

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中锆

周 恋

杭州华安检测技术有限公司 浙江杭州 310000

摘 要: 钛合金作为我国工业生产中较为重要的材料, 具有较低的密度, 对应的金属韧性和强度较高, 同时也具有较为良好的耐腐蚀性。就目前的钛合金而言, 不同品类的钛合金中锆的含量也不同, 锆含量范围较宽的钛合金中较难检测出锆的含量, 因此, 如何测定钛合金中锆的含量范围至关重要。本文对钛合金中锆的测定方法进行了总结表述, 列举了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中锆的方法, 进而提高当前钛合金检测的准确性, 达到现代化共生产与冶炼的需求。

关键词: 电感耦合等离子体; 原子发射光谱法; 钛合金; 锆元素

Determination of zirconium in titanium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

Lian Zhou

Hangzhou Huaan Testing Technology Co., Ltd. Hangzhou 310000, Zhejiang

Abstract: As an important material in our industrial production, titanium alloy has a low density, and the corresponding metal toughness and strength are high, but also has relatively good corrosion resistance. In terms of current titanium alloys, the zirconium content in different types of titanium alloys is also different, and it is difficult to detect zirconium content in titanium alloys with a wide range of zirconium content. Therefore, how determining the zirconium content range in titanium alloy is very important. In this paper, the determination methods of zirconium in titanium alloy are summarized, and the methods of determination of zirconium in titanium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry are listed, so as to improve the accuracy of the current detection of titanium alloy and meet the needs of modern production and smelting.

Key words: Inductively coupled plasma; Atomic emission spectrometry; Titanium alloy; Element zirconium

引言

关于钛合金中锆元素的测定方法, 较为常规的方法是化学分析法与平面光栅摄谱法, 利用化学分析法进行锆元素测定, 其对应的测定周期较长, 过程也相对较为繁琐, 无法满足当前工厂生产现场的检测需要。平面光栅摄谱法的样品处理过程相对复杂和繁琐, 对元素的分析速度也较慢, 碳粉的消耗量也大, 同时对元素的检测范围较小, 也无法满足新型钛合金材料的检测需求。而电感耦合等离子体原子发射光谱法的分析速度较快, 对较为广泛的测定范围也能够达到一定的测定效果, 同时其灵敏度也较高, 能够直接对溶解后的样品进行正确分析, 充分满足共业生产中, 钛合金元素得到快速检测, 应用的范围也较为广泛。关于电感耦合等离子体原子发射光谱法测定的钛合金中, 其对对钛合金样品进行溶解处理, 同样需要利用较长的时间, 测定的步骤也较多。本文在此基础上利用氢氟酸以及一定比例的确酸进行钛合金样品的溶解, 加快其溶解速度, 简化过程较易控制。

利用耐氢氟酸进样系统提高雾化效率, 优化工作仪器的条件, 得到最佳的氢氟酸酸度, 再以标准曲线的基体匹配消除对应钛元素的干扰, 从而得到电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金锆元素, 快速准确地指导其锆元素在生产发展中达到预期效果。

一、钛合金中锆元素的介绍

在钛合金中具有一系列不同的元素, 其中锆元素作为一种稀有金属, 抗腐蚀能力较强, 熔点与硬度也相对较高, 是目前航空、军工、原子以及核反应等相关领域中较为重要的应用。锆元素中, 具有较小俘获截面的热中子, 对应的核性能也相对突出, 也是当前我国在原子能工业发展中较为关键的材料, 在其大型核电站的建设过程中, 通常情况下都使用锆材。而钛合金中的钛是一种有害元素, 其在一定程度上能够影响生产产品的质量。关于钛元素, 能够应用湿法和仪器进行有效分析, 在高含量的钛元素面前, 也可以应用重量法与滴定法进行检

测,但其方法无法有效适用于微量钛元素的测定。因此,在钛合金的锆元素测定中可以利用原子发射光谱法与电感耦合等离子体原子发射光谱法等方法进行检测。从分光光度法测定锆元素中可以采用二安替比林甲烷来进行主要的操作,较为繁琐,对应的周期也较长,原子发射光谱法同样也能用来测定锆元素,但最后试样品的制备也较为繁琐。而电感耦合等离子体原子发射光谱法不仅具有较广的应用范围、较高的灵敏度,不同元素之间的干扰较小,对应的精密度也较高,能够进行简便操作并广泛应用。

二、钛合金的测定实验

利用等离子体原子发射光谱仪进行钛合金的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定,并且引进耐氢氟酸进样系统对钛合金中的钛元素和锆元素进行测定,从而得到对应的仪器稳定性,在连续 11 次的测定中都得到小于 1.5% 的 RSD,并且对应的校准曲线线性相关系数都大于 0.999。而在钛合金中锆元素的元素测定中,高纯氧氯化锆应小于 0.001%,钛的标准制备溶液需要在 $1000 \mu\text{g/mL}$,钛的标准工作溶液则需要有 $100 \mu\text{g/mL}$,还需要利用钛的标准储备溶液来完成逐级稀释等工作。在钛合金锆元素等的测定制备过程中,可以利用硝酸、盐酸以及氢氟酸等进行配合测定。还应选择功率为 1150W、雾化压为 206.8kPa 的测定仪器,并且保证是实验过程中,辅助气流量为 1.0L/min,泵速为 100r/min,以此分析对应谱线的波长为 334.9nm 以及 338.3nm。

除此之外,对钛合金中的锆元素以及钛元素进行测定,利用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定,需要 0.500g 的样品试样进行实验,具体的实验步骤则是将对应的样品试样放在 100mL 的聚四氟乙烯烧杯中,并且应向烧杯中加入约 10mL 的水来进行润湿工作,而后可向烧杯中继续添加盐酸和氢氟酸,分别为 5mL 和 2mL。必须在低温条件下进行样品试样的溶解,在最后才能向里加入 0.5mL 的硝酸进行反应,最后再取出至冷却即可。而在冷却完成后,应将对应的溶液加入 50mL 的塑料容量瓶中,再稀释到相关刻度,再进行混匀,从而得到最后稀释后的溶液来选定相关的仪器,得到测定结果。

三、实验结果讨论与分析

3.1 测量仪器的参数测定

在电感耦合等离子体发射光谱法的测定方法中,可以对电感耦合等离子体发射光谱仪进行优化,在其对应的优化过程中同时对光谱仪器的射频发生器功率、雾化压力、进液泵速等进行检测,防止元素测定过程中,这些因素对其锆元素谱线发射强度的影响。在对应钛合金中锆元素的测定中,可以发现射频发生器的功率越大,锆元素的谱线强度也就越大,但若是功率过高,其仪器对应的矩管消耗也就过快,而若是功率过低,电

感耦合等离子体也相对不稳定,从而对锆元素的含量测定具有一定程度的影响。而若是仪器的泵速加快,对应的锆元素的谱线强度也越来越大,那么锆元素的稳定性则相对较差,而在雾化压力增大的情况下,对应的谱线强度也逐渐变弱。由此可以得到在本次的实验过程中,利用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定方法进行测定,可以采用 150W 功率的仪器,并且保证雾化压力在 20.68kPa,泵速达到 100r/min,并且对谱线波长为 334.9nm 与 338.3nm 的谱线进行分析。

3.2 测定仪器的稳定性

利用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定其中的锆元素含量,可以在仪器的测量参数下得到实验所需的相关浓度,即应选择质量浓度为 $2.0 \mu\text{g/mL}$ 的钛元素进行实验、再利用 10mg/mL 的锆基体元素连续五次进行测量,在对应发射光绝对强度的标准偏差表述下,可以得到测定仪器的稳定性,进而得到 RSD 为 0.44%,通过本次实验可以发现钛合金中的锆元素质量浓度,并且可以对其元素的发射光进行相对标准偏差的计算,得出其结果会偏小于正常情况下 1% 的相对标准差,最后再利用光谱仪器进行仪器稳定性的检测。

3.3 测量实验溶样的选择

关于钛合金的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定,其中锆元素的测定可以利用硫酸与硫酸铵或者是氢氟酸进行溶解,其中硫酸与硫酸铵对其溶液的提升具有较大的影响,可以明显地提升溶液量,因此在电感耦合等离子体的测定中应用较少。在本次实验过程中,对于试样的处理主要考虑到硝酸和盐酸,具有较小的粘度和表面张力,较高的雾化效率,更适用于钛合金电感耦合等离子体的测定。而考虑到硝酸和盐酸可以有效消除雾化,达到去溶的良好效果,排除其他干扰,同时能够将钛合金中含有的其他锡、铌等元素去除,则进一步利用硝酸与盐酸、氢氟酸结合作为溶样。而在试样溶解的过程中可以加入 10mL 左右的水进行润湿,从而防止溶样在过快地在实验过程中完成反应。

3.4 酸浓度对实验结果的影响

在本次电感耦合等离子体测量钛合金中锆元素的实验过程中,主要应用到了盐酸、硝酸以及氢氟酸,三者酸浓度不同,对钛合金中锆元素测量的结果影响也不同,干扰也不同。通过实验可以发现,其实在钛合金的元素测定中,若是盐酸、氢氟酸以及硝酸都是在 10% 的体积分数之下,对钛合金中锆元素的测定并无影响。但钛合金中还含有锡元素,锡元素可以与 5% 的盐酸同时存在,但其在 2% 的氢氟酸影响下,可以快速地进行样品溶解,达到完全溶解的效果。因此,在本次的实验过程中,可以明显地发现对于钛合金中锆元素的测定,可以选择 5% 的盐酸、2% 的氢氟酸以及 0.5% 的硝酸,不同含量的酸性溶液融合作为溶解测定体系,具有一定的可靠性,对实验结果也具有一定的科学性。

3.5 钛合金中钛元素的影响

针对钛合金进行电感耦合等离子体发射光谱测定, 主要为了得到锆元素的含量, 分析其测定过程中的相关影响。在钛合金锆元素的测定过程中, 钛元素作为其测定的基体元素, 对锆元素的测定具有一定程度的干扰。本次实验主要应用不同质量浓度的钛基体进行相关测定, 并且根据其结果可以发现钛基体对锆元素的测定具有一定的干扰性, 并且不同质量浓度的钛基体主要呈现的是一种负干扰, 但在钛元素质量浓度为 6-14mg/L 时, 钛基体对锆元素的测定干扰较不明显。钛的干扰主要是由于大量的钛引起大量的其他元素进入, 进而降低了当前等离子体的激发温度, 对应增加了密度, 从而对其他的元素产生了一定的抑制作用, 但这种抑制作用引起的干扰可以通过其他基体的匹配来有效克服。钛基体在实验过程中将进行强发射。进而引发背景增大, 那么这样的干扰就可以通过背景校正来减少。同时为了能够有效保证实验结果存在一定的准确性, 则可以通过其他基体匹配的方法来对钛基体的测定进行影响分析, 合理克服钛基体对锆元素的影响。

3.6 其他共存元素对钛合金中锆元素测定的影响

IPC 光源对应的激发能力相对较强, 在 IPC 的引入过程中, 其内部的每一个物质都能够发射出光谱线, 进而需要运用到 CID 检测器进行灵活地选线, 选择路由较低背景、较高灵敏度以及对测定元素不具备干扰条件或者干扰较小的谱线。例如可以利用 Ti339.4nm 与 Ti338.3nm 作为对应的分析线来分析锆元素。同时还可以选择钛合金中含有的其他分析线进行元素影响的测定。进而可以在实验过程中得出, 锡、铌、铬等元素的测定对锆元素不存在干扰性, 并且从测定的灵敏度以及稳定性进行考虑, 对应于钛合金中元素的不同含量, 可以选择不同波长的分析线进行测定分析。

3.7 钛合金中锆元素的测定方法检出限

对应钛合金电感耦合等离子体的发射光谱测定, 能够在 11 次的空白溶液测定中得到其 0.005 $\mu\text{g/mL}$ 的标准偏差, 对应的检出限是其三倍的标准偏差, 其标准偏差的五倍则对应为检出限的测定下限, 从而得到本次应用电感耦合等离子体进行测定的检出限为 0.015 $\mu\text{g/mL}$, 测定的下限为 0.08 $\mu\text{g/mL}$ 。

3.8 实验测定的校准曲线

在此次实验过程中, 通过氧氯化锆进行试验分析,

主要是将其 3.75g 的氧氯化锆分别放在 6 个含有 100mL 的聚四氟乙烯烧杯中, 同时用大约 10mL 的水进行润湿, 再加入 5mL 的盐酸与 2mL 的氢氟酸, 并且在低温条件下进行溶解试样, 溶解完全后加入 0.5mL 的硝酸, 而后在反应完全后放置冷却到室温。与此同时, 再取不同量的锆标准溶液放在 50mL 的塑料容量瓶中, 再分别将其加入到溶解完全的氧氯化锆溶液中, 利用水稀释到一定刻度后混匀。最后再选择 ICP 光谱仪选择合适的波长进行对应测定, 以锆元素的浓度作为横坐标, 测定强度值作为纵坐标, 绘制出校准曲线, 同时校准曲线的线相关系数应不小于 0.999。

四、结论

在关于钛合金中锆元素的测定, 利用电感耦合等离子体原子发射光谱法发射光谱测定的方法可以有效检测钛合金中锆元素的含量, 通过对其元素值的分析研究, 可以得到对应锆元素的检出限和测定下限, 最后可以得到锆元素的相对标准偏差不大于 15%, 测定的结果同国家标准方法以及直流电弧原子发射光谱法基本相同, 可以在最大程度上满足用户对钛合金中锆元素含量分析的精度以及准确度的要求。

参考文献:

- [1] 王小静, 刘厚勇, 杨军红, 赵欢娟. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中锆 [J]. 化学分析计量, 2020, 29(02): 59-61+78.
 - [2] 杜米芳, 张健豪, 常国梁. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛及钛合金中铬和铜 [J]. 冶金分析, 2019, 39(12): 68-73.
 - [3] 刘婵, 刘庭亮, 江放明, 杨玉环. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定烟花爆竹烟火药剂中锆 [J]. 理化检验 (化学分册), 2019, 55(08): 966-967.
 - [4] 赵欢娟, 高明明, 杨军红, 贾梦琳, 王小静. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中的硼 [J]. 化学分析计量, 2019, 28(01): 52-54+75.
 - [5] 年季强, 华剑, 刘青青, 陆娜萍. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅锆合金中锆 [J]. 冶金分析, 2017, 37(05): 64-67.
- 作者简介: 周恋 (1993-07-08), 女, 汉族, 浙江省杭州市建德市人, 本科, 职称: 助理工程师, 研究方向: 金属元素的检测。