

# ICP-AES 法测定钛合金用 AlVSnCuFe 中间合金中常量元素含量

徐 兴<sup>1,2</sup>, 杨平平<sup>3</sup>, 刘雷雷<sup>3</sup>, 周 恺<sup>3</sup>

(1. 中国商飞上海飞机设计研究院, 上海 200126)

(2. 大型客机集成技术与模拟飞行全国重点实验室, 上海 200126)

(3. 西安汉唐分析检测有限公司, 陕西 西安 710201)

**摘要:** 采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES), 在最佳仪器参数情况下, 通过对溶解酸种类、称样量与定容体积、分析谱线、短时稳定性、共存元素干扰、工作曲线等进行研究, 优化了试验条件, 建立了钛合金用 AlVSnCuFe 中间合金中常量元素含量的 ICP-AES 测定方法。该方法中 Al 和 V 元素测定范围为 10.00%~50.00%, Fe 和 Cu 元素测定范围为 2.00%~10.00%, Sn 元素测定范围为 4.00%~20.00%; 加标回收率为 97.5%~103.2%, 精密度 (RSD) 不大于 2.5%。该方法具有检测准确度和稳定性好、效率高等特点, 有效解决了 AlVSnCuFe 中间合金中常量元素的检测问题。

**关键词:** 钛合金; 中间合金; AlVSnCuFe; 电感耦合等离子体原子发射光谱法

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2024)05-038-04

## ICP-AES Method for Constant Elements in AlVSnCuFe Intermediate Alloy for Titanium Alloys

Xu Xing<sup>1,2</sup>, Yang Pingping<sup>3</sup>, Liu Leilei<sup>3</sup>, Zhou Kai<sup>3</sup>

(1. COMAC Shanghai Aircraft Design & Research Institute, Shanghai 200126, China)

(2. State Key Laboratory of Airliner Integration Technology and Flight Simulation, Shanghai 200126, China)

(3. Xi'an Hantang Analysis & Test Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

**Abstract:** Under the optimal instrument parameters, the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was used to optimize the experimental conditions by studying the types of dissolved acids, sample size and constant volume, analytical spectral lines, short-term stability, coexisting element interference, standard solutions for working curves, etc., and an ICP-AES method for constant elements in AlVSnCuFe intermediate alloy for titanium alloys was established. This method is suitable for the determination of constant elements in intermediate alloy, and has the characteristics of good test accuracy, high efficiency, and good stability. The testing range for Al and V elements is 10.00% to 50.00%, the testing range for Fe and Cu elements is 2.00% to 10.00%, and the testing range for Sn element is 4.00% to 20.00%. The spiked recovery rate is 97.5% to 103.2%, and the precision RSD is not more than 2.5%. This method effectively solves the problem of detecting constant elements in AlVSnCuFe intermediate alloy.

**Keywords:** titanium alloy; intermediate alloy; AlVSnCuFe; inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

钛及钛合金具有比强度高、耐腐蚀、耐高温等优良性能, 在航天航空、化工、机械、能源等领域得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。采用单元素添加的方法制备多元素钛合金时, 由于添加元素与钛的密度、熔点、分配系数等存在差异, 易造成元素分布不均匀、夹杂、偏析、气

孔等冶金缺陷。目前国内外钛加工企业多采用添加中间合金的方法解决此类冶金缺陷问题, 这主要得益于该方法具有能够平衡熔化温度和密度、铸锭气体杂质含量低、熔炼工艺简单等特点<sup>[4-5]</sup>, 同时通过该方法可有效提升铸锭化学元素的均匀性, 减小钛合金熔炼过程中的冶金缺陷, 促进我国钛合金加工产品向高端装备领域迈进。自 2006 年以来, 国内出现了多家中间合金生产厂家, 但多以生产二元 AlV、AlMo 中间合金

收稿日期: 2024-06-07

基金项目: 陕西省科技资源开放平台项目 (2024CX-GXPT-28)

通信作者: 杨平平 (1981—), 男, 正高级工程师。

为主。为满足钛合金产业高质量发展的要求,中间合金牌号种类逐渐多样化,出现了三元、四元与五元等多元中间合金。上述中间合金中,AlV 中间合金、AlMo 中间合金、AlMoV 中间合金等七类产品已经实现规范化生产,且形成了行业产品标准<sup>[6-12]</sup>。

AlVSnCuFe 是一种新型五元中间合金,其熔点与纯钛接近,为 1149 °C。选用 AlVSnCuFe 作为钛合金熔炼原材料,熔炼过程中电流稳定,容易控制,不易造成质点性夹杂。准确测定 AlVSnCuFe 中间合金中常量元素的含量,对于指导生产具有重要现实意义。

目前,中间合金化学成分含量检测标准只有 YS/T 1075<sup>[13]</sup>,该系列标准的测定对象为二元 AlV 和 AlMo 中间合金,不适合用于多元中间合金中化学元素含量的测定。针对 AlVSnCuFe 中间合金化学成分测定需求,充分结合仪器设备自动化、快速化发展现状,系统研究了电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测试 AlVSnCuFe 中间合金中常量元素含量的方法,以期进一步提升产品质控效率,推进产品质量控制的规范化、标准化发展。

## 1 实验

### 1.1 试剂及材料

除非另有说明,分析中仅使用确认为分析纯的试剂。主要试剂有:水,符合 GB/T 6682—2008 标准二级水要求;硝酸, $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ;盐酸, $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ;氢氟酸, $\rho=1.13\text{ g/mL}$ ;铝、钒、铁、铜、锡为有证标准溶液,1 mg/mL。

### 1.2 仪器参数选择

根据 Thermal ICP Pro X 发射光谱仪使用说明与样品测试情况,考察射频发射功率、雾化气流量、辅助气流量等因素对待测元素光谱强度的影响,确定出最佳实验条件,见表 1。

表 1 仪器最佳实验条件

Table 1 Optimal test conditions of instrument

Power /W	Atomization gas flow rate/L min <sup>-1</sup>	Auxiliary air flow rate /L min <sup>-1</sup>	Cooling air flow rate /L min <sup>-1</sup>	Vertical height/mm
1150	0.70	0.5	12	12

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 试样称量

称取 0.10 g AlVSnCuFe 中间合金样品(粒度小于 500  $\mu\text{m}$ ),精确至 0.0001 g。进行 2 次平行试验,取平均值作为测量结果。

#### 1.3.2 试样溶液配制

将样品置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,以 5 mL 水润湿,加入 2 mL 硝酸和 6 mL 盐酸,低温加热至试样溶解,随后冷却至室温。移入 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

移取上述溶液 10 mL 于另一 100 mL 塑料容量瓶中,加入试样溶解时等体积的酸,用水稀释至刻度,混匀。

#### 1.3.3 工作曲线溶液配制

为保持工作曲线溶液与试样溶液的成分、粘度一致,采用基体匹配法,移取适量待测元素标准溶液,按表 2 方案配置标准工作曲线溶液,其酸度应与试样溶液保持一致。

表 2 工作曲线溶液配制方案

Table 2 Preparation schemes for calibration curve solution

Element	Solution concentration/ $\mu\text{g mL}^{-1}$					
	1	2	3	4	5	6
Al	0	10	20	30	40	50
V	0	10	20	30	40	50
Fe	0	2	4	6	8	10
Cu	0	2	4	6	8	10
Sn	0	4	8	12	16	20

#### 1.3.4 测定

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪,在选定的待测元素波长处,测定系列校准溶液中各元素的光发射强度。以浓度为横坐标,光发射强度为纵坐标,绘制工作曲线,确保各元素工作曲线线性相关系数不小于 0.999。

利用绘制好的工作曲线进行试液的测定,由计算机自动给出各待测元素的质量浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶解酸的选择

称取 0.10 g AlVSnCuFe 中间合金样品,置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 2 mL 硝酸+6 mL 盐酸或 5 mL 硝酸+2 mL 氢氟酸,加热 20 min 后完全溶解,溶液透明清亮,呈绿色。由此可见,硝酸-盐酸混合酸与硝酸-氢氟酸混合酸均可以溶解 AlVSnCuFe 中间合金,但考虑到氢氟酸溶解试样需要配备耐 HF 进样系统,为满足更多实验室检测需要,选择硝酸-盐酸混合酸溶解试样,既能保证样品的溶解效率,又可降低设备的使用成本。

### 2.2 称样量和定容体积

ICP-AES 测定溶液中金属元素的浓度上限推荐不

超过 100 μg/mL, 过高浓度会导致检测信号溢出。AlVSnCuFe 中间合金中主元素含量较高, 在制备试样溶液时, 采取减少称样量、增大定容体积或进行溶液分取等方式对待测溶液浓度予以控制。本方法选择的称样量为 0.10 g, 待样品溶解后定容至 100 mL, 分取 10 mL 移入另一 100 mL 容量瓶中进行测定。

### 2.3 分析谱线选择

利用 ICP-AES 法测定元素含量时, 为避免共存元素对待测元素的光谱干扰, 选择合适的分析谱线尤为重要。为确定待测元素的分析谱线, 配制含 5 种待测元素的混合标准溶液; 根据仪器推荐的分析波长, 每种待测元素选择 2 条灵敏度较高的谱线; 通过对混合标准溶液进行光谱扫描, 获得相关谱线强度。采用背景校正技术扣除背景, 对各元素谱线的信噪比、灵敏度和元素干扰进行分析可知: Al 元素 394.401 nm 处谱线信号强度高, 干扰小; Cu 元素 324.754 nm 处谱线信号强度高, 干扰小; Fe 元素 238.204 nm 处谱线信号强度高, 干扰小; Sn 元素 189.989 nm 处不受共存元素干扰, 283.999 nm 处谱线易受到 V 元素的干扰; V 元素 309.311 nm 处谱线干扰可通过背景校准消除, 310.230 nm 处谱线无共存离子干扰。经综合分析后, 确定的各元素分析谱线见表 3。

表 3 元素分析谱线

Table 3 Elemental analysis spectral lines

Element	Wavelength/nm
Al	394.401
Cu	324.754
Fe	238.204
Sn	189.989
V	310.230

### 2.4 仪器短时稳定性

分别对 Al、Cu、Fe、Sn 和 V 5 种标准溶液连续测定 5 次, 以发射光谱谱线强度的相对标准偏差表示仪器短时稳定性, 结果见表 4。由表 4 可知, 各元素谱线强度的相对标准偏差均小于 1%, 说明针对待测元素, 仪器的短时稳定性较好, 能够满足试验需求<sup>[14]</sup>。

表 4 元素谱线强度的相对标准偏差

Table 4 Relative standard deviation (RSD) of spectral intensity of elements

Element	Al	Cu	Fe	Sn	V
RSD/%	0.74	0.34	0.42	0.69	0.47

### 2.5 共存元素干扰

为验证 AlVSnCuFe 中间合金中共存元素对待测元素的影响, 配制了 Al、Cu、Fe、Sn、V 单元素标准溶液及其组成模拟样品 (AlVSnCuFe 混合溶液)。按照试验方法测定各元素在模拟样品中的发射强度, 将其与单元素标准溶液发射光谱的谱线强度进行对比, 结果见表 5。由表 5 可知, 除 Fe 元素外, 单元素 Al、V、Sn 和 Cu 的谱线强度略小于多元素混合液的谱线强度, 因此在配制校准曲线工作溶液时采用基体匹配法, 以消除校准工作溶液与试样溶液的粘度差异, 避免两种溶液因传质效率不同而引起干扰。

表 5 单元素和多元素混合液的光谱强度

Table 5 Spectral intensity of single element and multi-element mixture solution

Element	Intensity				
	Al	V	Sn	Cu	Fe
Al (35 μg/mL)	107 535	—	—	—	—
V (40 μg/mL)	—	274 343	—	—	—
Sn (15 μg/mL)	—	—	4900	—	—
Cu (5 μg/mL)	—	—	—	17 097	—
Fe (5 μg/mL)	—	—	—	—	18 779
Al+V+Sn+Cu+Fe	108 070	275 889	5375	17 160	18 712

### 2.6 工作曲线

在最佳实验条件下, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪对工作曲线标准溶液进行测定, 待测元素工作曲线见表 6。通过元素工作曲线可知, 该方法 Al、V 元素测定范围为 10.00%~50.00% (质量分数, 下同), Fe、Cu 元素测试范围为 2.00%~10.00%, Sn 元素测试范围为 4.00%~20.00%。

表 6 元素工作曲线

Table 6 Working curve of elements

Element	Working curve	Linear coefficient
Al	y=1470.56x+51.439	0.9999
Cu	y=640.70x+1.22	0.9995
Fe	y=3517.85x+9.89	0.9990
Sn	y=80.28x+2.38	0.9996
V	y=9357.96x+136.8	0.9999

## 3 样品分析

### 3.1 样品测试结果与精密度

对 AlVSnCuFe 中间合金中元素含量独立测定 10

次, 测试结果与精密度实验数据见表7。由表7可知, AlVSnCuFe 中间合金的测试精密度较高, 相对标准偏差(RSD)均不大于2.5%。

表7 AlVSnCuFe 中间合金测试结果与精密度

Table 7 Sample test results and precision of AlVSnCuFe intermediate alloy

Element	Test result/%	Average RSD	
		/%	/%
Al	35.25, 35.67, 35.82, 35.23, 35.26, 35.36, 36.19, 35.29, 34.37, 34.24	35.26	1.69
V	41.82, 40.74, 41.46, 40.82, 42.85, 42.56, 42.61, 41.66, 41.58, 41.49	41.76	1.73
Sn	13.43, 13.55, 13.56, 13.34, 13.05, 13.59, 13.28, 13.01, 13.59, 13.02	13.34	1.81
Cu	4.81, 4.82, 4.77, 4.90, 4.65, 4.83, 4.89, 4.99, 4.85, 4.71	4.82	2.01
Fe	5.04, 5.01, 5.02, 5.00, 4.94, 5.03, 5.04, 5.25, 4.95, 5.02	5.03	1.68

### 3.2 加标回收试验

为确认方法的准确性, 针对 AlVSnCuFe 中间合金开展了加标回收试验, 加标回收数据见表8。由表8可知, AlVSnCuFe 中间合金加标回收率在 97.5%~103.2%之间。以上分析表明, 采用 ICP-AES 法测定 AlVSnCuFe 中间合金中常量元素含量, 具有检测结果准确、效率高、稳定性好等特点, 可应用于实际生产分析。

表8 AlVSnCuFe 中间合金加标回收试验

Table 8 Spiked recovery test for AlVSnCuFe intermediate alloy

Element	Assigned value	Add	Test result	Recovery rate
	/%	/%	/%	/%
Al	35.26	5	40.14	97.6
V	41.76	5	46.67	98.2
Sn	13.34	5	18.22	97.6
		10	23.56	102.2
Cu	4.82	2	6.77	97.5
		5	9.98	103.2
Fe	5.03	2	7.06	101.5
		5	10.15	102.4
		10	15.29	102.6

## 4 结论

(1) 采用硝酸-盐酸在加热条件下溶解样品, 既能保证样品的溶解效率, 又可降低设备使用成本。

(2) 采用 ICP-AES 法测定 AlVSnCuFe 中间合金中常量元素含量, Al、V 元素测定范围为 10.00%~50.00%, Fe、Cu 元素测试范围 2.00%~10.00%, Sn 元素测试范围为 4.00%~20.00%。该方法加标回收率为 97.5%~103.2%, RSD 不大于 2.5%。

(3) 采用 ICP-AES 法测定 AlVSnCuFe 中间合金中常量元素含量, 具有检测结果准确、效率高、稳定性好等特点, 可应用于实际生产分析。

### 参考文献 References

- [1] 洪权, 郭萍, 周伟. 钛合金成形技术与应用[J]. 钛工业进展, 2022, 39(5): 27-32.
- [2] Zhao Y Q, Wu C, Wang H. Advance in relationship between tensile strength and toughness for 1200 MPa high strength and high toughness Ti-alloy with damage tolerance[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(12): 4389-4397.
- [3] Yang W B, Huo Y M, He T, et al. Microstructure evolution of TC16 titanium alloy for producing aerospace fasteners during cold compression[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(2): 386-391.
- [4] 乔敏. 中国钛合金用多元中间合金[J]. 世界有色金属, 2019(6): 1-3.
- [5] 冯军宁, 胡志杰, 马忠贤, 等. 钛合金用中间合金及其标准化[J]. 世界有色金属, 2016(4): 49-52.
- [6] 全国有色金属标准化技术委员会. 钒铝中间合金: YS/T 579—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [7] 全国有色金属标准化技术委员会. 钼铝中间合金: YS/T 676—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 全国有色金属标准化技术委员会. 钛合金用铝硅中间合金: YS/T 776—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [9] 全国有色金属标准化技术委员会. 钛合金用铝锡中间合金: YS/T 824—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [10] 全国有色金属标准化技术委员会. 钼钒中间合金: YS/T 1023—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [11] 全国有色金属标准化技术委员会. 铝钒锡铬中间合金: YS/T 1078—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [12] 全国有色金属标准化技术委员会. 钒铝铁中间合金: YS/T 2079—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [13] 全国有色金属标准化技术委员会. 钒铝、钼铝中间合金化学分析方法 第13部分: 铁、硅、钼、铬含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法: YS/T 1075.11—2022. [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [14] 全国有色金属标准化技术委员会. 合格评定 化学分析方法确认和验证指南: GB/T 27417—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.