

原子吸收光谱法测定贵金属合金中的铬

陈雯, 赵文虎, 金娅秋, 毛端, 陈国华, 赖丽君, 刘莉
(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 采用原子吸收光谱法测定 CoCrPtSiO₂、AuNiCr、NiPdCrBSi、NiCrB 合金中铬含量, 研究了影响铬测定的因素及其消除条件。结果表明, 用盐酸-硝酸、氢氟酸密闭消解样品, 高氯酸发烟驱除剩余氢氟酸, 氯化铵或水合肼消除大量镍(II)、硅(IV)或金(III)的影响, 用亚硫酸钠转化可将铬(VI)完全转化为高灵敏度的铬(III); 标准曲线线性范围 0~6.00 μg/mL, 检出限 0.004 μg/mL; 测定含量为 5%~7%的铬, 相对标准偏差 0.82%~1.29%, 加标回收率为 93.34%~110.80%。

关键词: 分析化学; 原子吸收光谱法; 贵金属合金; 铬

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)02-0065-05

Determination of Chromium in Precious Metal-based Alloys by Atomic Absorption Spectrometry

CHEN Wen, ZHAO Wenhua, JIN Yaqui, MAO Duan, CHEN Guohua, LAI Lijun, LIU Li
(State Key Laboratory of Advanced Technologies of Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Chromium contents in CoCrPtSiO₂, AuNiCr, NiPdCrBSi, NiCrB alloy were determined by using atomic absorption spectrometry, the interference from other elements in the determination was investigated and the eliminating method was given. After the sample is transferred into the aqueous solution with a mixture of hydrochloric acid, nitric acid and hydrofluoric acid, the remaining hydrofluoric acid in the sample is dispelled by using perchloric acid. And then Ni(II) and Si(IV) are removed by precipitation with ammonium chloride, whereas Au(III) is removed by reduction with hydrazine hydrate. The conversion of Cr(VI) into Cr(III) gives rise to a final solution which will be submitted for AAS measurements. The standard working curve is linear in the range of 0~6.00 μg/mL with a detecting limit of 0.004 μg/mL. When chromium content is between 5% to 7% in the samples, the relative standard deviation can be less than 1.29%. The recovery for standard addition ranges from 93.34% to 110.80%.

Key words: analytical chemistry; AAS; precious metals alloys; chromium

CoCrPt 基氧化物磁记录薄膜具有较好的独立磁性晶粒结构, 成为最有希望实现高记录密度的材料^[1]; AuNiCr、NiPdCrBSi、NiCrB 等合金是现代国防高新技术应用中极为重要的焊料产品, 这些产品对铬含量的测定有很高的要求。

铬的测定方法可分为化学分析方法和仪器分析方法两大类。化学分析方法常见的是硫酸亚铁铵滴定法^[2-4], 但方法的选择性较低, 受干扰元素的影响

较大。仪器分析方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱法、分光光度法和原子吸收光谱法等。电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金合金、镍基高温合金中铬的含量^[5-6]; 铬的测定范围 0.5%~15%; 二苯碳酰二肼分光光度法可用于饰品中低含量的铬的测定^[7]; 火焰原子吸收光谱为单元素测定, 方法准确度高, 灵敏度高, 重现性好, 设备运行成本低等优势, 已用于测定钢铁^[8]、红土镍矿^[9]等中 1%~17%

的铬含量。

本文采用原子吸收光谱法测定 CoCrPtSiO₂、AuNiCr、NiPdCrBSi、NiCrB 合金中的铬含量,对影响铬测定的因素及其消除条件进行研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂和器皿

铬标准贮存溶液(1.000 mg/mL): 称取 0.7070 g K₂CrO₇ 基准试剂, 用水溶解后, 转入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

干扰元素溶液为: 钴标准贮存溶液、铂标准贮存溶液、硅标准贮存溶液、镍标准贮存溶液、金标准贮存溶液、钯标准贮存溶液、硼标准贮存溶液, 以上均为有证标准贮存溶液, 浓度是 1.000 mg/mL。

盐酸($\rho=1.19$ g/mL); 硝酸($\rho=1.40$ g/mL); 高氯酸($\rho=1.68$ g/mL); 盐酸-硝酸混合酸(3:1); 过氧化氢(30%); 亚硫酸钠溶液(50 g/L); 氯化铵; 水合肼溶液(1+9); 聚四氟乙烯消化罐; 聚四氟乙烯烧杯。所用试剂均为分析纯, 水为超纯水。

1.2 仪器与装置

原子吸收光谱仪(Z-2300, 日本日立); 铬元素空心阴极灯; 精密分析天平(AB135-S, 瑞士梅特勒)。

1.3 样品前处理

1.3.1 AuNiCr、NiCrB 合金

称取 0.1 g (精确到 0.0001 g) 合金粉试样, 置于聚四氟乙烯罐中, 加入 10 mL 硝酸、30 mL 盐酸, 密闭罐, 置于烘箱中 150℃ 保温 12 h。试样溶解完全, 开罐, 将溶液转入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

分取 5.0 mL AuNiCr 溶液至 100 mL 烧杯中, 蒸至湿盐状, 加入 2 mL 盐酸, 重复蒸湿盐状 3 次。加入 50 mL 水, 盖上表面皿, 加热至微沸, 取下稍冷, 摇动下滴加 1 mL 水合肼溶液, 低温加热至溶液变澄清。取下烧杯, 冷却至室温, 加入 6 mL 50 g/L 亚硫酸钠溶液、2.0 mg 的固体氯化铵, 室温下溶解后, 将溶液转入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。同时作试剂空白。

分取 5.0 mL NiCrB 溶液至 100 mL 烧杯中, 补加 50 mL 蒸馏水, 加入 6 mL 50 g/L 亚硫酸钠溶液、2.0 mg 的固体氯化铵, 室温下溶解后, 将溶液转入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。同时作试剂空白。

1.3.2 CoCrPtSiO₂、NiPdCrBSi 合金

称取 0.1 g (精确到 0.0001 g) 合金粉试样, 置于聚四氟乙烯罐, 加入 10 mL 硝酸, 30 mL 盐酸, 5 mL 氢氟酸, 密闭罐, 置于烘箱中 150℃ 保温 24 h。试样溶解完全, 开罐。将溶液转入 150 mL 烧杯中, 加入 10 mL 高氯酸, 在 150℃ 电炉上加热至溶液冒白烟, 近干, 重复 3 次。将溶液转入 100 mL 容量瓶中, 盐酸-硝酸混合酸浓度不大于 5%, 用水稀释至刻度, 混匀。分取 5.0 mL 溶液至 100 mL 烧杯中, 补加 50 mL 蒸馏水, 加入 6 mL 50 g/L 亚硫酸钠溶液、2.0 mg 固体氯化铵, 室温下溶解后, 将溶液转入 100 mL 容量瓶中, 保持盐酸-硝酸混合酸浓度 5% 以下, 用水稀释至刻度, 混匀。同时作试剂空白。

1.4 工作曲线的绘制

准确移取 0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00 mL 铬标准贮存溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 盐酸-硝酸混合酸, 稀释至刻度, 摇匀。采用原子吸收测定铬的含量, 标准曲线线性相关系数 $r > 0.9999$ 。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件选择

采用铬的最灵敏线(359.3 nm)测定时, 不同灯电流下, 吸光度值不同: 灯电流过小, 放电不稳定, 光谱输出不稳定且强度小; 灯电流过大, 发射谱线变宽, 灵敏度下降, 校正曲线弯曲。经实验, 选定 10 nA 灯电流最佳。

狭缝宽度影响光谱通带宽度与检测器接受的能量, 光谱重叠干扰的几率小, 可以允许使用较宽的狭缝, 选择狭缝宽度为 0.4 nm。

测定铬时因为气流很大, 所以稳定区域一般较其他的元素高, 燃烧器要稍微降低一些, 选择燃烧器高度为 9.0 mm。

铬属于中温元素, 使用空气-乙炔火焰时, 火焰状态对铬的测定影响很大, 富燃火焰虽能增加灵敏度, 但仪器的噪声也同样的增加, 使测定重现性下降。为了兼顾测定的灵敏度和重现性, 选取乙炔流量为 1.5 L/min。最终选定的仪器工作条件列于表 1。

表 1 原子吸收光谱仪参数设置

Tab.1 Parameter settings of AAS measurements

条件	燃烧器 高度/mm	波长/ nm	狭缝 宽度/nm	灯电流/ nA	火焰 种类
参数	9.0	359.3	0.4	10.0	空气-乙炔

2.2 酸浓度和介质的选择

2.2.1 驱除氢氟酸的酸及其浓度的选择

由于 CoCrPtSiO_2 、 NiPdCrBSi 的溶解中均需加入氢氟酸才能将试样溶解完全，但氢氟酸对仪器有很大的腐蚀性，所以需将氢氟酸除尽才能进行测定。试验表明，硫酸、高氯酸加热至冒白烟，重复多次，可以有效驱除氢氟酸。考虑到硫酸粘度大，易堵塞原子吸收仪进样毛细管；还会降低测定时溶液的提升量，对铬的测定有负干扰；且硫酸较难蒸发至近干。因此仅使用高氯酸赶除氢氟酸。用 5 mL 高氯酸冒烟至溶液近干，重复 3 次，可完全驱除氢氟酸，且 2% 的高氯酸对测定铬无影响。

2.2.2 测定酸介质及其浓度的选择

将铬标准贮存溶液加入 Na_2SO_3 转化价态后，分别实验了盐酸、硝酸、盐酸-硝酸混合酸等不同酸介质、酸度对测定铬的影响，结果如图 1 所示。

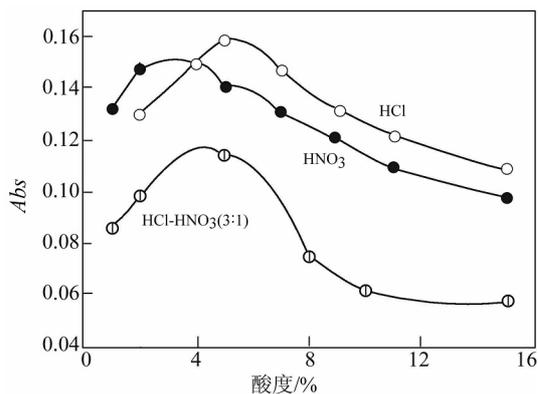


图 1 不同酸浓度对 2 μg/mL 铬吸光度的影响

Fig.1 Influence of acid concentration on the absorbance of 2.0 μg/mL Cr

由图 1 可见，随着盐酸、硝酸或盐酸-硝酸混合酸浓度的增加，铬的吸光度值均为先增大后降低。当盐酸超过 5% 或硝酸超过 2% 时，铬的吸光度值持续降低。

定量测定的结果表明，单一盐酸、硝酸介质时，铬标准曲线的线性相关度不高；当采用盐酸-硝酸混合酸介质时，线性相关系数达 0.9999，符合测定要求。最终选用测定铬的酸介质条件为：盐酸-硝酸混合酸(3:1)+少量高氯酸，其中混合酸浓度为 5%。

2.3 线性范围和检出限

图 2 为铬浓度与吸光度关系曲线。图 2 中，当铬浓度为 0~6.00 μg/mL 时，曲线拟合 $y=0.0568x+0.0005$ ，相关系数 $r>0.9999$ ，符合朗伯-比尔定律。当铬浓度 $>6 \mu\text{g/mL}$ 时，发生弯曲。其原因在于高浓

度下同种原子间的碰撞突然加剧，原子之间的相互碰撞导致激发态原子平均寿命缩短，引起谱线变宽，吸光度减弱，光度曲线出现负偏离。故实验中铬标准极差溶液浓度不宜高于 6 μg/mL。

按试验方法分别测定铬的试剂空白溶液 11 次，用 3 倍标准偏差除以标准曲线的斜率(0.0568)，得到钠的检出限为 0.004 μg/mL。

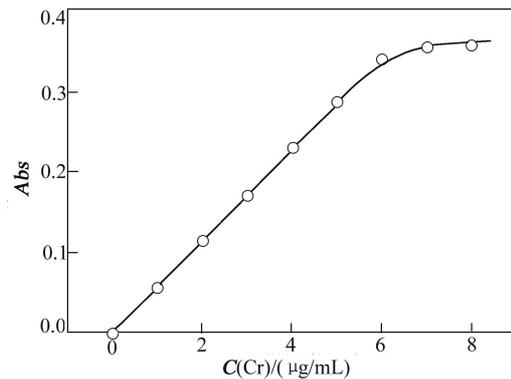


图 2 铬浓度与吸光度关系图

Fig.2 Relationship between the absorbance and concentration of Cr

2.4 铬的价态对测量的影响与消除

铬在水溶液中主要以 Cr(III)和 Cr(VI)两种形态存在。实验表明，在同一测定条件下，Cr(III)的吸光度值比 Cr(VI)的高，Cr(VI)对测定结果造成负干扰，这是铬标准曲线不易得到较好线性的主要原因。为消除铬自身价态变化对测定造成的干扰，需将 Cr(VI)转化成 Cr(III)再进行测定。

研究^[9]发现， Na_2SO_3 能将 Cr(VI)转化成 Cr(III)。移取铬标准贮存溶液 2.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，分别加入不同量的 50 g/L Na_2SO_3 溶液，保持盐酸-硝酸混合酸在浓度 5% 以下，考察 Na_2SO_3 溶液用量对 Cr(VI)转化成 Cr(III)的影响，结果如图 3 所示。

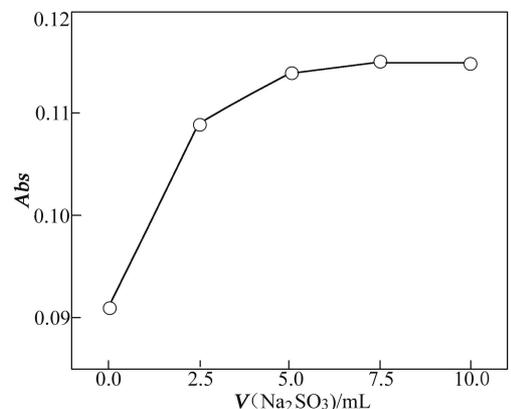


图 3 不同 Na_2SO_3 溶液加入量对铬吸光度的影响

Fig.3 Influence of the Na_2SO_3 dosage on the absorbance of Cr

由图 3 可以看出, 加入 5~10 mL 50 g/L Na_2SO_3 溶液后铬吸光度值趋于稳定, 表明 Cr(VI) 基本转化为 Cr(III), 故选择 Na_2SO_3 加入量为 6 mL。

2.5 共存元素影响与消除

2.5.1 共存元素影响

根据 CoCrPtSiO₂、AuNiCr、NiPdCrBSi、NiCrB 合金试样共存元素的含量, 在 Cr(III) 标准溶液中, 按表 2 加入共存元素进行干扰测定实验。

表 2 干扰元素对铬测定的影响

Tab.2 Interference of other elements in the determination of Cr

干扰元素	吸光度值*				
	10	20	50	70	100
Si(IV)	0.114	0.115	0.115	0.133	0.149
Au(III)	0.113	0.099	0.090	0.82	0.76
Ni(II)	0.110	0.099	0.087	0.080	0.072
Co(II)	0.114	0.114	0.114	0.112	0.113
B(III)	0.114	0.114	0.115	0.114	0.111
Pd(II)	0.113	0.114	0.114	0.112	0.117
Pt(IV)	0.110	0.111	0.111	0.112	0.109

*注: Cr(III) 溶液(100 mL, 2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 初始吸光度为 0.114。

表 3 合成样分析

Tab.3 Analysis results of the synthetic samples

共存元素	Cr(VI) 加入量/ μg	测得 Cr/ μg	Cr 平均值/ μg	RSD/%
50 mg Co(II), 35 mg Pt(IV), 6 mg Si(IV)	100	100.18, 100.24, 99.87, 100.12, 99.97	100.08	0.15
	600	599.94, 600.13, 600.04, 599.90	600.00	0.017
2 mg Ni(II), 90 mg Au(III)	100	100.11, 100.24, 99.78, 100.21, 100.01	100.07	0.19
	600	600.09, 599.73, 599.97, 600.13	599.98	0.026
75 mg Ni(II), 20 mg Pd(II), 3 mg B(III), 2 mg Si(IV)	100	100.12, 100.03, 100.16, 100.00, 100.05	100.07	0.066
	600	600.05, 600.13, 600.10, 600.20,	600.12	0.010
90 mg Ni(II), 3 mg B(III)	100	100.00, 100.02, 100.20, 100.15, 100.09	100.09	0.085
	600	600.01, 600.19, 600.11, 600.04	600.09	0.013

2.6.2 合金样品分析

准确称取 0.1 g AuNiCr、NiCrB 合金粉于聚四氟乙烯罐中, 按 1.3.1 进行处理、测定; 准确称取 0.1 g CoCrPtSiO₂、NiPdCrBSi 合金粉于聚四氟乙

由表 2 可以看出, 共存量低于 10 mg 的 Ni(II)、Au(III), 低于 50 mg 的 Si(IV), 100 mg 的 Pt(IV)、Co(II)、B(III) 和 Pd(II) 均不影响铬的测定。Ni(II) 和 Au(III) 对铬的测定产生负干扰, Si(IV) 对铬的测定产生正干扰。

2.5.2 共存元素干扰的消除方法

氯化铵能有效抑制 Ni、Si 两种元素对铬测量的干扰^[10]。实验表明, 随着氯化铵加入量的增加, 干扰逐渐消失, 当氯化铵的加入量为 20 mg 时, 可完全消除 100 mg Ni(II)、100 mg Si(IV) 的干扰。利用 1 mL 水合肼溶液可以将溶液中的 Au(III) 还原为单质金, 可消除 100 mg Au(III) 的干扰。

2.6 样品分析

2.6.1 合成样分析

根据样品的组成和成份, 于 50 mL 烧杯中, 加入 100、600 μg 铬标准溶液, 加入表 3 所述的共存元素, 按 1.3 进行预处理。由表 3 结果可见, 测定结果与合成样含量基本吻合, 最大相对标准偏差 (RSD)=0.19%。

罐中, 按 1.3.2 进行处理, 所得结果列于表 4。由表 4 结果可见, 实际样品测定值与名义值基本一致, 相对标准偏差约为 1%。

表 4 样品分析结果 (n=11)

Tab.4 Analysis results of real samples (n=11)

样品名称	Cr 名义值/%	测得 Cr/%	Cr 平均值/%	标准偏差 s	RSD/%
AuNiCr	5.20	5.11, 5.17, 5.09, 5.10, 5.15, 5.20, 5.12, 5.08, 5.12, 5.18, 5.19	5.14	0.042	0.82
NiCrB	7.11	7.06, 7.00, 7.20, 7.15, 7.20, 7.21, 7.05, 7.02, 7.07, 7.11, 7.10	7.10	0.075	1.06
CoCrPtSiO ₂	6.72	6.72, 6.80, 6.77, 6.68, 6.65, 6.79, 6.82, 6.65, 6.78, 6.65, 6.69	6.73	0.066	0.98
NiPdCrBSi	5.03	4.95, 4.98, 4.92, 5.10, 5.03, 5.07, 5.11, 5.08, 5.08, 5.05, 5.10	5.04	0.065	1.29

2.6.3 样品加标准回收分析

按样品的测定步骤进行加标回收实验, 测定结

果见表 5。表 5 结果表明, 实际样品加标回收范围为 93.34%~110.80%。

表 5 样品加标回收实验

Tab.5 Recovery of chromium standard addition in CoCrPtSiO₂ samples

样品名称	样品本底值/ μg	加标量/ μg	加标后测定值/ μg	回收率/%
CoCrPtSiO ₂	337.3	168.6	509.9, 499.7, 512.0, 500.1, 508.9	96.32~103.62
		674.6	1017.9 1018.7, 1004.7, 1011.5, 1016.1	98.93~101.01
AuNiCr	260.8	130.4	391.2, 385.8, 387.5, 395.9, 394.0	95.86~103.60
		521.6	780.4, 787.1, 773.9, 782.0, 788.4	98.37~101.15
NiCrB	354.5	177.2	522.4, 533.5, 528.6, 535.7, 519.9	93.34~107.34
		709.0	1055.2, 1066.7, 1063.9, 1049.3, 1087.5	98.00~103.39
NiPdCrBSi	261.0	130.5	388.4, 391.1, 401.1, 405.6, 399.5	97.62~110.80
		522.0	759.2, 799.2, 788.5, 789.5, 782.2	95.44~103.10

3 结论

本文采用原子吸收光谱法测定了 CoCrPtSiO₂、AuNiCr、NiPdCrBSi、NiCrB 合金中的铬含量。采用盐酸-硝酸混合酸与氢氟酸聚四氟乙烯罐密闭溶解, 用高氯酸加热至冒烟赶尽氢氟酸。加入亚硫酸钠转化铬的价态为高灵敏度的 Cr(III), 用氯化铵消除镍、硅元素的干扰, 用水合肼还原消除金的干扰。用原子吸收光谱法可测定贵金属合金中的铬。方法加标回收率为 93.34%~110.80%, 检出限为 0.004 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

参考文献:

- [1] 张俊敏, 阐明, 李艳琼, 等. 磁记录用 Co-Cr-Pt 合金的制备及其表征[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 29-34.
ZHANG J M, WEN M, LI Y Q, et al. Preparation and characterization of Co-Cr-Pt alloy for magnetic recording[J]. Precious metals, 2011, 32(1): 29-34.
- [2] 冶金工业部信息标准研究院. 金属铬化学分析方法 硫酸亚铁铵容量法测定铬量: GB/T 4702.1-1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [3] 中宝滨海镍业有限公司, 西北有色金属研究院. 火法冶炼镍基体料化学分析方法 第 4 部分 铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法: YS/T 953.4-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [4] 全国钢标准化技术委员会. 钢铁及合金 铬含量的测定 可视滴定或电位滴定法: GB/T 223.11-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 邹亚娟, 许实. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基高温合金中铬、钛、铌、铝、铁、硼的含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(5): 491-492.
ZOU Y J, XU S. Simultaneous determination of Cr, Ti, Nb, Al, Fe and B in nickel-base high-temperature alloy by ICP-AES[J]. PTCA: Chem anal, 2010, 46(5): 491-492.
- [6] 全国有色金属标准化技术委员会. 贵金属合金化学分析方法 金合金中铬和铁量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法: GB/T 15072.7-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [7] 全国首饰标准化技术委员会. 饰品 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法: GB/T 28019-2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [8] 刘瑶函, 胡中田, 李跃林. 空气-乙炔火焰原子吸收法测定钢铁中高含量铬[J]. 光谱学与光谱分析, 1985, 5(5): 47-51.
LIU Y H, HU Z T, LI Y L. Determination of high content chromium in iron and steel by air-acetylene flame AAS[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 1985, 5(5): 47-51.
- [9] 刘志刚. 铬的价态对铬测定的影响[J]. 新疆有色金属, 2005(4): 29-30.
- [10] 王虹, 冯宇新, 苏明跃, 等. 火焰原子吸收光谱法测定红土镍矿中铬[J]. 冶金分析, 2007, 27(9): 54-55.
WANG H, FENG Y X, SU M Y, et al. Determination of chromium in laterite-nickel ore by flame atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical analysis, 2007, 27(9): 54-55.