

多元光谱拟合-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定含铈镍基高温合金中铜

邹智敏¹, 郭宏杰², 马洪波², 姜春海^{*1}

(1. 厦门理工学院材料科学与工程学院, 福建厦门 361024; 2. 中国科学院金属研究所, 辽宁沈阳 110016)

摘要:样品经盐酸、硝酸和氢氟酸溶解后, 选择 Cu 327.393 nm 作为分析线, 选用多元光谱拟合(MSF)校正谱线干扰, 建立了使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定含铈镍基高温合金中铜的方法。结果表明, 含铈镍基高温合金中的共存元素铈对测定元素铜存在严重的谱线干扰, 使 ICP-AES 测定结果存在较大误差, 而使用 MSF 可有效校正铈对铜的谱线干扰, 铜的质量分数在 0.001 5%~0.025% 范围内与发射强度呈线性, 校准曲线线性相关系数 $R^2=1.000 0$; 方法检出限为 0.000 2%。按照实验方法测定含铈镍基高温合金标准样品中的铜, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=8$)为 2.1%, 测定值与认定值相符。

关键词:铜; 含铈镍基高温合金; 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES); 多元光谱拟合(MSF)

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2016)08-0078-05

镍基高温合金因具有高的室温和高温强度、良好的抗氧化和抗热腐蚀性能、优异的蠕变与疲劳抗力、良好的组织稳定性、可加工性及焊接性和使用可靠性, 被广泛应用于航空航天、核电以及船舶等领域^[1-3]。镍基高温合金成分复杂, 其中铜多为杂质元素。目前, 测定镍基合金中铜的方法主要有分光光度法、原子吸收光谱法(AAS)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)等。其中, 新亚铜灵-三氯甲烷萃取分光光度法适用于镍基合金中 0.01%~1.0%(质量分数)铜的测定, 而且该法中的萃取液对人体有害; AAS 需要基体匹配。与上述两种方法相比, ICP-AES 具有灵敏度高、精密度高、检出限低、分析线性范围宽以及可实现多元素同时测定等特点, 是准确测定复杂基体中微量元素的理想手段之一。然而, 由于谱线重叠干扰, 在 ICP-AES 测定过程中会引起较大误差^[4]。本文在利用 ICP-AES 测定含铈镍基高温合金中铜时, 首先研究了共存合金元素对分析元素铜的谱线干扰情况, 发现铈对铜的谱线干扰严重影响了测定结果, 据此采用多元光谱拟合(MSF)^[5-8]对铈产生的谱线干扰进行了校正,

建立了测定含铈镍基高温合金中铜的方法, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Optima 7300 DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司), 配耐氢氟酸腐蚀的雾化器和矩管系统。

ICP-AES 工作条件: 高频发生器功率为 1.4 kW; 等离子气流量为 16 L/min; 雾化气流量为 1.0 L/min; 辅助气流量为 0.2 L/min; 溶液提升量为 1.5 mL/min; 积分时间为 2~5 s; 观测方式为径向观测。

1.2 试剂

钴、钼、钛、铝、钨、钒、铜单元素标准储备溶液(钢铁研究总院): 1 000 $\mu\text{g/mL}$; 铈标准储备溶液: 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 准确称取 0.100 0 g 光谱纯铈, 置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯内, 加入 2 mL 硝酸和 3 mL 氢氟酸, 加热溶解完全, 冷却至室温, 转移至 100 mL 聚四氟乙烯容量瓶中, 定容, 摇匀; 镍标准储备

收稿日期: 2015-11-16

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2016J01746); 厦门理工学院高层次人才项目(E2016005)

作者简介: 邹智敏(1975-), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事化学分析、环境材料方向的研究; E-mail: zmozou@xmut.edu.cn

* 通讯联系人: 姜春海(1975-), 男, 博士, 研究员, 主要从事能源与环境材料研究; E-mail: chjiang@xmut.edu.cn

溶液: 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 准确称取 0.100 0 g 光谱纯镍, 置于 100 mL 烧杯内, 加入 10 mL 硝酸(1+1), 加热溶解完全, 冷却至室温, 转移至 100 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀; 铁标准储备溶液: 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 准确称取 0.100 0 g 光谱纯铁, 置于 100 mL 烧杯内, 加入 10 mL 硝酸(1+1), 加热溶解完全, 冷却至室温, 转移至 100 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀; 铬标准储备溶液: 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 准确称取 0.100 0 g 光谱纯铬, 置于 100 mL 烧杯内, 加入 10 mL 盐酸(1+1), 加热溶解完全, 冷却至室温, 转移至 100 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。

实验用盐酸、硝酸、氢氟酸均为 MOS 级纯试剂; 实验用水为去离子水。

高温合金标准样品系列见表 1。

表 1 高温合金标准样品

Table 1 Superalloy CRM

编号 No.	标准样品 CRM	$w(\text{Cu})/\%$	$w(\text{Nb})/\%$
1 [#]	GBW 01640	0.005 3	5.43 [*]
2 [#]	GBW 01639	0.009 4	5.43 [*]
3 [#]	GBW 01638	0.017 2	5.35 [*]
4 [#]	GBW(E) 010082	0.001 5	6.06
5 [#]	GH 37-71101	0.025	
6 [#]	GBW(E) 010083	0.001 8	5.15

注: * 代表 ICP-AES 测定值。

1.3 实验方法

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g) 样品于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 3 mL 盐酸、1 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸, 于 40 $^{\circ}\text{C}$ 左右加热至样品完全溶解, 冷却至室温, 转移至 100 mL 聚四氟乙烯容量瓶中, 定容, 摇匀, 待用。

1.4 标准溶液系列的配制

称取表 1 中的标准样品 0.1 g(精确至 0.000 1 g)

于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 3 mL 盐酸、1 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸, 于 40 $^{\circ}\text{C}$ 左右加热至样品完全溶解, 冷却至室温, 转移至 100 mL 聚四氟乙烯容量瓶中, 定容, 摇匀。得到的标准溶液系列中铜和铌的质量浓度见表 2。

表 2 标准溶液配制

Table 2 The preparation of standard solutions

编号 No.	标准样品 Standard sample	$m(\text{Sample})/\text{g}$	$\rho(\text{Cu})/(\text{mg}/\text{L})$	$\rho(\text{Nb})/(\text{mg}/\text{L})$
1	GBW 01640	0.099 8	0.052 89	54.19
2	GBW 01639	0.099 9	0.093 91	54.25
3	GBW 016 38	0.100 1	0.172 17	53.55
4	GBW(E) 010082	0.099 8	0.014 97	60.48
5	GH 37-71101	0.100 0	0.250 00	

2 结果与讨论

2.1 分析线的选择

根据分析谱线应免受谱线干扰、有足够的线性范围等的选择原则^[4], 在 ICP-AES 的推荐谱线表中, 初步选定较灵敏的谱线 Cu 324.752 nm 和 Cu 327.393 nm。在初选谱线 Cu 324.752 nm 和 Cu 327.393 nm 处, 用高温合金中主要元素的单元素标准溶液(镍 600 mg/L、铁 180 mg/L、铬 180 mg/L、钴 10 mg/L、钼 30 mg/L、钛 10 mg/L、铝 5 mg/L、钨 50 mg/L、钒 2 mg/L、铌 50 mg/L、铜 0.05 mg/L)进行扫描, 观察共存元素对铜的谱线干扰情况。结果表明, 镍、铁、铬、钴、钼、钛、铝、钨和钒均对铜没有干扰, 而铌对 Cu 324.752 nm 和 Cu 327.393 nm 均有严重的谱线干扰。图 1 是在波长为 324.752 nm 和 327.393 nm 处, 分别对试剂空白溶液、0.05 mg/L 铜溶液、50 mg/L 铌溶液、1[#] 样品溶液进行扫描, 收集的谱图。

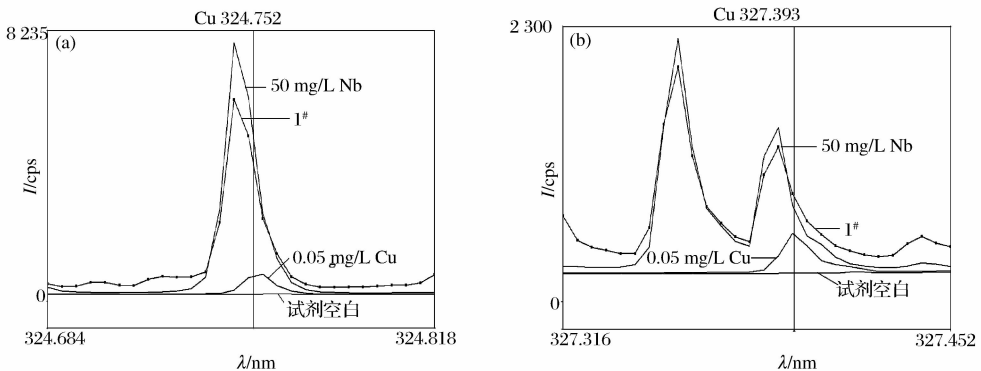


图 1 Cu 324.752 nm 和 Cu 327.393 nm 波长处的光谱图

Fig. 1 The spectra profile at Cu 324.752 nm and Cu 327.393 nm

由图 1(a)可以看出: 铌在波长 Cu 324.752 nm 处出现了强度峰, 且谱线强度大大超过待测元素铜的谱线强度, 故 Cu 324.752 nm 不适合作为分析线。由图 1(b)可以看出: 铌在波长 Cu 327.393 nm 附近也出现了强度峰, 但与 Cu 324.752 nm 的情况相比, 信噪比较低, 故本方法选择 Cu 327.393 nm 作为分析线。

2.2 谱线干扰的校正——MSF 模型的建立

在 ICP-AES 测定过程中, 特别是在测定微量元素时, 谱线重叠干扰引起的误差不容忽视。对于部分重叠的谱线干扰, 可以采用 MSF 进行有效校正^[9-10]。该法可以把待测谱线从干扰谱线、背景和噪音中分离出来, 成为纯净完整的检测峰。本法使用 ICP-AES 测定, 通过建立合理的 MSF 模型校正合金元素铌对铜产生的部分重叠的谱线干扰, 从而建立测定含铌镍基高温合金中铜的方法。

MSF 模型的建立过程如下: 在波长 Cu 327.393 nm 处, 分别对 0.05 mg/L Cu 溶液、50 mg/L Nb 溶液和试剂空白溶液进行扫描, 指定 Cu 为分析物, Nb 为干扰物, 试剂空白溶液为空白, 以此建立 MSF 模型。在样品测定过程中, 仪器根据已建立的 MSF 模型拟合分离出 Cu 327.393 nm 谱线的峰形, 消除铌对 Cu 327.393 nm 谱线的干扰。若标准样品中铜的测定值与认定值有误差, 则对 MSF 模型进行进一步修正, 直至达到要求, 保存新模型, 并保存为新的分析方法。图 2 是在波长 Cu 327.393 nm 下, 采用 MSF 法校正前后 1# 样品溶液的光谱图。从图 2 可以看出: 采用 MSF 校正后, 铌对铜的干扰几乎全部被扣除掉。

2.3 校准曲线

在选好的仪器工作条件下测定标准溶液系列,

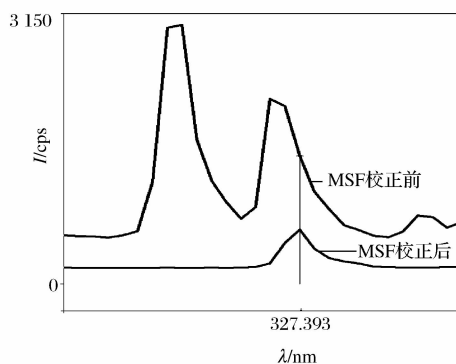


图 2 MSF 法校正前、后 1# 样品溶液在 Cu 327.393 nm 的光谱图

Fig. 2 The spectrogram of 1# sample at Cu 327.393 nm, before and after correction with MSF method

以质量浓度为横坐标, 发射强度为纵坐标, 绘制校准曲线, 校准方程采用“线性, 计算截距”, 见图 3(a)。校准曲线的线性相关系数 $R^2 = 0.9861$, 线性不理想。这是因为 5 个标准样品中铌含量差别较大, 配制成的标准溶液系列在测试过程中由铌对铜产生的谱线干扰引起的误差差别也大, 从而导致校准曲线的线性差。采用 MSF 校正后, 铜的质量浓度在 0.015~0.25 mg/L (相当于固体标准物质中铜的质量分数为 0.0015%~0.025%) 范围内, 校准曲线的线性相关系数大大改善, $R^2 = 1.0000$, 见图 3(b)。这说明铌对铜的谱线干扰造成的误差基本被扣除。综上所述, 本法建立的 MSF 模型是可靠的, 加之校准曲线的线性相关系数 R^2 大于 0.999, 可满足微量元素定量分析的要求。因此, 本法可以用来准确测定含铌镍基高温合金中的微量铜。

2.4 检出限

在选好的仪器工作条件下, 对试剂空白溶液重

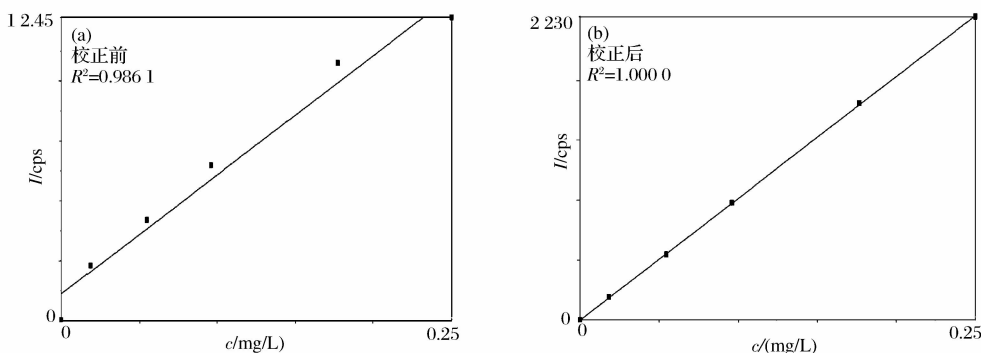


图 3 MSF 法校正前、后校准曲线的比较

Fig. 3 Comparison of the calibration curves before and after correction with MSF method

复测定 11 次, 取其 3 倍标准偏差对应的值作为方法的检出限, 得出本法的检出限为 0.000 2% (质量分数)。

3 样品分析

按照实验方法测定高温合金标准物质 GBW (E) 010083 ($w(\text{Nb}) = 5.15\%$) 样品中铜, 进行精密密度试验, 并将测定结果与认定值进行比对, 结果见表 3。从表 3 可以看出, 使用本方法的测定结果与认定值一致, 相对标准偏差 (RSD, $n=8$) 为 2.1%。

表 3 样品中铜的分析结果 ($n=8$)

Table 3 Determination results of copper in samples

样品 Sample	认定值 Certified $w/\%$	测定平均值 Average $w/\%$	RSD/%
GBW(E) 010083	0.001 8	0.001 7	2.1

参考文献:

[1] 关长斌, 马明臻, 祝群喜, 等. 铌对镍基合金组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2004, 29(3): 32-34.
GUAN Chang-bin, MA Ming-zhen, ZHU Qun-xi, et al. Effect of niobium on microstructure and properties of Ni-base alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2004, 29(3): 32-34.

[2] 孙晓峰, 金涛, 周亦青, 等. 镍基单晶高温合金研究进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(12): 1-11.
SUN Xiao-feng, JIN Tao, ZHOU Yi-zhou, et al. Research progress of nickel-base single crystal superalloys[J]. Materials China, 2012, 31(12): 1-11.

[3] 唐程, 杜金辉, 刘军和, 等. 铌对 GH4169 合金拉伸及持久性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(9): 38-44.
TANG Cheng, DU Jin-hui, LIU Jun-he, et al. Effects of niobium on tensile and stress rupture properties of GH4169 alloy[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 25(9): 38-44.

[4] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业

出版社, 2005.

[5] 石晓丽, 庞晓辉, 杨春晟. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定稀土磁性材料中低含量铌[J]. 分析仪器, 2008, 28(5): 26-28.
SHI Xiao-li, PANG Xiao-hui, YANG Chun-sheng. Determination of trace niobium in magnetic material by ICP-AES[J]. Analytical Instrumentation, 2008, 28(5): 26-28.

[6] 邹智敏, 郭宏杰, 马洪波, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高铬镍基合金中微量钴[J]. 冶金分析, 2014, 4(7): 74-77.
ZOU Zhi-min, GUO Hong-jie, MA Hong-bo, et al. Determination of trace cobalt in high chrome Ni-based alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(7): 74-77.

[7] 易可慧, 邓飞跃, 汪李, 等. 多元光谱拟合-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钢铁中的磷[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(1): 57-60.
YI Ke-hui, DENG Fei-yue, WANG Li, et al. Determination of phosphorus in steel by multicomponent spectral fitting-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(1): 57-60.

[8] 杜保安, 杨玉华, 李正平. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测试明胶中的微量金属元素 Hg 和 Rh——应用 MSF 模型改进 Hg 结果的精密度和检测限[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(1): 140-143.
DU Bao-an, YANG Yu-hua, LI Zheng-ping. Determination of trace elements hg and rh in gelatin by inductively coupled plasma emission spectrometry-applying MSF model to improve the precision and detection limit[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(1): 140-143.

[9] 周西林, 李启华, 胡德声. 实用等离子体发射光谱分析技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.

[10] Perkin Elmer. WinLab32™ Instrument Control Software, Software Guide[M]. 2000.

Determination of copper in niobium-bearing nickel-based superalloy by multi-component spectral fitting-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

ZOU Zhi-min¹, GUO Hong-jie², MA Hong-bo², JIANG Chun-hai^{*1}

(1. School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The sample was dissolved with hydrochloric acid, nitric acid and hydrofluoric acid. Cu 327.393 nm was selected as the analytical line. The determination method of copper in niobium-bearing nickel-based superalloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established using multi-component spectral fitting (MSF) to correct the spectral interference. The results showed that the coexisting niobium in niobium-bearing nickel-based superalloy had serious spectral interference with the determination of copper. The ICP-AES determination results had large error. The spectral interference of niobium could be effectively corrected by MSF. The mass fraction of copper in range of 0.001 5%-0.025% was linear to the emission intensity. The linear correlation coefficient of calibration curve was $R^2 = 1.000 0$. The detection limit of this method was 0.000 2%. The content of copper in standard sample of niobium-bearing nickel-based superalloy was determined according to the experimental method. The relative standard deviation (RSD, $n=8$) was 2.1%. The found results were consistent with the certified values.

Key words: copper; niobium-bearing nickel-based superalloy; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES); multi-component spectral fitting (MSF)

欢迎订阅 2017 年《黄金》

传播信息 传递经验 促进创新 服务行业



《黄金》于 1980 年创刊,是黄金行业的综合性科技期刊。主要报道黄金及其相关行业在矿业经济与管理、黄金市场、工业用金、黄金地质、采矿工程、机电与自动控制、选矿与冶炼、安全与环保、分析测试等方面的科研成果和综合评述,以及新理论、新技术、新工艺、新设备、生产管理经验等内容,同时还开辟了信息纵横(国内信息、国外信息)、读编往来等栏目。

《黄金》具有权威性,内容翔实,信息量大,实用性强,覆盖面广,现已遍布黄金、冶金、有色金属、黑色金属、地质矿产、化工、机械、核工业、耐磨、金融及金银饰品等行业。

《黄金》广告合理的价格定位,全方位的优质服务,为客户提供了理想的宣传平台。《黄金》广告现已融入到黄金行业及相关行业的专业学术会议中,是厂矿企业联系的桥梁和纽带,是生产、经营、销售的良师益友。通过《黄金》广告宣传,有助于树立企业形象,创出企业名牌,提高企业知名度,促进产品销售,增加企业效益。

《黄金》为月刊,国际标准连续出版物号 ISSN 1001-1277,中国标准连续出版物号 CN 22-1110/TF,国际期刊 CODEN 码 HANGFV,彩色封面,国际开本(A4),国内外公开发行,国内邮发代号 12-47。国外发行由中国国际图书贸易总公司代理,代号 M3331。全国各地邮局和我社发行部均可订阅。国内每册定价 25.00 元,全年 300.00 元。

地址:吉林省长春市南湖大路 6760 号 黄金杂志社

电话:0431- 89243511

网址:gold.ccgri.com

邮编:130012

传真:0431-85511548-3235

电子信箱:ggb3068@126.com

欢迎国内外新老朋友订阅《黄金》、洽谈《黄金》广告业务!