

微波消解-ICP-OES 法测定 哈氏 C-276 合金中 Cr、Fe、Mo、W 元素

刘 婷

(宝钛集团有限公司, 陕西 宝鸡 721014)

摘要: 建立了微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定哈氏 C-276 合金中 Cr、Fe、Mo、W 元素含量的分析方法。采用 10 mL HCl-HNO₃-HF (体积比为 10 : 1 : 1) 混合酸溶解试样。研究了合金不同溶解方式、元素谱线的选择、背景校正等试验条件, 并对仪器分析参数进行了优化, 确定了最佳的试验条件, 各元素分析谱线依次为 Cr 267.716 nm、Fe 238.204 nm、Mo 202.031 nm、W 209.712 nm, 建立的校准曲线各元素相关系数均在 0.999 5 以上。实际样品分析中, 加标回收率为 97.8% ~ 102.7%, 重复测定结果的相对标准偏差小于 1.64% ($n=6$), 试验测定结果与镍基标准样品标准值做对照, 结果表明方法准确、快速, 能够满足日常生产的检测要求。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱; 哈氏 C-276 合金; 溶解方式; Cr; Fe; Mo; W

中图分类号: O657.3

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2017)01-0034-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2017.01.007

Determination of Cr、Fe、Mo、W in Hastelloy C-276 Alloy by ICP-OES with Microwave Digestion Method

LIU Ting

(BaoTi Group Co. Ltd, Baoji 721014, Shaanxi China)

Abstract: A method for the determination of Cr, Fe, Mo and W in Hastelloy C-276 alloy using an inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES) with the microwave digestion method was developed. The sample was dissolved completely with 10 mL of hydrochloric acid-hydrofluoric acid-nitric acid (with 10 : 1 : 1 volume ratio). Experimental conditions, including comparison of different methods for the dissolution of alloy the selection of elemental line, background correction and optimization of instruments parameters, were discussed and optimized. The analytical spectral lines for elements were selected as follows: Cr 267.716 nm, Fe 238.204 nm, Mo 202.031 nm, W 209.712 nm. The linear correlation coefficients of the calibration curves were all over 0.999 5. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) of the determination results were less than 1.64%, the recovery rates were from 97.8% to 102.7%. Compared with the certified values by the standard sample of nickel base, the results showed that the method is rapid and accurate, and can satisfy with the requirements of daily testing.

Key words: microwave digestion; ICP-OES; hastelloy C-276 alloy; dissolve method; chromium; iron; molybdenum; tungsten

哈氏 C-276 合金是一种具有高强度、高韧性、耐热性及耐腐蚀性极强的镍基耐蚀合金, 主要耐湿氯、各种氧化性氯化物和氯化盐溶液等, 应用于石油、化工、核能领域^[1]。哈氏 C-276 合金的成分为 57Ni-16Mo-16Cr-5Fe-4W, 其中 W、Mo、Cr 元素起到了固

溶强化作用^[2], 材料化学成分决定组织, 而组织决定性能。因此, 准确测定哈氏 C-276 合金化学成分含量是此合金材料研发、应用与生产的重要保证。

目前, 国家标准方法中没有专门针对哈氏 C-276 合金化学成分测定的方法, 仅有相关电感耦

合等离子体发射光谱分析方法对镍基合金的文献报道^[2-5]. 镍化学分析方法 GB/T8647-2006^[6]中, 没有 Cr、Mo、W 元素的分析方法, Fe 元素采用磺基水杨酸分光光度法及发射光谱法进行测定, 但分析方法的测定上限已无法满足哈氏 C-276 合金中合金元素 Fe 的测定, 并且方法存在操作复杂、分析时间长、干扰较多且元素不能同时测定等问题. 电感耦合等离子体发射光谱法相对于湿法分析, 具有灵敏度高、检出限低等特点, 且准确度及精密度好, 可以实现常量、微量及多元素同时分析, 已广泛应用于无机元素的测定^[7-13].

本文主要研究了哈氏 C-276 合金的溶解方法, 选择盐酸、硝酸、氢氟酸并采用微波消解法溶解试样, 解决了镍基合金中含高铬、高钼及含钨试样在常压下溶解缓慢、分解不完全且试液浑浊明显等问题. 选择了合适的分析谱线、优化了仪器参数. 试验表明, 本方法具有较好的准确性和稳定性, 适用于日常的生产检测要求.

1 试验部分

1.1 主要仪器及工作参数

Optima-4300V 型电感耦合等离子体原子发射

光谱仪及其附属设备(具备耐氢氟酸雾化系统), 美国珀金埃尔默(PE); MWS-4 型微波消解仪, 德国 BERGHOF 公司, 工作参数: RF 功率 1 300 W, 等离子气流量 15 L/min, 雾化气流量 0.7 L/min, 辅助气流量 0.2 L/min, 蠕动泵速 1.5 mL/min, 观察高度 12 mm, 积分时间自动 2~10 s, 积分次数 3 次.

1.2 试剂及材料

HCl($\rho=1.19\text{ g/mL}$, 优级纯); HF($\rho=1.13\text{ g/mL}$, 优级纯); HNO₃($\rho=1.42\text{ g/mL}$, 优级纯); Cr、Fe、Mo、W 元素标准贮存溶液(质量浓度均为 1 000 mg/L, 德国 Merck 公司); 试验用水为高纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm⁻¹); 纯镍基体($w_{\text{Ni}}\geq 99.99\%$).

1.3 样品溶液的制备

称取试样 0.10 g(精确至 0.000 1 g), 置于微波消解罐(DAK100)中, 加入 10 mL HCl-HNO₃-HF(体积比为 10:1:1)混合酸, 旋紧密封, 按表 1 程序进行消解, 微波消解至溶液清亮, 冷却至室温常压后开罐, 确保样品完全溶解后移至 100 mL 塑料容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 按仪器工作条件进行测定, 随同试样做空白试验.

1.4 标准溶液配制

为使标准溶液中基体元素镍与试样接近, 排除

表 1 微波消解程序
Table 1 Program of microwave digestion

步骤	起始温度/℃	升温时间/min	终点温度/℃	保持时间/min	最大功率/kW
1	室温	1	150	3	1.5
2	150	1	175	20	1.5
3	175	3	100	2	1.5

基体效应的影响, 采用高纯镍粉与 Cr、Fe、Mo、W 元素标准溶液配制标准溶液系列. 镍标准溶配制质量浓度为 10 000 mg/L. 如表 2 所列, 在 4 个 100 mL

塑料容量瓶中, 加入 Cr、Fe、Mo、W 标准溶液, 尽可能与试样酸度保持一致, 加水稀释至刻度, 摇匀, 配制成系列校准曲线溶液.

表 2 校准溶液系列中各元素质量浓度
Table 2 Concentration of each element in calibration solution series (mg/L)

标液编号	Ni	Cr	Fe	Mo	W
STD-0	1 000	0	0	0	0
STD-1	675	120	55	120	30
STD-2	625	140	60	140	35
STD-3	575	160	65	160	40
STD-4	525	180	70	180	45

2 结果与讨论

2.1 哈氏 C-276 合金溶解方式的选择

哈氏 C-276 合金属于镍基耐蚀合金,其中含有高铬、高钼及含钨化学成分,试样前处理难度大,若试样处理不好严重造成测定数据的准确度及精密度低的现象.有文献报道^[2]镍基合金含高钼及含钨试

样采用硫酸磷酸冒烟处理,虽解决了试样前处理问题,但硫酸磷酸大量引入会大大降低试液的雾化效率及谱线强度,影响测定结果的稳定性.基于此,本次试验重新选择了 8 种溶解方式在设定的溶解条件下对试样进行加盖溶解,混合酸量为 10 mL.结果如表 3 所列.

表 3 不同混合酸的溶解效果
Table 3 Dissolving effect of different mixed acids

编号	混合酸 (体积比)	反应温度 /℃	溶解 时间/h	溶解状态
1	HCl-HNO ₃ (3:1)	140~180	3~4	溶解缓慢,分解不完全且溶液有浑浊
2	H ₂ O-HCl-HNO ₃ (1:1:1)	140~180	3~4	溶解缓慢,分解不完全且溶液有浑浊
3	HCl-HNO ₃ (1:3)	140~180	3~4	溶解缓慢,分解不完全且溶液有浑浊
4	HCl-HNO ₃ (5:1)	140~180	3~4	溶解缓慢,分解不完全且溶液有浑浊
5	HCl-HNO ₃ (10:1)	140~180	3~4	溶解缓慢,分解不完全且溶液有浑浊
6	HCl-HNO ₃ (15:1)	140~180	3~4	溶解缓慢,分解不完全且溶液有浑浊
7	HCl-HNO ₃ -HF(10:1:1)	140~180	2~3	溶解缓慢,试样可溶解完全、溶液清亮
8	HCl-HNO ₃ -HF(10:1:1)	采用 1.3 微波消解程序	0.5	可在 0.5 h 内溶解完全,溶液清亮

结论如下:1~6 号混合酸在常压下溶解试样存在溶解速度慢、分解不完全、溶液浑浊等现象(W 发生水解反应);7 号混合酸在常压下试样虽可分解完全,溶液清亮(W 可在 HF-HNO₃ 混合酸体系下稳定存在),但溶解时间长,工作效率低下;8 号混合酸在设定好的消解程序下,试样在 1 h 内溶解完全且溶液清亮,得到了较好的溶解效果.从以上结果可知,微波消解溶解试样提高了溶解效率,并且具有溶剂损失少、元素损失少、空白低等优点,是较难分解试样的最佳选择.因此,试验选择 HCl-HNO₃-HF(体积比为 10:1:1)混合酸分解试样,用量控制在 5~10 mL 为宜.

2.2 分析谱线选择

在 ICP-OES 分析中,分析谱线的选择直接影响样品检测结果的准确性.结合仪器软件推荐,从分析线数据库中每个元素调取 3~5 条分析线,依据样品中基体、合金元素含量分别配制 Ni(600 mg/L)、Cr(160 mg/L)、Mo(160 mg/L)、Fe(60 mg/L)、W(40 mg/L)等各元素单标溶液,在仪器上进行检测,获得基体溶液,分析元素光谱图形,对各特征谱线进行分析选择.经过对仪器推荐分析线的光谱分析,选择无光谱干扰或易消除光谱干扰的且灵敏度适

中,信背比高的分析线为分析谱线,并设置了谱线的背景点,具体如表 4 所列.

表 4 元素分析谱线及背景点位置
Table 4 Analytical line wavelengths and background points of each element nm

元素	分析谱线波长	背景点 1	背景点 2
Cr	267.716	-0.031	0.026
Fe	238.204	-0.023	0.024
Mo	202.031	-0.016	0.015
W	209.712	-0.037	0.041

2.3 仪器最佳工作参数的选择

分析物挥发、原子化及激发-电离行为与 ICP 分析参数有密切关系^[14],依据本文分析元素为合金元素这一特点,主要讨论了 3 个主要参数,即发射功率、雾化气流量以及积分次数对分析性能的影响.

2.3.1 激发功率选择

取 STD-3 混合标准溶液,保持仪器的其他条件不变,积分次数选择 5 次,在 1 100~1 400 W 范围

内并以 50 W 的功率递增,考察功率对背景强度、待测元素强度及信背比的影响. 分析结论:随着功率和绝对强度值的增大,同时其背景强度也增大,因此应该选择强度适中且稳定性好的激发功率. 综合考虑,选择功率为 1 300 W 合适.

2.3.2 雾化器流量选择

取 STD-3 混合标准溶液,固定功率为 1 300 W,积分次数选择 5 次,其他条件不变,将雾化气流量分别调节为 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 L/min 进行条件试验,考察功率对背景强度、待测元素强度及信背比的影响. 分析结论:雾化器流量增大,强度值随之增大,背景强度也有所提高. 但流量达到 0.8 L/min 后,各元素绝对强度值下降,信背比降低且稳定性不好. 综合考虑选用雾化器流量为 0.7 L/min.

2.3.3 积分次数选择

固定雾化器流量为 0.7 L/min,功率为 1 300 W,积分次数分别选择 1、2、3、4、5 次,取 STD-3 混合标准溶液测定光谱强度并计算 RSD%. 分析结论:当积分次数选择 2 次和 4 次时,各元素发射光绝对强度的相对标准偏差均小于 0.6%. 综合考虑稳定性及方法实用性,选择积分次数为 2 次.

2.4 校准曲线及线性相关系数

在优化的仪器工作参数条件下,将制备好的系列校准曲线分别进行测定,以待测元素的质量浓度

(X)为横坐标,以谱线强度(Y)为纵坐标绘制工作曲线,得到各元素的线性方程和线性相关系数,如表 5 所列.

表 5 线性方程及线性相关系数

Table 5 Linear equations and linear correlation coefficients

元素	线性回归方程	线性相关系数
Cr	$y=867.35x+47\ 380.69$	0.999 91
Fe	$y=865.43x+54\ 371.23$	0.999 95
Mo	$y=925.47x+16\ 784.70$	0.999 93
W	$y=965.13x+79\ 832.57$	0.999 9

表 5 结果表明,绘制的工作曲线线性均在 0.999 5 以上,线性良好,满足测试要求.

2.5 样品分析

按照试验方法及确定的仪器工作参数,对哈氏 C-276 合金样品平行测定 6 次,进行了精密度试验,结果如表 6 所列.

由表 6 可知:样品在 6 次平行测定中各元素测定结果的相对标准偏差(RSD)在 0.53% ~ 1.64% 之间,说明该方法具有较高的稳定性,满足检测分析中精密度要求.

表 6 精密度试验($n=6$)
Table 6 Results of precision test

元素	测定结果 $w/\%$	平均值 $w/\%$	SD	RSD/ $\%$
Cr	16.21,16.29,16.17,16.32,16.26,16.42	16.28	0.088	0.54
Fe	6.75,6.68,6.81,6.79,6.73,6.83	6.76	0.056	0.83
Mo	16.56,16.35,16.40,16.39,16.55,16.44	16.45	0.088	0.53
W	3.56,3.68,3.61,3.72,3.65,3.70	3.65	0.060	1.64

2.6 加标回收试验

加标回收率可用来衡量分析方法的准确度,在试样中加入一定量的被测元素标准溶液,按照试验方法及确定的仪器工作参数进行测定,结果如表 7 所列.

由表 7 可知:各元素的加标回收率在 97.8% ~ 102.7% 之间,数据结果准确可靠.

2.7 准确度试验

选定几个镍基高温合金标准样品,按照试验方

表 7 加标回收试验结果

Table 7 Results of recovery test ($w/\%$)

元素	测定值	加标量	测定总量	回收率
Cr	16.32	10.00	26.57	102.5
Fe	6.72	3.00	9.69	99.0
Mo	16.40	5.00	21.29	97.8
W	3.63	3.00	6.71	102.7

法及确定的仪器工作参数对被测元素进行平行测定6次,再次进行准确度验证,结果如表8所列。

表 8 准确度试验 (n=6)
Table 8 Results of accuracy test (w/%)

标准样品编号	元素	标准值	平均测定值
材字 700(Ni80Cr20)	Cr	21.50	21.62
	Fe	1.23	1.21
GBW01501(精密合金)	Mo	4.13	4.16
YSBC11515-93(K3)	W	4.91	4.93

由表8可知:标准样品中被测元素标准值与测定值相符程度较好,结合表6中样品精密度试验及表7的加标回收试验结果,证明本方法数据结果准确可靠,稳定性好。

3 结论

建立了一种微波消解-ICP-OES法测定哈氏C-276合金中Cr、Fe、Mo、W元素分析方法。本文采用HCl-HNO₃-HF(体积比10:1:1)混合酸在微波消解仪中分解试样,解决了镍基合金中含高铬、高钼及含钨试样在常压下溶解缓慢、分解不完全且试液浑浊明显等问题。在优化的仪器工作参数条件下,测定结果的相对标准偏差(RSD)在0.53%~1.64%之间,加标回收率在96.8%~102.9%之间;试验表明本方法具有较好的准确性和稳定性,适用于日常的生产检测要求。

参考文献:

[1] 吴东江,董金飞,柴东升,等. 激光能量偏移对 304/C-276 异质焊缝元素分布和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2015,25(1): 15-22.

[2] 牛淑霞. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基合金中钨、钼、钽、铝、钛、铌、铁元素[J]. 特钢技

术, 2012, 18(2):40-43.

[3] 朱丽, 禄妮, 张丹莉, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍钨合金中钨含量[J]. 理化检验-化学分册, 2013, 49(3): 352.

[4] 陶美娟, 陈忠颖, 鄢国强, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍铬钼合金中锰、铁、镍、钼、钨[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 46(8): 879-881.

[5] 刘婷, 李剑, 雷小燕, 等. ICP-AES 法测定 70Ni-30Mo 镍钼中间合金中钼、铁、铝、硅、磷[J]. 化学分析计量, 2015, 24(4): 72-74.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T8647-2006 镍化学分析方法[S].

[7] 辛仁轩, 余正东, 郑建明, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012:199.

[8] 高颂, 庞晓辉, 梁红玲. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 TG6 钛合金中镁钒铬铁钴铜锰钼钨[J]. 冶金分析, 2015, 35(3): 51-55.

[9] 高颂, 庞晓辉, 王桂军. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 Ti₃Al 基金中钒、铬、锰、铁、铜、镍和锆的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 51(5): 716-718.

[10] 杜米方. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中钼锆铌[J]. 冶金分析, 2015, 35(10): 77-81.

[11] 王国新, 许玉宇, 俞璐, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定不锈钢中 8 种合金元素[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(1): 78-80.

[12] 陈勇, 王学武, 包东风, 等. 微波消解-ICP-OES 法测定汽车涂料中 8 种重金属[J]. 化学分析计量, 2016, 25(4): 50-52.

[13] 杜米方. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中钼锆铌[J]. 冶金分析, 2015, 35(10): 77-81.

[14] 康元, 赵婕, 潘慧. 电感耦合等离子体原子发射光谱内标法测定钛铌合金中铌[J]. 冶金分析, 2014, 34(10): 57-60.