

Agilent 4210 微波等离子体原子发射光谱仪直接测定氢氟酸消解的镍合金中的 Al、B、Co、Cr、Mo、Ti、V 和 Zr

应用简报

作者

Alejandro Amorin

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

镍合金用于需要获得良好的高、低温强度和耐腐蚀性的场所。镍合金的工业应用主要包括化学品制造、石化工艺容器以及燃气涡轮部件。航空航天和军工企业也经常使用镍合金，通常用于制造包括涡轮叶片在内的喷气式飞机引擎部件。镍合金中的其他元素及其浓度需要谨慎选择，以便获得所需材料的性能。例如，合金中添加钛 (Ti) 可提高耐腐蚀性和强度/密度比。

另外，低浓度的硼 (B) 和锆 (Zr) 可增强材料的硬度 [1, 2]。组成的微小变化会对合金的性能造成不利影响。因此，从冶金学和工程学角度看，镍合金中的元素准确分析非常重要。

无损技术可对镍合金进行元素分析，如 X 射线荧光 (XRF)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 或电弧火花发射光谱。然而，这其中的某些技术仅限于材料表面分析。为了分析整块材料中的元素总含量，整个样品必须溶解（消解）在混合酸中，然后用合适的光谱方法（如 ICP-OES 以及近期推出的 MP-AES）分析所得的消解物。本研究介绍了 Agilent 4210 MP-AES 用于测定镍合金中 Al、B、Co、Cr、Mo、Ti、V 和 Zr 浓度的方法。



图 1. 4200/4210 MP-AES 配备的易安装炬管

样品前处理必须使用氢氟酸 (HF)，确保合金中的 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、Ge、Sn 或 Sb 等元素完全溶解。用 HF 制备的样品消解物不能直接使用标准玻璃和石英样品引入系统进行分析，因为游离的 HF 会腐蚀玻璃和石英组件并使其降解。为了避免降解，分析前残留的 HF 需要加入硼酸 (H_3BO_3) 中和。这个中和过程额外增加了一个样品前处理步骤，降低了实验室效率，并引入了潜在的污染源。另外，这一前处理过程也不适用于目标分析物中包括硼的情况，如本研究中的特殊案例。

因此，实验室做这类分析时，应优先使用惰性样品引入系统，以便直接分析 HF 的消解物，而无需在分析前采用中和步骤 [3]。本应用中，4200/4210 系列 MP-AES 配备的惰性炬管与惰性双通道雾化室和惰性 OneNeb 系列 2 雾化器联用，在无需中和的前提下，直接分析 HF 的消解物。

实验部分

仪器

4210 MP-AES 是一种快速序列式、基于发射的多元素分析技术，以微波诱导等离子体激发样品。MP-AES 技术使用氮气型等离子体，无需使用昂贵且危险的气体（如乙炔），提高了安全性，即使在偏远地区也可实现仪器无人操作运行。氮气可通过瓶装气体、杜瓦瓶或 Agilent 4107 氮气发生器（空气由空气压缩机提供）供应。本应用中，杜瓦瓶氮气用来运行 MP-AES。

所用的样品引入系统由惰性部件组成，包括惰性双通道雾化室、惰性 MP-AES 炬管（图 1）和惰性 OneNeb 系列 2 雾化器。另外，配备的安捷伦雾化器气体加湿器附件用来提高长期稳定性，并减少消解物中的总溶解态固体 (TDS) 在雾化器中的沉积。

强大而易于使用的 MP Expert 软件用于控制仪器。MP-AES 具有连续的波长覆盖范围，针对分析所需的浓度范围可选择合适且干扰相对较小的波长。表 1 列出了本方法所使用的仪器运行条件。

表 1. Agilent 4210 MP-AES 的运行条件

仪器参数	设置
炬管	易安装惰性炬管, 带氧化铝中心管
雾化器	OneNeb 系列 2 惰性雾化器
雾化器流速	针对每种元素分别优化, 见表 5
雾化器气体加湿器	已配备
雾化室	惰性双通道雾化室
样品与内标管	橙色/绿色 Solvaflex
废液管	蓝色/蓝色 Solvaflex
泵速 (rpm)	15
重复次数	3
分析物	Al、B、Co、Cr、Mo、Ti、V、Zr (Lu 为内标)
读取时间 (s)	B: 5, Lu: 3, Zr: 10, Al、Co、Cr、Mo、Ti 和 V: 1
稳定时间 (s)	15
提升时间 (s)	30 (快泵)
冲洗时间 (s)	75 (快泵)

标准参比物质

来自分析样品局公司的有证标准物质 (IN 100 合金铸片; (BCS/SS-CRM No. 345)) 分析用于验证本研究中的方法。IN 100 合金是镍合金, 在高温下具有高断裂强度。IN 100 合金含有高浓度的 Al 和 Ti, 因而使这种材料在强度/密度比方面特别具有吸引力。这种合金已经成功应用于从涡轮叶片、轮叶和喷嘴到整体叶轮的多种构造 [4]。表 2 突出显示了 IN 100 合金的标准浓度。IN 100 镍合金来源于 Graham B. Jackson. (澳大利亚) 公司, 收货后即可使用。

表 2. 本研究所用的 IN 100 镍合金 CRM 的标准浓度

IN 100 合金 (BCS/SS-CRM No. 345) 标准浓度 (按重量% 计)			
Al	5.58 ± 0.07	Mo	3.01 ± 0.06
B	0.019 ± 0.003	Ti	4.74 ± 0.06
Co	14.71 ± 0.07	V	1.00 ± 0.04
Cr	9.95 ± 0.08	Zr	0.044 ± 0.001

校准标样和样品的前处理

样品前处理过程使用 HNO₃-HCl-HF 消解, 所用样品标称重量约为 0.15 g。样品准确称量后, 直接放入惰性 (PTFE) 反应瓶中。3 mL 69% 硝酸 (Merck) 和 9 mL 37% 盐酸 (Merck) 一起加入反应瓶中, 充分混合均匀。然后, 2 mL 48% 氢氟酸 (Merck) 分两次加入。Milestone UltraWave 单反应室 (SRC) 微波消解系统用来消解样品。该系统同时作为微波室和反应容器, 能够确保获得高温。45 bar 的氮气压力用于对单反应室加压, 因此反应瓶无需密封。18 MΩ 去离子水将消解物定容至 40 mL。样品前处理至少平行三次。微波消解过程所用的温度程序列于表 3 中。

表 3. 微波消解所用的参数 (其中, t 为时间, T1 和 T2 分别为程序化初始和最终反应瓶温度)

步骤	t (min)	T1 (°C)	T2 (°C)	功率 (W)
1	25	室温	250	1500
2	25	250	250	1500

校准标样由安捷伦单元素有证标准物质水溶液制得。为了与消解物中的酸基质相匹配, 所有校准标样均用含有 20% 王水/5% HF 的 18 MΩ 去离子水溶液稀释。校准范围基于所用的 IN 100 镍合金完全消解物中元素的预期浓度来测定。所用的校准标样和浓度列于表 4 中。

表 4. 本研究所用的校准标样

溶液	分析物和标准品浓度 (mg/L)							
	Al	B	Co	Cr	Mo	Ti	V	Zr
校准空白	0	0	0	0	0	0	0	0
标准品 1	24		48	40		20	6	0.8
标准品 2	72		144	120		60	18	2.4
标准品 3	144		288	240		120	36	4.8
标准品 4	288		576	480		240	72	9.6
标准品 5					50			
标准品 6					100			
标准品 7					200			
标准品 8		1.5						
标准品 9		2.5						
标准品 10		5						
标准品 11		8						

波长选择、背景和干扰校正

表 5 列出了分析所选择的发射谱线，以及所用的背景和干扰校正方法。所选择的波长能够提供最小的光谱干扰以及宽动态范围，无需进行费时的样品稀释和重新分析。

溶于 2% HNO₃ 中的 50 mg/L 镱溶液用作内标 (Istd) 溶液。内标通过 Y 形接头在线输送，以便在雾化前将该溶液与样品混合。

表 5. 每种元素的谱线选择、雾化器流速、背景和干扰校正方法

元素	波长 (nm)	雾化气流速 (L/min)	背景/干扰校正	干扰	校准拟合	校准相关系数
Al	394.401	0.35	自动		线性	0.999
B	249.772	0.45	FLIC + IStd	Ni	有理	0.997
Co	344.917	0.35	自动		线性	0.999
Cr	435.177	0.45	FLIC + IStd	V	线性	0.999
Mo	553.305	0.45	自动		线性	0.999
Ti	453.324	0.35	自动		线性	0.999
V	327.612	0.80	自动 + IStd		线性	0.999
Zr	383.676	0.40	FLIC + IStd	Ti、V、Ni	线性	0.999
Lu	261.542	0.45	自动		用作内标	

分析金属合金时，合金中广泛存在多种元素，元素的浓度从数百 ppm 到 % 水平不等，这会造成很多光谱干扰。MP Expert 软件具有广泛的波长数据库，能够帮助分析人员基于强度和潜在的光谱干扰选择最佳分析波长。当干扰存在且没有其他谱线可提供所需的灵敏度或不受干扰时，安捷伦快速线性干扰校正 (FLIC) [5] 可用于校正。

当光谱窗口存在多个部分重叠的光谱成分，或仅存在单一组分时，校正可用 FLIC。FLIC 也可灵活校正结构化背景。FLIC 模型由空白、目标元素以及样品中预期干扰元素的纯溶液构成。这一模型可对样品谱图中鉴定出来的干扰进行准确而自动的校正。

本研究证明，FLIC 能有效解决所分析的标准物质中遇到的干扰。用于开发 FLIC 模型的空白、分析物和干扰物溶液列于表 6 中。

表 6. FLIC 序列矩阵列出了用于开发 FLIC 模型的溶液（干扰物溶液的浓度单位为 mg/L，数值展示于括号中）

元素与波长 (nm)	空白溶液	分析物溶液	干扰物溶液 1	干扰物溶液 2
B 249.772	校准空白	B (10)	Ni (10000)	
Cr 435.177	校准空白	Cr (1000)	V (1000)	
Zr 383.676	校准空白	Zr (100)	Ti (1000)	V (1000)

IN 100 合金 CRM 中铬的测定是一个很好的例子，展现了 FLIC 模型如何帮助用户在测定存在干扰的复杂样品时去除干扰。IN 100 合金中铬的浓度较高。因此，选择 Cr 435.177 nm 波长进行分析，这是因为该谱线相当不容易受影响，除了附近 435.287 nm 处的 V(I) 信号外，几乎不受干扰。图 2 显示了直接测定样品中 Cr 的 Cr 435.177 nm 信号（红线），其中的干扰元素 (V) 以 FLIC 进行模型化处理（绿线）。

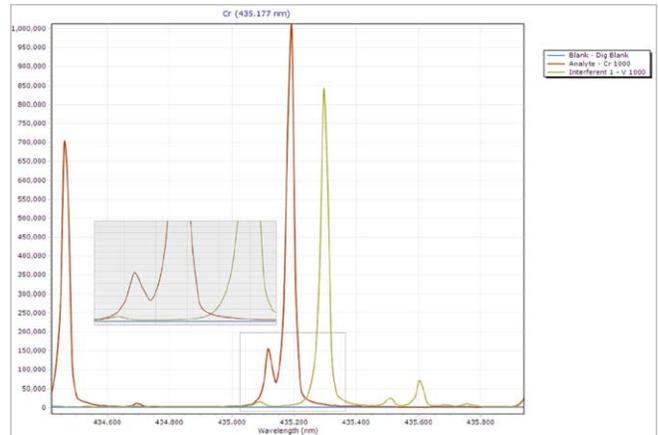


图 2. Cr 在 435.177 nm 波长处的光谱干扰，FLIC 已处理过

结果与讨论

方法检测限

校准后，在方法条件下消解的酸空白运行 10 次，以此测定方法检测限 (MDL)。MDL 定义为各元素浓度读数标准偏差 (S) 的 3 倍。本分析的定量限 (LOQ) 估测为浓度读数的标准偏差的 10 倍，乘以样品前处理过程中所用的平均稀释因子 (267x)。

表 7. 方法检测限与定量限估测值

	元素与波长 (nm)							
	Al 394.401	B 249.772	Co 344.917	Cr 435.177	Mo 553.305	T 453.324	V 327.612	Zr 383.676
溶液的 MDL (mg/L)	0.007	0.003	0.10	0.02	0.03	0.03	0.03	0.004
固体样品的 LOQ (mg/kg)	6.2	2.8	89	20	24	26	23	3.5

长期稳定性

为了检验长期测量过程中仪器的稳定性，在 8 小时的连续测量中，消解的 IN 100 镍合金样品每 4 分钟分析一次。每隔 3 个小时进行一次周期性的斜率重新校准，包括空白和一个标准品（标准品 3）。8 小时的运行期间，长期稳定性表现出色，方法中所有元素的平均回收率均处于标准值的 ±10% 之内（图 3），长期测量的精密度小于 5% RSD（表 8）。

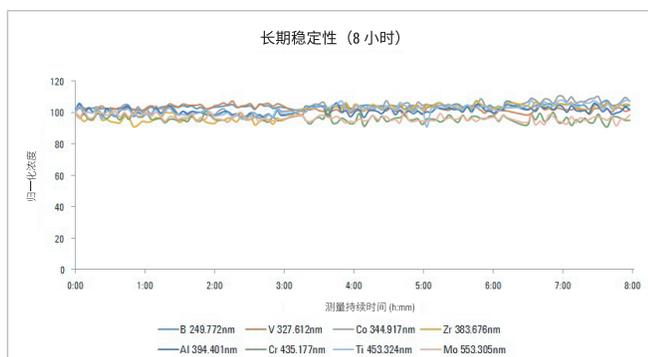


图 3. 8 小时内连续测量 IN 100 镍合金 CRM 获得的长期稳定性

表 8. 8 小时内连续测量 IN 100 镍合金 CRM 获得的长期精密度

元素与波长 (nm)	Al 394.401 nm	B 249.772 nm	Co 344.917 nm	Cr 435.177 nm	Mo 553.305 nm	Ti 453.324 nm	V 327.612 nm	Zr 383.676 nm
精密度 (%RSD)	2.1	1.3	3.1	2.2	2.1	3.0	1.7	4.5

表 9. IN 100 镍合金 CRM 中所测元素的回收率和不确定度计算值

元素与波长 (nm)	标准浓度 (按重量% 计)	标准不确定度* (按重量% 计)	浓度测定值 (按重量% 计)	不确定度计算值* n = 22 (按重量% 计)	回收率 (%)
Al 394.401 nm	5.58	0.07	5.33	0.12	95.4
B 249.772 nm	0.019	0.003	0.020	0.0003	105.4
Co 344.917 nm	14.71	0.07	15.52	0.20	105.5
Cr 435.177 nm	9.95	0.08	10.68	0.14	107.4
Mo 553.305 nm	3.01	0.06	3.01	0.05	100.0
Ti 453.324 nm	4.74	0.06	4.55	0.08	96.0
V 327.612 nm	1.00	0.04	0.95	0.01	95.0
Zr 383.676 nm	0.044	0.001	0.041	0.001	93.1

* 该值表示半宽度置信区间 C(95%)，根据 $t \times S_m / \sqrt{n}$ 计算得出，其中“t”是 95% 置信水平下双侧 T 检验的 t 值， S_m 是（实验室内 CRM 的平均值或 IN 100 合金样品测定重复读数的）标准偏差。

IN 100 镍合金 CRM 的回收率

IN 100 镍合金 CRM 中所有测定元素的回收率均在标准值的 ±10% 之内，强调了本方法对镍合金测定的适用性（表 9）。这些结果是三组独立消解的平均值，每组至少平行制备 3 份样品，每份样品分析 2 次。结果还证明 Agilent 4210 MP-AES 具有宽的动态范围。因为在无需稀释的前提下，元素测定在单次读数中可从 ppm 到 % 水平的宽浓度范围内进行。

未用 HF 的 IN 100 镍合金 CRM 的回收率

在消解步骤中，HF 用来确保 IN 100 镍合金 CRM 完全溶解，使其中的 Ti、Mo 和 Zr 获得良好的回收率。为了证明 HF 在实现完全消解中发挥的作用，两份 IN 100 镍合金 CRM 样品仅使用 HCl-HNO₃ 消解，然后进行分析。所分析元素的回收率与酸基质中含有 HF 的消解物所得结果进行比较。与预期结果相同，仅用王水消解时，Mo、Ti 和 Zr 的回收率很差（图 4）。

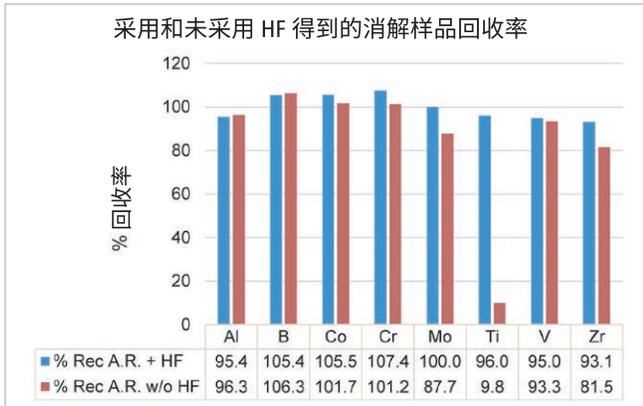


图 4. 仅用王水消解（红色）和用 HF + 王水消解（蓝色）的 IN 100 镍合金 CRM 中所选定元素的回收率比较

结论

IN 100 镍合金 CRM 的分析结果证明，Agilent 4210 MP-AES 对于分析具有挑战性冶金样品是一项出色的技术。在同一样品中，元素测定在数百 ppm 到 % 水平的宽浓度范围内进行，无需任何分析前的稀释，在单次读数中即可获得出色的回收率。这证明了仪器具有宽的动态范围。在 8 小时期间，连续测量 IN 100 镍合金 CRM，结果证明仪器具有良好的长期稳定性。FLIC 能够成功对复杂的干扰信号进行建模和校正，确保所有元素均能获得良好的结果，并在三个数量级的浓度范围内获得出色的回收率。

参考文献

1. R.F. Decker and J.W. Freeman, Mechanism of beneficial effects of boron and zirconium on creep-rupture properties of a complex heat resistant alloy, 1958, National Advisory Committee for Aeronautic Technical Note 4286, (2016 年 7 月可通过以下地址在线访问: <http://naca.central.cranfield.ac.uk/reports/1958/naca-tn-4286.pdf>)
2. P. Kontis et al, On the effect of boron on grain boundary character in a new polycrystalline superalloy, *Acta Materialia*, 2016 ,103, pp. 688–699
3. D. McDonald 和 A. Amorin, Direct determination of Cu, Fe, Mn, P, Pb and Ti in HF acid-digested soils using the Agilent 4200 Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer (Agilent 4200 微波等离子体原子发射光谱仪直接测定氢氟酸消解土壤中的 Cu、Fe、Mn、P、Pb 和 Ti), 安捷伦出版物, 2015, 5991-5991EN
4. Engineering Properties of IN-100 Alloy, Nickel Institute (2016 年 7 月可通过以下地址在线访问: https://www.nickel institute.org/en/TechnicalLiterature/INCO%20Series/0483_IN_100_Alloy_EngineeringProperties.aspx)
5. Agilent MP Expert Software (Agilent MP Expert 软件), 安捷伦出版物, 2011, 5990-8975EN

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2016

2016年9月1日, 中国出版

出版号: 5991-7283CHCN



Agilent Technologies