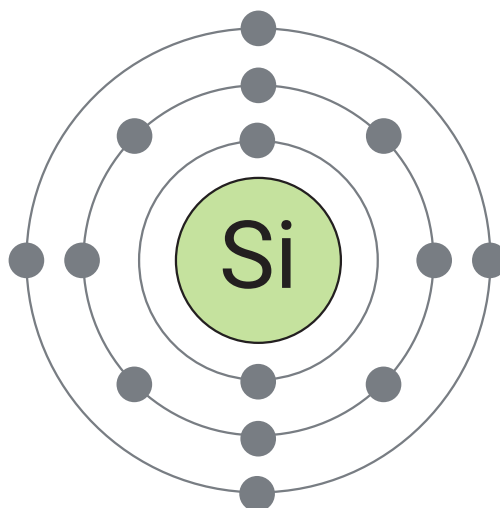


使用 ICP-OES 测定金属样品中的 硅元素

作者

尹红军, 余晶晶
安捷伦科技 (中国) 有限公司



摘要

本文介绍了一种使用 ICP-OES 测定金属样品基体中，氢氟酸介质下硅元素的方法，采用了安捷伦无硅涂层的耐氢氟酸进样系统，克服了常规 ICP-OES 分析氢氟酸介质空白值高的缺点，获得了较低的空白值，适合于测定多种金属基体中不同含量范围的硅元素。

前言

硅元素是金属样品中常见的元素之一，它能改善金属的物理性能，例如延展性和屈服强度等；然而，金属中硅元素的测定会面临较大的挑战，主要原因在于硅是非金属元素，溶解和测定较为困难。GB223.5-2008^[1]方法是采用硫酸-硝酸或盐酸-硝酸体系消解，用碳酸钠和硼酸混合溶剂溶解残渣，在弱酸性溶液中，进行分光光度法测定；该方法较为繁琐，同时需要加入大量的试剂，容易引入污染。GB 5687.2-2007^[2]是采用盐酸溶解或碱熔后，熔融物以盐酸溶解，用高氯酸冒烟处理，使硅成为不溶性硅酸后，进行沉淀法分析；该方法前处理过程同样繁琐，且沉淀法费时耗力。而采用酸溶法并结合 ICP-OES 测定的方式是一种快速有效的方式，但是在前处理过程中需要加入氢氟酸，以便完全溶解合金中的硅元素，而这种前处理方式对于 ICP-OES 进样系统具有较高的要求，即必须使用耐氢氟酸进样系统，但是某些常规耐氢氟酸进样系统中含硅，在氢氟酸介质下中会发生硅元素溶出，造成较高的背景值，无法实现准确测定。

本实验采用安捷伦独特的无涂层且低硅背景值的耐氢氟酸进样系统，采用氢氟酸溶样的方式，不仅可以替代传统分析方法，同时也可准确、快速地测定样品中的硅元素，满足定量分析合金样品中各种含量硅元素的测试要求。

实验部分

试剂和样品

盐酸，VWR 试剂公司，电子级；硝酸，安谱公司，电子级；氢氟酸，默克试剂公司，电子级；所用实验用水为 Millipore Milli-Q 超纯水系统现制备的高纯去离子水；Si 1000 µg/mL 元素储备液，安捷伦科技公司。样品为市售产品，实验准备了多种基体的金属样品，包括 2 个不锈钢标准样品（YSBC-113019 和 GSB 03-2009-2006，均为钢铁研究总院分析测试研究所）、2 个高温合金标准品（GH 128 和 GBW 124128，均为钢铁研究总院分析测试研究所）、纯 Hf、纯 Ta、纯 Ni、纯 Nb、Ni-Nb 合金和 Ni-W-Mo-Zr 合金样品各 1 个。

仪器和设备

Agilent 5800 ICP-OES（部件号 G8018AA），配备耐氢氟酸进样系统（炬管中心管部件号 G8020-68003、惰性雾化室部件号 G8460-68001、OneNeb 第二代雾化器部件号 G8010-60293）和莱伯泰科石墨消解仪。

标准品制备

分别移取硅元素储备标准溶液，以 5% HF 为介质，配制成 50 mL，浓度分别为 0、0.01、0.025、0.050、0.10、0.25、1.0、2.5 µg/mL (ppm) 的校准标样。

样品前处理

准确称取 0.1 g（精确称至 0.1 mg）样品于带盖聚丙烯塑料定量瓶中，分别加入 3 mL 1:1 王水（HCl:HNO₃ 体积比为 3:1）以及 1–2 mL HF、加热至 95 °C 并进行密闭消解，待消解溶液澄清后，取下定量瓶，冷却并定容至 50 mL。

ICP-OES操作条件

表 1. ICP-OES 的操作条件

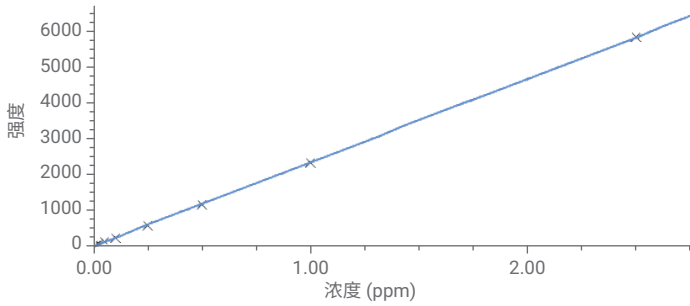
参数类型	设定值
元素与波长	Si 250.690 nm
观测模式	径向观测
观测高度	8
读数时间	5 s
重复测定次数	3
样品提升延迟时间	20 s
稳定时间	15 s
泵速	10 rpm
射频功率	1300 W
等离子体流量	12 L/min
辅助气流量	1.0 L/min
雾化气流量	0.70 L/min
谱线背景校正方式	自动拟合扣背景
进样泵管类型	白色/白色
废液管类型	蓝色/蓝色

结果与讨论

校准曲线与相关系数

校准空白与校准标样均采用 5% HF 介质，根据在 Si 250.690 nm 谱线下所得到的校准曲线（如图 1 所示），在 0 – 2.5 mg/L (ppm) 工作曲线范围内，线性方程为 $Y = 2318.9 X + 12.83$ ，线性相关系数 R 为 0.99999。由于 ICP-OES 线性范围较宽，实际样品分析时，浓度范围还可扩展至 10 倍以上。

Si (250.690 nm), 分析物校正



强度 = 2318.90105193 * 浓度 + 12.82633479

相关系数: 0.99999

%RSE: 18.66549297

预计 DL: 0.00279440

图 1. 硅元素校准曲线

实验结果

有证标准物质和样品测定结果见表 2 所示, 4 种有证标准物质和对应的实际测定值吻合良好, 不锈钢 YSBC 113019 和 GSB 03-2009-2006 的实测回收率分别为 96.5% 和 109.9%, 高温合金 GH 128 和 GBW 014016 的实测回收率分别为 98.2% 和 104.3%。

表 2. 有证标准物质和样品测定结果

类型与结果	YSBC 113019	GSB03-2009-2006	GH 128	GBW 014016	Hf 金属样品	Ta 金属样品	Ni 金属样品	Nb 金属样品	Ni-Nb 金属样品	Ni-W-Mo-Zr 金属样品
标准物质参考值 (%)	1.99	0.54	0.55	0.0023	-	-	-	-	-	-
测定值 (%)	1.92	0.55	0.54	0.0024	< MDL	< MDL	< MDL	0.0015	< MDL	0.0022

注: “MDL” 为方法定量下限

加标回收率

对样品加标 1 ppm 后分别进行加标回收测试, 结果如表 3 所示, 从表中可以看出, 所有合金样品的加标回收率介于 89.60%–93.00% 之间。其中, 硅元素在 Nb 金属介质下回收率最小, 为 89.6%; 在 Ta 金属介质下回收率最大, 为 93.0%, 在其余金属介质下回收率介于两者之间, 回收率实验表明, 在日常金属样品分析中, 硅元素的回收率均大于 80%, 满足质量控制要求。

表 3. 样品加标回收率

样品/结果	Hf 金属样品	Ta 金属样品	Ni 金属样品	Nb 金属样品	NiNb 金属样品	Ni-W-Mo-Zr 金属样品
加标前测定值 (mg/L)	0.012	0.019	0.004	0.061	0.040	0.031
加标浓度 (mg/L)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
加标后测定值 (mg/L)	0.939	0.949	0.902	0.957	0.946	0.950
加标回收率 (%)	92.7	93.0	89.8	89.6	90.6	91.9

检测限与定量限

根据 $S/N = 3$ 计算检测限 (LOD): 在径向观测模式下, Si 250.690 nm 谱线的 3 倍空白标准偏差计算的检测限为 $10.5 \mu\text{g/L}$, 对应的方法检测限为 0.0005% (百分含量)。以 3 倍方法检测限为定量下限 (MDL), 则定量下限为 0.0015% (百分含量)。

稳定性测试

使用不同样品加标溶液 (加标浓度为 $1 \mu\text{g/mL}$ (ppm) 硅元素) 进行 5 h 稳定性测试, 结果如图 2 所示, 所有样品加标溶液, 回收率在 99.5%–100.3% 之间。同时, Hf + 1 ppm (Hf 金属样品加标 $1 \mu\text{g/mL}$), Ta + 1 ppm Si (Ta 金属样品加标 $1 \mu\text{g/mL}$), Nb + 1 ppm Si (Nb 金属样品加标 $1 \mu\text{g/mL}$), Ni + 1 ppm (Ni 金属样品加标 $1 \mu\text{g/mL}$), NiNb + 1 ppm (NiNb 金属样品加标 $1 \mu\text{g/mL}$), NbWMZr + 1 ppm (Nb-W-M-Zr 金属样品加标 $1 \mu\text{g/mL}$), GH 128, GSB 03-2029-2006, YSBC 113019 在 5 h 内所得到的 RSD 分别为 1.93%、2.06%、1.72%、1.78%、1.74%、1.67%、1.16%、1.56% 和 1.24%。表明在不同金属基体和 HF 介质条件下, 利用该方法所得到的硅元素测定结果的长期稳定性良好。

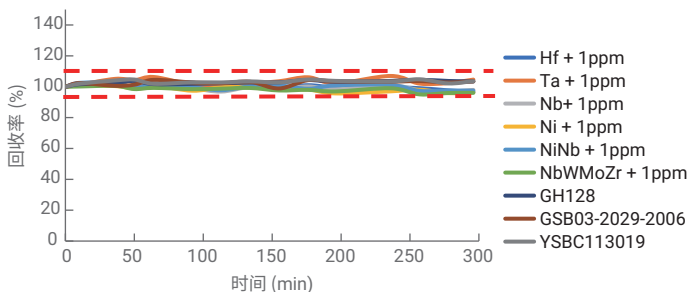


图 2. Si 250.690 nm 在不同基体条件下的长期稳定性

通常情况下, 在 HF 介质下, ICP-OES 进样系统中试剂空白值较高, 而本实验采用安捷伦无硅涂层耐 HF 进样系统, 硅元素空白值保持在极低的水平。且 6 h 内的空白强度值均在 57–78 cps 之间, 见图 3 所示, 根据硅元素校准线性方程 $Y = 2318.9 X + 12.83$, 根据强度值换算为对应的浓度值为 $19.1\text{--}28.1 \mu\text{g/L}$ 之间, 表明空白值稳定性良好。

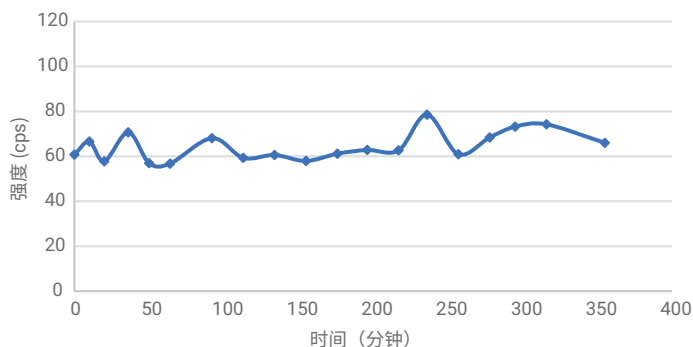


图 3. 5% HF 介质下 Si 250.690 nm 空白强度值长期稳定性

结论

本实验使用 Agilent 5800 ICP-OES 测定了在 HF 介质下, 不同金属基体中的硅元素, 并测试了方法的回收率、长期稳定性、空白值稳定性等项目。结果表明: 硅元素校准曲线相关系数为 0.9999 以上, 检测下限为 0.0015%, 完全满足低含量元素的测定; 同时, 由于 ICP-OES 测定线性范围宽, 也可扩展到高含量硅元素的测定。质控标准品的实测值与真实值相比, 回收率介于 96.5% 和 109.9% 之间, 准确度较高。更为重要的是, HF 介质的引入, 并没有造成 ICP-OES 系统高的硅背景信号值, 空白值较低, 而且稳定性良好。同时, 实验也进行了硅元素长期稳定性测试, 结果显示, 所有样品硅元素在 5 h 内回收率 RSD 均小于 2.06%, 表明该方法准确可靠, 同时可进行高效快速样品分析。

参考文献

1. ISO 4829-14829-1:1986/GB 223.5-2008 钢铁 酸溶硅和全硅含量的测定 还原性硅钼酸盐分光光度法
2. GB/T 5687.2-2007 铬铁、硅铬合金和氮化铬铁 硅含量的测定 - 高氯酸脱水重量法

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



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

DE.84843295

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。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2022
2022年2月22日, 中国出版
5994-4534ZHCN

