

文章编号:1673-9981(2016)03-0229-04

## 碘量法测定钴铬烤瓷合金中的钴

麦丽碧,许洁瑜,陈小兰,陈晓东

广东省工业分析检测中心,广东 广州 510651

**摘要:**采用碘量法测定钴铬烤瓷合金中的钴,测定结果的相对标准偏差(RSD)为0.11%( $n=11$ ).表明该方法具有良好的精密度,准确度高,能够满足钴铬烤瓷合金中钴含量的测定要求.

**关键词:**钴铬烤瓷合金;钴;聚四氟乙烯;高压消解罐;碘量法

**中图分类号:**O 655.23

**文献标识码:**A

钴铬烤瓷合金是牙科最常用的一种材料,主要用于镶牙、补牙、种牙,以及制作颅面部骨折固定的夹板和螺钉、正牙弓丝和托槽、牙科手术和治疗器械等<sup>[1]</sup>.该合金凭借其优异的生物相容性及良好的力学性能,而被用于制作烤瓷熔附金属修复体(porcelainfused-to-metal restoration, PFM).由于烤瓷镍铬合金具有一定程度的致敏性,而贵金属烤瓷修复体及全瓷修复体价格昂贵,因此钴铬合金在我国临床上的应用将越来越广泛<sup>[2]</sup>.

钴铬烤瓷合金主要成分为钴、铬、钼和钨,其中钴的质量分数为55%~68%,铬的质量分数为25%~32%,合金中常含有少量的铜、镍、硅、镓、铝、钽、铈、锰、硼及碳等元素<sup>[1]</sup>.由于钴铬烤瓷合金中钴含量较高、杂质较多,本文采用碘量法测定钴铬烤瓷合金中的钴.

### 1 实验部分

#### 1.1 主要试剂

试验的试样为钴铬烤瓷合金,其主要成分含量分别为 $w(\text{Co})=61\%$ , $w(\text{Cr})=24\%$ , $w(\text{Mo})=5\%$ , $w(\text{W})=7\%$ , $w(\text{Ga})=3\%$ , $w(\text{Si})=1\%$ .试验所用试剂为盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸、氨水,所用试剂均为分析纯,水为二级水.

柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液:饱和柠檬酸铵溶液和饱和焦磷酸钠溶液按照等体积混合.

钴标准溶液:首先称取1.0000 g的金属钴( $w(\text{Co})\geq 99.95\%$ ),加入到10~20 mL的 $\text{HNO}_3(1+1)$ 溶液中,加热溶解并蒸发至近干后加入少量的水进行溶解,然后移入500 mL的容量瓶中用水定容,此溶液中Co含量为2 g/L.再次称取0.5000 g的金属钴( $w(\text{Co})\geq 99.95\%$ ),加入到10~20 mL的 $\text{HNO}_3(1+1)$ 溶液中,加热溶解并蒸发至近干后加入少量水进行溶解,然后移入500 mL的容量瓶中用水定容,此溶液中Co含量为1 g/L.

铬标准溶液:称取预先在150℃下烘1 h并置于干燥器中冷却至室温的基准试剂重铬酸钾1.4135 g于烧杯中,用水溶解后移入500 mL的容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液中Cr含量为1 g/L.

碘溶液( $c(1/2\text{I}_2)\approx 0.05\text{ mol/L}$ ):称取12.7 g的碘移至容器瓶中,再加入50 g的碘化钾,然后加水溶解并稀释至2 L.

亚砷酸钠标准滴定溶液( $c(\text{Na}_3\text{AsO}_3)\approx 0.05\text{ mol/L}$ ):称取5.1 g的三氧化二砷溶于浓度为100 g/L的20 mL的氢氧化钠溶液(必要时稍加热)中,以盐酸(1+1)中和,然后加入15 g的碳酸氢钠,用水稀释至2 L.

收稿日期:2016-01-11

作者简介:麦丽碧(1964-),女,广东佛山人,高级工程师,本科.

## 1.2 试验方法

称取 0.1000 g 的试样于聚四氟乙烯高压消解罐中,加入 10 mL 的盐酸、3 mL 的硝酸和 5 mL 的氢氟酸,于预热至 180 °C 的烘箱中加热溶解 4 h 后取出,待试液冷却后移入 100 mL 聚四氟乙烯容量瓶中。

准确移取 50 mL 试液于 250 mL 烧杯中,加入 5 mL 的高氯酸,蒸发至冒白烟 2~3 min 后取下冷却,用少量水吹洗杯壁,再加少量水,加热至沸,使可溶盐类溶解。待溶液冷却后,用氨水中性和至碱性,再用 HCl(1+1)中和至微酸性。冷却,加入 25 g 的硝酸铵,待溶解后,加入 10 mL 的柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液,准确加入 25 mL 碘溶液和 10 mL 的氨水,搅拌 5 min,静置 10~20 min,以 10 g/L 的淀粉溶液作指示剂,用亚砷酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色消失,即为终点。与试样分析同时进行空白试验<sup>[3]</sup>。

## 1.3 数据计算

亚砷酸钠标准滴定溶液的标定:准确吸取 3 份浓度为 2 g/L 的钴标准溶液 20 mL,分别放入 3 个体积为 250 mL 的烧杯中,准确加入 25 mL 的碘溶液及 10 mL 的氨水,搅拌 5 min,静置 10~20 min,以 10 g/L 的淀粉溶液作指示剂,用亚砷酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色消失,即为终点,所消耗的亚砷酸钠标准滴定溶液的体积记为  $V$ 。与试样分析同时进行空白试验,所消耗的亚砷酸钠标准滴定溶液的体积记为  $V_0$ 。

$$f = \frac{40}{(V_0 - V)} \quad (1)$$

式(1)中: $f$  为与 1.00 mL 亚砷酸钠标准滴定溶液相当的以克表示的钴的质量, g/L;  $V$  为滴定钴标准溶

液时所消耗亚砷酸钠标准滴定溶液的体积, mL;  $V_0$  为滴定空白溶液时所消耗亚砷酸钠标准滴定溶液的体积, mL。

按下式计算钴的质量分数  $w(\text{Co})/\%$ :

$$w(\text{Co}) = \frac{(V_0 - V_1)f}{m} \times 100 \times 2 \quad (2)$$

式(2)中:  $V_1$  为滴定试样时所消耗亚砷酸钠标准滴定溶液的体积, mL;  $V_0$  为滴定空白溶液时消耗亚砷酸钠标准滴定溶液的体积, mL;  $m$  为试料的质量, g; 试液分取比例为 2。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶解试验

钴铬烤瓷合金强度高、硬度大、杂质较多,具有良好的耐腐蚀性,一般需要在高温高压条件下于王水和氢氟酸介质中进行溶解。取 6 份 0.1000 g 样品分别置于聚四氟乙烯烧杯中,其中 3 份加入与 1.2 试验方法中等量的盐酸、硝酸和氢氟酸,在电热板上加热溶解;另外 3 份加入与 1.2 试验方法中等量的盐酸、硝酸、氢氟酸,在电热板上加热溶解,待样品大概溶解一半时加入 10 mL 的硫酸和 10 mL 的磷酸,样品溶解过程中需不断补加酸,直至样品完全溶解,取下冷却后移入 100 mL 的聚四氟乙烯容量瓶中。另称取 3 份样品于聚四氟乙烯高压消解罐中,加入 10 mL 的盐酸,3 mL 的硝酸和 5 mL 的氢氟酸,于预热至 180 °C 的烘箱中加热溶解 4 h,取下冷却后移入 100 mL 的聚四氟乙烯容量瓶中,测试过程与样品分析过程一致。不同的分解方法对测定结果的影响列于表 1。

表 1 溶解试验结果  
Table 1 Dissolving experient

分解方法	溶解时间	样品状态	$w(\text{Co})/\%$
盐酸+硝酸+氢氟酸(电热板加热)	2~3 d	样品还有很多未能溶解,无法完全溶解。	—
盐酸+硝酸+氢氟酸+硫磷混酸(电热板加热)	2~3 d	溶液较清亮,但溶解过程中需要不断补加酸。	59.68, 59.56, 59.22
10mL 盐酸+3mL 硝酸+5mL 氢氟酸(聚四氟乙烯高压消解罐,180°C 加热)	4 h	样品完全溶解,溶液清亮。	60.59, 60.76, 60.65

由表1可知:在电热板加热条件下,用盐酸+硝酸+氢氟酸溶液不能完全溶解样品,此溶解方法不可行;在电热板加热条件下,用盐酸+硝酸+氢氟酸+硫磷混酸溶液溶解样品,但溶解时间很长,且需要不断补加酸,测定结果偏低,原因是溶解时间过长,溶液易飞溅损失,或者样品并未溶解完全,有细小未溶物而未能观察到;将样品置于聚四氟乙烯高压消解罐中高温高压溶解,样品可完全溶解且溶液清亮,测定结果与样品给定值吻合。

## 2.2 铬及共存元素的干扰

本试验测定的钴铬烤瓷合金样品中含钴(质量分数)约61%,铬约26%,还含有钨、钼、硅、铁、钕、镓等其他元素,因其它元素含量较低,不影响测定结果。柠檬酸铵-焦磷酸钠混合溶液的加入,可消除100 mg的铁、铝的影响,因此,主要考虑铬对钴测定的影响。

分别移取浓度为2 g/L的钴标准溶液15 mL于3个250 mL的烧杯中,再分别加入10,15和20 mL的铬标准溶液,按1.2试验方法进行钴的测定,结果列于表2。由表2可知,采用碘量法测定钴铬烤瓷合金中钴,铬对测定结果没影响。

表2 干扰试验测定结果

Table 2 Test results of the interference experiment

铬的加入量/mg	钴含量/mg
10.00	30.10
15.00	30.05
20.00	29.96

## 2.3 精密度试验

取钴铬烤瓷合金试样,按试验方法独立地进行11次测定,试验结果列于表3。由表3可知,所测钴含量的相对标准偏差(RSD)为0.11%。表明本方法的精密度高,重复性、稳定性好。

表3 精密度试验测定结果

Table 3 Test results of the precision

钴含量的测定值/%	平均值/%	标准偏差	RSD/%
60.55,60.63,60.71, 60.58,60.76,60.66, 60.62,60.59,60.65, 60.60,60.72	60.64	0.065	0.11

## 2.4 回收试验

为了考察本方法的准确度,在试样中分别加入浓度为1 g/L的钴标准溶液5,10和15 mL,进行加标回收试验,测试过程与样品分析过程一致,结果列于表4。由表4可知,在拟定的试验条件下,钴回收率在98.80%~103.20%之间,符合常量分析要求。

表4 加标回收试验结果

Table 4 Results of the recovery test

钴加入量/mg	钴总含量/mg	回收钴量/mg	回收率/%
0	60.64	—	—
5.00	65.80	5.16	103.20
10.00	70.52	9.88	98.80
15.00	75.47	14.83	98.87

## 3 结论

采用碘量法测定钴铬烤瓷合金中的钴,所测钴含量的相对标准偏差(RSD)为0.11%( $n=11$ ),该方法精密度高、准确度高及稳定性好,能够满足钴铬烤瓷合金中钴含量测定的要求。

### 参考文献:

- [1] 汪大林,江中明. 牙科合金材料应用研究现状[J]. 特种铸造及有色合金,2010(增2):76-78.
- [2] 战德松,王强,李柘. 金属烤瓷合金的研究进展[J]. 中国实用口腔医学杂志,2008,2(1):115-119.
- [3] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.

## Determination of cobalt in cobalt chromium ceramic alloy by iodometry

MAI Libi, XU Jieyu, CHEN Xiaolan, CHEN Xiaodong

*Guangdong Industrial Analysis and Testing Center, Guangzhou 510651, China*

**Abstract:** Iodometry is used to determine cobalt in cobalt chromium ceramic alloy. The relative standard deviation is 0.11% ( $n=11$ ). The good precision of this method can meet the requirements of nickel-iron ceramic alloy in the determination of total cobalt.

**Key words:** cobalt chromium ceramic alloy; cobalt; teflon; autoclave; iodometry



(上接第 218 页)

## Study of inductively coupled plasma etching of GaN

REN Yuan, LIU Xiaoyan, LIU Jiucheng, LIU Ningyang, CHEN Zhitao

*Guangdong Research Institute of semiconductor Industrial Technology, Guangzhou 510650, China*

**Abstract:** In order to further regulate the key feature size of GaN material etching, reduce the GaN material etching damage, inductively coupled plasma (ICP) etching of GaN is systemically investigated by changing  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{N}_2$  gas mixing ratio, operating pressure ICP power and RF power. The etching rate, etch selectivity of GaN over Photoresist and DC-bias is studied systematically and the mechanism of changes is analyzed. The optimized etching process, used for mesa formation during the LED fabrication, is presented. A depth of 1.837 microns of GaN was etched using photoresist as the mask. The surface of the photoresist is smooth. Etching step is sharp with an angle less than  $75^\circ$ .

**Key words:** ICP etching; GaN; etching rate; selectivity; DC-Bias