciones de concentración de

Cr y Ni en las muestras no afectan a los resultados de los análisis.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES.- B-11; Steels; Trace Amounts; Boron; Fluorides; Absorption Spectroscopy; Quantitative Chemical Analysis; Direct Current; Electric Arc; Carriers.

Cr y Ni en las muestras no afectan a los resultados de los análisis.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES.- B-11; Steels; Trace Amounts; Boron; Fluorides; Absorption Spectroscopy; Quantitative Chemical Analysis; Direct Current; Electric Arc; Carriers.

Cr y Ni en las muestras no afectan a los resultados de los análisis.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES.- B-11; Steels; Trace Amounts; Boron; Fluorides; Absorption Spectroscopy; Quantitative Chemical Analysis; Direct Current; Electric Arc; Carriers.

Cr y Ni en las muestras no afectan a los resultados de los análisis.

CLASIFICACION INIS Y DESCRIPTORES.- B-11; Steels; Trace Amounts; Boron; Fluorides; Absorption Spectroscopy; Quantitative Chemical Analysis; Direct Current; Electric Arc; Carriers.

J. E. N. 313

Junta de Energía Nuclear, División de Química Analítica, Madrid.

"Spectrographic determination of traces of boron in steels".

ALDUAN, F.A.; ROCA, M. (1976) 9 pp. 3 figs. 11 refs.

A spectrographic method has been developed to determine quantitatively boron in steels in the 0.5 to 250 ppm concentration range. The samples are dissolved in acids and transformed into oxides, avoiding boron losses by the addition of mannitol. For the fluoride evolution of boron in the d.c. arc the following compounds have been considered: CuF_2 , LiF , NaF , and SrF_2 . CuF_2 , at a concentration of 10%, provides the highest line-to-background intensity ratio.

An arc current of 5 amperes eliminates the interference from iron spectrum on the most sensitive boron line - B 2497.7 Å. Variations in chromium and nickel contents have no effect on the analytical results.

J. E. N. 313

Junta de Energía Nuclear, División de Química Analítica, Madrid.

"Spectrographic determination of traces of boron in steels".

ALDUAN, F.A.; ROCA, M. (1976) 9 pp. 3 figs. 11 refs.

A spectrographic method has been developed to determine quantitatively boron in steels in the 0.5 to 250 ppm concentration range. The samples are dissolved in acids and transformed into oxides, avoiding boron losses by the addition of mannitol. For the fluoride evolution of boron in the d.c. arc the following compounds have been considered: CuF_2 , LiF , NaF , and SrF_2 . CuF_2 , at a concentration of 10%, provides the highest line-to-background intensity ratio.

An arc current of 5 amperes eliminates the interference from iron spectrum on the most sensitive boron line - B 2497.7 Å. Variations in chromium and nickel contents have no effect on the analytical results.

J. E. N. 313

Junta de Energía Nuclear, División de Química Analítica, Madrid.

"Spectrographic determination of traces of boron in steels".

ALDUAN, F.A.; ROCA, M. (1976) 9 pp. 3 figs. 11 refs.

A spectrographic method has been developed to determine quantitatively boron in steels in the 0.5 to 250 ppm concentration range. The samples are dissolved in acids and transformed into oxides, avoiding boron losses by the addition of mannitol. For the fluoride evolution of boron in the d.c. arc the following compounds have been considered: CuF_2 , LiF , NaF , and SrF_2 . CuF_2 , at a concentration of 10%, provides the highest line-to-background intensity ratio.

An arc current of 5 amperes eliminates the interference from iron spectrum on the most sensitive boron line - B 2497.7 Å. Variations in chromium and nickel contents have no effect on the analytical results.

J. E. N. 313

Junta de Energía Nuclear, División de Química Analítica, Madrid.

"Spectrographic determination of traces of boron in steels".

ALDUAN, F.A.; ROCA, M. (1976) 9 pp. 3 figs. 11 refs.

A spectrographic method has been developed to determine quantitatively boron in steels in the 0.5 to 250 ppm concentration range. The samples are dissolved in acids and transformed into oxides, avoiding boron losses by the addition of mannitol. For the fluoride evolution of boron in the d.c. arc the following compounds have been considered: CuF_2 , LiF , NaF , and SrF_2 . CuF_2 , at a concentration of 10%, provides the highest line-to-background intensity ratio.

An arc current of 5 amperes eliminates the interference from iron spectrum on the most sensitive boron line - B 2497.7 Å. Variations in chromium and nickel contents have no effect on the analytical results.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS.- B-11; Steels; Trace Amounts; Boron; Fluorides; Absorption Spectroscopy; Quantitative Chemical Analysis; Direct Current; Electric Arc; Carriers.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS.- B-11; Steels; Trace Amounts; Boron; Fluorides; Absorption Spectroscopy; Quantitative Chemical Analysis; Direct Current; Electric Arc; Carriers.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS.- B-11; Steels; Trace Amounts; Boron; Fluorides; Absorption Spectroscopy; Quantitative Chemical Analysis; Direct Current; Electric Arc; Carriers.

INIS CLASSIFICATION AND DESCRIPTORS.- B-11; Steels; Trace Amounts; Boron; Fluorides; Absorption Spectroscopy; Quantitative Chemical Analysis; Direct Current; Electric Arc; Carriers.