

Determination of Trace Boron in Titanium Alloy by Curcumin Spectrophotometry

Hanyan Li¹, Wenge Chen^{1*}, Feiqi Zhang^{1,2}, Shuxin Ren¹, Yingge Shi¹

¹School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an Shannxi

²Tian Cheng Titanium Industry Co., Ltd., Xianyang Shannxi

Email: *wgchen001@263.net

Received: Nov. 9th, 2017; accepted: Nov. 24th, 2017; published: Dec. 5th, 2017

Abstract

Adding trace amount of boron to titanium alloy can improve its microstructure and strength. Methods for the determination of boron in titanium alloys include curcumin spectrophotometry, plasma emission spectroscopy, and carmine acid. As the curcumin colorimetric method is more complex, low cost, so this work use curcumin spectrophotometry to determine the trace boron content in titanium alloy. The Ti6Al4V-xB alloys was dissolved by HF, while boride was decomposed by H₂SO₄, and curcumin was used to combine with boron atoms in acidic non-aqueous medium to form Rosocyanine, then absorption spectrum of solution was measured. The regression linear equation is fitted according to the least square method; the content of boron in Ti6Al4V-0.05B, Ti6Al4V-0.1B, Ti6Al4V-0.5B is 0.0540 wt%, 0.0986 wt% and 0.4724 wt%, respectively, which was calculated by linear equation. The results are closed to the actual amount, indicating that it is a very simple and feasible method to determine the content of boron in titanium alloy by spectrophotometric.

Keywords

Titanium Alloy, Boron, Photometric Method, Curcumin, Measurement

姜黄素光度法测定钛合金中微量硼含量

李晗嫣¹, 陈文革^{1*}, 张飞奇^{1,2}, 任澍忻¹, 史盈鸽¹

¹西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安

²咸阳天成钛业有限公司, 陕西 咸阳

Email: *wgchen001@263.net

收稿日期: 2017年11月9日; 录用日期: 2017年11月24日; 发布日期: 2017年12月5日

*通讯作者。

文章引用: 李晗嫣, 陈文革, 张飞奇, 任澍忻, 史盈鸽. 姜黄素光度法测定钛合金中微量硼含量[J]. 冶金工程, 2017, 4(4): 199-205. DOI: 10.12677/meng.2017.44029

摘要

钛合金中添加微量硼元素可以改善其组织形貌, 提高强度。测定钛合金中硼的方法有姜黄素光度法、等离子发射光谱法、胭脂红酸法等。由于等离子发射光谱法检测较复杂, 成本高, 而姜黄素比色法灵敏度高, 成本低廉, 因此采用姜黄素分光光度法测量钛合金中微量硼含量。用氢氟酸溶液消解Ti6Al4V-xB合金, 以硫酸溶液分解硼化物, 然后利用姜黄素在酸性非水介质中与硼原子络合生成玫瑰红色的玫瑰花青苷, 测其紫外-可见吸收光谱曲线。并根据最小二乘法拟合出回归线性方程, 计算出了Ti6Al4V-0.05B、Ti6Al4V-0.1B、Ti6Al4V-0.5B合金的硼含量分别为0.0540 wt%、0.0986 wt%和0.4724 wt%, 与实际添加量接近, 表明了姜黄素光度法测定钛合金中的微量硼含量是一种非常简便可行的方法。

关键词

钛合金, 硼, 光度法, 姜黄素, 测量

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硼为黑色或银灰色固体, 单质硼为黑色或深棕色粉末, 以正二十面体为基本的结构单元, 其硬度仅次于金刚石, 质地较脆。在合金中加入微量硼能细化晶粒, 提高合金成分稳定性, 显著改善材料的力学性能, 如硬度、耐熔性和抗张应力[1], 因而成为材料中添加的合金元素之一。钛及钛合金是二十世纪 50 年代发展起来的结构材料, 具有高强度、低密度、耐高温等优点, 受到了航空、航天、化工及生物医疗等领域[2]-[9]的青睐。但钛合金通常因存在粗大片层组织, 降低了材料的使用强度及韧性, 影响了它的使用。虽然热处理对其组织有所改善, 但并不明显, 而添加微量元素则可较好地改善钛及钛合金组织形貌, 特别是微量 B 的添加(小于 1 wt%), 在对铸造钛合金塑韧性降低较小的情况下, 可以提高其室温和高温强度[10]。但由于硼原子序数比较小, 核外电子层数少, 使用能谱(二次电子)难以测出, 而电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测量复杂, 成本高, 原子发射光谱法采用的激发源主要以交流电弧等为主, 分析的稳定性较差, 因此寻求一种简便精确测定钛合金中微量硼元素的方法成为亟需解决的问题。目前测定微量硼含量的化学方法主要有 3 类, 即重量法、容量法和分光光度法, 分光光度法主要包括姜黄素法[11]、胭脂红酸法[12]、甲亚胺-H 酸法[11]和次甲基兰法, 其中姜黄素法因其具有检出灵敏这一优点在微量硼的测定中应用尤为广泛。宋霞[13]等用姜黄素-草酸分光光度法测定镁砂中三氧化二硼的含量, 通过对显色条件的控制, 使准确度、灵敏度都达到满意的效果; 李宏斌[14]通过姜黄素在非水介质中与硼酸生成有色络合物来测定铜合金中微量硼, 结果表明该方法操作简便, 精密度好, 准确度高; 阚斌[15]利用姜黄素光度法测定钢中微量硼含量, 测定的硼量与全硼标准值基本相等, 方法的准确度及重复性较好; 葛小鹏[16]利用蒸馏分离-姜黄素光度法测定硅铁合金中痕量硼, 结果证实, 所拟溶样条件下硼的测定结果为全硼。

在钛合金中, 微量 B 会与钛生成 TiB 相, 使得其分离较难, 导致微量硼含量检测更加复杂。由于姜黄素不溶于水, 可溶于乙醇及乙酸。在酸性环境中, 两个姜黄素分子与一个硼原子生成玫瑰红色的玫瑰花青苷, 经无水乙醇稀释后玫瑰花青苷与姜黄素的紫外-可见光谱最大吸收波峰有明显的区别, 并且其他

离子对其吸光度干扰较少[11]。因此,采用一系列简便的化学反应使得 Ti6Al4V-xB 合金转变为游离的硼,进而使用姜黄素-光度法进行微量硼的测定。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

日立 U-3900H 分光光度计(日本岛津公司),电子天平(沈阳龙腾电子有限公司)。

表 1 为测定硼含量所用试剂。

姜黄素-草酸溶液制备:称取 0.04 g 姜黄素、5 g 草酸和 4 mL 的 6 mol/L 盐酸,采用乙醇将它们稀释成为 100 mL 姜黄素-草酸溶液。

硼的标准溶液制备:纯硼酸取 0.5716 g,用 1000 mL 去离子水溶解稀释,此时换算成硼元素的质量浓度为 100 mg/L,再依次稀释成含硼量为 0.1 mg/L~1.0 mg/L 的标准溶液。

空白溶液的制备:取 1 mL 去离子水混合 4 mL 姜黄素-草酸溶液烘干后,再经无水乙醇稀释至 5 mL 的溶液。

实验所用试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水,以上步骤中的溶液反应、存贮和称量均使用低硼玻璃或聚乙烯器皿。

2.2. 实验方法

2.2.1. 样品处理

将 Ti6Al4V-xB 合金分成小块分别置于约 10 mol/L 氢氟酸溶液中,发生以下反应:



合金中的 TiB 在氢氟酸中稳定,等反应完毕后,对溶液进行蒸发烘干得到混合物,混合物中含有 TiF、AlF₃、VF₄ 和 TiB 等物质,由于 VF₄ 为微溶于水呈现绿色,会对后续紫外-可见光谱吸收测定产生影响,在恒温干燥箱中经过 80℃,10 h 的干燥,使得 VF₄ 升华去除,然后将混合固体放入去离子水中,并缓慢滴入硫酸溶液,TiB 与 H₂SO₄ 会发生反应,生成硼酸根离子[(BO₃)⁻³],根据合金名义成分稀释到含硼量为 0.5 μg/mL 的溶液,获得 Ti6Al4V-xB 合金的待测溶液。然后取 1 mL 待测溶液与 4 mL 姜黄素-草酸试剂溶

Table 1. The reagents of boron content determination

表 1. 硼含量测定所用试剂

试剂名称 Name	分子式 Chemical formula	分子量 Molecularweight	纯度(浓度) wt% Purity (concentration)	来源 Source
姜黄素	C ₂₁ H ₂₀ O ₆	368.39	96	天津市天新精细化工开发中心
硼酸	H ₃ BO ₃	61.83	99.5	天津市福晨化学试剂厂
氢氟酸	HF	20.1	40	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	H ₂ SO ₄	98.08	98	洛阳吴华化学试剂有限公司
乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	46.07	99.7	天津市天力化学试剂有限公司
草酸	C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O	126.07	99.5	天津市百世化工有限公司
盐酸	HCl	36.46	37	洛阳吴华化学试剂有限公司

液进行反应, 在 55℃ 恒温干燥环境下反应直到溶液烘干, 留下深红色的沉淀物, 随后取酒精将沉淀物溶解成 5 mL 溶液, 即为待测溶液。图 1 为测定钛合金中微量硼制备待测溶液示意图。

2.2.2. 显色测定

采用 3 mL 比色皿, 实验开始前, 使用酒精冲洗清洁石英比色皿, 取 3 mL 乙醇作为对比溶液滴入第一个比色皿, 同样取 3 mL 测量溶液滴入另一个比色皿中, 将两个比色皿盖上防挥发的盖子, 合上分光光度计仪器上盖, 进行光度吸收测量, 以空白试验溶液为参比, 扫描速度 300 nm/min, 波长取 300~600 nm, 间隔 4 nm, 测量每份显色溶液的吸光度, 随后在标准曲线上查取溶液中硼含量。

2.2.3. 标准曲线绘制

准确吸取含硼量为 0.1 mg/L~1.0 mg/L 的标准溶液分别置于一次性聚乙烯试管中, 以加含硼量为 0 的一份为参比液, 在相同波长处、相同比色皿中测其吸光度值, 并以吸光度为纵坐标, 硼量为横坐标绘制标准曲线, 硼含量在 0.1 mg/L~1.0 mg/L 范围内符合比耳定律, 其线性回归方程为 $y = 0.78171x - 1.21365$ (y 表示硼元素浓度, x 表示最大吸收波长峰强度)。按式(4)计算出钛合金中硼的质量百分比 ω 。

$$\omega = \frac{C_B \times V}{M} \quad (4)$$

式中: ω ——硼在 Ti6Al4V-xB 合金中的质量百分比(wt%);

M ——合金称取量(mg);

C_B ——待测溶液中硼元素浓度(mg/L);

V ——稀释样品硼的溶液体积总量(L)。

3. 结果与讨论

3.1. 硼酸与姜黄素生成络合物的吸收曲线

图 2 为含硼量为标准溶液(0.10~1.0 mg/L)及空白溶液的紫外 - 可见吸收光谱曲线, 曲线从下到上分别为空白溶液及硼浓度 0.10~1.0 mg/L 溶液的谱线, A0.2~A1.0 分别为含硼量 0.20~1.0 mg/L 的溶液的紫外 - 可见吸收光谱曲线的最大吸收峰强度, 可以看出 0.2~1.0 mg/L 的标准溶液最大吸收波长峰约为 560 nm, 相对于空白溶液最大吸收波长峰(约 440 nm)发生了偏移, 并且随着硼含量增加吸收峰值增强。0.1 mg/L 的标准溶液出现了较宽的吸收波长峰值, 这是因为姜黄素、玫瑰花青苷都属于烯酮类有机物, 烯酮类有机物质的结构产生变化, 最大吸收波长随之发生偏移, 空白溶液到不同硼含量溶液的最大吸收峰偏移表明了姜黄素发生转变, 最大吸收波长峰为 560 nm, 表明了姜黄素与硼原子生成了玫瑰花青苷, 且溶质浓度越高吸收光越强; 含硼量为 0.1 mg/L 的溶液中, 硼原子与少量姜黄素反应生成玫瑰花青苷, 还有一部分残留未反应的姜黄素, 在溶液中同时存在两种不同结构的有机物, 致使产生了较宽的吸收波长峰值, 这与文献[11]中指出最低检测浓度为 0.02 mg/L 相一致。

由图 2 可以看出, 含硼量已知的标准溶液最大吸收峰强度值依次从 1.888 到 2.941 不等, 采用最小二乘法对数据点进行线性拟合, 得到如图 3 中的拟合直线, 即标准溶液硼元素浓度 Y 与最大吸收波长峰强度 X 之间的线性方程 $Y = 0.78171X - 1.21365$ 。据此可以计算待测溶液中硼元素的浓度含量。

3.2. 显色条件的控制

3.2.1. 酸度的影响

在酸性环境中, 两个姜黄素分子与一个硼原子生成玫瑰红色的玫瑰花青苷, 经试验表明 pH 值在 4 左右较为合适, pH 过低会导致络合物颜色减退, pH 高则会导致络合物颜色不稳定。

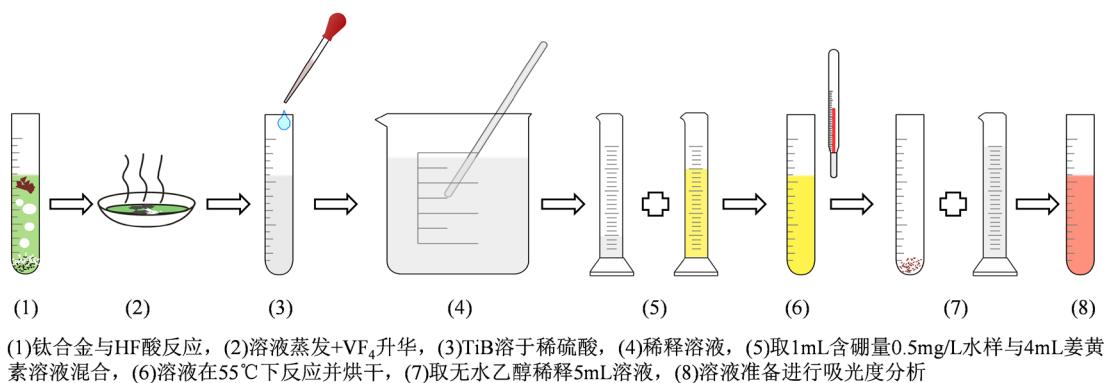


Figure 1. The experimental procedure of boron content determination in Ti6Al4V-xB alloy
图 1. 姜黄素光度法测 Ti6Al4V-xB 合金中微量硼含量制备待测溶液的实验过程

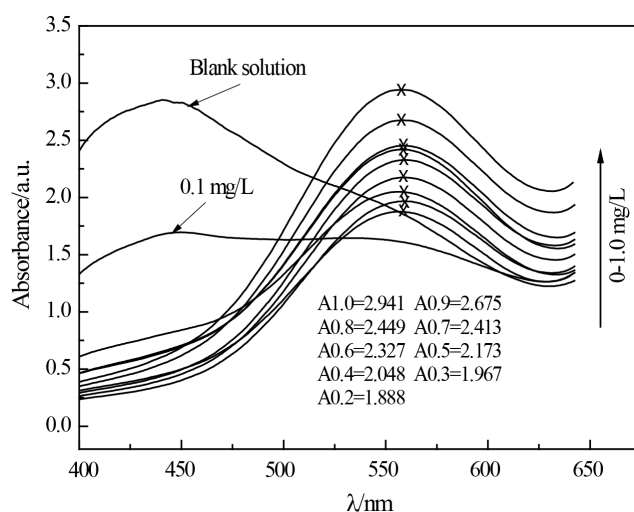


Figure 2. The ultraviolet-visible absorption spectra of different boron contents solutions reaction with curcumin

图 2. 不同含硼溶液与姜黄素反应后的紫外 - 可见吸收光谱曲线

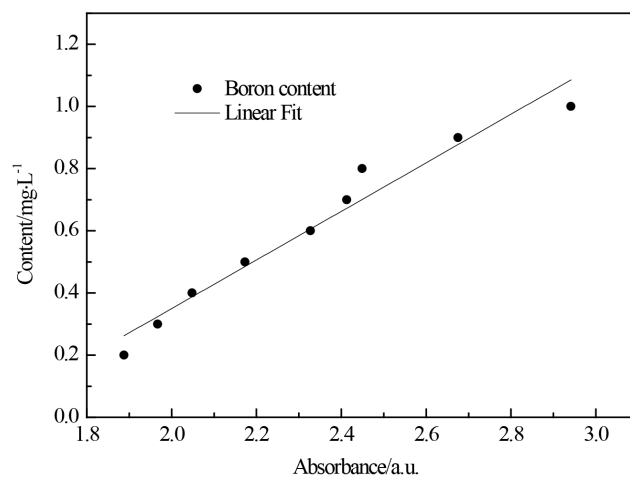


Figure 3. The linear fit of maximum absorbance peaks of boron contents standard solution

图 3. 标准溶液中硼浓度与最大吸收峰强度的关系及拟合曲线

3.2.2. 显色剂用量的影响

当显色剂用量在 2~6 mL 时吸光度稳定, 因此选定显色剂用量为 4 mL。

3.2.3. 加热温度及时间

实验发现, 在 55℃ 恒温干燥环境下反应完全恒定, 反应时间为 6 h。

3.2.4. 显色剂稳定性

姜黄素 - 草酸溶液在常温下放置 20 min 颜色基本稳定, 至少可稳定 2 h, 吸光度不变, 一般溶液需现用现配。

3.3. 样品分析

图 4 为测定 Ti6Al4V-xB 合金所制备溶液与姜黄素反应后的紫外-可见吸收光谱曲线, A1, A2, A3 分别为 Ti6Al4V-0.05B、Ti6Al4V-0.1B、Ti6Al4V-0.5B 合金所获溶液的紫外-可见吸收光谱曲线的最大吸收峰强度值, 可以看出最大吸收波长峰约为 560 nm, 其强度值分别为 2.243、2.183、2.157, 与图 2 所示的 0.5 mg/L 标准溶液最大吸收峰值(2.173)接近, 表明了硼元素与钛合金发生反应。Ti6Al4V-xB 合金通过化学反应、蒸发、升华及稀释等过程, 没有造成明显硼含量损失, 本文中的实验方法使得 B 几乎都与姜黄素发生络合反应。将最大吸收波长峰值分别带入线性回归方程可算出 Ti6Al4V-0.05B、Ti6Al4V-0.1B、Ti6Al4V-0.5B 合金所获溶液中硼含量的浓度分别为 0.5397 mg·L⁻¹、0.4928 mg·L⁻¹、0.4724 mg·L⁻¹, 然后带入式 4 中计算出 Ti6Al4V-xB 合金硼含量, 得出结果如表 2 所示, 可以看出 Ti6Al4V-0.05B、Ti6Al4V-0.1B、

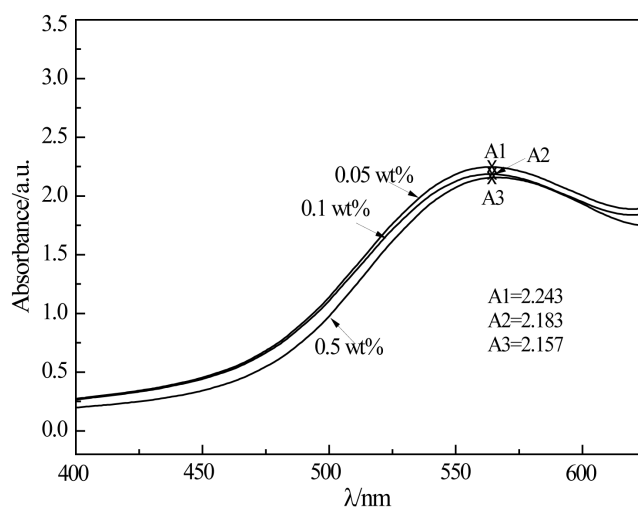


Figure 4. The ultraviolet-visible absorption spectra of solutions prepared by Ti6Al4V-xB alloys reaction with curcumin

图 4. Ti6Al4V-xB 合金所制备溶液与姜黄素反应后的紫外可见吸收光谱曲线

Table 2. The determined result of boron content in Ti6Al4V-xB alloy with curcumin by spectrophotometry

表 2. 姜黄素光度法测定 Ti6Al4V-xB 合金中硼含量的测定结果

样品	溶液测定浓度/mg·L ⁻¹	稀释溶液体积/mL	合金称取量/g	测定值/wt%	实际添加值/wt%	测定误差/%
Ti6Al4V-0.05B	0.5397	23	0.0230	0.0540	0.05	+8.0
Ti6Al4V-0.1B	0.4928	73	0.0365	0.0986	0.1	-1.4
Ti6Al4V-0.5B	0.4724	214	0.0214	0.4724	0.5	-5.5

Ti6Al4V-0.5B 合金的硼含量测定值分别为 0.0540 wt%、0.0986 wt% 和 0.4724 wt%，与 Ti6Al4V-xB 合金中硼的原始添加量相似，最大误差为 8%，表明了姜黄素分光光度法测定钛合金中的硼含量是一种非常简便可行的方法。

4. 结论

本实验建立了姜黄素 - 草酸分光光度法测定微量硼元素的方法，通过对显色条件的控制，可用于钛合金中微量硼元素的测定。该方法具有准确度高，重现性好，操作简单快速等优点，且试剂廉价易得，分析方法简单，可行性及实用性高，能满足日常生产和科研的需要。

基金项目

西安市科技项目(2017080CG/RC043)。

参考文献 (References)

- [1] 杨兵兵, 王铎, 范志康. 铸造有色金属及合金中微量硼的测定[J]. 铸造技术, 2007, 28(2): 271-273.
- [2] 钱九红. 航空航天用新型钛合金的研究发展及应用[J]. 稀有金属, 2000, 24(3): 218-223.
- [3] 刘全明, 张朝晖, 刘世锋, 等. 钛合金在航空航天及武器装备领域的应用与发展[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(3): 1-4.
- [4] 屠振密, 朱永明, 李宁, 等. 钛及钛合金表面处理技术的应用及发展[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 76-78.
- [5] 王怀柳. 钛及钛合金在船舶工业的应用现状及发展[J]. 特钢技术, 2013, 19(4): 1-5.
- [6] Chen, J. and Zhang, Q. (2016) Effect of Electrochemical State on Corrosion—Wear Behaviors of TC4 Alloy in Artificial Seawater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **26**, 1011-1018.
- [7] 朱康平, 祝建雯, 曲恒磊. 国外生物医用钛合金的发展现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(11): 2058-2063.
- [8] Krishna, B.V., Bose, S. and Bandyopadhyay, A. (2007) Low Stiffness Porous Ti Structures for Load-Bearing Implants. *Acta Biomaterialia*, **3**, 997-1006.
- [9] 周宇, 杨贤金, 崔振铎. 新型医用 β -钛合金的研究现状及发展趋势[J]. 金属热处理, 2005, 30(1): 47-50.
- [10] 黄立国, 高志玉, 付大军. 少量硼对钛合金组织影响的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(21): 92-97.
- [11] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 167-170.
- [12] 潘虹, 谢争. 胭脂红酸分光光度法测定废水中硼[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(5): 30-32.
- [13] 宋霞, 孙雪萍. 姜黄素 - 草酸分光光度法测定镁砂中三氧化二硼的研究[J]. 洛阳大学学报, 2006, 21(4): 72-74.
- [14] 李宏斌. 铜合金中微量硼分析方法的研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2006, 34(2): 45-48.
- [15] 阚斌. 姜黄素光度法测定硼量国际标准的共同试验[J]. 冶金分析, 2002, 22(2): 65-67.
- [16] 葛小鹏. 硅铁合金中痕量硼的分光光度测定[J]. 冶金分析, 2001, 21(3): 26-28.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2373-1478，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：meng@hanspub.org