

硅钼蓝分光光度法测定高铍铝合金中硅

白英丽, 王佳丽, 孙洪涛*, 张健康

(西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司, 稀有金属特种材料国家重点实验室, 宁夏石嘴山 753000)

摘要:高铍铝合金中的杂质元素硅对高铍铝合金热等静压、精密铸造及耐腐蚀性能影响较大, 需要对其含量进行严格控制, 所以测定高铍铝合金中的硅具有重要意义。采用硫酸(1+1)、硝酸和氢氟酸于水浴条件下溶解试样, 用硼酸掩蔽剩余氟离子, 在 0.10~0.15 mol/L 硫硝酸混酸介质下, 钼酸铵与硅反应生成硅钼黄杂多酸, 稳定 20 min 后, 用草酸掩蔽铁离子, 同时加入抗坏血酸将硅钼黄还原成硅钼蓝, 放置 10 min, 于波长 820 nm 处采用分光光度法进行测定, 实现了硅钼蓝分光光度法对高铍铝合金(铍的质量分数为 60%~70%)中硅的测定。在优化的实验条件下, 试液中硅质量在 10~60 μg 范围内与其对应的吸光度呈良好的线性关系, 相关系数为 1.000, 方法中硅的检出限和测定下限分别为 0.0021% (质量分数, 下同) 和 0.0071%。按照实验方法测定 60BeAl 和 70BeAl 两个高铍铝合金试样中硅含量, 测得结果的相对标准偏差(RSD, $n=8$) 为 2.9%~3.4%。将实验方法用于测定高铍铝合金实际试样中硅含量, 结果与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)相吻合。

关键词:高铍铝合金; 硅; 硅钼蓝分光光度法

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)09-0081-05

高铍铝合金(铍质量分数为 60%~70%)具有质量轻、比强度高、热稳定性好、高韧性、抗腐蚀等优点, 是一种重要的结构材料, 被广泛应用于航空、航天、通信等多个领域^[1-3], 高铍铝合金中的杂质元素硅对高铍铝合金热等静压、精密铸造及耐腐蚀性能影响较大, 所以应严格控制高铍铝合金中的硅含量。因此, 对该合金中硅含量的准确测定就显得十分重要, 是高铍铝合金结构材料研发、应用与生产的重要保证。

硅的测定方法主要有挥发法^[4]、重量法^[5-6]、滴定法^[7-8]、分光光度法^[9-10]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[11-13]等。目前关于铍铝合金中硅含量测定的报道, 主要针对的是低铍铝合金, 方法主要是电感耦合等离子体原子发射光谱法。电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高铍铝合金中硅时, 由于高铍铝合金中铍和铝的质量比不同, 因此在使用基体匹配法配制标准溶液系列时就需要使用不同含量的高纯铍和铝基体配制基体溶液, 操作较为繁琐。同时由于试样中银含量较高, 只能用

硫硝酸混酸溶解试样, 而硫酸粘度会影响电感耦合等离子体(ICP)光谱仪的雾化效果, 给测定带来不利。硅钼蓝分光光度法测硅可以不用考虑铍和铝的质量比, 且该方法具有操作简便、结果准确的特点。本文采用硫酸(1+1)-硝酸-氢氟酸处理试样, 建立了硅钼蓝分光光度法测定高铍铝合金中硅的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

UV2800 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)。

硫酸(1+1); 氨水; 硝酸; 硫硝酸混酸: 移取 65 mL 硝酸到加入一定量水的 1000 mL 烧杯中, 再移取 20 mL 硫酸到同一烧杯中, 稀释至刻度, 混匀; 硅标准储备溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心): 1.00 mg/mL, 介质为 10 g/L 碳酸钠; 硅标准工作溶液: 20.0 μg /mL, 由硅标准贮存溶液逐级稀释而成; 钼酸铵溶液: 25 g/L, 称取 2.5 g 钼酸铵, 用热水溶解, 过滤后稀释至 100 mL; 草酸溶液: 100 g/L; 抗坏血酸

收稿日期: 2018-03-18

基金项目: 宁夏自然科学基金项目(2018AAC03226)

作者简介: 白英丽(1976—), 女, 助理工程师, 从事冶金分析工作; E-mail: baiyingli1976@163.com

* 通讯联系人: 孙洪涛(1969—), 男, 高级工程师, 大学本科, 从事稀有金属材料分析测试工作; E-mail: zxsy405@163.com

(用时现配); 20 g/L; 饱和硼酸溶液: 用热水溶解足量硼酸, 充分搅拌, 自然冷却, 取上清液即可。

实验所用试剂均为优级纯; 实验用水为去离子水。

1.2 实验原理

以硫酸(1+1)和硝酸于 70℃ 水浴条件下溶解试样, 加入 8~10 滴氢氟酸将硅转化成可溶性硅酸盐, 用硼酸掩蔽剩余氟离子。在 0.10~0.15 mol/L 硫硝酸混酸介质下, 加入钼酸铵与硅反应形成硅钼黄杂多酸。稳定 20 min 后, 加入草酸掩蔽铁离子, 用抗坏血酸还原硅钼黄为蓝色低价络合物, 稳定 10 min 后, 于分光光度计波长 820 nm 处测定吸光度, 然后换算得到试样中硅的含量。

1.3 实验方法

称取 0.20 g(精确至 0.0001 g) 试样于 250 mL 烧杯中, 缓慢加入 6.0 mL 硫酸(1+1), 剧烈反应停止后, 加入 2.0 mL 硝酸, 再滴加 8~10 滴氢氟酸, 控制试液体积为 60 mL 左右, 水浴(温度约 70℃) 加热 10 min 至试样分解完全。加入 10 mL 饱和硼酸, 混匀, 用氨水调节酸度至 0.10~0.15 mol/L(pH 1.0~1.50) 时, 将溶液转移到 100 mL 容量瓶中, 定容, 混匀。随同试样做空白试验。

分取适量上述试液于 25 mL 比色管中, 加入 5.00 mL 钼酸铵溶液, 混匀。在 20~30℃ 的条件下放置 20 min。加入 5.00 mL 草酸溶液, 混匀, 立即加入 1.00 mL 抗坏血酸溶液, 定容, 摇匀。放置 10 min, 移取部分溶液于 1 cm 比色皿中, 以试样空白为参比, 于分光光度计波长 820 nm 处测量其吸光

度, 从校准曲线上查得硅量。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

选取含 40.00 μg 硅的标准溶液, 按 1.3 实验方法进行显色, 在 710~890 nm 波长范围内进行扫描, 结果见图 1。由图 1 可见: 波长在 820 nm 处体系吸光度最大。实验选用测定波长为 820 nm。

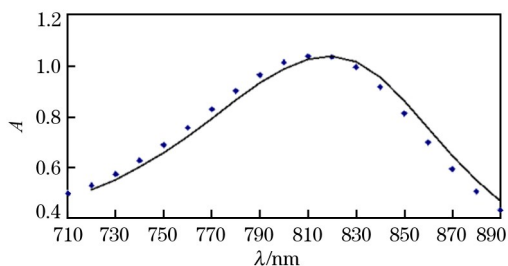


图 1 吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra

2.2 显色酸度

硅与钼酸铵溶液的显色反应与溶液酸度有关, 酸度过高或过低都不利于硅钼黄的形成。在显色反应中, 酸度对显色剂浓度、配合物组成等均有影响。分别移取含 40.00 μg 硅的标准溶液, 按照 1.3 实验方法操作, 改变显色酸度进行试验, 结果见表 1。由表 1 可见: 显色酸度为 0.10~0.15 mol/L 时, 吸光度较稳定, 实验选择显色酸度为 0.11~0.12 mol/L。绘制校准曲线用的硅标准溶液在显色前补加 0.50 mL 硫硝酸, 以与样品酸度保持匹配。

表 1 不同显色酸度的测定结果

Table 1 Determination results with different chromomeric acidity

酸度 Acidity/(mol/L)	0.08	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17
吸光度 A	0.365	0.426	0.438	0.440	0.440	0.439	0.441	0.424	0.401

2.3 钼酸铵溶液加入量

考察了在显色反应中钼酸铵溶液加入量对测定结果的影响。分别移取含 40.00 μg 硅的标准溶液, 再分别加入 3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00 mL 钼酸铵溶液, 其他按照 1.3 实验方法操作进行试验。结果表明, 钼酸铵溶液的用量在 3.00~6.00 mL 之间时, 吸光度趋于稳定。实验选择钼酸铵溶液加入量为 5.00 mL。

2.4 硅钼黄的显色时间

按照 1.3 实验方法操作, 分取 8 份相同试液, 加

入 5.00 mL 钼酸铵溶液, 混匀, 开始计时, 分别控制显色时间为 5、10、15、20、25、30、60、120 min 进行试验。结果表明, 显色时间为 20 min 后, 硅钼黄络合物吸光度趋于稳定, 实验选择显色时间为 20 min。

2.5 抗坏血酸溶液加入量

考察了抗坏血酸溶液加入量对测定结果的影响。移取含 40.00 μg 硅的标准溶液, 再分别加入 0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 mL 抗坏血酸溶液, 其他按照 1.3 实验方法操作进行试验。结果表明, 抗坏血酸溶液的加入量在 0.50~2.50 mL 之间

时,吸光度最大且稳定,实验选择抗坏血酸溶液加入量为 1.00 mL。

2.6 硅钼蓝的显色时间

按照 1.3 实验方法操作,考察了硅钼蓝的显色时间。结果表明,硅钼黄被抗坏血酸还原为硅钼蓝的反应速度很快,基本上在 1 min 内就可反应完成,且硅钼蓝可稳定 30 min 以上。实验选择硅钼蓝的显色时间为 10 min。

2.7 共存离子的影响

高铍铍铝合金中,铍质量分数为 60%~70%,银、钴和锗的质量分数分别为 1.5%~3.5%、0.65%~1.35%和 0.55%~1.2%。该合金中杂质元素含量的要求范围(质量分数)^[14]如下:铁小于 0.2%,

硅小于 0.3%,其他杂质元素总和小于 0.3%;铝为余量。

考察了高铍铍铝合金中共存离子的干扰情况。当称样量为 0.20 g,定容于 100 mL 容量瓶,分取 10 mL 试液时,按照试样中杂质元素硅的质量分数上限 0.3%计算,试液中硅的质量为 60 μg。共存离子的干扰试验按以下步骤进行,分别取一系列含 60 μg 硅的标准溶液,按照高铍铍铝合金试样中共存元素的含量上限,分别加入铍、铝、银、钴、锗、铁、锰、镁的单项及混合元素的离子溶液,进行干扰试验,测定结果见表 2。表 2 数据表明,高铍铍铝合金中铍、铝、银、钴、锗、铁、锰、镁在其含量最高上限时,不干扰硅的测定。

表 2 单元素及混合元素的干扰试验

Table 2 Interference test of single element ion and mixed elements

干扰元素 Interference element	加入量 Added/ mg	硅测定值 Found of Si/μg	干扰元素 Interference element	加入量 Added/ mg	硅测定值 Found of Si/μg
Be	14	60.12	Ge	0.24	59.74
Al	6	59.89	Fe	0.04	59.36
Ag	0.7	60.20	Mn	0.04	60.47
Co	0.27	60.18	Mg	0.04	59.81
Be-Al-Ag-Co-Ge- Fe-Mn-Mg	14 mg Be-6 mg Al-0.7 mg Ag-0.27 mg Co-0.24 mg Ge-0.04 mg Fe-0.04 mg Mn-0.04 mg Mg	60.25			

2.8 校准曲线和检出限

移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00 mL 硅标准工作溶液于 5 个 25 mL 比色管中,稀释至 10 mL,加入 0.50 mL 硫硝混酸,在实验条件下测定标准溶液系列,以试剂空白溶液做参比,测其吸光度。以硅质量为横坐标,其对应的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。结果表明,校准曲线线性回归方程为 $y = 0.0113x + 0.0134$,相关系数 $r = 1.000$ 。在同样条

件下对空白溶液连续测定 8 次,以 3 倍标准偏差计算得到方法中硅的检出限为 0.0021%(质量分数),以 10 倍标准偏差计算得到方法中硅的测定下限为 0.0071%(质量分数)。

2.9 精密度试验

按照实验方法测定 60BeAl 和 70BeAl 两个高铍铍铝合金试样中的硅含量,并进行精密度试验,结果见表 3。

表 3 精密度试验结果

Table 3 Precision test results

样品名称 Sample name	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	相对标准偏差 RSD (n=8)/%
60BeAl	0.0256, 0.0250, 0.0247, 0.0248, 0.0260, 0.0263, 0.0268, 0.0259	0.0256	2.9
70BeAl	0.0358, 0.0353, 0.0357, 0.0382, 0.0376, 0.0352, 0.0381, 0.0371	0.0366	3.4

2.10 加标回收试验

按照实验方法测定高铍铍铝合金试样中的硅含量,并在试样中加入硅标准工作溶液进行加标回收试验,回收率在 97%~102%之间,结果见表 4。

3 样品分析

按照实验方法测定高铍铍铝合金试样(编号依次为 BA-1~BA-6)中的硅含量,并将测定结果与

表 4 加标回收试验结果
Table 4 Results of recovery test

样品编号 Sample No.	测定值 Found $w/\%$	加标量 Added $w/\%$	测定总值 Total found $w/\%$	回收率 Recovery/ $\%$
BA-1	0.025	0.050	0.079	99
BA-3	0.053	0.050	0.101	97
BA-5	0.101	0.050	0.152	102

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法的测定结果进行对比, 结果见表 5。

表 5 高铍铝合金试样中硅的测定结果

Table 5 Determination results of silicon in beryllium-aluminium alloy samples with high content of beryllium

方法 Method	$w/\%$					
	BA-1	BA-2	BA-3	BA-4	BA-5	BA-6
ICP-AES	0.023	0.038	0.050	0.091	0.102	0.154
实验方法	0.025	0.042	0.053	0.096	0.101	0.152

参考文献:

[1] 焦旗, 马玲, 冯婷, 等. 银、钴、锗对铍铝合金组织及性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(10): 973-976.
JIAO Qi, MA Ling, FENG Ting, et al. Effects of silver, cobalt and germanium on the microstructure and properties of beryllium-aluminum alloys[J]. Special Casting and Nonferrous Alloy, 2010, 30(10): 973-976.

[2] 刘孝宁, 马世光. 铍铝合金的研究与应用[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 62-65.
LIU Xiao-ning, MA Shi-guang. Research and application of beryllium-aluminum alloys[J]. Rare Metal, 2003, 27(1): 62-65.

[3] ANON J. Be-Al alloys show promise for spacecraft component[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2004, 4(2): 31-34.

[4] 孟威, 韩士霞. 复合硅中二氧化硅和碳化硅的连续测定——氢氟酸挥发法[J]. 科技资讯 (Science and Technology Information), 2008(28): 79.

[5] 杨载明, 高氯酸脱水重量法测定锰硅合金中硅[J]. 冶金分析, 2018, 38(8): 75-78.
YANG Zai-ming. Determination of silicon in magnesium-silicon alloy by perchloric acid dehydration gravimetry [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(8): 75-78.

[6] 周郑, 闻向东, 邵梅, 等. 重量法测定白云石中硅含量的不确定度评定[J]. 广州化工, 2013, 41(12): 156-157.
ZHOU Zheng, WEN Xiang-dong, SHAO Mei, et al. Uncertainty measurement for the determination of silicon in dolomite by gravimetric method[J]. Guangzhou Chemical

Industry, 2013, 41(12): 156-157.

[7] 贺红侠, 王洁源, 许鸿英, 等. 氟硅酸钾容量法测定硅锰合金中硅含量的影响因素[J]. 河北冶金, 2015(2): 71-72.
HE Hong-xia, WANG Jie-yuan, XU Hong-ying, et al. Factors affecting measurement of silicon content in silicon-magnesium alloy with potassium fluosilicate volumetric method[J]. Hebei Metallurgical, 2015(2): 71-72.

[8] 焦娜. 浅述铝合金中高含量硅测定方法的应用与发展趋势[J]. 科学与信息化, 2018(17): 21-23.
JIAO Na. Application and development trend of determination method for high silicon content in aluminum alloys [J]. Science and Informatization, 2018(17): 21-23.

[9] 周礼仙, 郑小敏, 苏洋, 等. 硅钼蓝分光光度法测定钒铝合金中硅[J]. 冶金分析, 2015, 35(11): 74-78.
ZHOU Li-xian, ZHENG Xiao-min, SU Yang, et al. Determination of silicon in vanadium-aluminum alloy by silicon molybdenum blue spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(11): 74-78.

[10] 于亚辉, 张翼明, 王东杰, 等. 硅钼蓝分光光度法测定镁钨合金中硅[J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 49-52.
YU Ya-hui, ZHANG Yi-ming, WANG Dong-jie, et al. Determination of silicon in magnesium-neodymium alloy by silicon molybdenum blue spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(5): 49-52.

[11] 谭秋红, 黄超冠, 陈曼, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定再生铝材料中的镁, 铜, 钼, 锰, 镉, 铬, 铁[J]. 湿法冶金, 2017, 36(6): 521-524.
TAN Qiu-hong, HUANG Chao-guan, CHEN Man, et al. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of magnesium, copper, molybdenum, manganese, cadmium, chromium and iron in recycled aluminum[J]. Hydrometallurgy, 2017, 36(6): 521-524.

[12] 谢奕斌, 温亚勇, 孙秀娟, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铍铝合金中的铍、铁、锰、硅[J]. 精细化工中间体, 2011, 41(1): 70-72.
XIE Yi-bin, WEN Ya-yong, SUN Xiu-juan, et al. Determination of beryllium, iron, manganese and silicon in beryllium-aluminum alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Fine Chemical Intermediates, 2011, 41(1): 70-72.

[13] 高颂, 庞晓辉, 王桂军, 等. 电感耦合等离子体原子发射

光谱法测定高铍钛铝合金中硼硅钨锰[J].冶金分析, 2013,33(11):59-62.
GAO Song, PANG Xiao-hui, WANG Gui-jun, et al. Determination of boron, silicon, tungsten and manganese in high niobium titanium aluminum alloy by inductively

coupled plasma atomic emission spectrometry[J].Metal- lurgical Analysis, 2013,33(11):59-62.

[14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 26063—2010 铍铝合金[S]. 北京:中国标准出版社,2011.

Determination of silicon in beryllium-aluminium alloy with high content of beryllium by silicon molybdenum blue spectrophotometry

BAI Ying-li, WANG Jia-li, SUN Hong-tao^{*}, ZHANG Jian-kang

(State Key Laboratory of Special Rare Metal Materials, Northwest Rare Metal Materials Research Institute Ningxia Co., Ltd., Shizuishan 753000, China)

Abstract: The content of impurity silicon in beryllium-aluminium alloy with high content of beryllium had great influence on its properties such as hot isostatic pressure, precision casting and corrosion resistance. Therefore, the content of silicon should be strictly controlled and it was necessary to determine the content of silicon in beryllium-aluminium alloy with high content of beryllium. The sample was dissolved by sulfuric acid (1+1), nitric acid and hydrofluoric acid in water bath. The residual fluoride ions were masked by boric acid. In the medium of 0.10-0.15 mol/L sulfur acid-nitric acid mixture, the ammonium molybdate could react with silicon to form silicon molybdenum yellow heteropolyacid. After stabilizing for 20 min, iron ions were masked with oxalic acid. Meanwhile, ascorbic acid was added to reduce silicon molybdenum yellow to silicon molybdenum blue. After placing for 10 min, the solution was determined by spectrophotometry at wavelength of 820 nm. A determination method of silicon in beryllium-aluminium alloy with high content of beryllium (the mass fraction of beryllium was 60%-70%) was established by spectrophotometry. Under the optimized experimental conditions, the mass of silicon in sample solution in range of 10-60 μg had good linear relationship to its corresponding absorbance. The correlation coefficient was 1.000. The detection limit and low limit of determination for silicon was 0.0021% and 0.0071% (mass fraction), respectively. The contents of silicon in two beryllium-aluminium alloy samples (60BeAl and 70BeAl) with high content of beryllium were determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSDs, $n=8$) of the results were between 2.9% and 3.4%. The results were consistent with those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

Key words: beryllium-aluminium alloy with high content of beryllium; silicon; silicon molybdenum blue spectrophotometry