

铝中间合金金属元素的 ICP 分析方法研究

骆帝兴

(河南中孚实业股份有限公司技术中心, 河南 巩义 451200)

摘要: 通过试验, 提出了用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 分析铝中间合金中的金属元素 Zn、Ti、Si、Mg、Ni、Cr、Fe、Mn、Cu 的分析方法, 分析研究了样品的溶样条件, 各元素选用的最佳分析谱线, 以及光谱仪的工作条件。试验结果表明, 该方法测定铝中间合金中的 Zn、Ti、Si、Mg、Ni、Cr、Fe、Mn、Cu 元素的分析误差及精密度满足 GB/T20975.25-2008 技术要求, 分析结果令人满意, 方法准确、快速, 效率高。

关键词: ICP; 分析谱线; 工作条件; 精密度

前言

随着铝产品在人们生活中的应用逐渐普及, 人们对其产品质量的要求也越来越高, 杂质元素的控制也越来越严。在铝行业, 对铝中间合金成分的控制通常所采用的分析手段是化学分析和原子吸收光谱法, 该分析方法是逐个对元素成分进行测定, 分析流程长, 比较繁琐, 分析效率较低。因此, 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 是较为理想的分析设备, 该设备主要用于对各类样品中主量、微量及痕量元素进行定性、半定量和定量分析。具有灵敏度高、精密度好、线性范围宽, 无电极污染, 可同时测定多种元素的优点。近年来, 在冶金、地质、化工、环保等领域得到广泛应用。

铝中间合金是铝加工中重要的基础原料, 为了控制铝加工中的杂质成分, 需要对铝中间合金中杂质元素的含量进行分析。本文根据我公司生产情况, 从分析样品的仪器、试剂、系列标准溶液、仪器工作条件和分析谱线等方面, 分析研究铝中间合金中 Zn、Ti、Si、Mg、Ni、Cr、Fe、Mn、Cu 元素在 ICP 上分析的溶样条件、工作条件等, 并建立测定铝中间合金上述元素的分析方法。

1、分析仪器

分析设备为美国 PE 公司生产的 OPTIMA8000, 频率 40-68MHZ, 功率 1500W, 波长范围 165~850nm, 检测器为 CCD 检测器。动态范围 $\geq 10^6$, 能准确分析出中量 (1%以上)、常量 (0.01%) 和微量 (1ppm 以下) 元素, 及分析主量 (50%以上) 和常量 (0.01%) 元素的功能。精密度: 1ppm 混合多元素溶液, $CV < 0.5\%$ 。稳定性: 1 小时 $RSD < 1\%$, 4 小时

RSD<2%。分辨率：在 200nm 处，像素分辨率：≤0.003nm。雾化器：标配耐 HF 酸耐高盐分的雾化器，耐：50% (v/v) HCl、HNO₃、H₂SO₄、H₃PO₄，20% (v/v) HF，30% (w/v) NaOH 以及 30% 的高盐样品，炬管为可拆卸式结构。

2、主要试剂

高纯铝（99.99%以上），盐酸、硝酸均为优级纯，多元素标准溶液，硅标准溶液。

盐酸（1+1）溶液：优级纯盐酸与水按 1 比 1 的比例进行配制；

硝酸（1+1）溶液：优级纯硝酸与水按 1 比 1 的比例进行配制；

混合酸：盐酸（1+1）溶液与硝酸（1+1）溶液按 3 比 1 的比例混合；

3、系列标准溶液

配制系列标准溶液浓度，建立工作曲线（见表 1）。

表 1 系列标准溶液浓度

系列标准溶液浓度 (ug/ml)	0	1	5	10
多元素标液体积 (ml)	0	1	5	10
Si 标液体积 (ml)	0	1	5	10
混合酸体积 (ml)	8			
铝基体体积 (ml)	12.5			

系列标准溶液的配制应保证所分析试样的结果，落在系列标准溶液所建立的曲线之内。

铝基体：用量需与称样量中的 AL 含量保持一致，使标液中各元素所处的环境和试样中元素的环境保持一致。

4、仪器工作条件

4.1 光谱仪：读取时间 1~5s；45s 延迟时间，重复 2 次测量。

4.2 取样器：等离子气体流量 15L/min，辅助气体流量 0.2L/min，雾化气流量 0.55L/min，观测高度 15mm，光源稳定延迟 15s，试样流量 2ml/min，冲洗时间 45s。

5、元素分析谱线（见表 2）

表 2 元素分析谱线

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Cr
分析线 (nm)	288.158	239.562	324.754	259.373	283.563
元素	Ni	Ti	Mg	Zn	
分析线 (nm)	231.604	334.941	285.213	206.200	

6、试验方法

称取标准样品 0.2500g 数份于 250ml 锥形瓶中，加入混合酸 25ml，待剧烈反应停止后，放置在电热板上低温（250℃以下）加热至试样完全溶解，冷却至室温。然后将溶解完全的试样先定容至 250ml 的容量瓶中，根据铝中间合金中主元素含量大小再进行转移稀释。

6.1 主元素含量为 5%时，从定容好的 250ml 容量瓶的溶液中移取 10ml 试样体积，定容至 100ml 容量瓶中。

6.2 主元素含量为 10%时，从定容好的 250ml 容量瓶的溶液中移取 5ml 试样体积，定容至 100ml 容量瓶中。

6.3 主元素含量为 20%时，从定容好的 250ml 容量瓶的溶液中移取 2ml 试样体积，定容至 100ml 容量瓶中。

按照所选条件，同时测定 Zn、Ti、Si、Mg、Ni、Cr、Fe、Mn、Cu 元素的含量。

7、结果分析研究

7.1 样品溶解条件选择

本方法的关键是样品的预处理，将铝中间合金样品转变为适合 ICP 分析的均匀溶液，使所有需要分析的元素都进入待测溶液中，同时要保证样品全部溶解，分析元素无损失，且溶液具有一定的稳定性。采用（1+1）盐酸溶解样品，样品中的 Si 元素溶解不完全，因此，采用混合酸溶解样品，能够保证样品中的待测元素溶解完全。另外，由于玻璃器皿的成分中含 SiO₂，溶液在玻璃器皿中放置时间过长会析出 Si，影响样品中 Si 元素的测定，所以，样品溶液定容好后应立即转移至塑料试剂瓶盛装溶液。

7.2 非光谱干扰处理

在分析过程中，为了避免样品之间的交叉污染，每个样品分析完成后均使用电导率为18.25MΩ/cm的去离子水冲洗雾化室和进样管50s，保证上一个样品溶液分析完后没有残留，待全部样品分析完成，再使用3%硝酸溶液冲洗3-5分钟，消除雾化去溶干扰。

在样品预处理过程中，确保标准溶液酸度和样品溶液酸度的匹配，同时，由于铝中间合金中铝基体含量在80%以上，在标准溶液中应加入相应量的铝基体，消除基体的干扰。

7.3 谱线干扰处理

与其他光谱仪相比较，ICP 仍然存在着谱线干扰，通过对标样和试样中的 Zn、Ti、Si、Mg、Ni、Cr、Fe、Mn、Cu 元素分析谱线、谱图干扰情况，采用干扰校正、背景点调整等手段，确定了各元素的谱线为：Si288.158nm，Fe239.562nm，Cu324.754nm，Mn259.373nm，Cr283.563nm，Ni231.604nm，Ti334.941nm，Mg285.213nm，Zn206.200nm，并进行试验（见图1、图2）。

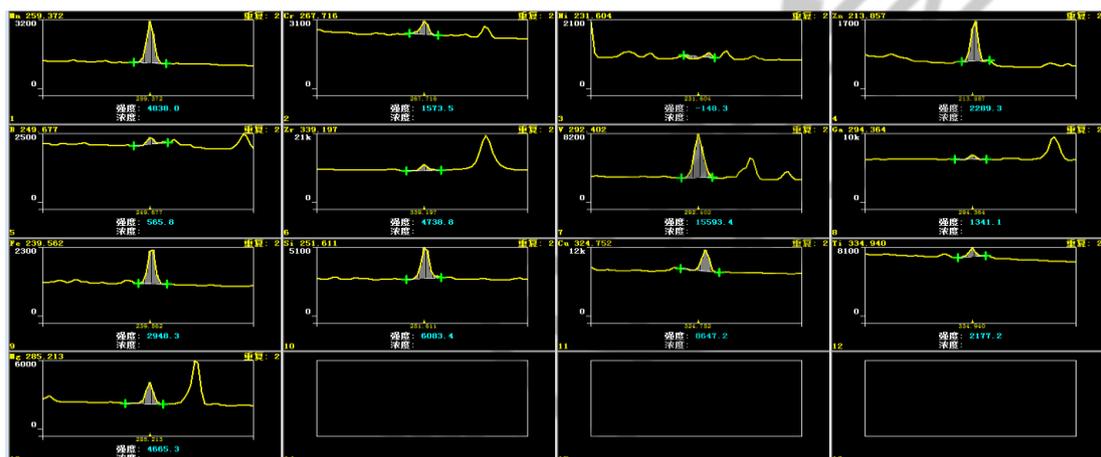


图1 元素分析谱图

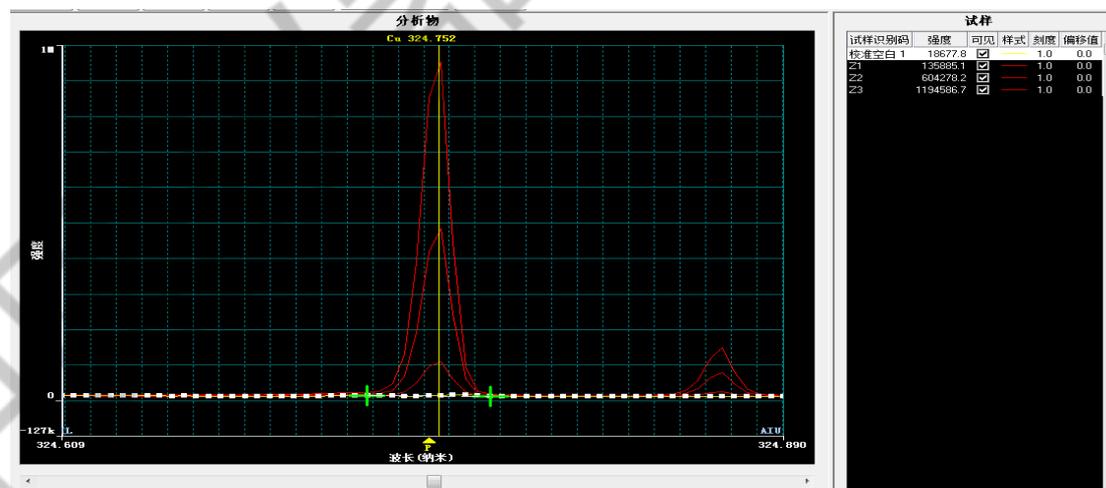


图2 背景点图

7.4 结果分析

对标样进行 10 次测定，计算标准偏差 S 和相对标准偏差 RSD（见表 3）。

表 3 标准样品测定结果

项目	单位	平均值	S(%)	RSD(%)
Si	%	0.0706	0.0024	0.0338
Fe	%	1.1737	0.0015	0.0013
Cu	%	0.0004	0	0
Mn	%	0.0247	0.0003	0.0130
Mg	%	0.0031	0.0001	0.0184
Cr	%	0.0023	0.0002	0.0918
Ti	%	0.0224	0.0003	0.0134
Zn	%	0.0059	0	0
Ni	%	0.0030	0.0001	0.0195

试验结果表明，该分析方法对样品的测定误差在化学分析方法国家标准的允许差范围内。

8、结论

方法建立后能够快速、准确测定上述元素，克服了检测周期长、繁琐费时，效率低下的缺点，是测定铝中间合金快速、有效、准确的一种分析方法，提高了分析效率，同时，也满足了生产的要求。

参考文献

- 1.郑建国、张展霞、钱浩雯等.ICP-AES 中基体连续辐射背景的研究 1 基体连续背景的特性[J].光谱学与光谱分析.1991.Ⅱ（1）:38-43
- 2.陶俊.ICP-AES 测定硅铁中多元素的研究.昆钢科技.2008 年 10 月第 3 期: 35-41