

微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)法测定镍基耐蚀合金中镍

常守勤^{1,2} 冯秀梅^{1,2*} 陈君^{1,2} 陈连芳^{1,2} 徐玉松³ 鞠建东⁴

(1 江阴市产品质量监督检验所,江苏 江阴 214434;

2 国家船舶材料质量监督检验中心(江苏),江苏 江阴 214434;

3 江苏科技大学材料科学与工程学院,江苏 镇江 212003;

4 江阴华瑞电工科技股份有限公司,江苏 江阴 214424)

摘要 采用微波消解法与电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法相结合的方式,建立了镍基耐蚀合金中镍元素含量的测定方法。试样在浓硝酸和浓盐酸中微波消解后,用电感耦合等离子体原子发射光谱仪在优化的工作参数下测定,结果表明,稀释的消解液可直接用于镍含量的测定,光谱干扰少。对镍基耐蚀合金中镍含量进行多次平行测定,相对标准偏差(RSD, $n=7$)为0.29%,且测得值与标准值结果一致。对不同的镍基耐蚀合金样品进行加标回收实验,加标回收率在98.5%~102%。标准物质验证实验表明,测得值与标准值一致。

关键词 镍基;耐蚀合金;镍含量;微波消解;电感耦合等离子体原子发射光谱法

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)02-0059-04

Determination of Nickel Content in Ni-based Corrosion-resistant Alloys by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission spectrometry

CHANG Shouqin^{1,2}, FENG Xiumei^{1,2*}, CHEN Jun^{1,2}, CHEN Lianfang^{1,2}, XU Yusong³, JU Jiandong⁴

(1. Jiangyin Product Quality Supervision and Testing Institute, Jiangyin, Jiangsu 214434, China;

2. National Ship Materials Quality Supervision and Testing Center (Jiangsu), Jiangyin, Jiangsu 214434, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China;

4. Jiangyin Huarui Electric Technology Co., Ltd., Jiangyin, Jiangsu 214424, China)

Abstract The analysis method of nickel in Ni-based corrosion-resistant alloys by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was established. The sample was dissolved with nitric acid and hydrochloric acid by microwave digestion, and then measured under optimized operating parameters by inductively coupled plasma emission spectrometer. The results show that the diluted solution

收稿日期:2019-06-12 修回日期:2019-12-03

作者简介:常守勤,女,工程师,主要从事金属材料化学分析研究。E-mail:chang_8728@163.com

* 通信作者:冯秀梅,女,博士,高级工程师,E-mail:fengxiumei@jqt-cn.com

本文引用格式:常守勤,冯秀梅,陈君,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定镍基耐蚀合金中镍[J].中国无机分析化学,2020,10(2):59-62.

CHANG Shouqin, FENG Xiumei, CHEN Jun, et al. Determination of Nickel Content in Ni-based Corrosion-resistant Alloys by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 59-62.

can be used for the direct determination of nickel content with less spectral interference. The relative standard deviation (RSD, $n = 7$) was 0.29%, and the measured value was consistent with the standard value. The recovery of nickel base corrosion resistant alloy samples was 98.5%—102%. The verification test by using reference standard showed that the measured values are in agreement with the standard values.

Keywords Ni-based corrosion-resistant alloys; nickel; microwave digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)

前言

镍基耐蚀合金中含有较高的镍, GB/T 15007—2017《耐蚀合金牌号》中规定, 镍基耐蚀合金中的镍含量不少于 50%^[1]。企业通常根据耐蚀合金中的镍含量对其进行分类。因此, 镍基耐蚀合金中的镍含量的准确测定对该类材料的判别和内部质控十分重要。

镍基合金中镍含量的测定方法主要有丁二酮肟-EDTA 滴定法、电导法、分光光度法、ICP-AES 法等^[2-4]。前三种方法对于镍基耐蚀合金中镍含量的分析程序相对繁琐, 检测过程难度相对较大。电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法具有精密度好、干扰水平低、动态线性范围宽、测定速度快等优点, 目前已被广泛应用于合金中各元素的分析测定^[5-6]。

镍基耐蚀合金具有很好的抗腐蚀能力, 采用常压加热的方法一方面耗时、试剂消耗量大, 另一方面也很难使试样完全溶解。微波消解法具有传统的溶样方法所无法比拟的优点: 加热速度快、温度高, 消解能力强, 极大地缩短了样品溶解的时间, 同时消耗的试剂少, 空白值低, 也避免了样品的挥发损失和污染^[7]。现有文献中未见采用微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基耐蚀合金中镍的方法。通过探讨溶解酸及使用量、分析谱线、共存元素干扰、方法选择等影响因素, 建立了微波消解和电感耦合等离子体原子发射光谱相结合测定镍基耐蚀合金中镍元素的方法。该方法可缩短镍基耐蚀合金中镍含量的测定周期, 提高测量的准确度, 方法操作简便, 具有较好的实用性, 可解决相关企业和领域对镍基合金中镍含量的测定速度及准确性的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

Mars-5 微波消解仪 (美国 CEM 公司), PE optima 8000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪

(美国 PerkinElmer 仪器有限公司)。

氩气 (99.999%), 盐酸 (ρ 1.19 g/mL) 优级纯, 硝酸 (ρ 1.42 g/mL) 优级纯, 氢氟酸 (ρ 1.13 g/mL) 优级纯。

镍、铁、钼、铬、铜、钇单元素标准储备溶液 (浓度均为 1 000 μ g/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心), 镍基合金标样 YSBC41503-2012 (上海材料研究所)。

实验用水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

1.2 仪器工作条件

ICP-AES 工作条件: RF 发生器功率 1 300 W, 冷却气流量 15 mL/min, 雾化器流量 0.7 L/min, 辅助气流量 0.3 L/min, 蠕动泵速度 1.5 mL/min, 观测方式为径向观测, 测定次数为 2 次。

1.3 实验方法

1) 样品处理

称取 0.1 g (精确到 0.000 1 g) 试样于微波消解罐中, 加入 8 mL 盐-硝混合酸 (7+1), 放置数分钟后置于微波消解仪中, 按表 1 设定的程序进行消解。对于含有较高含量易水解元素 (如钨、铌) 的试样, 需加入 1 mL 氢氟酸。程序结束后取出消解罐, 冷却至室温后转移至 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。分取 10.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中, 补加 2 mL 盐-硝混合酸 (7+1), 以及 10 mL 的钇内标溶液 (100 μ g/mL), 用水稀释至刻度, 混匀, 待测。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedures

步骤	功率/W	升温时间/min	压力/MPa	温度/℃	维持时间/min
1	800	10	2.62	140	10
2	800	5	2.62	190	10

2) 空白溶液的制备

除不加试样外, 按消解步骤获取空白溶液。

3) 标准溶液系列的配制

在 6 个 100 mL 容量瓶中分别加入 10.00 mL 空白溶液, 然后再依次加入 0、2.00、4.00、6.00、

8.00 和 10.00 mL 镍标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$),并补加 2 mL 盐-硝混合酸(7+1),以及 10 mL 的钇内标溶液(100 $\mu\text{g/mL}$),用水稀释至刻度,混匀,待测。工作曲线用标准溶液浓度见表 2。

表 2 标准溶液浓度
Table 2 Concentration of standard solution

/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)						
元素	空白溶液	标液 1	标液 2	标液 3	标液 4	标液 5
Ni	0	20	40	60	80	100

1.4 计算

使用 ICP-AES 测定 Ni 系列标准溶液,以质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线,然后测定待测样品溶液,按式(1)计算试样中的 Ni 含量。

$$\omega = \frac{\rho \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ω 为试样中的镍含量,%; m 为试样质量,g; ρ 为 ICP-AES 测定的待测样品溶液中镍的浓度, mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 溶解酸及用量

由于酸的加入会对 ICP-AES 分析产生化学干扰,而酸效应的干扰顺序是:盐酸<硝酸<高氯酸<磷酸<硫酸,因此,应尽量使用盐酸和硝酸作为介质。实验分别用盐酸、硝酸、盐酸-硝酸和盐酸-硝酸-氢氟酸在相同微波消解程序下对样品 1[#]、2[#]、3[#] 进行溶解,结果见表 3。

表 3 酸的影响
Table 3 The influence of acid

试样编号	溶解酸及其用量/mL	试验现象
1 [#]	盐酸(8)	未完全溶解
	硝酸(8)	未完全溶解
	王水(8)	未完全溶解
	盐-硝混合酸(7+1)	未完全溶解
	盐-硝混合酸(7+1)+HF(1)	完全溶解
2 [#]	硝酸(8)	未完全溶解
	盐酸(8)	未完全溶解
	王水(8)	未完全溶解
	盐-硝混合酸(7+1)	完全溶解
	8 mL 硝酸(8)	未完全溶解
3 [#]	8 mL 盐酸(8)	未完全溶解
	8 mL 王水(8)	未完全溶解
	盐-硝混合酸(7+1)	未完全溶解
	盐-硝混合酸(7+1)+HF(1)	完全溶解

从表 3 可以看出,盐酸、硝酸和王水均无法将样品完全消解,而当使用盐-硝混合酸(7+1)时,2[#] 试

样能完全消解,1[#] 样(含铌)和 3[#] 样(含钨),消解后出现少量沉淀,此时加入氢氟酸,完全溶解。主要因为铌和钨为易水解元素,试样消解后溶液中含有大量钨酸絮状沉淀,加入氢氟酸可以有效络合各类易水解元素。因此,实验选用盐-硝混合酸(7+1)体系来消解样品(含有易水解元素时需加入 HF)。

表 4 为酸用量对消解效果的影响,试验发现当盐-硝混合酸为 8 mL 以上时,1[#] 样能完全溶解,当 HF 超过 1 mL 时,2[#] 样能完全溶解,考虑到酸浓度高会对谱线产生化学干扰,所以选用 8 mL 盐-硝混合酸(7+1)和 1 mL HF(含有易水解元素时加入)来消解样品。

表 4 酸量的影响

Table 4 The influence of acid amount

试样编号	溶解酸及其用量/mL	实验现象
1 [#]	盐-硝混合酸(4)	大量未溶解
	盐-硝混合酸(8)	少量未溶解
	盐-硝混合酸(12)	少量未溶解
	盐-硝混合酸(8)+HF(1)	完全溶解
	盐-硝混合酸(8)+HF(2)	完全溶解
2 [#]	盐-硝混合酸(4)	大量未溶解
	盐-硝混合酸(8)	完全溶解
	盐-硝混合酸(12)	完全溶解

2.2 分析谱线的选择

ICP-AES 分析中谱线的选择非常重要。镍有 Ni 221.648 nm、Ni 231.604 nm、Ni 232.003 nm 和 Ni 341.476 nm 等 4 条谱线,其中,Ni 221.648 nm 与 Co 221.648 nm 重叠,且 W 221.643 nm 也会对其产生干扰;Ni 232.003 nm 与 Cr 232.008 nm、Mo 232.009 nm 邻近;Ni 341.476 nm 与 Co 341.474 nm 接近重叠,因此,选用谱线干扰相对较少的 Ni 231.604 nm 作为分析线。

2.3 共存元素的干扰

镍基合金中除了基体镍元素外,还含有大量铬、钼、铜、铁等元素,这些元素可能会使分析元素产生偏差,需进行校正。分别测定水、镍(1 $\mu\text{g/mL}$)和 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的铬、钼、铜、铁在分析线下的绝对发射强度。按式(2)计算干扰校正系数 I_i ,结果见表 5。

$$I_i = \frac{I_m \times 1}{I_n \times 1000} \quad (2)$$

式中: I_i 为共存元素 i 对分析元素的光谱干扰校正系数; I_m 为相对干扰强度(即 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 干扰元素的绝对发射强度减去水的绝对发射强度); I_n 为相对分析强度(即 1 $\mu\text{g/mL}$ 待测元素的绝对发射强度减去水的绝对发射强度)。

表 5 干扰结果

Table 5 Results of interference

元素	相对分析强度	相对干扰强度	干扰校正系数
Ni	16 202.0		
Cr		222.2	1.37×10^{-5}
Mo		351.2	2.17×10^{-5}
Cu		57.7	3.56×10^{-6}
Fe		723.5	4.47×10^{-5}

表 5 的结果表明,共存元素铬、钼、铜和铁对镍元素的测定无干扰。

2.4 校准曲线

按照仪器的工作条件对系列标准溶液进行测定,以 Ni 元素的质量浓度为横坐标,其发射强度为纵坐标,绘制校准曲线。其线性回归方程为: $Y = 14\,710X + 6\,649.1$, 相关系数 $r = 0.999\,9$ 。

表 6 精密度实验分析统计数据

Table 6 Statistical data of precision test analysis ($n=7$)

元素	测量值/%							平均值/%	标准值/%	相对标准偏差 RSD/%
Ni	52.44	52.38	52.49	52.55	51.90	51.96	52.62	52.33	52.27	0.29

表 7 加标回收实验结果

Table 7 Test results of recovery

试样编号	测量值/%	加标后测定总值/%	回收率/%
1 [#]	52.33	62.18	98.5
2 [#]	62.67	72.82	102
3 [#]	67.82	77.78	99.6

3 结论

将微波消解技术与电感耦合等离子体原子发射光谱法相结合,可准确、快速地测定镍基耐蚀合金中基体镍的含量。与现有技术相比,该方法能够在较短的时间内将镍基耐蚀合金消解完全,缩短了检测周期。本方法精密度高,准确度好,可用于镍基耐蚀合金中镍含量的日常检测。

参考文献

- [1] 全国钢标准化技术委员会. 耐蚀合金牌号: GB/T 15007—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
Technical Committee on Steel of Standardization Committee of China. Designations of corrosion-resistant alloy: GB/T 15007—2017[S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2017.
- [2] 顾鸿语, 王遵尧. 用电导法测定镍合金中的镍[J]. 材料工程, 1997(11): 40-42.
GU Hongyu, WANG Zunyao. The determination of Ni content in nickel[J]. Material Engineering, 1997(11): 40-42.
- [3] 郭魏. 探究微波消解-光度法测定镍基合金中镍[J]. 山

2.5 标准物质验证及精密度实验

按照实验方法,对镍基合金标准样品 YSBC41503-2012(1[#])进行精密度实验($n=7$),分析结果及统计数据见表 6。结果的相对标准偏差 RSD 为 0.29%,测量结果与标准值之间的相对偏差仅为 0.11%,说明该方法测定重复性好,准确度高。

2.6 加标回收实验

分别在镍基合金标准样品 YSBC41503-2012(1[#])及另外 2 份耐蚀镍基合金试样(2[#]、3[#])中加入一定量镍标准溶液,按照实验方法测定加标回收率,结果见表 7。实验结果表明,方法加标回收率在 98.5%~102%,满足镍基耐蚀合金中镍元素的分析测试要求。

西冶金, 2015(3): 20-21.

GUO Wei. Determination of nickel in nickel-base alloys using microwave digestion-spectrophotometry[J]. Shanxi Metallurgy, 2015(3): 20-21.

- [4] 郭娟. ICP-AES 法测定镍基精密合金中的镍[J]. 化学工程师, 2018(6): 26-27.

GUO Juan. Determination of nickel in precision alloy by ICP-AES[J]. Chemical Engineer, 2018(6): 26-27.

- [5] 王津, 董小丽. ICP-AES 法测定铁镍合金中铌钼钨[J]. 冶金分析, 2004, 24(增刊 1): 102-103.

WANG Jin, DONG Xiaoli. Determination of Nb, Mo and W in Fe-Ni alloy by ICP-AES[J]. Metallurgical Analysis, 2004, 24(S1): 102-103.

- [6] 韩超, 孙国娟, 孙海霞. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铝合金中高含量硅[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3): 48-50.

HAN Chao, SUN Guojuan, SUN Haixia. Determination of high-content silicon in aluminium alloy by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 48-50.

- [7] 余海军, 张莉莉, 屈志朋, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤中主次金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 34-38.

YU Haijun, ZHANG Lili, QU Zhipeng, et al. Determination of primary and secondary elements in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 34-38.