

作者

Shuli Cheng
PerkinElmer
Shanghai, China

使用 Avio Max 550 ICP-OES测定钛合金中的 常量和微量元素

引言

钛 (Ti) 合金因其高强度重量比、优异的机械性能、耐腐蚀性、耐高温性以及生物相容性而被称为

超合金。钛合金被广泛应用于各个行业和应用领域，如生物医学、航空航天、海洋和汽车行业，以及用于通过3D打印生产植入物，其中Ti-6Al-4V（也称为TC4或Ti64）是最重要的钛合金之一。众所周知，合金的化学成分会影响其性质和等级。为了保证材料质量，需要严格控制合金中添加剂和杂质元素的浓度。例如，钛合金中的Al、V、Fe、Sn、Cu等元素可提升高温抗蠕变性，而Y和Pd可改善耐腐蚀性和热稳定性。¹⁻²因此，对钛合金进行准确的元素分析对冶金和产品质量具有重要意义。

在现行国家标准（如ASTM E2371-13、中国国家标准GB/T 4698和行业标准HB 7716.13）中，电感耦合等离子体光学发射光谱技术（ICP-OES），因基质耐受性高、线性范围宽以及多元素分析能力等优点，被指定用于合金中的元素测定，浓度范围从%到ppm（百万分之一）。³⁻⁵

然而，使用ICP-OES分析钛合金的挑战之一是基质元素引起的光谱干扰：Ti、Al、V和Fe。在本应用中，使用珀金埃尔默Avio® 550 Max全谱直读式ICP-OES分析Ti64合金样品中的常量元素和微量元素，证明其准确测量复杂基质样品的卓越能力。

实验

样品制备

样品包括NIST 173c钛合金UNS R56400（美国马里兰州贝塞斯达美国国家标准技术研究所）和未知Ti64粉末。使用NIST 173c进行方法开发和准确度验证；认证值见表1。

表1. CRM 173c中的认证值。

元素	认证值%
Al	6.245
V	4.154
Cr	0.0165
Cu	0.004
Fe	0.213
Ni	0.0203
Mo	0.0068
Sn	0.01
Zr	0.0053

根据ASTM E2371检测标准方法，大多数钛合金类型可溶解在两种酸混合物中：HF-HNO₃或HCl-HF-HNO₃，其中含Mo、Pd和Ru的合金尤其需要HCl。为了比较消解有效性，使用两种酸混合物消解样品：HF+HNO₃ (5:1) 和HCl+HF+HNO₃ (2:3:1)。

称取约0.5 g Ti64合金样品，放入DigiTUBE®消解管中，然后加入去离子水（DI）和酸，如表2所示。由于反应性强，所有酸都应滴加。然后，根据表3中的程序，在样品制备模块（珀金埃尔默，美国康涅狄格州谢尔顿）中缓慢加热DigiTUBE，直到样品完全溶解。样品溶液冷却至室温并在聚丙烯容量瓶中用去离子水稀释至100 mL。

另外，用HF和HNO₃消解1 g纯Ti金属，并稀释至50 mL。该溶液含有2.0 g/L Ti，用于制备基质匹配的标准溶液。

表2. 消解钛合金的试剂量。

试剂	HF:HNO ₃ (5:1)	HCl:HF:HNO ₃ (2:3:1)
去离子水	0.1 mL	0.1 mL
HF	5 mL	3 mL
HCl	---	2 mL
HNO ₃	1 mL	1 mL

表3. 钛合金消解的样品制备模块程序。

步骤	数值
达到温度的时间/升温函数	1
维持温度的时间	30 min
设定温度	120 °C

表4. 校准标准品中分析物的浓度范围。

分析物	标准品1	标准品2	标准品3
Al	400	300	200
V	300	200	150
Fe	5	10	15
Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pd, Ru, Sn, Ta, W, Y, Zr	0.05	0.2	1

校准标准品制备

所有校准标准品溶液均制备为珀金埃尔默单元素和多元素标准溶液，以及制备的2.0 g/L Ti储备液。校准标准品与常量元素近似水平达到基质匹配，其中含4500 ppm Ti，以及表4中选择的分析物浓度，以匹配钛合金中的预期浓度。

仪器

所有分析均使用Avio 550 Max全谱直读式ICP-OES（珀金埃尔默）执行，其具有独特的中阶梯光栅光学部件和分段阵列电荷耦合器件探测器（SCD）⁶，提供高速分析以及同时测量所有元素。该仪器的专有通用数据采集（UDA）7技术可以在单次运行中收集每个样品的所有光谱数据，可以灵活选择所有元素波长，简化了方法开发。此外，Flat Plate™等离子技术⁸与垂直炬管设计相结合，使Avio能够处理高基质样品而无需大量稀释。最后，但同样重要的是，仪器的双重观测方式⁹功能可以在一种方法中测量常量元素和微量元素，设置径向视图来测定常量元素，轴向视图因其高灵敏度而用于微量元素。

使用耐HF的雾化器和雾化室。仪器的工作参数、波长、观测方式和背景校正列在表5和表6中。所有数据处理均使用于ICP的Syngistix™ 软件完成。

表5. Avio 550 Max ICP-OES仪器参数。

组件/参数	数值
雾化室	抗HF Tracey气旋
雾化器	PEEK MiraMist T2002
中心管	内径2.0 mm氧化铝
RF功率	1400 W
等离子气体流速	12 L/min
辅助气体流速	0.4 L/min
雾化器气体流速	0.60 L/min
进样量	1.0 mL/min
积分时间	1 - 5秒
重复次数	3
进样泵管	黑色/黑色 (内径0.76 mm)
废液管	红色/红色 (内径1.14 mm)

表6. 元素和波长。

元素	波长 (nm)	观测方式	背景校正
Al	394.401	径向	自动
Co	230.786	径向	1点
Cr	283.563	径向	自动
Cu	324.752	径向	自动
Fe	259.939	径向	自动
Mn	257.610	径向	自动
Mo	202.031	径向	自动
Ni	231.604	径向	自动
Pd	340.458	轴向	MSF
Ru	240.272	轴向	MSF
Sn	189.927	轴向	1点
Ta	226.230	轴向	1点
V	310.230	径向	自动
Y	360.073	径向	自动
W	207.912	轴向	1点
Zr	343.823	径向	自动

结果和讨论

分析金属样品时，通常采用较高稀释度来减少基质效应和光谱干扰。然而，稀释也降低了分析物浓度，这可能导致低浓度分析物测量更加困难。在这项工作中，钛合金样品稀释200倍，用于分析从ppm到百分之一浓度的所有元素。

为了处理常量元素引起的光谱干扰，我们将Syngistix软件¹⁰中包含的多元光谱拟合 (MSF) 功能应用于Ru和Pd。图1显示了1 ppm Pd和Ru以及基质元素：4500 ppm Ti、200 ppm V和10 ppm Fe的叠加谱图。如图2所示，通过应用MSF，有效消除了光谱干扰，产生无干扰的光谱 (粉色)，从而可以在极低浓度水平 (0.1 mg/L) 下准确测量Pd和Ru。

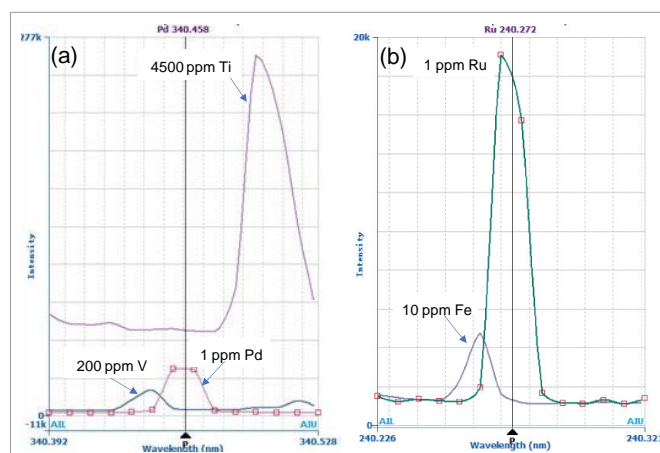


图1. 光谱图，显示 (a) 200 ppm V和4500 ppm Ti对1 ppm Pd 340.450以及 (b) 10 ppm Fe对1 ppm Ru 240.272的干扰。

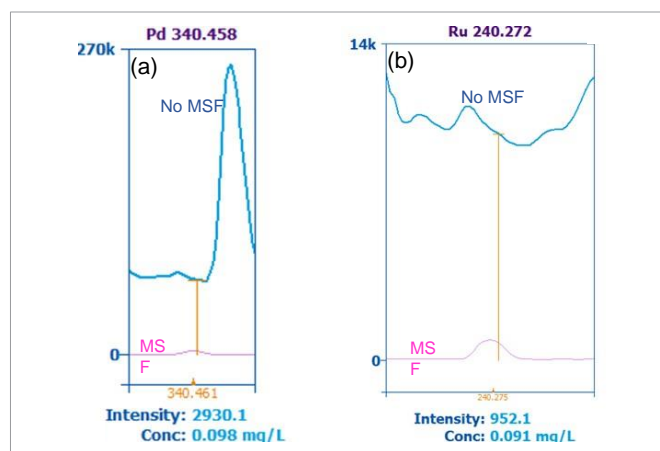


图2. NIST CRM 173C中应用 (粉色) 和未应用 (蓝色) MSF的加标 0.1 ppm (a) Pd和 (b) Ru的光谱图。

经过良好校准，所有元素的回归系数均大于0.999。通过对4500 mg/L钛基空白溶液的10份重复样本进行分析，测定了该方法的检出限（MDL）。图3显示了以3*MDL计算的样品报告限值（LOR）。LOR远低于ASTM E2371-13规定的下限，表明Avio 550 Max ICP-OES在准确分析钛合金样品方面具有出色灵敏度。

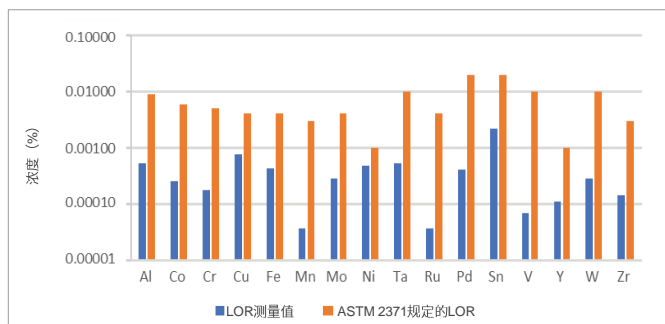


图3. 测量（蓝色）和ASTM E 2371-13中规定（橙色）的钛合金中分析物LOR。

样品分析结果

表7显示了两种酸混合物消解的未知Ti64样品的结果，表明两种制剂结果中所有元素一致性良好。

表7. 两种不同消解方法获得的Ti64钛合金结果。

元素	HCl-HF-HNO ₃ 制剂 (wt%)	HF-HNO ₃ 制剂 (wt%)
Al	6.07	6.10
Cr	0.0143	0.0146
Cu	0.00253	0.00248
Fe	0.190	0.188
Ni	0.0142	0.0141
V	4.22	4.20
Mo	0.00249	0.00252
Sn	< LOD	< LOD
Zr	0.00182	0.00178
Co	0.00083	0.00078
Mn	0.00141	0.00143
Pd	< LOD	< LOD
Ru	< LOD	< LOD
Ta	< LOD	< LOD
Y	< LOD	< LOD
W	< LOD	< LOD

LOD = 检测限

准确度

为了验证结果准确度，用两种酸混合物制备NIST CRM 173C并进行分析。图4比较了两种消解酸混合物的结果，显示所有元素均在认证值±10%以内，表明两种酸混合物均适用于测定钛基合金中的这些元素。

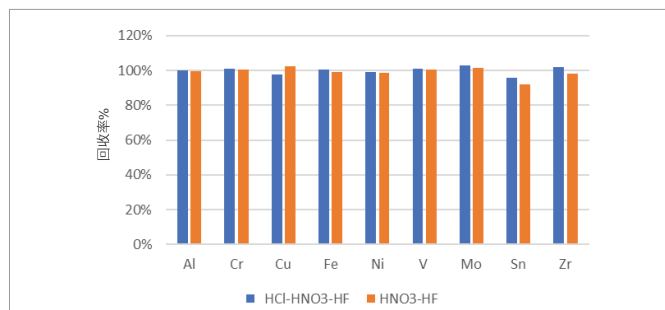


图4. 用HCl-HNO₃-HF（蓝色）和HNO₃-HF（橙色）消解的CRM 173c样品中认证元素的回收率。

由于没有NIST 173c中Co、Mn、Pd、Ru、Ta、Y和W的认证值，因此进行了加标回收率试验来验证这些元素方法。在消解后的CRM 173c样品溶液中加入0.1 mg/L，相当于固体中浓度为0.002%。如图5所示，所有回收率均在90%至110%范围内，表明Avio 550 Max系统能够通过使用MSF校正光谱干扰来测量低水平元素。加标回收率%

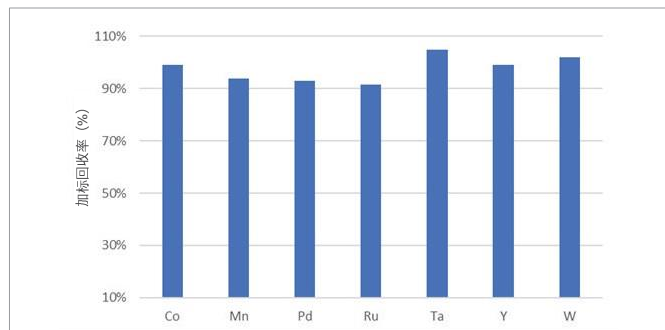


图5. NIST 173c样品中加标元素的回收率。

结论

本文的结果证明了Avio 550 Max全谱直读式ICP-OES分析具有挑战性的钛合金样品的能力。Flat Plate等离子技术、垂直炬管设计和双向观测使Avio 550 Max能够执行这种分析，并在广泛浓度范围内获得卓越的回收率。多元光谱拟合（MSF）成功应用于光谱干扰校正，确保了所有元素的结果准确，并且达到高回收率。

参考文献

1. Matthew J. Donachie, Jr., Titanium, a Technical Guide, 2000.
2. <https://titanium.net/>
3. ASTM E2371-13, Standard Test Method for Analysis of Titanium and Titanium Alloys by Direct Current Plasma and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.
4. GB/T 4698-2019, Methods for chemical analysis of titanium sponge, titanium and titanium alloys.
5. HB 7716 -2002, Spectrometric analysis of titanium alloys.
6. “Avio 550/560 Max ICP-OES Optical System and SCD Detector”, Technical Note, PerkinElmer, 2020.
7. “Universal Data Acquisition in Syngistix Software for Avio 550/560 Max ICP-OES”, Technical Note, PerkinElmer, 2020.
8. “Flat Plate Plasma Technology on the Avio Max Series ICP-OES”, Technical Note, PerkinElmer, 2020.
9. “Vertical Dual View on the Avio Max Series ICP-OES”, Technical Note, PerkinElmer, 2020.
10. “Multicomponent Spectral Fitting”, Technical Note, PerkinElmer, 2017.

所用耗材

组件/描述	部件号
PEEK MiraMist雾化器	N0775330
耐HF的旋流雾化室	N0790373
单元素标准品：铝，1000 mg/L	N9300184
单元素标准品：钒，1000 mg/L	N9303808
单元素标准品：铁，1000 mg/L	N9303771
单元素标准品：钼，1000 mg/L	N9303789
单元素标准品：钨，1000 mg/L	N9303795
单元素标准品：钽，1000 mg/L	N9303803
单元素标准品：钇，1000 mg/L	N9303810
单元素标准品：钨，1000 mg/L	N9303809
多元素标准品，珀金埃尔默纯IV	N9303941
进样传输管，扩口式PVC，黑色/黑色（内径0.76 mm）	N0777043
废液管，标准PVC，红色/红色（内径1.14 mm）	09908585
DigiTUBE，50 mL，带盖	N9308037

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



欲获悉全球办事处的完整清单，请登录www.perkinelmer.com/ContactUs

版权所有©2020 珀金埃尔默公司。保留所有权力。PerkinElmer®是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。