

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.02.003

火焰原子吸收光谱法测定镍基高温合金中的镉

吕婷^{1,2} 郭颖^{1,2}

(1 上海材料研究所检测中心,上海 200437;

2 上海市工程材料应用与评价重点实验室,上海 200437)

摘要 采用火焰原子吸收光谱法测定镍基高温合金中的镉,样品以硝酸-氢氟酸-水混合溶液(1+1+1)前处理,选择 Cd 228.8 nm 为分析线进行测定,并通过标准加入法校正基体效应。考察了消解酸的选择,仪器工作参数的调整,基体和共存离子对镉测定的影响。结果表明,镍基高温合金中镉的检出限为 0.088 $\mu\text{g/g}$ 。加标回收率为 94.1%~109%,结果的相对标准偏差(RSD, $n=8$)在 0.54%~1.6%。方法操作简便、分析速度快、准确度高,适用于镉含量在 0.0001%~0.001%的镍基高温合金中的测定。

关键词 镉;火焰原子吸收光谱法;镍基高温合金

中图分类号:O657.31;TH744.12 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2020)02-0011-04

Determination of Cadmium in Nickel Base Superalloy by Flame Atomic Absorption Spectrometry

LYU Ting^{1,2}, GUO Ying^{1,2}

(1. Shanghai Research Institution of Materials, Testing Center, Shanghai 200437, China;

2. Shanghai Municipal Key Lab for Evaluation Application of Engineering Materials, Shanghai 200437, China)

Abstract The flame atomic absorption spectrometry (FAAS) method was established for determination of cadmium in nickel base superalloy. Samples of nickel base superalloy were digested with a mixture of nitric acid, hydrofluoric acid and water(1+1+1), and Cd 228.8 nm was selected as analytical lines. The standard addition method was used to eliminate the matrix effect. The selection of digestive acid, the optimization of instrument parameters, the influences of matrix and coexisted ions on the determination of cadmium were also studied. The results showed that the detection limit was 0.088 $\mu\text{g/L}$ for Cd, the recovery rates in the samples were ranged from 94.1% to 109%, and the relative standard deviations (RSD, $n=8$) of determination results were between 0.54% and 1.6%. The method is simple, rapid and accurate, and thus is suitable for the analysis of the cadmium in nickel base superalloy with cadmium content of 0.0001%—0.001%.

Keywords microwave digestion; flame atomic absorption spectrometry(FAAS); nickel base superalloy

收稿日期:2019-07-29 修回日期:2019-12-04

作者简介:吕婷,女,硕士研究生,主要从事材料化学研究。E-mail:lv13081995@163.com

本文引用格式:吕婷,郭颖.火焰原子吸收光谱法测定镍基高温合金中的镉[J].中国无机分析化学,2020,10(2):11-14.
LYU Ting, GUO Ying. Determination of Cadmium in Nickel Base Superalloy by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J].
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 11-14.

前言

目前燃气涡轮发动机材料一半以上采用高温合金,其中镍基高温合金的用量约占40%,镍基高温合金在650~1 000 °C高温下具有较高的强度和良好的抗氧化、耐腐蚀性能以及优异的抗蠕变疲劳特性,因而在航空航天领域应用较为广泛^[1]。由于镉广泛存在于各种矿石中,镍基高温合金在熔炼和加工时难免引入镉杂质,镉在高温下易氧化和挥发,镉蒸气和氧化镉有毒,且镉属于低熔点金属,它的存在会对高温合金的性能产生重要影响,一旦超出允许限量,会给航空产品带来巨大危害^[2]。目前镍基合金的化学成分分析方法包括滴定法、分光光度法、电化学法、火焰原子吸收光谱法(FAAS)^[3]、石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)^[4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[5]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6]等。其中滴定法、分光光度法、电化学方法的检出限高,过程繁杂;GF-AAS石墨管寿命有限,运行成本高,不适用于大批量样品分析;ICP-AES、ICP-MS仪器成本昂贵,操作复杂,适用于多元素同时检测;火焰原子吸收光谱法选择性好、分析速度快、成本低、仪器操作简便^[7],适合各种矿石、合金材料中单元素的测定^[8]。

采用火焰原子吸收光谱法直接测定镍基高温合金中的镉,研究了合金中消解酸体系的选择、仪器条

件参数的优化、基体镍元素的干扰和共存离子干扰实验等,并对结果的精密度和准确性进行了验证。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ZEE nit 700P型原子吸收光谱仪,配镉空心阴极灯(德国耶拿分析仪器股份公司);Multiwave 3000型高压微波消解仪(奥地利Anton Paar有限公司);Master-S超纯水机(上海和泰仪器有限公司);ME104E电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

GBW01619~GBW01623镍基高温合金样品(钢铁研究总院),高纯镍(BF10028-5N, Ni \geq 99.999%,沈阳市北方标准样品发行中心)。

镉标准溶液(1 000 μ g/L):分取由国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的镉单元素标准储备溶液(1 000 μ g/mL)100 μ L至100 mL聚四氟乙烯容量瓶中,加入5 mL硝酸,纯水定容至刻度,摇匀。

硝酸、氢氟酸均为优级纯,实验用水为超纯水(电阻率大于18.25 M Ω ·cm)。

1.2 仪器工作参数

为使仪器测量具有高灵敏度和高稳定性,需对火焰原子吸收光谱仪的工作条件进行调整,优化后的最佳工作参数见表1。

表1 火焰原子吸收光谱仪工作参数

Table 1 Working parameters of flame atomic absorption spectrometry

元素	分析线/nm	灯电流/mA	乙炔流量/(L·h ⁻¹)	光谱通带/nm	燃烧器高度/nm	扣背景方式
Cd	228.8	6.0	60	1.2	6	氘灯扣背景

1.3 样品处理

称取0.5 g(精确至0.000 1 g)待测试样各自两份,置于50 mL聚四氟乙烯烧杯中,加入20 mL硝酸-氢氟酸-水混合消解溶液(1+1+1),无需加盖,小火加热,经过反复蒸发去酸处理,待冷却后转移至50 mL聚四氟乙烯容量瓶中,用纯水定容,摇匀,待测。

1.4 标准工作溶液系列的配制

称取数份高纯镍0.5 g(精确至0.000 1 g),按照样品处理方法进行制备,得到空白试剂和工作曲线基体溶液,分别移取0、0.500、1.00、2.00、5.00 mL镉标准溶液于100 mL容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混合均匀。此系列标准工作溶液中含有镉元素质量浓度分别为0、1.00、2.00、5.00、10.00 μ g/g。

1.5 工作曲线各梯度点的测定

打开火焰原子吸收光谱仪,预热镉空心阴极灯30 min,点燃火焰,运行稳定后,在选定的仪器工作条件下,用配制好的标准溶液系列进行标准化,以分析元素的含量为横坐标,光谱强度为纵坐标,绘制校准工作曲线,计算相关系数。

2 结果与讨论

2.1 消解酸体系的选择

通过对0.5 g试样进行溶解,实验结果表明:采用王水溶样,蒸发去酸处理后,稀释定容所得样品溶液呈混浊状态,系钨酸、铌酸沉淀物。采用王水溶样,并加入10 mL磷酸-硫酸(2+1)混合酸冒烟处理,所得样品溶液澄清,但消解过程耗时长、背景高,

且磷硫混酸张力较大,会严重影响雾化效率。微波消解法具有加热快、升温高、消解能力强、节约能源等优点,因单次溶样时消解罐数量有限,多为实验室研究性工作采用,不适用于工业生产中批量检测。因此采用硝酸-氢氟酸-水混合溶液(1+1+1)进行溶样,再经过反复蒸发去酸处理,样品溶液不会生成沉淀,测得结果准确性好。

在消解过程中,酸介质的种类和用量都会有一定的影响,因而本工作进一步对选定消解酸的用量进行了探究,即称取四份试样(各 0.5 g),调整硝酸-氢氟酸-水混合酸(1+1+1)消解液的加入量为 10、15、20、30 mL,按照样品处理方法进行制备,对比实验结果表明:加入量为 10 mL 时样品未消解完全;加入量为 15 mL 时约 3 h 后溶液澄清;加入量为 20 mL 时约 2.5 h 后溶液澄清,加入量为 30 mL 时约 100 min 后溶液澄清。由于氢氟酸对仪器进样系统有一定的损害,应合理减少用量,综合消解效率情况,最终选择消解试剂的加入量为 20 mL。

2.2 仪器工作参数的选择

由于 Cd 元素在镍基高温合金中的含量不高,所测波长应选用主灵敏线 228.8 nm。在系统默认的工作条件下,调整光谱通带的宽度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 nm,测定样品溶液中的 Cd 含量,绘制吸光度-狭缝宽度曲线,结果表明狭缝宽度对吸光度值影响不大,因此应尽可能选择较宽的狭缝值 1.2 nm,以获得较高的信噪比和读数稳定性。固定其它工作条件,调整乙炔气流量分别为 30、40、60、90、120 L/h,测定样品溶液中的 Cd 含量,绘制吸光度-助燃比曲线,结果表明 Cd 元素对助燃比的变化反应不明显,因此选择系统默认值 60 L/h。固定其它仪器参数,调整灯电流,绘制吸光度-灯电流曲线,结果见图 1。结果表明,随着灯电流的增大,Cd 的吸光度有减小趋势,选择 6.0 mA 较适宜,此时灵敏度较高、稳定性较好。

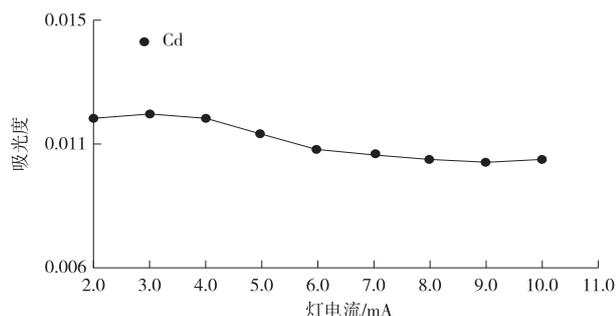


图 1 吸光度-灯电流关系曲线

Figure 1 The relationship curve of absorbancy and lamp current.

2.3 镍基体的影响

将镉标准溶液稀释至 100 $\mu\text{g/L}$,分别加入不同质量浓度的镍基体溶液,按已选定的仪器参数条件对镉进行测定,考察镍基体对镉测定的影响,其结果见表 2。当镉的回收率为 95%~105%时,可认为基体干扰可忽略,由表 2 可知,当基体镍质量浓度低于 1.0 mg/mL 时基体影响不大,而基体镍质量浓度在 1.0~20.00 mg/mL 范围内时,镍对镉的测定有明显的增敏作用。镍基高温合金中镍的含量一般大于 50%,基体对测定结果所产生的影响不可忽略,故实验采用标准加入法校正基体效应。

表 2 镍基体干扰情况

Table 2 The effect of nickel with different content on the determination of cadmium

镍基体质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Cd 加入量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Cd 测得量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率/%
0	0.100	0.992	99.2
0.50	0.100	0.989	98.9
1.00	0.100	0.102	102
2.00	0.100	0.106	106
5.00	0.100	0.110	110
10.00	0.100	0.118	118
20.00	0.100	0.129	129

2.4 共存离子干扰实验

根据镍基高温合金标准物质中杂质元素含量范围,按实验方法,将其最大量分别引入和同时引入测定溶液中,测定其吸光度,结果见表 3。由表 3 可知,共存离子在规定范围内对镉的测定均无明显影响。

表 3 共存离子干扰实验

Table 3 The influences of coexisted ions on the determination

干扰元素	加入量/ μg	吸光度	干扰元素	加入量/ μg	吸光度
Sn	500	0.014 45	Pb	500	0.014 60
Sb	500	0.014 31	As	500	0.013 92
Ca	500	0.013 84	Se	500	0.014 58
Mg	500	0.014 17	Te	500	0.013 90
Zn	500	0.013 96	Bi	500	0.014 34
Ag	500	0.014 29	混合干扰	500	0.014 88

2.5 分析方法检验

2.5.1 标准曲线和检出限

在仪器最佳工作条件下测定标准溶液系列,以镉元素质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线。在同样条件下对空白溶液连续测定 11 次,计算标准偏差,以 3 倍的标准偏差为检出限,结果见表 4。

表4 校准曲线的相关参数和检出限

Table 4 Correlation coefficient of calibration curve and detection limit

元素	分析线/nm	线性回归方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Cd	228.8	$y = -0.0105 + 6.1221x$	0.9994	0.088

2.5.2 精密度和加标回收实验

在不同时间段分别测定8份镍基高温合金试样,按方法制备样品溶液并进行测定,计算精密度

(RSD, $n=8$),结果见表5。按表5加入相应镉标准溶液,依实验方法分别进行测定,根据测定值计算加标回收率,结果见表5。

表5 精密度和加标回收率测定结果

Table 5 Test results of precision and recovery

标准样品	认定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	样品含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	标准偏差/ %	RSD/ %	加入镉量/ μL	测得值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率/ %	加入镉量/ μL	测得值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率/ %
GBW01619	7	7.24	3.88	0.54	10	9.01	109	20	10.0	108
GBW01620	4.6	4.60	2.97	0.65	10	5.50	98.2	20	6.39	96.8
GBW01621	1.8	1.71	1.11	0.65	10	2.83	104	20	3.78	102
GBW01622	1.9	1.80	2.83	1.6	10	2.90	104	20	3.92	103
GBW01623	1.6	1.49	1.03	0.69	10	2.34	94.1	20	3.48	99.8

3 结论

采用火焰原子吸收光谱法直接测量镍基高温合金中含镉量,本工作简化了试样消解步骤,优化了仪器工作参数,考察并校正了干扰情况。对镍基高温合金标准物质中Cd的测定结果与认定值吻合,结果的相对偏差在0.54%~1.6%,样品的加标回收率在94.1%~109%。以上结果表明,本方法简便可靠、灵敏度高、精密度和准确性较好,完全达到了质量控制的要求,可满足镍基高温合金工业生产中大批量产品镉的检测需求。

参考文献

- [1] 张鹏,杨凯,朱强,等. 微量元素对镍基高温合金微观组织与力学性能的影响[J]. 精密成形工程,2018,10(2):1-6.
ZHANG Peng, YANG Kai, ZHU Qiang, et al. Effect of microelement on microstructure and mechanical property of nickel-base superalloy [J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2018, 10(2): 1-6.
- [2] 赵祎,朱重庆. 高温合金中铅、铊和镉的原子吸收-石墨炉法测定[J]. 航空材料,1980(4):31-34.
ZHAO Yi, ZHU Chongqing. Determination of lead, thallium and cadmium in superalloys by atomic absorption-graphite furnace [J]. Aeronautical Materials, 1980(4): 31-34.
- [3] 薛光荣. $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法测定高温镍基合金中钼[J]. 现代科学仪器,2007,17(3):95-97.
XUE Guangrong. Determination of molybdenum in the high temperature nickel base alloy by $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ atomic absorption spectrometer [J]. Modern Scientific Instruments,

- 2007, 17(3): 95-97.
- [4] 张亮亮,雷亚宁. 石墨炉原子吸收光谱法直接测定铁镍基高温合金中的银、砷、铋、铅、硒、碲[J]. 化学试剂, 2018, 40(4): 348-352.
ZHANG Liangliang, LEI Yaning. Direct determination of silver, arsenic, bismuth, lead, selenium and tellurium in iron-nickel-base superalloy by graphite furnace atomic absorption spectrometry method [J]. Chemical Reagents, 2018, 40(4): 348-352.
- [5] 叶晓英,李帆. ICP-AES测定镍基高温合金中主量与杂质元素分析技术[J]. 材料工程,2002(12):23-24.
YE Xiaoying, LI Fan. Determination of normal and impurity elements in Ni based superalloys by ICP-AES [J]. Journal of Materials Engineering, 2002(12): 23-24.
- [6] 刘巍,张桢. 电感耦合等离子体质谱法测定镍基高温合金中硼含量[J]. 分析仪器,2017(1):41-44.
LIU Wei, ZHANG Zhen. Determination of boron in nickel-base high temperature alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Analytical Instrumentation, 2017(1): 41-44.
- [7] 邓晓庆. FAAS、GFAAS、ICP-AES和ICP-MS4种分析仪器法的比较[J]. 云南环境科学,2006,25(4):56-57.
DENG Xiaqing. Compare of four analytical apparatus of FAAS, GFAAS, ICP-AES and ICP-MS [J]. Yunnan Environmental Science, 2006, 25(4): 56-57.
- [8] 郭景荣,伍斯静,钟贵远,等. 火焰原子吸收光谱法测定粗锡中铋的含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(3):51-54.
WU Jingrong, WU Sijing, ZHONG Guiyuan, et al. Determination of bismuth content in crude tin by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 51-54.