

文章编号:1673-9981(2019)04-0324-04

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定齿科修复用烤瓷钯银合金中的钌

陈小兰,王芳,熊晓燕,许洁瑜,王津

广东省工业分析检测中心,广东 广州 510650



摘要:用盐酸和硝酸的混合酸于180℃下加压消解钯银基合金样品6h,待样品溶解完全,在20%的盐酸和3.5%的硝酸酸度下,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES法)测定烤瓷修复用钯银合金中的钌。结果表明,钯银基体及共存离子不干扰钌的测定,方法简单、准确度高,相对标准偏差为1.0%,回收率为99.8%。

关键词:烤瓷修复用钯银合金;钌;加压消解;电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES法)

中图分类号:O652.4

文献标识码:A

齿科烤瓷修复用钯银基合金是一种安全可靠、耐用的修复材料,具有优良的抗腐蚀性和热传导性,在口腔环境中稳定、不易氧化,具有良好的生物相容性,不会引起口腔组织的病变。它色泽银白、易于体现陶瓷色泽,尤其不致使瓷牙与牙龈接触处呈现暗黑色阴影、影响美观。贵金属的合金中再加入少量微量元素(例如钌),对合金的抗腐蚀性、熔点、铸造性能、机械性能,热膨胀、热处理、硬化性及金瓷结合程度等起到一定的调节作用,因此具有良好的陶瓷稳定性,很少有崩瓷的情况发生。

合金中钌含量的高低对其耐蚀性能有很大的影响,需要准确测定。有色行业标准Y/ST938.4-2013^[1]中没有规定钌的测定方法,该合金中钌的测定方法在其它文献也未报道。目前,测定钌的主要方法有分光光度法^[2]、氢还原重量法^[3]、原子吸收光谱法^[4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES法)^[5-7]等。其中ICP-AES法具有简便、快速、基体干扰小、精密度高等特点,特别适用含钌质量分数为0.01%~0.10%的烤瓷修复用钯银基合金的测定。

采用ICP-AES法测定烤瓷修复用钯银基合金

中钌的含量,对样品的溶解条件及介质和酸度进行了研究,考察了基体元素及其它共存元素的干扰问题,建立了ICP-AES法测定烤瓷修复用钯银基合金中钌的方法。

1 试验部分

1.1 样品组成成分

对KCPd61, KCPd54和KCPd43三个样品进行全分析,结果列于表1。

由表1可知,合金的主要成分是钯和银,其次是锡、铜、金,以及还有微量的锌和钌。

1.2 实验方法

首先称取0.1000g烤瓷修复用钯银基合金样品置于聚四氟乙烯高压消解罐中,加入20mL盐酸、3.5mL硝酸,于烘箱中在180℃下加热溶解6h,取出冷却至室温,然后将试液移入100mL容量瓶中,用二级水定容至刻度,混匀。最后用ICP-AES测定溶液中的钌。

收稿日期:2019-02-22

作者简介:陈小兰(1966-),女,本科,广东省高州市人,教授级高工,主要从事贵金属分析工作。

表 1 钯银基合金的成分分析
Table 1 Component analysis of palladium silver alloys

样品	成分含量 $\omega/\%$						
	Au	Pd	Ag	Zn	Sn	In	Ru
KCPd61	3.01	61.75	23.42	0.12	1.70	8.90	0.0930
KCPd43	1.96	43.46	44.84	0.46	—	6.82	0.0175
KCPd54	—	53.87	37.05	0.17	8.17	—	0.0330

1.3 试剂与仪器

金标准溶液浓度为 1.00 mg/mL、介质为盐酸(体积分数为 5%),钌标准溶液浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、介质为盐酸(体积分数为 10%),锌标准溶液浓度为 1.00 mg/mL、介质为硝酸(体积分数为 5%),锡标准溶液浓度为 1.00 mg/mL、介质为盐酸(体积分数为 10%),铜标准溶液浓度为 1.00 mg/mL、介质为硝酸(体积分数为 5%),上述国家标准溶液由北京纳克分析仪器有限公司提供,硝酸及盐酸均为分析纯.金属钯、银的纯度均大于 99.99%.

ULTIMA2 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(法国 JY 公司生产)的射频功率 1.0 kW,冷却气流量 12 L/min、护套气流量 0.2 L/min、载气流量 0.8 L/min,试液提升量 1.0 mL/min,积分时间 3 s,测定 3 次取平均值,分析谱线波长为 240.272 nm.

2 试验结果与讨论

2.1 溶解试验

钌是一种难溶贵金属,一般需要在高温高压条件下于王水介质中进行溶解.合金化的钌比金属钌易溶,但在常压加热的条件下,是否溶解充分,需要实验证明.首先称取三份 0.1000 g 的 KCPd61 样品后置于 250 mL 的烧杯中,按照齿科烤瓷修复用钯基合金有色行业标准 YS/T938.4-2013 中加入 40 mL 混合酸(盐酸与硝酸以 40:7 混合配制),于电热板上加热溶解,由于反应缓慢需不断补充混合酸溶解样品,约 18 h 反应结束后取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀待测.另外,再称取三份 0.1000 g 样品,按实验方法溶解并测定.表 2 为溶解试验结果,由表 2 可知,溶解方式不同使试验结果存在差异,电热板溶解方式的测定结果偏低.这是因常压加热的条件下,钌溶解不充分导致的.

表 2 溶解试验结果

Table 2 Results of dissolution test

溶解方式	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h	Ru 含量的测定值 $\omega/\%$
电热板	180	18	0.0860,0.0870,0.0865
高压罐	180	6	0.0930,0.0920,0.0932

2.2 测定介质及酸度

分别移取 1.00 mL 钌标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于五个 100 mL 容量瓶中,使钌的浓度为 1.00 mg/L,改变其介质及其酸度,考察溶液介质及酸度对测定结果的影响(表 3).

表 3 测定介质及酸度对测定结果的影响

Table 3 Influence of measurement medium and acidity on determination results

介质	Ru 含量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
10%的 HCL	1.00
15%的 HCL	1.01
25%的 HCL	1.01
10%的王水	1.00
20%的 HCL+3.5%的 HN O_3	0.99

由表 3 的数据可以看出,在 10%~25%的盐酸介质、10%的王水介质及 20% HCL+3.5% HNO_3 混合酸介质溶液中,Ru 含量的测定值变化不大,表明不同介质及酸度对钌含量的测定结果无明显影响.

2.3 基体的影响

烤瓷修复用钯银基合金的基体为 Pd 和 Ag.称取 0.1000 g 海绵钯和 0.1000 g 纯银(质量分数均 $\geq$ 99.99%)各两份分别置于 150 mL 的烧杯中,加入 3.5 mL 的硝酸并加热溶解,再加 20 mL 的盐酸溶解.待溶解完全后取下冷却,分别加入 0.00 mL 和

1.0 0mL 的钕标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$),移入 100 mL 容量瓶中并用水定容并混匀. 经测定溶液中钕的质量浓度分别小于 0.02 和 0.99 mg/L,结果表明基体为 1.0 0g/L 的钯和 1.00 g/L 的银对钕的测定结果没有影响.

2.4 共存离子的影响

烤瓷修复用钯银基合金除了基体,还含有 Au, Zn,Sn,In 和 Ru. 分别移取 10.00 mL 金标准溶液浓度为 1.00 mg/mL、锌标准溶液浓度为 1.00 mg/mL、锡标准溶液浓度为 1.00 mg/mL、铜标准溶液浓度为 1.00 mg/mL 于同一 100 mL 容量瓶中,加入 1.0 0 mL 的钕标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)、加入 20 mL 盐酸、3.5 mL 硝酸,用水定容至刻度,混匀. 采用 ICP-AES 测定溶液中的钕. 考察这些共存离子质量浓度为 0.10 g/L 时对钕质量浓度为 1.00 mg/L 时测定的影响,结果见表 4. 结果表明,上述共存

离子对钕的测定均无影响.

表 4 共存离子的影响
Table 4 Effects of coexisting ion

杂质浓度(0.10 g/L)	钕的测定值/(mg · L ⁻¹)
Au	0.98
Zn	0.99
Sn	1.00
In	0.97

2.5 样品分析

按照实验方法,选取涵盖所以共存元素代表性 KCPd61 样品进行平行测定和加标回收试验,测定结果列于表 5. 由表 5 可知,样品测定结果的相对标准偏差为 1.0%,回收率为 99.8%,说明该方法的精密度和准确度均较高.

表 5 试样分析结果
Table 5 Analysis results of the sample

Ru 的测定值/%	平均值/%	RSD/%	Ru 加入量/ μg	回收率/%
0.0930, 0.0920, 0.0932, 0.0915, 0.0910,0.0925,0.0935	0.0924	1.0	100	99.8

3 结 论

采用盐酸和硝酸的混酸于 180 $^{\circ}\text{C}$ 下加压消解样品 6 h,样品可完全溶解. 在介质 20% 的盐酸 + 3.5% 的硝酸酸度下,用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES 法)测定钯银合金中的钕,钯银基体及共存离子对钕的测定结果无干扰. 该方法简单,准确度高,样品测定结果的相对标准偏差为 1.0%,回收率为 99.8%.

参考文献:

[1] 中华人民共和国工业和信息化部. YS/T938.4-2013 齿科烤瓷修复用金基和钯基合金化学分析方法:第四部分—金、铂、钯、铜、锡、铜、锌、镓、铍、铁、锰、锂量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法[s]. 北京:中国标准

出版社,2013.
[2] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2006:233-234.
[3] 朱武勋,管有详,李楷中,等. 氢还原重量法测定三氯化钕中 Ru 含量[J]. 贵金属,2007,28(1):55-57.
[4] 袁红伟. 钕炭催化剂分析方法解析[J]. 河北化工, 2010,33(3):58-59.
[5] 周恺,李国平,孙宝莲,等. ICP-AES 法测定钯钕合金中的钕[J]. 光谱实验室,2013,30(3):1200-1203.
[6] 刘秋香,巍小娟,潘剑明,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废钕催化剂中钕[J]. 冶金分析,2012,32 (10):82-85.
[7] 周恺,孙宝莲,禄妮,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中钕[J]. 冶金分析,2015,35(4): 68-72.

(下转第 346 页)

(上接第 326 页)

Determination of ruthenium in porcelain-palladium-silver alloys for dental restorations by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

CHEN Xiaolan, WANG Fang, XIONG Xiaoyan, XU Jieyu, WANG Jin

Guangdong Industrial Analysis and Testing Center, Guangzhou 510650, China

Abstract: A mixed acid of hydrochloric acid and nitric acid was used to digest the palladium-silver-based alloy sample under pressure at 180 °C for 6 h. After the sample was completely dissolved, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was used at 20% hydrochloric acid and 3.5% nitric acid (ICP-AES method). Determination of ruthenium in palladium-silver alloy for porcelain restoration. The results shows that the palladium-silver substrate and coexisting ions do not interfere with the determination of ruthenium. This method is simple and accurate. The relative standard deviation (RSD) is 1.0%, and the recovery ratio is 99.8%.

Key words: palladium-silver alloy for porcelain restoration; ruthenium; pressure digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)