第 11 卷第 1 期
2021 年 2 月

中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry

Vol. 11, No. 1
60～63

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.01.012

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定镍基/钴基高温合金中硼磷硅

王 丹　王春浩　李 辉

(中国科学院金属研究所,沈阳 110016)

摘　要　采用一定比例的混合酸溶解样品,利用基体匹配配制一系列标准溶液消除基体的影响,以及轴向观测喷嘴吹扫技术来提高待测元素的灵敏度,使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定镍基/钴基高温合金中硼磷硅。各元素选的分析线依次为 B 182.577 nm、P 178.222 nm、Si 185.005 nm。检测范围分别是:B 0.001%～3.0%,P 0.003%～0.20%,Si 0.005%～3.0%,检出限范围为 0.00005%～0.0004%,线性相关系数>0.999 5。加标回收率为 90.0%～105%,精密度 RSD<2.0%。方法操作简单快速,结果令人满意。

关键词　电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES);镍基/钴基高温合金;硼;磷;硅

中图分类号:O657.31;TH744.11　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:2095-1035(2021)01-0060-04

Determination of Boron, Phosphorus and Silicon in Nickel-based or Cobalt-based Superalloys by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry

WANG Dan, WANG Chunhao, LI Hui

(*Institute of Metal Reasearch Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China*)

Abstract　The sample was dissolved with some proportion of mixed acid. The standard solutions were prepared by matrix matching method to eliminate the influence of matrix effect. Adopting axial observation nozzle purging technology to improve the sensitivity of elements in nickel-based or cobalt-based superalloys, which was determined by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES). B 182.577 nm, P 178.222 nm and Si 185.005 nm were selected as analytical lines. The detection ranges were B: 0.001%—3.0%, P: 0.003%—0.20%, Si: 0.005%—3.0%, the linear correlation coefficients were higher than 0.999 5, and the detection limits of elements were between 0.00005% and 0.0004%. The recoveries were between 90.0% and 105% and the relative standard deviations were lower than 2.0%. The operation of this method was simple and rapid, and the results were satisfactory.

Keywords　inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES); nickel-based or cobalt-based superalloys; boron; phosphorus; silicon

收稿日期:2020-03-28　　**修回日期**:2020-04-30

作者简介:王丹,女,工程师,主要从事金属材料元素分析研究。E-mail:wangdana3@126.com

本文引用格式:王丹,王春浩,李辉. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定镍基/钴基高温合金中硼磷硅[J]. 中国无机分析化学,2021,11(1):60-63.

WANG Dan, WANG Chunhao, LI Hui. Determination of Boron, Phosphorus and Silicon in Nickel-based or Cobalt-based Superalloys by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 60-63.

前言

高温合金具有强度高、韧性大、耐腐蚀、耐高温等优势，广泛用于船舶、航天、航空等领域[1]。高温合金基体主要分为镍基、钴基两大类，而添加不同的无机元素可以达到不同的性能效果，例如硼可增加高温合金的延展性，硅会降低其持久性，而磷对铸造合金有害却对变形高温合金有益[2]。因此，准确测定镍基和钴基高温合金中的硼磷硅元素含量有着重要意义。

由于电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法具有线性范围宽、稳定性好、干扰小等优势，在金属材料元素分析方面应用较广[3-5]。但是现有关于无机元素分析的报道大多是针对镍基高温合金[6-8]，并且酸试剂用量较大，增加了基体空白，不利于微量元素分析，而关于钴基高温合金中硼磷硅的分析鲜有报道。因此本文研究出一种操作简单、节省试剂的混酸溶解方法，并采用轴向观测和高纯氩气喷嘴吹扫技术改善了待测元素紫外区谱线的峰形和灵敏度，扩大了微量元素的检测范围，可以快速准确地测定镍基/钴基高温合金中的硼磷硅。

1　实验部分

1.1　仪器和试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Agilent 5110 ICP-OES)，配置耐氢氟酸的雾化器。

B、P、Si、Cr、V、Mo、W 标准储备溶液(1 000 μg/mL，钢铁研究总院)，实验采用优级纯的氢氟酸、硝酸和盐酸以及二次蒸馏水。

镍和钴基体溶液(10 mg/mL)：称 1.0 g 高纯镍和高纯钴，用 10 mL 硝酸(1＋1)加热溶解后冷却至室温，分别转移至 100 mL 容量瓶中，定容后摇匀。

1.2　实验方法

称 0.2 g(精确到 0.100 0 g)高温合金样品于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 5 mL 盐酸、1 mL 氢氟酸和 6 滴硝酸(含高铬钼钨的难溶样品，先加 1～2滴硝酸并加热至样品大部分溶解后，再补加几滴 HNO_3 至完全溶解)，60 ℃水浴加热使样品完全溶解，冷却至室温后，转移到 50 mL 塑料容量瓶中，定容并摇匀，采用 ICP-OES 轴向观测，喷嘴吹扫技术检测。

1.3　标准溶液系列配制

根据试样中镍或钴基体的含量(约 60%，即 120 mg)，分别称取 5 份适量的 10 mg/mL 镍基体溶液和钴基体溶液，并分别加入适量的待测元素标准溶液，配制成如表 1 所示的标准溶液系列，按照实验方法处理后，转移至 50 mL 塑料容量瓶，定容摇匀待测。

表 1　标准曲线溶液

Table 1　Calibration curve solution

基体	B/%	P/%	Si/%
Ni/Co	0.001	0.003	0.005
Ni/Co	0.01	0.01	0.01
Ni/Co	0.1	0.05	0.1
Ni/Co	1.0	0.10	1.0
Ni/Co	3.0	0.20	3.0

2　结果与讨论

2.1　溶样酸和用量的探讨

高温合金牌号多成分杂，除了基体元素镍和钴外，还有许多其他元素，单纯的盐酸硝酸很难溶解样品。实验选取了 20 个不同成分的高温合金样品，基体元素有 Ni 和 Co，其中 Cr 的质量百分数从 3.0%～30%，Mo 的质量百分数从 0.10%～10%，W 的质量百分数从 0.50%～11%，考察了不同盐酸含量(1、3、5、7、9 mL)、不同硝酸含量(1 滴、3 滴、6 滴、0.5 mL、1 mL)和不同氢氟酸含量(5 滴、0.5 mL、1 mL、2 mL、3 mL)对样品的溶解情况(注：每滴约 0.02 mL)。

实验发现，当盐酸和氢氟酸分别达到 5 mL 和 1 mL时即可满足样品溶解要求，再增加两种酸的量对溶解速率影响不大却会增加试剂空白，不利于微量元素分析；而且硝酸的加入量至关重要，对于大部分高温合金样品，加入 6 滴硝酸即可反应完全，但当合金中的 Cr/Mo/W 含量较高时(当 Cr＞20%，且 Mo、W＞5%时)，稍微多加一点硝酸就会发生钝化反应，大大降低溶解效率，这时可以先加 1～2 滴硝酸，并加热至样品大部分溶解后，再补加几滴 HNO_3 至基体元素镍和钴完全溶解。

2.2　仪器条件和分析线的考察

主要考察 ICP-OES 光谱仪的观测方式(轴向和径向)、吹扫方式(多色器吹扫和喷嘴吹扫)、读取时间(5、8、10、15、20 s)和稳定时间(5、10、15、20、25 s)对同一个高温合金样品溶液进行测定的结果影响。结果发现，轴向观测比径向观测待测元素的灵敏度更高，但是背景干扰也有所增大，但当开启多色器吹扫，尤其是喷嘴吹扫时，可以明显降低轴向观测时的背景干扰，因此采用轴向观测加吹扫技术更利于待测元素的测定。另外读取时间越长，元素的灵敏度

越高，稳定时间越长，数据的波动越小，但是过长的读取时间和稳定时间，不利于快速测定批量样品，因此选择 8 s 的读取时间和 10 s 的稳定时间，基本可以满足测试需要的灵敏度和稳定性。

依据谱线库推荐的波长，对 3 种待测元素各选 5 条较灵敏的谱线，然后在选定的波长处依次扫描镍基和钴基高温合金样品溶液及与样品中相应量的待测元素(B、P、Si)、基体元素(Co、Ni)、其他干扰元素(Cr、Mo、V、W)的单标准溶液，并将谱图进行叠加，观察待测元素的谱线干扰情况，结果见表 2。最终选择干扰小且较灵敏的波长作为分析线，依次是 B 182.577 nm、P 178.222 nm、Si 185.005 nm。

表 2 各元素的谱线干扰情况

Table 2 Interference of the spectral lines of each element

B	波长/nm	249.678	249.678	182.577	208.956	182.527
	干扰	右侧 Ni 干扰较大	Co 重合干扰，右侧 W 干扰较大	无干扰	Mo 重合干扰较大	无干扰
P	波长/nm	213.618	177.434	178.222	178.703	185.827
	干扰	右侧 Mo 干扰较大	Ni 重合干扰较大	无干扰	无干扰	左侧 Cr 干扰较大，右侧峰强太高，影响 P 峰的观测
Si	波长/nm	251.611	288.158	250.690	185.005	252.851
	干扰	Mo 重合干扰较大	W 重合干扰较大	V、Co 重合干扰较大	无干扰	右侧 Co 干扰较大

2.3 基体效应

考察高温合金样品中镍和钴基体(约 60%，即 120 mg)对各待测元素的影响。取适量待测元素标准溶液于 100 mL 容量瓶中，分别加入空白试剂(作为基准)、120 mg 纯镍和 120 mg 纯钴，然后依据实验方法进行处理后检测，结果见表 3。

表 3 Ni/Co 基体对 B、P 和 Si 测定的影响

Table 3 Influence of Ni/Co matrix on B, P and Si(n=6)

基体加入量/mg	元素	待测元素加入量/%	测定平均值/%	偏差/%	RSD/%
Ni(120)	B	0.20	0.172	0.028	0.68
	P	0.04	0.037	0.003	2.0
	Si	1.00	0.947	0.053	0.20
Co(120)	B	0.20	0.168	0.032	0.53
	P	0.04	0.039	0.001	1.9
	Si	1.00	0.937	0.063	0.10

由表 3 可见，镍和钴基体对待测元素的测定结果均有一定影响，因而在配制标准溶液系列时需要加入与合金中相应比例的镍或钴打底来消除基体效应的影响。

2.4 标准曲线及检出限

在优化的仪器条件下，对配制的标准溶液系列进行测定，以待测元素的强度为纵坐标，质量分数为横坐标，绘制其标准曲线，并计算 10 次空白溶液测定结果的标准偏差，以其 3 倍值为检出限，结果见表 4。检出限在 0.00005%～0.0004%，元素范围和检出限均符合检测需要。

2.5 加标回收及精密度实验

对镍基和钴基高温合金样品各做了加标回收实验，均按照实验方法进行处理，测得结果见表 5，加标回收率为 90.0%～105%，精密度小于 2.0%，可以满足测试需求。

表 4 标准曲线的检测范围和检出限

Table 4 Detection ranges and detection limits

基体	元素	检测范围/%	线性方程	相关系数	检出限/%
Ni	B	0.001～3.0	y=52 756 x+21.8	0.999 7	0.000 05
Ni	P	0.003～0.20	y=3 764.1 x+17.9	0.999 9	0.000 3
Ni	Si	0.005～3.0	y=8 699.5x+58.8	0.999 8	0.000 3
Co	B	0.001～3.0	y=51 062 x+22.6	0.999 9	0.000 06
Co	P	0.003～0.20	y=3 436.7 x+31.8	0.999 6	0.000 3
Co	Si	0.005～3.0	y=8 866.3x+35.7	0.999 8	0.000 4

表 5　回收率和精密度结果

Table 5　Results of recovery and precision(n=6)

基体	元素	平均值/%	加标量/%	测定总量/%	回收率/%	RSD/%
Ni	B	0.035	0.020	0.054	95.0	1.2
			0.040	0.074	97.5	0.85
Ni	P	0.015	0.010	0.025	100	1.6
			0.020	0.034	95.0	1.2
Ni	Si	1.02	0.500	1.50	96.0	0.56
			1.00	2.04	102	0.25
Co	B	0.014	0.020	0.035	105	1.5
			0.040	0.053	97.5	0.77
Co	P	0.011	0.010	0.020	90.0	2.0
			0.020	0.031	100	1.3
Co	Si	0.53	0.500	1.02	98.0	0.50
			1.00	1.52	99.0	0.42

2.6　样品分析

选取镍基高温合金标准样品 GH37-71101 和钴基高温合金标样 7032 2J9，按实验方法进行测定，结果见表 6，本法测定结果与标准值基本吻合，准确度满足测定要求。

表 6　标准样品检测结果对比

Table 6　Comparison of detection results of standard sample

标准样品	元素	测定值/%	标准值/%
GH37-71101	B	0.026	0.026
	P	0.009	0.010
	Si	0.233	0.235
7032 2J9	B	-	
	P	0.003 6	0.003 8
	Si	0.60	0.61

3　结论

采用电感耦合等离子体发射光谱法测定镍基/钴基高温合金中的 3 种元素硼磷硅的含量，优化了样品处理方法，采用基体匹配消除基体对待测元素的影响，并通过轴向观测和喷嘴吹扫技术改善了待测元素紫外区谱线的峰形和灵敏度，降低了微量元素的检出限。经方法学验证和标准样品比对实验，证明该方法准确可靠，能够满足常规检测需要。

参考文献

[1] 那铎，孙莹，王旻，等. 碳增强效应与内标选择-电感耦合等离子体质谱法测定高温合金中痕量碲[J]. 中国无机分析化学，2019，9(6)：54-58.
NA Duo，SUN Ying，WANG Min，et al. Determination of trace Te in super-alloy by inductively coupled plasma mass spectroscopy with carbon enhancement effect and choice of internal standard [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2019，9(6)：54-58.

[2] 郭建亭. 几种微量元素在高温合金中的作用与机理[J]. 中国有色金属学报，2011，21(3)：465-475.
GUO Jianting. Effects of several minor elements on superalloys and their mechanism [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2011，21(3)：465-475.

[3] 何淼，杨倩倩，赵英飞. 微波等离子体炬发射光谱法测定高温合金中非金属元素[J]. 中国无机分析化学，2018，8(4)：39-42.
HE Miao，YANG Qianqian，ZHAO Yingfei. Determination of nonmetallic elements in high temperature alloy by microwave plasma torch atomic emission spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2018，8(4)：39-42.

[4] 余小芳，梁丽虹，林丽华，等. ICP-AES 法测定硅钙合金中 P 和 Al 的研究[J]. 冶金丛刊，2004(1)：13，18.
YU Xiaofang，LIANG Lihong，LIN Lihua，et al. Research on the application of ICP-AES in determination P and Al content of silicon-calcium alloy[J]. Metallurgical Collections，2004(1)：13，18.

[5] 王丹，马洪波. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 NiCrAlYSi 合金中铝、硅、铁、钴、钛[J]. 中国无机分析化学，2018，8(3)：45-49.
WANG Dan，MA Hongbo. Determination of aluminum，silicon，iron，cobalt，and titanium in NiCrAlYSi alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2018，8(3)：45-49.

[6] 杨倩倩，何淼，彭霞. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高温合金中 5 种非金属元素[J]. 中国无机分析化学，2015，5(4)：53-55.
YANG Qianqian，HE Miao，PENG Xia. Determination of five nonmetallic elements in high temperature alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2015，5(4)：53-55.

[7] 叶晓英，杨春晟，谢绍金. ICP-AES 法测定含高钽镍基高温合金中的硼[J]. 化学分析计量，2008，17(4)：30-32.
YE Xiaoying，YANG Chunsheng，XIE Shaojin. Determination of boron in nickel based superalloys by ICP-AES[J]. Chemical Analysis and Meterage，2008，17(4)：30-32.

[8] 李汉超，李帆. ICP-AES 法测定高温合金中的 P[J]. 材料工程，2002(12)：27.
LI Hanchao，LI Fan. Determination of P in refractory alloy by ICP-AES[J]. Journal of Materials Engineering，2002(12)：27.