

电感耦合等离子体 原子发射光谱法 测定高温合金化学元素成分

李帆 叶晓英 赵海燊 耿小颖 杨春晟 著



 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

电感耦合等离子体原子发射光谱 法测定高温合金化学元素成分

李帆 叶晓英 赵海燊 耿小颖 杨春晟 著



机械工业出版社

电感耦合等离子体原子发射光谱法（简称 ICP - AES）是当前材料分析领域应用范围最广、效率最高的先进分析方法。本书采用该方法成功测定常见牌号高温合金中 Al、B、Ca 等 21 种痕量、微量和常量分析元素，并系统研究了其中多种分析元素的样品溶解方法，同时在不同 ICP - AES 发射光谱仪上进行了 22 种元素间的光谱干扰研究。

本书研究获得的分析方法效率高，有很高的实用价值。本书可供采用 ICP - AES 对高温合金和钢中常见化学元素进行分析的工作人员使用，也可供采用此技术分析金属材料的分析工作者学习参考。

图书在版编目（CIP）数据

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高温合金化学元素成分/李帆等著.
—北京：机械工业出版社，2014.11
ISBN 978-7-111-47570-5

I. ①电… II. ①李… III. ①电感耦合等离子体光谱法 - 应用 - 耐热合金 - 化学元素 - 测定 IV. ①O657.31②TG132.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2014）第 170026 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037）

策划编辑：孔 劲 责任编辑：孔 劲 张元生

版式设计：霍永明 责任校对：肖 琳

封面设计：马精明 责任印制：刘 岚

涿州市京南印刷厂印刷

2015 年 2 月第 1 版第 1 次印刷

184mm × 260mm 33.75 印张 · 911 千字

0001—2000 册

标准书号：ISBN 978-7-111-47570-5

定价：98.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线：010 - 88361066

机工官网：www.cmpbook.com

读者购书热线：010 - 68326294

机工官博：weibo.com/cmp1952

010 - 88379203

金书网：www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网：www.cmpedu.com

前 言

高温合金是指以铁、镍、钴为基体，能在 600℃ 以上的高温及一定应力作用下长期工作的一类材料。镍基、铁镍基高温合金在航空航天、核能、能源动力、交通运输、石油化工、冶金矿山和玻璃建材等军用、民用领域应用广泛，在现代航空发动机中用量占发动机质量的 40% ~ 60%，主要用于导向器、涡轮叶片、涡轮盘和燃烧室四大热端部件。

高温合金是化学元素非常复杂的合金材料，高温合金分析常规元素达 20 多种，单晶高温合金常规分析元素达 30 种以上。

电感耦合等离子体原子发射光谱分析方法（ICP - AES）快速、准确、简便，采用 ICP - AES 可以同时或顺序测定 70 多个痕量、微量和常量元素，其多元素同时检测的能力是其他分析技术所无法比拟的。由于 ICP - AES 的普及以及具有在一定范围内替代操作冗长、劳动强度大的湿式化学分析方法的能力，ICP - AES 已经成为目前材料组分分析中应用范围最广、效率最高、最重要的常规分析手段之一。

建立高效的高温合金中化学成分 ICP - AES 是全体高温合金分析工作者的迫切需求。本书的编写人员为适应这一需求进行了大量的研究工作，建立了准确、可靠、快速、通用的分析方法，并将研究中的大量有用信息展示在本书中。

本书系统研究了高温合金中 22 种元素间的光谱干扰、常见高温合金中多个分析元素的样品溶解方法和基体对分析元素的影响，并用干扰水平概念定量描述了 ICP - AES 分析中的光谱干扰问题。

本书研究思路严谨、研究内容翔实、研究的高温合金牌号众多，研究的分析元素多达 21 种，且其含量范围较宽，研究方法准确、可靠，可以满足镍基、铁镍基高温合金中 Al、B、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Hf、Mg、Mn、Mo、Nb、Si、Ta、Ti、V、W、Y、Zn、Zr 21 种常规分析元素的分析要求，并基本适用于所有型号的 ICP - AES 发射光谱仪。

本书按照分析元素的特点分为九个小专题进行研究，但在撰写时为方便读者阅读和查询有关信息，每一分析元素作为一个章节。

本书对采用 ICP - AES 进行高温合金和钢中常见化学元素分析的分析工作者有很大的参考价值，也可供采用此技术分析金属材料的分析工作者学习参考。

本书由中国航空工业集团公司北京航空材料研究院检测研究中心化学分析研究室李帆（除第 7、9、18、21 章外全部章节）、叶晓英（第 7 章、第 18 章）、赵海焯（第 21 章）、耿小颖（第 9 章）同志编写，由杨春晟同志进行全文修改。

在本书编写过程中，得到中航工业沈阳飞机工业（集团）公司理化测试中心侯丽华和王丽荣同志、中航工业沈阳黎明航空发动机（集团）有限责任公司技术中心闫秀芬和詹秀嫣同志的大力支持；本书研究内容所形成的分析方法，在钢铁研究总院测试中心、黎明机械厂进行了方法复验；本书的编写出版得益于中航工业北京航空材料研究院陶春虎副总师的鼓励和支持，在此一并表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，衷心希望读者批评指正。

编 者

目 录

前言

第1章 概述	1
1.1 高温合金与高温合金分析方法	1
1.2 国内外研究进展	2
1.3 高温合金牌号统计	8
1.4 高温合金样品溶解方法统计	8
1.5 研究方法和研究内容	10
第2章 镍基、铁镍基高温合金中铝元素的测定	11
2.1 实验部分	11
2.1.1 仪器与试剂	11
2.1.2 分析线和内标线	12
2.1.3 样品溶液配制	13
2.2 结果与讨论	13
2.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对铝的光谱干扰研究	13
2.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	20
2.2.3 不同型号仪器测定高温合金中铝元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	24
2.2.4 分析方法检出限试验	32
2.3 小结	32
第3章 镍基、铁镍基高温合金中硼元素的测定	34
3.1 实验部分	34
3.1.1 仪器与试剂	34
3.1.2 分析线	34
3.1.3 样品溶液配制	34
3.2 结果与讨论	35
3.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对硼的光谱干扰研究	35
3.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	42
3.2.3 五种工作曲线比较	45
3.2.4 不同工作曲线测定高温合金中硼元素的数据比较	49
3.2.5 不同型号仪器测定高温合金中硼元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	69
3.2.6 分析方法检出限试验	84
3.3 小结	84
第4章 镍基、铁镍基高温合金中钙元素的测定	86
4.1 实验部分	86
4.1.1 仪器与试剂	86
4.1.2 分析线	86
4.1.3 样品溶液配制	86
4.2 结果与讨论	87
4.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对钙的光谱干扰研究	87

4.2.2 钙的仪器检出限试验	91
4.2.3 无基体工作曲线对钙准确度影响试验	92
4.2.4 不同型号仪器测定高温合金中钙元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	93
4.2.5 分析方法检出限试验	97
4.3 小结	97
第5章 镍基、铁镍基高温合金中铈元素的测定	98
5.1 实验部分	98
5.1.1 仪器与试剂	98
5.1.2 分析线	99
5.1.3 样品溶液配制	99
5.2 结果与讨论	99
5.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对铈的光谱干扰研究	99
5.2.2 样品溶解试验	105
5.2.3 基体对铈准确度的影响	106
5.2.4 不同型号仪器测定高温合金中低含量铈的线性试验、准确度和精密度试验 (测量范围 0.001% ~ 0.100%)	109
5.2.5 不同型号仪器测定高温合金中高含量铈的线性试验、准确度和精密度试验 (测量范围 0.10% ~ 1.00%)	114
5.2.6 不同型号仪器测定高温合金中较低含量铈的线性试验、准确度和精密度试验 (测量范围 0.01% ~ 0.10%)	118
5.3 小结	124
第6章 镍基、铁镍基高温合金中钴元素的测定	126
6.1 实验部分	126
6.1.1 仪器与试剂	126
6.1.2 分析线和内标线	127
6.1.3 样品溶液配制	127
6.2 结果与讨论	128
6.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对钴的光谱干扰研究	128
6.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	134
6.2.3 不同型号仪器测定高温合金中钴元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	137
6.2.4 分析方法检出限试验	143
6.3 小结	144
第7章 镍基、铁镍基高温合金中铬的测定	145
7.1 实验部分	145
7.1.1 仪器与试剂	145
7.1.2 分析线和内标线	146
7.1.3 样品溶液配制	146
7.2 结果与讨论	146
7.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对铬的光谱干扰研究	146
7.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	151
7.2.3 基体对铬准确度的影响	155
7.2.4 两种工作曲线比较	157
7.2.5 不同型号仪器测定高温合金中铬元素分析方法的线性试验和精密度、准确度试验	158
7.2.6 分析方法检出限试验	172

7.3 小结	172
第8章 镍基、铁镍基高温合金中铜元素的测定	174
8.1 实验部分	174
8.1.1 仪器与试剂	174
8.1.2 分析线和内标线	175
8.1.3 样品溶液配制	176
8.2 结果与讨论	176
8.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对铜的光谱干扰研究	176
8.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	182
8.2.3 不同型号仪器测定高温合金中铜元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	186
8.2.4 分析方法检出限试验	194
8.3 小结	194
第9章 镍基、铁镍基高温合金中铁元素的测定	195
9.1 实验部分	195
9.1.1 仪器与试剂	195
9.1.2 分析线和内标线	196
9.1.3 样品溶液配制	196
9.2 结果与讨论	197
9.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对铁的光谱干扰研究	197
9.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	203
9.2.3 不同型号仪器测定高温合金中铁元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	206
9.2.4 分析方法检出限试验	211
9.3 小结	211
第10章 镍基、铁镍基高温合金中铅元素的测定	212
10.1 实验部分	212
10.1.1 仪器与试剂	212
10.1.2 分析线和内标线	213
10.1.3 样品溶液配制	213
10.2 结果与讨论	213
10.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对铅的光谱干扰研究	213
10.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	220
10.2.3 不同型号仪器测定高温合金中铅元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	223
10.2.4 分析方法检出限试验	229
10.3 小结	230
第11章 镍基、铁镍基高温合金中镁元素的测定	231
11.1 实验部分	231
11.1.1 仪器与试剂	231
11.1.2 分析线	231
11.1.3 样品溶液配制	231
11.2 结果与讨论	232
11.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对镁的光谱干扰研究	232
11.2.2 分析元素仪器检出限测量	238
11.2.3 无基体工作曲线对镁准确度的影响研究	238
11.2.4 不同型号仪器测定高温合金中镁元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	240

11.2.5 分析方法检出限试验	246
11.3 小结	246
第 12 章 镍基、铁镍基高温合金中锰元素的测定	248
12.1 实验部分	248
12.1.1 仪器与试剂	248
12.1.2 分析线和内标线	249
12.1.3 样品溶液配制	249
12.2 结果与讨论	250
12.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对锰的光谱干扰研究	250
12.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	256
12.2.3 不同型号仪器测定高温合金中锰元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	259
12.2.4 分析方法检出限试验	266
12.3 小结	266
第 13 章 镍基、铁镍基高温合金中钼元素的测定	268
13.1 实验部分	268
13.1.1 仪器与试剂	268
13.1.2 分析线和内标线	269
13.1.3 样品溶液配制	269
13.2 结果与讨论	270
13.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对钼的光谱干扰研究	270
13.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	276
13.2.3 不同型号仪器测定高温合金中钼元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	280
13.2.4 分析方法检出限试验	290
13.3 小结	290
第 14 章 镍基、铁镍基高温合金中铌元素的测定	291
14.1 实验部分	291
14.1.1 仪器与试剂	291
14.1.2 分析线和内标线	292
14.1.3 样品溶液配制	292
14.2 结果与讨论	292
14.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对铌的光谱干扰研究	292
14.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	299
14.2.3 不同型号仪器测定高温合金中铌元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	302
14.2.4 分析方法检出限试验	311
14.3 小结	311
第 15 章 镍基、铁镍基高温合金中硅元素的测定	313
15.1 实验部分	313
15.1.1 仪器与试剂	313
15.1.2 分析线	314
15.1.3 样品溶液配制	314
15.2 结果与讨论	314
15.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对硅的光谱干扰研究	314
15.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	319
15.2.3 样品溶解试验	323

15.2.4	硅元素的仪器检出限测量	325
15.2.5	基体对硅准确度的影响	326
15.2.6	两种工作曲线测定高温合金中硅的比较	327
15.2.7	不同型号仪器测定高温合金中硅元素分析方法的线性试验和精密度、准确度试验	331
15.2.8	分析方法检出限试验	335
15.3	小结	335
第16章	镍基、铁镍基高温合金中钽元素的测定	337
16.1	实验部分	337
16.1.1	仪器与试剂	337
16.1.2	分析线和内标线	338
16.1.3	样品溶液配制	338
16.2	结果与讨论	339
16.2.1	高温合金中基体元素和共存元素对钽的光谱干扰研究	339
16.2.2	高温合金三种溶解方法数据对比	345
16.2.3	不同型号仪器测定高温合金中钽元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	348
16.2.4	分析方法检出限试验	354
16.3	小结	354
第17章	镍基、铁镍基高温合金中钛元素的测定	355
17.1	实验部分	355
17.1.1	仪器与试剂	355
17.1.2	分析线和内标线	356
17.1.3	样品溶液配制	356
17.2	结果与讨论	357
17.2.1	高温合金中基体元素和共存元素对钛的光谱干扰研究	357
17.2.2	高温合金三种溶解方法数据对比	363
17.2.3	不同型号仪器测定高温合金中钛元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	366
17.2.4	分析方法检出限试验	373
17.3	小结	374
第18章	镍基、铁镍基高温合金中钒元素的测定	375
18.1	实验部分	375
18.1.1	仪器与试剂	375
18.1.2	分析线和内标线	376
18.1.3	样品溶液配制	376
18.2	结果与讨论	376
18.2.1	高温合金中基体元素和共存元素对钒的光谱干扰研究	376
18.2.2	高温合金三种溶解方法数据对比	381
18.2.3	基体对钒准确度的影响	385
18.2.4	两条工作曲线测定高温合金中钒元素结果比较	387
18.2.5	不同型号仪器测定高温合金中钒元素分析方法的线性试验和精密度、准确度试验	388
18.2.6	分析方法检出限试验	396
18.3	小结	397
第19章	镍基、铁镍基高温合金中钨元素的测定	398
19.1	实验部分	398
19.1.1	仪器与试剂	398

19.1.2 分析线和内标线	399
19.1.3 样品溶液配制	399
19.2 结果与讨论	400
19.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对钨的光谱干扰研究	400
19.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	406
19.2.3 不同型号仪器测定高温合金中钨元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	410
19.2.4 分析方法检出限试验	419
19.3 小结	420
第20章 镍基、铁镍基高温合金中钼元素的测定	421
20.1 实验部分	421
20.1.1 仪器与试剂	421
20.1.2 分析线	422
20.1.3 样品溶液制备	422
20.2 结果与讨论	422
20.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对钼的光谱干扰研究	422
20.2.2 基体对钼元素准确度影响研究	428
20.2.3 不同型号仪器测定高温合金中低含量钼的线性试验、准确度和精密度试验 (测量范围 0.001% ~ 0.100%)	430
20.2.4 不同型号仪器测定高温合金中高含量钼的线性试验、准确度和精密度试验 (测量范围 0.10% ~ 1.00%)	435
20.2.5 不同型号仪器测定高温合金中较低含量钼的线性试验、准确度和精密度试验 (测量范围 0.01% ~ 0.10%)	439
20.3 小结	444
第21章 高温合金中锌元素的测定	445
21.1 实验部分	445
21.1.1 仪器与试剂	445
21.1.2 分析线	446
21.1.3 样品溶液配制	446
21.2 结果与讨论	446
21.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对锌的光谱干扰研究	446
21.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	454
21.2.3 基体及共存元素对锌的影响	458
21.2.4 不同型号仪器测定高温合金中锌元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验	460
21.3 小结	463
第22章 镍基、铁镍基高温合金中锆元素的测定	465
22.1 实验部分	465
22.1.1 仪器与试剂	465
22.1.2 分析线和内标线	466
22.1.3 样品溶液配制	466
22.2 结果与讨论	467
22.2.1 高温合金中基体元素和共存元素对锆的光谱干扰研究	467
22.2.2 高温合金三种溶解方法数据对比	473
22.2.3 不同型号仪器测定高温合金中锆元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验 (测量范围 0.01% ~ 0.20%)	477

22.2.4 不同型号仪器测定高温合金中锆元素分析方法的线性试验、精密度和准确度试验 (测量范围 0.005% ~ 0.020%)	484
22.2.5 分析方法检出限试验	486
22.3 小结	486
第 23 章 分析方法复验	487
第 24 章 结论	492
附录	496
附录 A 高温合金的化学元素技术规范	496
附录 B 高温合金化学成分光谱分析方法	503
参考文献	527

第 1 章 概 述

1.1 高温合金与高温合金分析方法

高温合金具有优良的热强热硬性能、热稳定性能及热疲劳性能，可以承受复杂应力，组织稳定，有害相少，高温时抗氧化热腐蚀性好，蠕变特性出色，能够在相当苛刻的高温环境下服役，广泛应用于航空、航天、海洋、石油、交通运输和化学工业等领域。

高温合金是化学成分最复杂的合金材料，按基体可分为镍基、铁镍基、钴基以及极少牌号的铬基，高含量的共存元素有 Al、Co、Cr、Cu、Fe、Hf、Mo、Mn、Nb、Re、Ta、Ti、W 等。随着材料科学的发展，在高温合金中越来越多地加入少量 B、Ce、La、Mg、Si、V、Y、Zr、N 等化学元素以改善其性能，同时对 O、H、Ca、As、Pb、Sb、Bi、Te、Se、Tl、Sn、Ag 等杂质元素的含量限制越来越严格。因此，高温合金中要求分析的元素多，且各元素的含量变化大，多数元素的含量变化均在两个数量级以上，给分析工作带来了很大困难。

电感耦合等离子体原子发射光谱法 (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, 简称 ICP - AES) 以其检出限低、精密度好、稳定性好、各类干扰少、线性范围宽、分析速度快等优点成为化学分析高温合金的常规有力手段之一，它可以分析高温合金中的大多数分析元素，其分析高温合金的能力是其他分析手段不能替代的。

目前常见的 ICP - AES 发射光谱仪根据分光 and 检测的原理不同可分为两大类，一类为平面光栅分光后由光电倍增管检测的仪器，如法国堀场乔平·伊冯公司 (HORIBA Jobin Yvon 公司，简称 HJY 公司) 的 ULTIMA II 型仪器；另一类为中阶梯光栅分光后由固态检测器 (电荷耦合检测器 CCD 或电荷注入检测器 CID) 检测的仪器，如美国珀金埃尔默公司 (PerkinElmer 公司，简称 PE 公司) 生产的 OPTIMA 3000 ~ 8300 系列仪器和美国赛默飞世尔公司 (Thermo 公司) 生产的 IRIS 系列和 iCAP 系列仪器。

本书在以下五个型号的 ICP - AES 发射光谱仪上进行试验研究工作：

1) HJY 公司生产的 ULTIMA II 型仪器。其分光系统为两块光栅，光栅刻线密度为 4320 条/mm 和 2400 条/mm，焦距为 1m，用光电倍增管检测，采用一级光检测。160 ~ 450nm 范围的光谱分辨率为 0.006nm。

2) PE 公司生产的 OPTIMA 3300 型及 5300 型仪器。其分光系统为中阶梯光栅与石英棱镜交叉色散，中阶梯光栅刻线密度为 79 条/mm，焦距为 504mm，用分段式电荷耦合检测器 (SCD) 检测。200nm 处的光谱分辨率为 0.007nm，随波长加长光谱分辨率变差。该仪器具有 235 个可直接寻址的检测单元。

3) Thermo 公司生产的 IRIS Intrepid II 型仪器。其分光系统为中阶梯光栅与石英棱镜交叉色散，中阶梯光栅刻线密度为 52.6 条/mm，焦距为 381mm，用电荷注入检测器 (CID) 检测。200nm 处的光谱分辨率为 0.008nm，随波长加长光谱分辨率变差。

4) HJY 公司生产的 ACTIVA 型仪器。其分光系统为两块光栅，光栅刻线密度为 4343 条/mm 和 2400 条/mm，焦距为 0.64m，用背照射电荷耦合检测器 (CCD) 检测，采用一级光检测，用 8nm 或 16nm 宽的观测窗逐个窗口进行检测。160 ~ 450nm 范围的光谱分辨率为 0.010nm。

由于 HJY 公司生产的 ULTIMA II 型仪器与 ACTIVA 型仪器在一定波段范围内的光谱分辨率都是均匀的, 而 ACTIVA 型仪器进行光谱干扰试验时速度比 ULTIMA II 型仪器快得多, 因此本书在进行光谱干扰试验时选择 HJY 公司生产的 ACTIVA 型仪器、PE 公司生产的 OPTIMA 5300 型仪器和 Thermo 公司生产的 IRIS Intrepid II 型仪器, 而在其他试验中选用 HJY 公司生产的 ULTIMA II 型仪器与 OPTIMA 5300 型仪器、IRIS Intrepid II 型仪器。

本书在上述五台 ICP - AES 发射光谱仪上研究了 K002、K403、K405、K417、K418、K423、IC6、IC10、DD3、DD6、DZ4、DZ22、DZ125、GH710、GH4169、FGH95、FGH96 等常见牌号高温合金中 Co、Cr、Fe、Si、Mn、V、Ti、Al、Mo、Cu、W、Nb、Ta、Zr、Ce、B、Hf、Y、Ca、Zn、Mg 等化学元素含量的分析技术, 分析的元素及测定的质量分数范围见表 1-1。

表 1-1 高温合金分析的元素及其质量分数范围

元素	质量分数范围 (%)	元素	质量分数范围 (%)
Al	0.05 ~ 7.50	Mo	0.10 ~ 13.00
B	0.005 ~ 0.20	Nb	0.10 ~ 5.00
Ca	0.005 ~ 0.10	Si	0.05 ~ 1.40
Ce	0.001 ~ 1.00	Ta	0.05 ~ 8.00
Co	0.10 ~ 20.00	Ti	0.08 ~ 7.00
Cr	0.10 ~ 15.00	V	0.01 ~ 5.00
Cu	0.01 ~ 5.00	W	0.10 ~ 14.00
Fe	0.04 ~ 10.00	Y	0.001 ~ 1.00
Hf	0.01 ~ 5.50	Zn	0.01 ~ 0.10
Mg	0.005 ~ 0.10	Zr	0.005 ~ 0.20
Mn	0.005 ~ 18.00		

1.2 国内外研究进展

在国际标准 ISO、俄罗斯国家标准 ГOCT、日本工业标准 JIS 中均未查阅到有关高温合金化学成分用 ICP - AES 分析的标准。美国材料与试验协会标准 (简称 ASTM) E2594—2009 《电感耦合等离子体原子发射光谱法分析镍合金中化学成分试验方法》中能够测定镍合金中 Al、B、Ca、Cu、Mg、Mn、Nb、P、Ta、Sn、Ti、W、V、Zr 等元素, 其所测定的元素及其质量分数范围见表 1-2。但 ASTM E2594—2009 仅对方法进行了简单的描述, 而对分析谱线、样品的溶解方法、标准的配制等均没有给出具体内容, 无法直接使用。

表 1-2 ASTM E2594—2009 可测定的元素及其质量分数范围

元素	质量分数范围 (%)	元素	质量分数范围 (%)
Al	0.06 ~ 1.40	P	0.004 ~ 0.030
B	0.002 ~ 0.020	Ta	0.010 ~ 0.050
Ca	0.001 ~ 0.003	Sn	0.002 ~ 0.018
Cu	0.010 ~ 0.520	Ti	0.020 ~ 3.100
Mg	0.001 ~ 0.100	W	0.007 ~ 0.110
Mn	0.002 ~ 0.650	V	0.010 ~ 0.500
Nb	0.020 ~ 5.500	Zr	0.002 ~ 0.100

ASTM 中分析镍基合金、钴基合金、高温合金的方法有化学法 (E1473—2009) 分析 Al、Cr、Co、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Nb、S、Si、Ta、Sn 等元素, 二安替比林基代甲烷分子吸收光谱法测定 Ni 基合金中 0.3% ~ 5.0% 的 Ti (E1938—2008), 电热原子吸收光谱法测定 Ni 基合金中 Pb (E1834—2009), 分子吸收光谱法测定 Ni 基合金中 P (E1917—2008)。用电感耦合等离子体原子发射光谱分析法测定钢铁中化学成分的国外标准有:《钢和铁: 镍、铜和钴含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱分析法》(ISO13898—1997);《钢: 锰含量测定 电感耦合等离子体原子发射光谱分析法》(ISO 10278—1995);《钢的电感耦合等离子体原子发射光谱分析法》(JISG 1258—2014);《钢、铁和其他黑色金属取样及分析》(BS 6200—3.40—1997)。

在有限的国外报道中, Philip G. Riby^[1] 和 Julian F. Tyson^[2] 等人用微波消解—连续流动氢化物发生技术在线分离基体在原子吸收光谱仪上测定了 Ni 基合金中的 As 元素; Kornaukhova V. M. 等人用重量法测定了 Ni 基合金中的 La 和 Ce^[3]; Richard L. Irwin 等人用直接固体进样—石墨炉激光发射原子荧光光谱法 (ETA—LEAFS) 测定了 Ni 基合金中的 Tl 和 Pb^[4]; Benling Gong、Shiow—ing Chang 等人用石墨炉原子吸收光谱法 (简称 GFAAS) 直接测定了 Co 基合金中的 B^[5] 和 Ni 基合金中 Al^[6]; Zaidi J. H. 等人用中子活化技术分析了 Ni 基合金中的痕量杂质元素^[7]; Yen—Liang Chen 和 Shiuh—Jen Jiang 用流动注射电热蒸发 ICP—质谱法测定了 Ni 基合金中的 Te^[8]; Amin A S 等人用分光光度法测定了 Ni 基合金中的 Y 元素^[9]。

目前, 国家标准 GB/T 223.1 ~ 223.78《钢铁及合金化学分析方法》和航空工业标准 HB 5220.1 ~ 5220.50《高温合金化学分析方法》中除部分为火焰原子吸收光谱法测定高温合金中 Mg、Ca、Mn、Cu 含量外, 其余方法均为化学法。

国家军用标准 GJB 5404.1 ~ 5404.17—2005《高温合金痕量元素分析方法》可以分析高温合金中 Ag、Bi、Ca、Cd、Cu、Ga、In、Mg、Sb、Se、Sn、Te、Tl、As、Pb、B、Sc、Ce、Hf 等元素, 涉及的分析方法和测定元素及其质量分数范围见表 1-3。

表 1-3 GJB 5404.1 ~ 5404.17—2005 涉及的分析方法和测定元素及其质量分数范围

标准号	标准名称	分析方法	测定元素	适用合金	测定的质量分数范围 (%)
GJB 5404.1—2005	高温合金痕量元素分析方法 第 1 部分 双硫脲四氯化碳萃取—分光光谱法测定银含量	分光光谱法	Ag	高温合金	0.000 05 ~ 0.010
GJB 5404.2—2005	高温合金痕量元素分析方法 第 2 部分 氢化物发生—原子荧光光谱法测定铋含量	AFS	Bi	镍基高温合金	0.000 05 ~ 0.003
GJB 5404.3—2005	高温合金痕量元素分析方法 第 3 部分 火焰原子吸收光谱法测定钙含量	FAAS	Ca	铁基、镍基高温合金	0.001 0 ~ 0.010
GJB 5404.4—2005	高温合金痕量元素分析方法 第 4 部分 甲基异丁基酮萃取分离—原子荧光光谱法测定镉含量	萃取分离—AFS	Cd	高温合金	0.000 005 ~ 0.000 2
GJB 5404.5—2005	高温合金痕量元素分析方法 第 5 部分 火焰原子吸收光谱法测定铜含量	FAAS	Cu	高温合金	0.005 ~ 0.50
GJB 5404.6—2005	高温合金痕量元素分析方法 第 6 部分 石墨炉原子吸收光谱法测定镓含量	GFAAS	Ga	镍基高温合金	0.001 ~ 0.010

(续)

标准号	标准名称	分析方法	测定元素	适用合金	测定的质量分数范围 (%)
GJB 5404.7—2005	高温合金痕量元素分析方法 第7部分 乙酸丁酯萃取分离-苯萃取结晶紫分光光谱法测定铟含量	萃取分离-分光光谱法	In	高温合金	0.000 05 ~ 0.010
GJB 5404.8—2005	高温合金痕量元素分析方法 第8部分 火焰原子吸收光谱法测定镁含量	FAAS	Mg	高温合金	0.001 0 ~ 0.010
GJB 5404.9—2005	高温合金痕量元素分析方法 第9部分 氢化物发生-原子荧光光谱法测定锑含量	AFS	Sb	镍基高温合金	0.000 05 ~ 0.003 0
GJB 5404.10—2005	高温合金痕量元素分析方法 第10部分 石墨炉原子吸收光谱法测定硒含量	GFAAS	Se	高温合金	0.000 1 ~ 0.004 0
GJB 5404.11—2005	高温合金痕量元素分析方法 第11部分 氢氧化铍载体沉淀-苯基荧光酮分光光度法测定锡含量	沉淀分离-分光光度法	Sn	高温合金	0.000 1 ~ 0.020
GJB 5404.12—2005	高温合金痕量元素分析方法 第12部分 氢化物发生-原子荧光光谱法测定碲含量	AFS	Te	高温合金	0.000 05 ~ 0.010
GJB 5404.13—2005	高温合金痕量元素分析方法 第13部分 甲基异丁基酮萃取分离-乙酸异戊酯萃取结晶紫分光光度法测定铊含量	萃取分离-分光光度法	Tl	高温合金	0.000 05 ~ 0.010
GJB 5404.14—2005	高温合金痕量元素分析方法 第14部分 甲基异丁基酮萃取分离-石墨炉原子吸收光谱法测定镉、铟含量	萃取分离-GFAAS	Cd、In	高温合金	0.000 02 ~ 0.002
GJB 5404.15—2005	高温合金痕量元素分析方法 第15部分 甲基异丁基酮萃取分离-石墨炉原子吸收光谱法测定砷、锡、锑、碲、铊、铅和铋含量	萃取分离-GFAAS	As、Sn、Sb、Te、Tl、Pb、Bi	高温合金	As 0.000 2 ~ 0.002, Sn 0.000 1 ~ 0.002, Sb 0.000 1 ~ 0.002, Te 0.000 05 ~ 0.002, Tl 0.000 05 ~ 0.002, Pb 0.000 1 ~ 0.002, Bi 0.000 05 ~ 0.002
GJB 5404.16—2005	高温合金痕量元素分析方法 第16部分 电感耦合等离子体-质谱法测定硼、钪、镓、银、铜、锡、锑、铈、铪、铅和铋含量	ICP-MS	B、Sc、Ga、Ag、In、Sn、Sb、Ce、Hf、Tl、Pb、Bi	高温合金	Sn 0.000 05 ~ 0.01, Sb 0.000 05 ~ 0.01, Tl 0.000 01 ~ 0.01, Pb 0.000 1 ~ 0.01, Bi 0.000 005 ~ 0.01 B 0.000 1 ~ 0.01, Sc 0.000 05 ~ 0.01, Ga 0.000 1 ~ 0.01, Ag 0.000 05 ~ 0.01, In 0.000 01 ~ 0.01, Ce 0.000 01 ~ 0.01, Hf 0.000 05 ~ 0.01

(续)

标准号	标准名称	分析方法	测定元素	适用合金	测定的质量分数范围 (%)
GB 5404.17—2005	高温合金痕量元素分析方法 第17部分 空心阴极光谱法测定砷、银、锡、锑、碲、铊、铅和铋含量	空心阴极 光谱法	As、Ag Sn、Sb、 Te、Tl、 Pb、Bi	镍基和 钴基高 温合金	As 0.001 0 ~ 0.010 , Sn 0.000 2 ~ 0.002 0 , Sb 0.000 2 ~ 0.002 0 , Te 0.000 05 ~ 0.002 0 , Tl 0.000 02 ~ 0.000 8 , Pb 0.000 2 ~ 0.001 , Bi 0.000 03 ~ 0.000 3 , Ag 0.000 1 ~ 0.000 5

国家标准 GB/T 20127.1 ~ 20127.13—2006《钢铁及合金 痕量元素的测定》可以分析高温合金中 Ag、As、Ca、Mg、Ba、Cu、Ga、Ge、Pb、Sb、Sc、Se、In、Tl、Zn、Sn 等元素，涉及的分析方法和测定元素及其质量分数范围见表 1-4。

表 1-4 GB/T 20127.1 ~ 20127.13—2006 涉及的分析方法和测定元素及其质量分数范围

标准号	标准名称	分析方法	测定元素	适用合金	测定的质量分数范围 (%)
GB/T 20127.1—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第1部分 石墨炉原子吸收光谱法测定银含量	GFAAS	Ag	高温 合金	0.000 1 ~ 0.001
GB/T 20127.2—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第2部分 氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷含量	AFS	As	高温 合金	0.000 05 ~ 0.010
GB/T 20127.3—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第3部分 电感耦合等离子体发射光谱法测定钙、镁和钡含量	ICP - AES	Ca、Mg、 Ba	高温 合金	Ca 0.001 ~ 0.01 , Mg 0.001 ~ 0.01 , Ba 0.001 ~ 0.01
GB/T 20127.4—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第4部分 石墨炉原子吸收光谱法测定铜含量	GFAAS	Cu	钢铁及 合金	0.000 1 ~ 0.006 0
GB/T 20127.5—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第5部分 萃取分离-罗丹明 B 光度法测定镓含量	萃取分离 - 光度法	Ga	高温合金	0.000 5 ~ 0.010
GB/T 20127.6—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第6部分 没食子酸-示波极谱法测定锆含量	示波极谱法	Ge	高温 合金	0.000 05 ~ 0.010
GB/T 20127.7—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第7部分 示波极谱法测定铅含量	示波极谱法	Pb	高温 合金	0.000 1 ~ 0.010
GB/T 20127.8—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第8部分 氢化物发生-原子荧光光谱法测定锑含量	AFS	Sb	高温 合金	0.000 05 ~ 0.010

(续)

标准号	标准名称	分析方法	测定元素	适用合金	测定的质量分数范围 (%)
GB/T 20127.9—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第9部分 电感耦合等离子体发射光谱法测定钪含量	ICP-AES	Sc	高温合金	0.000 2 ~ 0.01
GB/T 20127.10—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第10部分 氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒含量	AFS	Se	高温合金	0.000 05 ~ 0.010
GB/T 20127.11—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第11部分 电感耦合等离子体质谱法测定铟和铊含量	ICP-MS	In、Tl	高温合金	In 0.000 010 ~ 0.010, Tl 0.000 010 ~ 0.010
GB/T 20127.12—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第12部分 火焰原子吸收光谱法测定锌含量	FAAS	Zn	高温合金	0.000 5 ~ 0.05
GB/T 20127.13—2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第13部分 碘化物萃取-苯基荧光酮光度法测定锡含量	萃取-光度法	Sn	高温合金	0.000 5 ~ 0.010

在近 20 年的国内文献中, 用 ICP-AES 分析高温合金中元素的文献报道见表 1-5。

表 1-5 ICP-AES 分析高温合金中元素的文献报道

序号	分析元素	测定质量分数范围 (%)	合金	分析方法	报道文献在本书参考文献中的编号
1	La、Y	0.02 ~ 0.1	Fe-Ni-Co 基高温合金	ICP-AES	[10]
2	Al	0.000 2 ~ 0.006 8	镍基高温合金	ICP-AES	[11]
3	Mn、Cr、Cu、Co、Fe、Mo、Nb、Ti、Ta	Mn 0.2 ~ 4.6, Cr 19.85 ~ 30.08, Cu 0.001 1 ~ 0.010 0, Co 0.001 7 ~ 0.002 8, Fe 0.36 ~ 9.00, Mo 0.001 ~ 0.55, Nb 1.5 ~ 2.7, Ti 0.06 ~ 0.35, Ta 0.005 ~ 0.18	镍基高温合金	ICP-AES	[12]
4	Si、Cr、Fe、Ti、Mn、Al	Si 0.87, Cr 21.45, Fe 0.78, Ti 0.19, Mn 0.64, Al 0.111	镍基合金	ICP-AES	[13]
5	B	0.001 ~ 0.01	高温合金	ICP-AES	[14]
6	Al、B、Co、Cr、Fe、Hf、Mo、Ta、Ti、W	Al 3.5 ~ 13.5, B 0.034 ~ 0.5, Co 5.4 ~ 8.4, Cr 10.9 ~ 16.0, Fe 0.3 ~ 6.0, Hf 1.0 ~ 3.0, Mo 1.7 ~ 10, Ta 1.0 ~ 2.3, Ti 2.7 ~ 10.0, W 2.6 ~ 9.0	镍基高温合金	ICP-AES	[15]
7	Ta	1.7 ~ 4.8	高温合金	ICP-AES	[16]
8	P	≥ 0.009	高温合金	ICP-AES	[17]