

电感耦合等离子体发射光谱法测定镁合金中主量及杂质元素

王 静 (华兴航空机轮刹车系统有限责任公司理化计量中心)

摘要: 通过对电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 法测定镁合金中各化学成分的详细试验, 优化了仪器的工作条件、分析线的选择, 镁基体、共存元素的干扰及消除, 空白、高、低标准溶液的选择等进行了讨论, 并进行了精密密度及加标回收率试验, 各元素的加标回收率为 94.5%~108%, RSD 为 1.06%~4.08%, 是一种较为理想的分析方法。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES); 镁合金

镁合金密度低, 重量轻, 但该类材料强度有些比钢高, 并且具有良好的抗疲劳和减震性能, 因此广泛应用于航空, 航天, 汽车工业等领域。

本公司所使用镁合金的主量及杂质元素主要有: Al、Mn、Zn、Zr、Nd、Si、Cu、Fe、Ni、Be 等十个元素。国标和国际标准大多采用重量法、光度法和容量法等化学分析方法对其进行测定, 操作繁琐、消耗试剂量多、分析周期长, 往往会影响产品的生产周期, 而不能满足生产的需要。通过对 ICP-MS 法测定镁合金中主量及杂质元素的研究, 拟定了快速、简便、准确的分析方法, 并对合成样品、标准样品进行定值试验, 结果表明方法准确、简便, 结果可靠, 完全能够满足生产及分析的需要。

1 实验部分

1.1 仪器及参考工作条件

美国 Perkin-Elmer 公司 Optima 2000DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。功率 1300 kW, 冷却气流量 15 L/min, 辅助气流量 0.2 L/min, 载气流量 0.8 L/min, 溶液提升量 1.5 L/min, 观察高度 15 mm, 预燃时间 30 s, 积分时间 10 s。

1.2 试剂

硝酸 (1:1); 盐酸 (1:1); 过氧化氢; 纯镁: 99.9% 以上; 标准溶液: 国家标准物质研究中心配制的 Al、Mn、Zn、Si、Cu、Fe、Ni、Zr、Zn、Be 标准溶液, 浓度值各为 1 mg/mL, 用时可进行逐级稀释。

1.3 实验方法

1.3.1 试液的制备

称取 0.1000~0.3000 g 试样于 100 mL 钢铁两用瓶中, 加入 10 mL 盐酸、数滴过氧化氢, 加热溶解, 除尽过量的过氧化氢, 冷却至室温, 稀释至刻度摇匀。

1.3.2 低标溶液

随同试剂空白进行空白试验, 作为低标溶液。

1.3.3 高标溶液

选择一个或多个与分析样品合金元素含量接近的标准样品或同试液制备一个与待测合金元素含量相当的合成标样为高标溶液。

1.3.4 测量

按仪器工作条件调整仪器, 待仪器稳定后, 以高、低标准溶液对仪器进行标准化, 依次对样品溶液进行测量。

表 2 被测元素的分析线

元素	分析线 波长/nm	元素	分析线 波长/nm
Al	394.401	Ni	221.648
Mn	259.372	Fe	259.939
Zn	213.857	Be	234.861
Si	288.158	Zr	354.262
Cu	324.752	Nd	401.225

表3 基体的影响测定结果

元 素	Al	Mn	Zn	Si	Cu
测定值/(mg·L ⁻¹)	0.00206	0.00159	0.00119	0.00552	0.00263
元 素	Ni	Fe	Be	Zr	Nd
测定值/(mg·L ⁻¹)	0.00067	0.00136	0.00003	0.00229	0.00113

表4 共存元素干扰试验结果

试液组成	测定值 m/mg									
	Al	Mn	Zn	Si	Cu	Ni	Fe	Be	Zr	Nd
100mgMg+										
10mgAl	10.078	0.0016	0.002	0.0055	0.0026	0.0007	0.0014	0.0003	0.0026	0.0055
100mgMg+										
0.5mgMn	0.0057	0.504	0.0013	0.053	0.0030	0.0007	0.0016	0.0002	0.0025	0.0048
100mgMg+										
5mgZn	0.0021	0.0016	4.837	0.0065	0.0030	0.0006	0.0015	0.0002	0.0027	0.0062
100mgMg+										
1mgZr	0.0050	0.0016	0.0024	0.0374	0.0026	0.0007	0.0017	0.0003	1.064	0.0053
100mgMg+										
2mgNd	0.0033	0.0016	0.0017	0.0070	0.0031	0.0006	0.0016	0.0003	0.0023	2.074

表5 精密度及加标回收率试验结果

元素	标准值	w/%					RSD/%	w/%		
		测定值						加入量	测定量	回收率/%
Al	7.90	7.95	8.03	7.90	7.77	7.95	1.11	10	18.02	101.2
		7.97	8.00	8.05	7.93			5	12.63	94.6
Mn	0.20	0.201	0.208	0.197	0.190	0.199	4.08	0.5	0.721	103.3
		0.211	0.205	0.192	0.191			0.3	0.488	96.0
Zn	0.74	0.743	0.733	0.750	0.737	0.742	1.06	0.5	1.25	102.0
		0.740	0.751	0.730	0.748			0.1	0.836	96.0
Si	0.25	0.237	0.243	0.253	0.247	0.252	3.82	0.2	0.443	96.5
		0.262	0.265	0.245	0.255			0.05	0.303	106
Cu	0.14	0.143	0.147	0.140	0.138	0.141	2.82	0.1	0.248	108
		0.141	0.135	0.138	0.145			0.05	0.193	106
Ni*	0.005	0.00483	0.00501	0.00487	0.00525	0.00503	2.86	0.002	0.00689	94.5
		0.00508	0.00509	0.00517	0.00496			0.001	0.00605	105
Fe	0.032	0.0332	0.0328	0.0313	0.0308	0.0322	3.30	0.03	0.064	107
		0.0335	0.0310	0.0322	0.0330			0.01	0.0415	95
Be*	0.005	0.00515	0.00511	0.00478	0.00502	0.00498	2.68	0.002	0.00708	104
		0.00507	0.00496	0.00490	0.00483			0.001	0.00603	103
Zr*	1.00	1.08	1.05	1.00	0.978	1.01	3.61	1	2.04	104
		0.983	0.988	0.997	0.992			0.5	1.48	96
Nd*	2.00	2.04	2.11	2.00	1.96	1.99	3.13	2	4.10	105
		1.90	1.98	2.01	1.96			1	2.99	99

① 标样中 Ni、Be、Zr、Nd 为标准溶液加入值。

表6 对照分析试验

标样	元素	w/%						RSD%
		标准值	测定值					
BY2402-1	Al	5.81	5.82	5.75	5.81	5.82	5.73	0.74
	Mn	0.20	0.195	0.200	0.201	0.195	0.205	2.14
	Zn	2.27	2.26	2.25	2.27	2.26	2.28	0.50
	Si	0.20	0.205	0.195	0.200	0.205	0.189	3.46
	Fe	0.026	0.025	0.024	0.026	0.025	0.027	4.49
	Cu	0.087	0.088	0.087	0.088	0.088	0.086	1.02
BY2403-1	Al	7.90	7.94	7.83	7.90	7.94	7.85	0.64
	Mn	0.20	0.192	0.201	0.200	0.192	0.203	1.64
	Zn	0.74	0.7460	0.722	0.743	0.746	0.732	1.4
	Si	0.25	0.251	0.252	0.250	0.251	0.243	1.46
	Fe	0.032	0.032	0.030	0.032	0.034	0.297	5.54
	Cu	0.14	0.142	0.144	0.140	0.145	.136	2.53

2 结果与讨论

2.1 分析线的选择

由于样品测量过程中的干扰主要为光谱干扰,所以要选择灵敏度高、光谱干扰小的谱线作为分析谱线。

在谱线表中选出灵敏度较高的谱线4条,通过试验比较被测元素谱线的干扰及灵敏度,选择出被测元素的分析线列于表2。

2.2 样品的处理及酸度的选择

将试样分别用硝酸 5、10、15、20、25 mL,盐酸 5、10、15、20、25 mL。对同一样品进行溶解、测量。结果表明,随着酸度的增加,各元素的分析线强度在 5~15 mL 时略有下降,在 15 mL 以上有明显下降,为了使试样溶解的充分,选择 10 mL 盐酸溶解样品。

2.3 基体的影响

称取 0.1 g 纯镁,不加待测元素,按实验方法进行测量,结果列于表3。表3表明,基体镁对待测元素无明显干扰。

2.4 共存元素的影响及消除

镁合金中的主量元素主要是 Al、Mn、Zn、Zr、Nd,所以在测量时共存元素间的干扰也主要来自这些元素。按表4合成标样,按实验方法进行共存元素干扰试验。表4表明,Mn、Zr对Si有明显干扰,其它元素间均有较微弱的干扰,因此,在进行试验时应根据试样中的待测元素含量进行大致匹配,以消除干扰。

2.5 精密度及加标回收率试验

用实验方法对 BY 2403-1 标准样品进行 8 次连续测定,结果列于表5。结果表明:各元素的回收率为 94.5%~108%,RSD 为 1.06%~4.08%,能够满足分析的要求。

2.6 对照分析试验

按照实验方法,对国家标准物质进行了 5 次测定,结果列于表6。

3 结论

本实验对 ICP-AES 法测定镁合金中 Al、Mn、Zn、Si、Cu、Ni、Fe、Zr、Be、Nd 进行了详细的条件试验,建立了分析方法。经对标准样品和实际样品的分析表明,本方法对镁合金中 Al、Mn、Zn、Si、Cu、Ni、Fe、Zr、Be、Nd 的分析,准确度、精密度均能符合化学分析的要求,方法准确、稳定、简便、快速、可满足分析及生产的要求。