

检测分析

引用格式:鲁瑞智,赵万春,马媛,等. 密闭消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定金镍铬铁硅硼合金粉末中铬、铁、硅含量[J]. 中国有色冶金,2024, 53(2): 88-92.

LU Ruizhi, ZHAO Wanchun, MA Yuan, et al. Determination of chromium, iron, silicon content in gold nickel chromium iron silicon boron alloys by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) with sealed-digestion[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 88-92.

密闭消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定金镍铬铁硅硼合金粉末中铬、铁、硅含量

鲁瑞智¹, 赵万春¹, 马媛^{1,2}, 陶赛祥¹, 付仕梅¹, 杨晓滔¹

(1. 贵研检测科技(云南)有限公司, 云南昆明 650106;

2. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南昆明 650106)

[摘要] 金镍铬铁硅硼合金粉末是一种性能优良的钎焊材料,被广泛应用于航空航天领域,建立一种准确、简便、快速的检测方法对控制金镍铬铁硅硼合金粉末的产品质量具有重要意义。现有国标方法 GB/T 39138.20—2020 对溶解条件要求严苛,不易掌握。本文称取 0.2 g 合金粉末试样,采用聚四氟乙烯消化罐,在温度 $140\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 硝酸-盐酸-氢氟酸介质条件下,对合金粉末试样密闭消解 60 min 后,硼酸络合过量的氢氟酸,使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)对其中的 Cr、Si、Fe 含量进行同时测定,选取分析谱线 Cr284.325、Fe238.204、Si288.158 进行结果计算,测定结果与国标方法 GB/T 39138.20—2020 测定结果吻合,加标回收率为 97.2%~101.1%,相对标准偏差(RSD)为 0.97%~1.41%,试验数据说明该方法具有可信度。该方法克服了现有国标方法溶解条件要求严苛的缺陷,使得溶解更加完全,不易造成 Si 损失,降低了试样前处理难度,是一种易于掌握、结果准确度高、环境友好的分析检测方法。

[关键词] 金镍铬铁硅硼合金粉末; 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES); 密闭消解; 铬; 铁; 硅

[中图分类号] TF03

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2024)02-0088-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.011

金镍铬铁硅硼合金粉末是一种性能优良的钎焊材料,具有耐高温、抗腐蚀、钎焊工艺性能良好等特点,被广泛应用于航空航天领域。金镍铬铁硅硼合金粉末中 Cr、Si 能够提高钎料的导热性、抗蚀性和热稳定性,降低合金熔点,改善合金的流动性,但 Si 容易与 Cr、Fe 形成稳定的硬脆性化合物,使金属合金难以成形,导致产品性能下降,所以应当严格控制

Si、Cr、Fe 的比例。建立一种准确、简便、快速的检测方法有助于控制 Cr、Si、Fe 的配比,提高金镍铬铁硅硼合金粉末的质量。

对于金镍铬铁硅硼合金粉末中次成分 Cr、Si、Fe 的含量测定,现行国家标准^[1]和相关文献^[2,3]均提出在开放的环境下,试样通过混合酸低温溶解后,使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)进行测定。实际上,现有方法的溶解方式对溶解条件要求严苛,不易掌握。低温溶解时,存在黑渣沉积在烧杯底部的情况,难以判断试样中 Cr、Fe 是否溶解完全,导致 Cr、Fe 结果偏低;若溶解时间过长或溶解温度

[收稿日期] 2023-10-26

[第一作者] 鲁瑞智,男,本科,工程师,研究方向为贵金属分析化学。

[通信作者] 杨晓滔,男,工程师,研究方向为贵金属分析化学。

过高(大于70℃)时,在开放的环境下Si和氢氟酸会生成SiF₄气体蒸发,导致Si结果偏低。

本文采用聚四氟乙烯消化罐,在温度140℃±10℃、硝酸-盐酸-氢氟酸介质条件下,对合金粉末试样密闭消解完全后^[4-5],硼酸络合过量的氢氟酸,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对其中的Cr、Si、Fe含量进行同时测定。此方法与现有方法相比较,具有试样溶解完全、溶液清亮无渣、有效避免Si损失、操作简便易于掌握、结果准确度高、环境友好的优势,弥补了现有方法的不足。

1 试验部分

1.1 主要仪器及工作条件

主要分析仪器为PerkinElmer Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES);工作条件为高频功率1300W,雾化气流量0.9L/min,辅助气流量0.7L/min,等离子气流量15L/min,溶液提升量1.5L/min。测定重复次数3次,每次测定时间40s,采用轴向观测,峰面积积分。

1.2 试剂和标准

1.2.1 主要试剂

硝酸(65.0%~68.0%)、盐酸(36.0%~38.0%)、氢氟酸(≥40%)、硼酸均为市售分析纯;试验用水为电阻率≥18.2MΩ·cm的超纯水。

1.2.2 标准贮备液

铬、铁、硅、镍、金标准溶液,浓度均为1000μg/mL,由钢研纳克检测技术股份有限公司提供。

1.2.3 标准工作溶液

通过配制标准工作溶液建立标准分析曲线,采用逐级稀释法,准确移取铬、铁、硅标准贮备液混合于一组100mL塑料容量瓶中,加入盐酸5mL后稀释至刻度,混匀。制备成铬、铁、硅混合系列标准工作溶液,铬、铁、硅浓度均为0.00μg/mL、1.00μg/mL、5.00μg/mL、10.00μg/mL、15.00μg/mL、20.00μg/mL。

1.3 试验样品

试验样品为由贵研铂业股份有限公司提供的金镍铬铁硅硼合金粉末,元素名义含量分别约为Ni67%、Au21%、Cr5%、Si3%、Fe2%、B2%。

1.4 分析原理

本文采用聚四氟乙烯消化罐,通过高温、高压增大试样溶解度,使合金粉末试样能更加快速溶

解完全,密闭环境下Si不易形成SiF₄气体蒸发导致损失。硝酸-盐酸-氢氟酸混酸溶解试样,硝酸-盐酸对Cr、Fe元素具有溶解作用,氢氟酸对Si元素具有溶解作用,硼酸络合过量氢氟酸形成HBF₄,消除了氢氟酸对仪器的测定干扰,通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)同时测定出Cr、Si、Fe的含量。

1.5 试验方法

称取0.1~0.2g(精确至0.00001g)试样于聚四氟乙烯消化罐中,加入硝酸3mL、盐酸9mL、氢氟酸1mL,拧紧罐盖并放入烘箱中,在温度140℃±10℃的条件下消解1h后取出,冷却至室温。开罐后将试样溶液转入100mL容量瓶中,并加入2g硼酸,稀释至刻度,摇匀。再将试样溶液移取5mL于100mL塑料容量瓶中,加入盐酸5mL,稀释至刻度,摇匀。通过电感耦合等离子体发射光谱仪在选定条件下建立分析曲线(线性 $r\geq 0.9999$)后进行同时测定并计算出结果。

2 结果与讨论

2.1 溶解方式和混酸介质

将试样通过硝酸-盐酸、硝酸-氢氟酸、盐酸-氢氟酸、硝酸-盐酸-氢氟酸4种混酸介质,分别进行1h低温溶解和密闭消解后,通过观察试样溶解效果,测定溶液元素含量,对不同的溶解方式和介质进行比较,结果如表1所示。

由表1可知,将试样在硝酸-盐酸-氢氟酸介质中,通过聚四氟乙烯消化罐,140℃±10℃条件下密闭消解1h,试样溶液清亮无渣,硼酸络合过量的HF, Cr、Fe、Si测定结果与名义值相符。此方法操作简便易掌握,溶解效果最好。

2.2 溶解时长

将试样在140℃±10℃条件下,于硝酸-盐酸-氢氟酸介质中分别密闭消解20min、40min、60min、80min、100min、120min后,通过测定溶液Cr、Fe、Si的回收率,考察试样溶解时长对测定结果的影响,结果如图1所示。

由图1所知,试样在硝酸-盐酸-氢氟酸介质中, Cr、Fe、Si密闭消解60min以上能被溶解完全,据此计算出的结果能真实反映合金粉末中Cr、Fe、Si的含量。为提高试验效率,选择溶解时长为60min较适宜。

表1 溶解方式和酸介质比较

Table 1 Comparison of digestion conditions and acid medium

混酸介质	溶解方式	现象与结果
3 mL HNO ₃ + 9 mL HCl	聚四氟乙烯烧杯, 低温 (≤70 °C) 溶解 1 h	残留少量黑渣, 有硅酸析出, Si 测定结果与名义值相比偏低
	聚四氟乙烯消化罐, 140 °C ± 10 °C 消化 1 h	溶液清亮, 有硅酸析出, Si 测定结果与名义值相比偏低
9 mL HNO ₃ + 1 mL HF	聚四氟乙烯烧杯, 低温 (≤70 °C) 溶解 1 h, 硼酸络合多余 HF	残留少量黑渣, Cr、Fe、Si 测定结果与名义值相比均偏低名义值
	聚四氟乙烯消化罐, 140 °C ± 10 °C 消化 1 h, 硼酸络合多余 HF	残留大量黑渣, Cr、Fe、Si 测定结果与名义值相比均偏低
9 mL HCl + 1 mL HF	聚四氟乙烯烧杯, 低温 (≤70 °C) 溶解 1 h, 硼酸络合多余 HF	残留大量黑渣, Cr、Fe、Si 测定结果与名义值相比均偏低
	聚四氟乙烯消化罐, 140 °C ± 10 °C 消化 1 h, 硼酸络合多余 HF	残留少量黑渣, Cr、Fe、Si 测定结果与名义值相比均偏低
3 mL HNO ₃ + 9 mL HCl + 1 mL HF	聚四氟乙烯烧杯, 低温 (≤70 °C) 溶解 1 h, 硼酸络合多余 HF	残留少量黑渣, Si 测定结果偏低名义值
	聚四氟乙烯消化罐, 140 °C ± 10 °C 消化 1 h, 硼酸络合多余 HF	溶液清亮无渣, Cr、Fe、Si 测定结果与名义值相符

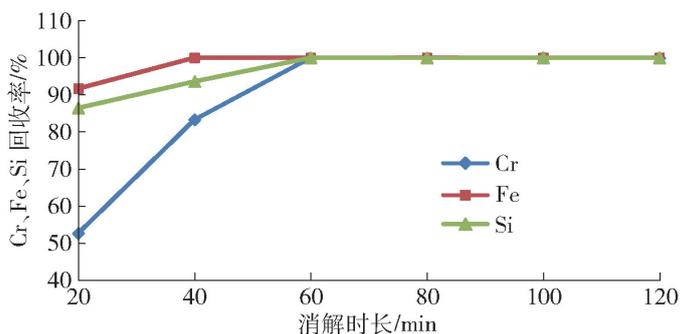


图1 溶解时长

Fig. 1 Dissolution time

2.3 酸度的影响

不同的无机酸因黏度、密度等物理性质不同和加入量不同,会在雾化过程中产生不同程度的“酸效应”,也会因溶液黏稠度增大而影响进液管溶液速度的提升,最终影响仪器测定结果。根据文献[6]所述,无机酸对仪器测定影响顺序为 HCl < HNO₃ < HClO₄ < H₂SO₄。HCl 介质对仪器测定影响

最小,本文对浓度为 1 μg/mL 的 Fe、Cr、Si 混合溶液分别在 5%、10%、20%、30%、40% HCl 浓度介质条件下进行连续 9 次测定,考察酸度条件对测定结果的影响,如图 2 所示。

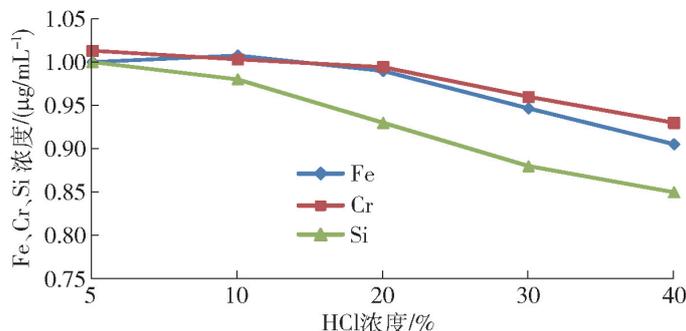


图2 HCl 酸度对测定影响比较

Fig. 2 Comparison of the influence of HCl acidity on determination

由图 2 所知,在 5% 及以内 HCl 介质中,Cr、Fe、Si 的测定值基本符合设定值;而在 5% 以上 HCl 介质中,Si 的测定值随溶液酸度的增加有降低;在 10% 以上 HCl 介质中,Fe、Cr 的测定值随溶液酸度的增加有降低。本着与标准工作溶液酸度一致的原则,选取 5% HCl 介质为宜。

2.4 基体效应对测定的影响

由试样的名义成分(Ni 67%、Au 21%、Cr 5%、Si 3%、Fe 2%、B 2%)可知,Ni 和 Au 为主要成分。因此,着重考察 Ni 和 Au 含量对 Cr、Fe、Si 测定的影响。

以试样称样量 0.2 g 计算,按 1.4 处理试样并稀释,稀释液中各元素浓度约为 Ni 67 mg/L、Au 21 mg/L、Cr 5 mg/L、Si 3 mg/L、Fe 2 mg/L,按稀释液中的 Cr、Fe、Si 浓度合成样品,并加不同浓度 Ni、Au,对合成样进行 5 次 Cr、Fe、Si 的同时测定,结果如表 2 所示。

由表 2 可知,合成样中 Cr、Fe、Si 的测定值与本底值基本吻合,表明 Ni 和 Au 对 Cr、Fe、Si 的测定无影响。

2.5 谱线的选择

仪器推荐谱线有 Cr (205.560、206.158、267.716、283.563、284.325、357.869), Fe (234.349、234.830、238.204、238.863、239.562、259.939、273.955), Si (212.412、288.158、252.851、221.667),通过对各条谱线的扫描图、信噪比、发射强度、干扰元素等进行综合比较,选择谱线强度较高、干扰小、峰形好、背景简单的谱线作为分析线。最终确定 Cr284.325、Fe238.204、Si288.158 作为分析谱线。

表2 基体效应的影响

Table 2 Matrix interference effect

样品名称	本底值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
合成样 1	Au 15.00, Cr 5.00, Fe 2.00, Si 3.00	Cr 4.99, 4.98, 5.01, 5.00, 5.03
		Fe 2.03, 2.02, 1.97, 2.00, 1.99
		Si 3.02, 2.99, 3.00, 2.98, 3.03
合成样 2	Au 30.00, Cr 5.00, Fe 2.00, Si 3.00	Cr 4.97, 4.99, 5.03, 5.02, 5.04
		Fe 2.01, 2.00, 1.96, 2.02, 1.97
		Si 3.01, 2.98, 3.02, 2.99, 3.05
合成样 3	Au 45.00, Cr 5.00, Fe 2.00, Si 3.00	Cr 4.97, 4.98, 5.01, 5.02, 5.03
		Fe 2.02, 2.04, 1.98, 2.00, 1.97
		Si 3.01, 2.98, 3.02, 2.96, 3.00
合成样 4	Ni 50.00, Cr 5.00, Fe 2.00, Si 3.00	Cr 4.98, 5.00, 5.01, 5.02, 4.99
		Fe 1.98, 2.00, 1.97, 2.02, 1.99
		Si 3.04, 2.99, 3.00, 2.98, 3.03
合成样 5	Ni 100.00, Cr 5.00, Fe 2.00, Si 3.00	Cr 5.03, 4.98, 4.99, 5.02, 5.04
		Fe 2.01, 2.04, 1.97, 2.02, 1.99
		Si 3.00, 3.03, 3.01, 2.99, 2.96
合成样 6	Ni 150.00, Cr 5.00, Fe 2.00, Si 3.00	Cr 5.05, 4.99, 5.01, 5.00, 5.02
		Fe 1.99, 2.02, 1.97, 2.01, 1.98
		Si 3.04, 2.99, 3.01, 2.96, 3.02

2.6 加标回收试验

平行称取 3 份试样,分别加入适量的 Cr、Fe、Si 标准溶液,按 1.4 方法进行处理并测定,根据测定结果计算加标回收率,以考察方法的准确性,结果如表 3 所示。

表3 加标回收率

Table 3 The results of precision and adding standard recovery

元素	本底值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/ %
Cr	66.35	70.00	135.45	99.3
		140.00	207.55	100.6
		210.00	273.15	98.8
Fe	26.54	30.00	54.94	97.2
		60.00	87.14	100.7
		90.00	115.14	98.8
Si	39.81	40.00	80.21	100.5
		80.00	117.71	98.2
		120.00	161.51	101.1

由表 3 可知,该方法的加标回收率为 97.2% ~ 101.1%,满足此类样品测定准确度的要求。

2.7 不同方法结果比对

分别平行称取 5 份合金试样,分别参照本方法和国标方法《金镍铬铁硅硼合金化学分析方法 第 3 部分:铬、铁、硅、硼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》GB/T 39138.20—2020 对试样进行处理和测定,结果如表 4 所示。

表4 不同方法结果比对

Table 4 The results of different methods are compared

元素	名义值%	本方法测定值/%	国标方法测定值/%
Cr	5	5.01, 4.98, 5.02, 5.03, 4.99, 5.05, 5.05, 5.07	4.97, 5.02
		2.01, 2.04, 1.98, 2.04, 2.01, 1.97, 2.05, 1.95	1.99, 2.07
Si	3	2.96, 3.04, 3.00, 3.00, 3.02, 2.95, 3.03, 2.97	3.04, 2.97

由表 4 可知,本方法与国标方法 GB/T 39138.20—2020 对比,测定结果基本吻合。

2.8 精密度试验

平行称取 9 份合金试样,按 1.4 方法进行处理和测定,计算测定结果精密度,如表 5 所示。

表5 试样的精密度

Table 5 The precision of the sample

元素	测定值/%	平均值/%	RSD/%
Cr	5.00, 5.01, 5.02, 5.05, 4.98, 4.91, 4.97, 5.08, 5.03	5.01	0.97
	2.01, 1.98, 2.05, 2.03, 1.97, 2.00, 1.98, 2.02, 2.05		
Si	2.99, 2.96, 3.04, 3.00, 3.06, 3.03, 2.98, 2.97, 3.05	3.01	1.16

由表 5 可知,方法相对标准偏差(RSD)为 0.97% ~ 1.41%,精密度较好。

3 结论

针对现有金镍铬铁硅硼合金粉末中 Cr、Si、Fe 含量测定方法中溶解条件要求严苛的弊端,本文在 $140\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、硝酸-盐酸-氢氟酸介质条件下,使用聚四氟乙烯消化罐对试样密闭消解 60 min,再通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)对其中 Cr、Fe、Si 元素的含量进行同时测定。试验结果表明,该方法加标回收率为 97.2% ~ 101.1%,相对标准

偏差(RSD)为0.97%~1.41%,测定结果与与国标方法《金镍铬铁硅硼合金化学分析方法 第3部分:铬、铁、硅、硼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》(GB/T 39138.20—2020)一致,具有可信度。该方法溶解更加完全,不易造成Si损失,降低了试样前处理难度,是一种易于掌握、结果准确度高、环境友好的分析检测方法。

[参考文献]

- [1] 金镍铬铁硅硼合金化学分析方法 第3部分:铬、铁、硅、硼含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法:GB/T 39138.20—2020[S]. 北京:中国标准出版社,2020.
Methods for chemical analysis of gold nickel chromium iron silicon boron alloys—Part 3: Determination of chromium, iron, silicon and boron contents—Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: GB/T 39138.20—2020 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2020.
- [2] 李佗,杨军红,瞿通德. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基钎料中Cr、Si、B、Fe[J]. 化学分析计量, 2014, 23(4): 51-53.
LI Tuo, YANG Junhong, ZHAI Tongde. Determination of Cr, Si, B, Fe in Nickel-Base Brazing Material by ICP-AES [J].

- CHEMICAL ANALYSIS AND METERAGE, 2014, 23(4): 51-53.
- [3] 杨丽,王金阳,张庸. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基钎焊料中铬和硅[J]. 冶金分析, 2013, 33(6): 63-66.
YANG Li, WANG Jinyang, ZHANG Yong. Determination of chromium and silicon in nickel-based brazing material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(6): 63-66.
- [4] 马媛,杨晓滔,余尧,等. 密闭消解-ICP-AES测定卡斯特催化剂中的铂[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 61-63.
MA Yuan, YANG Xiaotao, YU Yao, et al. Determination of platinum in karsterdt's catalyst by ICP-AES with sealed-digestion [J]. Precious Metals, 2018, 39(1): 61-63.
- [5] 何娇,方海燕,孙琪,等. 密闭消解-ICP-AES法测定镍基合金中的硼[J]. 云南冶金, 2020, 49(5): 88-91.
HE Jiao, FANG Haiyan, SUN Qing, et al. Determination of boron in nickel-based alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. YUNNAN METALLURGY, 2020, 49(5): 88-91.
- [6] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
XIN Renxuan. Plasma Atomic Emission Spectroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018.

Determination of chromium, iron, silicon content in gold nickel chromium iron silicon boron alloys by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) with sealed-digestion

LU Ruizhi¹, ZHAO Wanchun¹, MA Yuan^{1,2}, TAO Saixiang¹, FU Shimei¹, YANG Xiaotao¹

(1. Sino-Platinum Metals Testing Technology (Yunnan) Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Gold nickel chromium iron silicon boron alloys is a kind of excellent brazing material, which is widely used in aerospace field. It is of great significance to establish an accurate, simple and rapid detection method for guaranteeing the properties of gold-nickel-chromite ferrosilicon-boron alloy powders. The existing GB/T 39138.20—2020 has strict requirements on dissolution conditions and is difficult to master. In this paper, a sample of 0.2 g alloy powder was measured and dissolved by HNO₃-HCl-HF with sealed-digestion at 140 °C ± 10 °C and dilute solution 60 min and boric acid complex excess HF. The contents of chromium, iron and silicon were determined simultaneously by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). It is selection wavelength Cr284.325, Fe238.204, Si288.158 to result computation. The results were same with GB/T 39138.20—2020, the results adding standard recovery was 97.2%~101.1%, the results of relative standard deviation was 0.97%~1.41%. The experimental data show that the method is reliable. This method overcomes the defects of the current national standard method with strict dissolution conditions, makes the dissolution more complete, avoids the loss of silicon content, and reduces the difficulty of sample pretreatment. It is an easy to master, high accuracy and environmentally friendly analysis method.

Key words: gold-nickel-chromium-iron-silicon-boron alloys; ICP-OES; sealed-digestion; chromium; iron; silicon