

АНАЛИЗ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ НА АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ AGILENT 4210

Прямое определение концентраций Al, B, Co, Cr, Mo, Ti, V и Zr в никелевом сплаве, растворенном в HNO₃-HCl-HF, без предварительной нейтрализации плавиковой кислоты

А.Аморин, М.Мельник, Agilent Technologies
post@energolab.com

Никелевые сплавы обладают высокой прочностью при высоких и низких температурах и устойчивостью к коррозии. Их применяют для изготовления технологических емкостей для химических и нефтехимических производств, а также деталей газовых турбин. В аэрокосмической и военно-промышленной отраслях никелевые сплавы часто используют при производстве деталей реактивных двигателей, включая лопасти турбин. Для получения требуемых свойств материала состав добавок и их концентрации тщательно подбирают. К примеру, титан (Ti) добавляют для повышения устойчивости к коррозии и увеличения удельной прочности сплава. Также известно, что низкие концентрации бора (B) и циркония (Zr) улучшают прочностные характеристики материала [1, 2]. Незначительное изменение в химическом составе может негативно повлиять на свойства сплавов, поэтому точный элементный анализ чрезвычайно важен для контроля качества конечной продукции. В работе представлена методика определения концентраций Al, B, Co, Cr, Mo, Ti, V и Zr в никелевом сплаве с помощью Agilent 4210 МП-АЭС.

Элементный анализ никелевых сплавов можно проводить неразрушающими методами анализа: рентгенофлуоресцентного (РФА), рентгеноструктурного (РСА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) – или с помощью искровой атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). Однако некоторые из этих методов ограничиваются исследованием только поверхности материала. Чтобы проанализировать общее содержание элементов в объеме образца, необходимо всю пробу растворить в смеси кислот, а затем исследовать с помощью подходящего спектроскопического метода – оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), или более нового – атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС). В данной статье представлена методика определения концентрации Al, B, Co, Cr, Mo, Ti, V и Zr в никелевом сплаве с использованием Agilent 4210 МП-АЭС.

Сплавы с содержанием Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Ge, Sn или Sb полностью растворяются только в растворах плавиковой кислоты (HF), а полное вскрытие образца – необходимое условие для подготовки проб к анализу. Стандартные стеклянные и кварцевые системы ввода проб применять нельзя, поскольку свободная плавиковая кислота их разъедает. Во избежание разъедания стекла и кварца остаточное содержание HF перед проведением анализа должно быть нейтрализовано путем добавления борной кислоты (H₃BO₃). В результате увеличивается время пробоподготовки, снижается эффективность работы лаборатории и возникает дополнительный источник загрязнения проб. Этот способ пробоподготовки категорически не подходит, если в число контролируемых элементов входит бор, как в данном конкретном случае. Поэтому лаборатории, выполняющие такие типы исследований, предпочитают использовать систему ввода проб из инертных материалов для

прямого анализа без предварительной нейтрализации плавиковой кислоты [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование

Agilent 4210 МП-АЭС – эмиссионный спектрометр для быстрого последовательного многоэлементного анализа, в котором используется индуцированная микроволновым излучением азотная плазма. Это повышает безопасность, избавляя от необходимости применения дорогостоящих и опасных газов, таких как ацетилен, и обеспечивает возможность работы спектрометра без вмешательства пользователя. Для поддержания плазмы азот можно подводить из баллона, сосуда Дьюара или генератора азота Agilent 4107 (с подачей воздуха от компрессора). Для содержащих HF растворов используется инертная система ввода проб, которая включает горелку для МП-АЭС серии 4200/4210 (рис.1), двухходовую камеру распыления и распылитель OneNeb Series 2, изготовленные из инертных материалов. Для улучшения долговременной стабильности и снижения отложений солей в распылителе при общем высоком содержании растворенных солей (TDS) в пробе применяют увлажнитель распыляющего газа.



Рис.1. Инертная горелка для МП-АЭС 4200/4210

Прибором управляет мощное и простое в использовании программное обеспечение MP Expert. Спектрометр МП-АЭС может работать в широком диапазоне длин волн, поэтому выбор спектрального интервала для работы обусловлен только поставленной задачей и необходимостью исключить влияние интерференций. В табл.1 приведен перечень рабочих параметров прибора, использованных в исследовании.

Таблица 1. Рабочие условия МП-АЭС Agilent 4210

Параметр прибора	Характеристика
Горелка	Легко устанавливаемая инертная горелка с инжектором из оксида алюминия
Распылитель	Инертный распылитель OneNeb Series 2
Расход распылителя	Оптимизирован индивидуально для каждого элемента, см. табл.4
Увлажнитель распыляющего газа	Монтируемый
Распылительная камера	Инертная двухходовая камера распыления
Трубки для ввода проб и внутренних эталонов	Маркировка оранжевый / зеленый, Solvaflex
Дренажные трубки	Маркировка синий / синий, Solvaflex
Обороты насоса, об / мин	15
Количество параллельных проб	3
Анализируемые элементы	Al, B, Co, Cr, Mo, Ti, V, Zr (Lu в качестве внутреннего стандарта)
Время считывания, с	B – 5, Lu – 3, Zr – 10, Al, Co, Cr, Mo, Ti и V – 1
Время выхода на режим, с	15
Время подачи пробы, с	30 (быстрая прокачка)
Время промывки, с	75 (быстрая прокачка)

Таблица 2. Аттестованные значения концентраций элементов для стандартного образца сплава IN 100 на основе никеля

Элемент	Концентрация, масс. %	Элемент	Концентрация, масс. %
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

Стандартный образец

Для валидации метода использовали аттестованный стандартный образец (сплав IN 100; (BCS/SS-CRM № 345)) от компании Bureau of Analysed Samples. Сплав IN 100 изготовлен на основе никеля и обладает высокой прочностью на разрыв при высоких температурах. IN 100 содержит высокую концентрацию Al и Ti, которые повышают его удельную прочность. Сплав успешно применяли для изготовления различных деталей: от лопаток лопастей и сопел турбин до цельнолитых колес [4]. В табл.2 представлены аттестованные значения концентраций элементов в сплаве IN 100.

Подготовка градуировочных стандартов и проб

При пробоподготовке использовали раствор в HNO₃-HCl-HF. Пробу номинальной массы 0,15 г точно взвесили и поместили в реакционную пробирку из инертного материала (PTFE). Затем добавили 3 мл азотной кислоты 69% (Merck) и 9 мл соляной кислоты 37% (Merck); компоненты тщательно

перемешали, а после этого добавили 2 мл плавиковой кислоты 48% (Merck) двумя порциями. Разложение пробы проводили с использованием системы микроволнового разложения проб UltraWave Single Reaction Chamber (SRC), которая служит одновременно и СВЧ-резонатором, и реакционным сосудом, что обеспечивает возможность достижения высоких температур. Пробирки не закупоривали, так как система Single Reaction Chamber находилась в атмосфере азота с давлением в 45 бар. Общий объем проб довели до 40 мл с помощью деионизированной воды с удельным сопротивлением 18 МОм. Для каждой пробы было как минимум три параллели. Температурная программа микроволнового разложения состояла из двух этапов длительностью 25 мин каждый при одинаковой мощности нагрева 1500 Вт. Сначала пробу нагревали до 250 °С, а затем выдерживали при этой температуре. Калибровочные стандарты готовили из аттестованных стандартных одноэлементных образцов Agilent на водной основе. Для приведения

Таблица 3. Состав градуировочных стандартов

Раствор	Элементы и концентрации в стандартах, мг/л							
	Al	B	Co	Cr	Mo	Ti	V	Zr
Стандарт	0	0	0	0	0	0	0	0
1	24		48	40		20	6	0,8
2	72		144	120		60	18	2,4
3	144		288	240		120	36	4,8
4	288		576	480		240	72	9,6
5					50			
6					100			
7					200			
8		1,5						
9		2,5						
10		5						
11		8						

Таблица 4. Эмиссионные линии, расход газа на распылитель, метод поправок на фон и на интерференцию для каждого элемента

Элемент	Длина волны, нм	Расход газа на распылитель, л/мин	Поправка на фон и интерференции	Мешающие элементы	Вид градуировочной зависимости	Коэффициент корреляции
Al	394,401	0,35	Авто		Линейная	0,999
B	249,772	0,45	FLIC + IStd	Ni	Рациональная	0,997
Co	344,917	0,35	Авто		Линейная	0,999
Cr	435,177	0,45	FLIC + IStd	V		
Mo	553,305	0,45	Авто			
Ti	453,324	0,35				
V	327,612	0,80	Авто + IStd			
Zr	383,676	0,40	FLIC + IStd	Ti, V, Ni		
Lu	261,542	0,45	Авто	Используется как внутренний стандарт		

в соответствии с матрицей кислот рабочих образцов, все калибровочные эталоны разбавили раствором царской водки (20%) и HF (5%) в деионизированной воде. Диапазон градуировки определяли на основании ожидаемых концентраций элементов в исследуемой пробе никелевого сплава IN 100. Градуировочные стандарты и их концентрации представлены в табл.3.

Выбор длин волн, поправки на фон и интерференцию

В табл.4 перечислены выбранные для проведения исследования эмиссионные линии, методы определения поправок на фон и на интерференцию. Выбранные длины волн обеспечивают минимальные помехи от интерференций и широкий динамический диапазон, устраняя необходимость во времязатратном разведении проб и повторном анализе.

В качестве внутреннего стандарта (Istd) использовали раствор лютеция 50 мг/л в 2% HNO₃. Перед распылением внутренний стандарт вводили в пробу в режиме реального времени с помощью Y-образной трубки.

Сплавы металлов могут содержать много элементов в различных концентрациях от ppm до уровней порядка 1%, а это может приводить к взаимному влиянию. Программное обеспечение MP Expert включает большую базу данных длин волн для выбора наиболее подходящих линий в зависимости от интенсивности сигнала аналита и возможных спектральных интерференций. При наличии

интерференций и когда нет других линий с нужной интенсивностью, для введения поправок используют программу под названием "быстрая линейная поправка на влияние интерференции" (FLIC) от Agilent [5]. FLIC можно применять, когда в узком спектральном интервале сосредоточено множество частично наложенных друг на друга эмиссионных линий, либо есть всего одна полоса. С помощью FLIC легко вносить поправки, учитывающие структурированный фоновый сигнал. Модели FLIC принимают в расчет фоновые сигналы от чистых растворов для калибровочной пробы, сигналы от исследуемых элементов и ожидаемых интерферирующих элементов/элемента в пробе. Таким образом, моделируются точные автоматические поправки на интерференции, идентифицированные в спектре анализируемой пробы.

В данном исследовании FLIC доказала свою эффективность в разрешении проблемы интерференции в стандартном образце. Растворы градуировочных стандартов, анализируемых элементов и интерферентов, использованные для разработки моделей FLIC, приведены в табл.5.

Определение содержания хрома в аттестованном стандартном образце IN 100 из сплава – хороший пример моделирования FLIC для устранения интерференции при определении концентраций в сложных образцах. В сплаве IN 100 концентрация хрома достаточно высокая, поэтому для исследования выбрали линию в спектре Cr с максимумом на 435,177 нм. Она довольно интенсивная и практически свободна от интерференций за исключением

Таблица 5. Последовательность разработки моделей FLIC (в скобках концентрации растворов, мг/л)

Элемент и длина волны, нм	Раствор чистой пробы	Раствор исследуемой пробы	Раствор интерферента 1	Раствор интерферента 2
V 249,772	Калибровочная проба	V (10)	Ni (10000)	
Cr 435,177		Cr (1000)	V (1000)	
Zr 383,676		Zr (100)	Ti (1000)	V (1000)

соседнего сигнала от V(I) на 435,287 нм. На рис.2 показаны сигналы для Cr 435,177 нм (красная линия) и интерферирующего элемента V (зеленая линия), причем пик V смоделирован с помощью FLIC. Такой способ позволяет прямо определять содержание Cr в пробе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пределы обнаружения метода

Пределы обнаружения метода (MDL) оценены путем 10-кратного повтора анализа разложенной в кислоте пробы стандарта в условиях метода. MDL определяли по 3σ-критерию для каждого элемента. Предел количественного определения (LOQ) для данного исследования был рассчитан как десятикратное стандартное отклонение определяемой концентрации, умноженное

на средний коэффициент разведения, использованный при пробоподготовке (267) (табл.6).

Долговременная стабильность

Для проверки долговременной стабильности прибора при длительных измерениях разложенную пробу никелевого сплава IN 100 анализировали каждые 4 мин в течение 8 ч непрерывных измерений. Каждые три часа проводили перекалибровку с использованием стандарта пробы и одного стандарта (эталон 3). После 8 ч работы наблюдалась хорошая долговременная стабильность по всем элементам со средним отклонением в пределах ±10% от аттестованных значений (рис.3) и долговременной точностью измерений менее 5% от относительного стандартного отклонения (RSD) (см. табл.6).

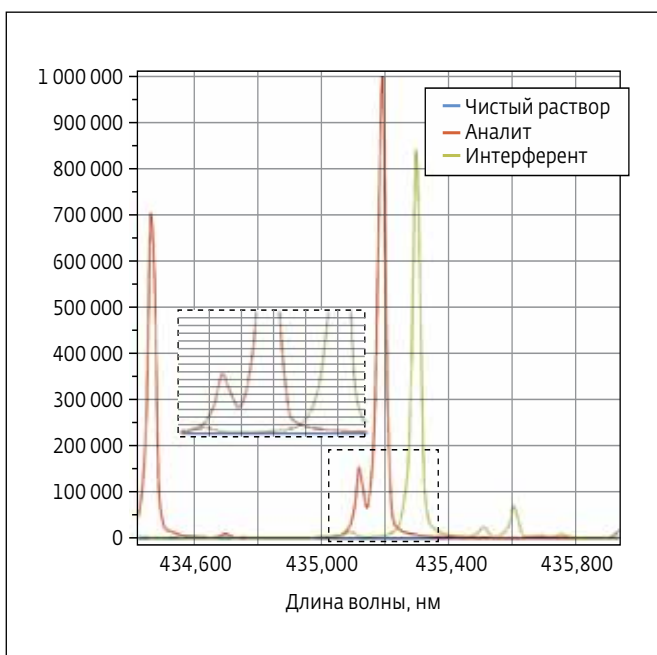


Рис.2. Спектральные интерференции для Cr на длине волны 435,177 нм, разрешенные с помощью FLIC

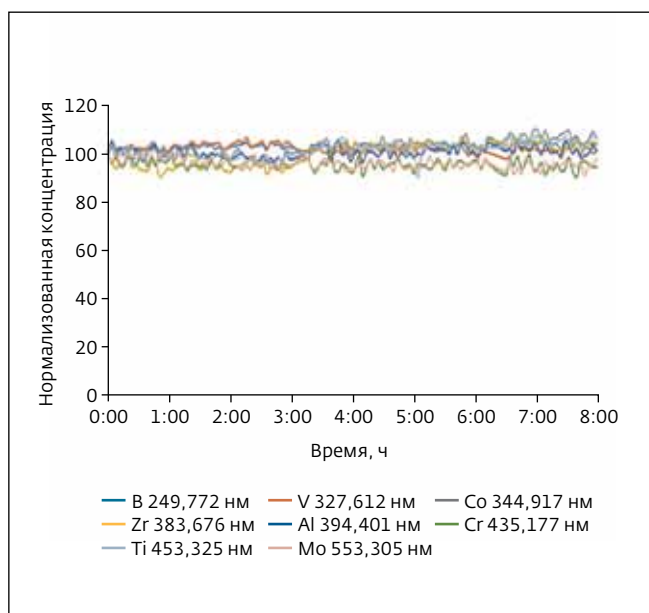


Рис.3. Долговременная стабильность результатов измерения концентрации элементов в аттестованном стандартном образце IN 100 из никелевого сплава

Таблица 6. Пределы обнаружения метода (MDL) и количественного определения (LOQ), а также долговременная точность (за 8 ч)

	Элемент и длина волны, нм							
	Al 394,401	V 249,772	Co 344,917	Cr 435,177	Mo 553,305	Ti 453,324	V 327,612	Zr 383,676
MDL в растворе (мг/л)	0,007	0,003	0,10	0,02	0,03	0,03	0,03	0,004
LOQ в твердой пробе (мг/кг)	6,2	2,8	89	20	24	26	23	3,5
RSD, %	2,1	1,3	3,1	2,2	2,1	3,0	1,7	4,5

Таблица 7. Степень извлечения и рассчитанные значения неопределенности* для элементов в аттестованном стандартном образце из никелевого сплава IN 100

Элемент и длина волны, нм	Содержание по сертификату, масс. %	Погрешность, масс. %	Результаты анализа, масс. %	Погрешность (n=22), масс. %	Соответствие сертификату, %
Al 394,401	5,58	0,07	5,33	0,12	95,4
V 249,772	0,019	0,003	0,020	0,0003	105,4
Co 344,917	14,71	0,07	15,52	0,20	105,5
Cr 435,177	9,95	0,08	10,68	0,14	107,4
Mo 553,305	3,01	0,06	3,01	0,05	100,0
Ti 453,324	4,74	0,06	4,55	0,08	96,0
V 327,612	1,00	0,04	0,95	0,01	95,0
Zr 383,676	0,044	0,001	0,041	0,001	93,1

Точность анализа аттестованного стандартного образца IN 100 из никелевого сплава

Погрешность анализа всех элементов, определенных в аттестованном стандартном образце никелевого сплава IN 100, находилась в пределах $\pm 10\%$ от аттестованных значений, что подчеркивает пригодность методики для определения концентраций в сплавах на основе никеля. В табл.7 представлены средние значения по результатам выполненных дважды трех серий измерений концентраций – по три пробы в каждой. Отметим достаточно большой диапазон определяемых концентраций за один анализ без разбавления.

Плавиновая кислота необходима в процессе разложения для обеспечения полного растворения и хорошей степени извлечения Ti, Mo и Zr.

Чтобы продемонстрировать эффективность HF в достижении полного разложения, два аттестованных стандартных образца из никелевого сплава IN 100 растворили только в смеси HCl-HNO₃ и исследовали. Затем сопоставили степень извлечения целевых элементов из растворов смеси кислот. Как и ожидалось, степень извлечения Mo, Ti и Zr была ниже, если разложение проводили только с использованием царской водки (рис.4).

ВЫВОДЫ

Результаты анализа аттестованного стандартного образца IN 100 из никелевого сплава показывают, что Agilent 4210 МП-АЭС обеспечивает эффективный и точный анализ сложных проб металлов и сплавов. Продемонстрирован широкий динамический диапазон одновременного

* Неопределенность (половина ширины доверительного интервала) рассчитана по формуле: $t \cdot S_m / \sqrt{n}$, где t – соответствующее значение двустороннего t -критерия Стьюдента при доверительной вероятности 95%, а S_m – стандартное отклонение (внутрилабораторных средств для аттестованного стандартного образца или определения концентраций в параллельных сериях проб для образца из сплава IN 100).

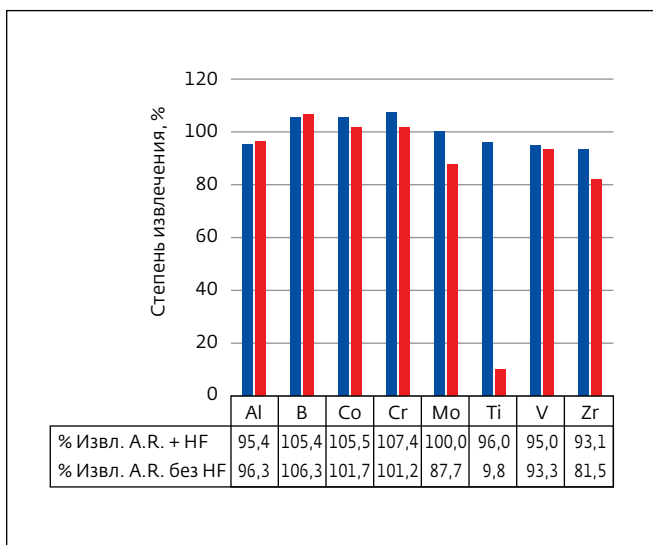


Рис.4. Точность определения концентрации выбранных элементов в аттестованном стандартном образце IN 100 из никелевого сплава, который растворяли только в HCl-HNO₃ (красный) и смеси кислот HF+HCl-HNO₃ (синий)

определения концентраций элементов – от сотен ppb до десятков процентов – в одном образце без предварительного разведения с высокой точностью. Показана хорошая долговременная ста-

бильность при непрерывных измерениях в течение 8 ч. Программа FLIC успешно смоделировала сложные интерферентные сигналы, обеспечив хорошие результаты для всех элементов в диапазоне концентраций в пределах трех порядков.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Decker R.F. and Freeman J.W.** 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. (Accessed online July 2016 at: <http://naca.central.cranfield.ac.uk/reports/1958/naca-tn-4286.pdf>)
2. **Kontis P.** et al. On the effect of boron on grain boundary character in a new polycrystalline superalloy // Acta Materialia. 2016. № 103. P. 688-699.
3. **McDonald D. and Amarin A.** 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 publication. 2015. 5991-5991EN.
4. Engineering Properties of IN-100 Alloy, Nickel Institute (Accessed online July 2016 at: <https://www.nickelinstitute.org/en/TechnicalLiterature/INCO%20Series/0483IN100AlloyEngineeringProperties.aspx>)
5. Agilent MP Expert Software, Agilent Publication, 2011, 5990-8975EN.