doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2013.z1.012

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铸造锌合金中高含量铝和铜

胡璇　李跃平　石磊

(中国铝业股份有限公司 郑州研究院,郑州 450041)

摘　要　采用硝酸溶样,电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铸造锌合金中高含量的铝和铜。分别用基体匹配法和内标法分析铸造锌合金中铝和铜含量的准确度、精密度和加标回收率,结果表明基体匹配法在测定铸造锌合金中铝的含量时相对误差小于 0.4%,好于内标法,回收率稳定在 104%～108%;内标法在测定铸造锌合金中铝和铜时的相对标准偏差在 0.2%～0.5%,明显好于基体匹配法,其中内标 Sc 测定铜时的准确度、精密度和回收率均较高,内标 Y 测定 Al 的含量时效果也较好。

关键词　ICP-AES;锌合金;基体匹配法;内标法

中图分类号:O657.31;TH744.11　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:2095-1035(2013)S0-0033-03

0　前言

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术具有定量准确、分析速度快、线性范围宽、灵敏度高、能同时分析多种元素的特点,已广泛用于冶金分析领域[1-3]。ICP-AES 与其它光谱分析方法一样存在光谱干扰,冶金分析中常用的干扰校正方法有基体匹配法、内标法、离峰校正法及元素间干扰系数校正法。基体匹配法是目前最常用的方法,它依据标准曲线可以准确定量。内标法主要是为了消除分析条件的波动对分析线强度的影响而采取的一种方法,它利用待测元素和内标元素谱线的强度比与待测元素的浓度绘制标准曲线来进行分析[4-7],其主要优点是简单、快速,与基体匹配法相比,内标法只需消耗较少的高纯物质。每一种方法不可能完全消除干扰,通过对比选取合适的方法将干扰降至最低是分析工作者追求的目标。本文选取铸造锌合金体系,利用基体匹配法和内标法同时分析其中高含量的铝和铜,并将两种分析方法的准确度、精密度和回收率进行了比较,为今后的日常分析测试工作提供了实验基础。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

IRIS Intrepid 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电仪器公司);AE-200 电子分析天平(瑞士 Mettler 公司)。

Al,Cu,Sc 和 Y 标准溶液(1 000 μg/mL,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)。

锌基体溶液(1 000 μg/mL):称取 1.0 g 高纯锌粒(≥99.999 9%),加入少量(1+1)硝酸缓慢溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

实验用水为二次蒸馏水。

1.2　实验方法

基体匹配法:准确称取试样(0.1±0.000 2) g,置于 200 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,待试样完全溶解后,冷却至室温,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,随同试料做空白实验。

内标法:溶样方法与基体匹配法相同,只是在试样转移至 100 mL 容量瓶后需加入 1 mL Sc 标准溶液和 1 mL Y 标准溶液,最后用水稀释至刻度,混匀。

基体匹配法和内标法对应的标准曲线的配制,参见表 1。

收稿日期:2013-06-17　　**修回日期**:2013-08-20

作者简介:胡璇,女,工程师,主要从事 ICP 技术的开发与应用研究。E-mail: hux19832003@yahoo.com.cn

表 1 标准曲线的配制

试剂	基体匹配法/mL					内标法/mL				
Al 标准液	0	2	4	8	10	0	2	4	8	10
Cu 标准液	0	2	4	8	10	0	2	4	8	10
硝酸(1+1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
锌基体	10	10	10	10	10	—	—	—	—	—
Sc 标准液	—	—	—	—	—	1	1	1	1	1
Y 标准液	—	—	—	—	—	1	1	1	1	1
定容体积	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Al 浓度	0	20	40	80	100	0	20	40	80	100
Cu 浓度	0	20	40	80	100	0	20	40	80	100

仪器工作参数：中阶梯光栅，CID 检测器，玻璃同心雾化器，蠕动泵进样，射频功率 950 W，雾化器压力 172 kPa，辅助气流量 0.5 L/min，冲洗泵速 100 r/min，分析泵速 100 r/min，积分时间：短波 10 s、长波 10 s，清洗时间 10 s，重复次数 2 次，泵管类型 Tygon-Orange，分析谱线(nm)：Al 308.2，Al 394.4，Al 396.1，Cu 324.7，Sc 361.3，Sc 357.2，Y 377.4。

2 结果与讨论

2.1 基体匹配法和内标法测定时准确度的比较

ICP-AES 中普遍存在基体效应，基体匹配法是消除由基体效应引起的非光谱干扰的主要手段，内标法可以补偿非光谱干扰，它只需消耗较少高纯物质，方法简单易行，一般的内标元素为 Sc，In，Tb，Lu，Re，Rh，Bi 和 Y，本文选取 Sc 和 Y 作为内标。

运用基体匹配法和内标法分别对铸造锌合金中高含量的铝和铜进行测定，结果见表 2。

表 2 基体匹配法和内标法测定铸造锌合金中铝和铜的含量(n=6) /%

方法	Al308.2	Al394.4	Al396.1	Cu324.7
基体匹配法	7.51	7.52	7.49	3.76
内标 Sc 357.2	7.72	8.10	7.74	3.95
内标 Sc 361.3	8.21	8.26	7.86	4.01
内标 Y 377.4	7.83	7.96	7.67	3.87
参考值		7.49		3.93

从表 2 可知，基体匹配法测得的铝含量与参考值较接近，测得的铜含量偏低；而用内标法测得的铝含量比参考值稍高，测得的铜含量与参考值较接近。从图 1 可知，用基体匹配法测定铸造锌合金中铝的含量时相对误差较小(RE<0.4%)，而测定铜的含量时相对误差稍大，说明基体匹配法根据标准曲线定量铝的结果较准确；与内标法测定铝含量时的相对误差相比，内标法测定铜的含量时相对误差较小(RE<2%)，这是因为内标元素 Y 和 Sc 的激发电位和电离电位与 Cu 的激发电位和电离电位较接近，都属于中等易激发电离元素(第一电离能 6.11～8.8 eV)，而 Al 却属于易激发易电离元素(第一电离能<6.11 eV)。

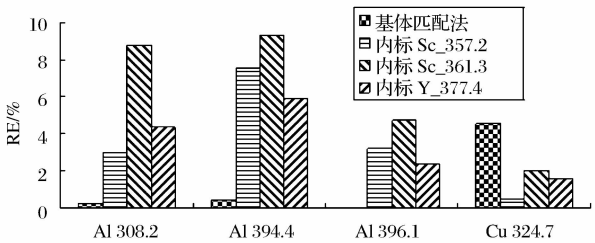

图 1 基体匹配法和内标法测定铸造锌合金中铝和铜时的相对误差

2.2 基体匹配法和内标法测定时精密度的比较

对铸造锌合金中铝和铜的含量进行独立测定 6 次，相对标准偏差(RSD)见图 2。从图 2 可以看出，运用内标 Sc357.2，Sc 361.3 和 Y 377.4 对铝和铜测定时的相对标准偏差在 0.2%～0.5%，均明显好于基体匹配法，说明基体物质的加入在一定程度上降低了校准灵敏度，使方法精密度降低，这与文献报道的一致[8]。从不同内标分析同一元素谱线时的相对标准偏差来看，用内标 Y 377.4 测定 Al 308.2 和 Al 396.1 时的精密度较好，用内标 Sc 357.2 测定 Cu 324.7 时的精密度较好，说明当基体效应较大时内标法在消除分析条件的波动方面还是具有明显的优势。从同一内标分析不同元素谱线时的相对标准偏差来看，用内标 Sc 357.2 和 Sc 361.3 测定 Cu 324.7时的精密度较好，用内标 Y 377.4 测定 Al 396.1时的精密度较好，说明 Y 和 Al 在 ICP 光源下的性质更接近，内标 Y 适合 Al 含量的测定，而 Sc 则更适合 Cu 含量的测定。

2.3 基体匹配法和内标法测定时加标回收率的比较

在基体样品中加入一定量的被测元素，按实验方法，在选定的仪器条件下进行加标回收率的分析，

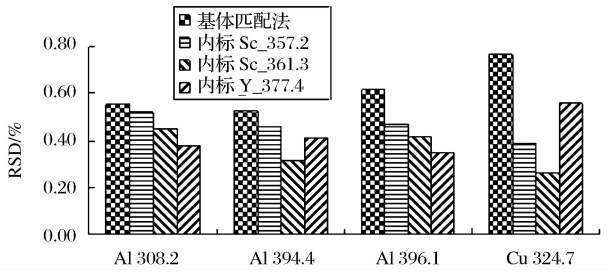

图 2　基体匹配法和内标法测定铸造锌合金中铝和铜时的相对标准偏差

结果见表 3。从表 3 可知,相对于内标法而言,基体匹配法测定 Al 308.2,Al 394.4 和 Al 396.1 时的加标回收率较好,均稳定在 104%～108%,而基体匹配法测定 Cu 324.7 时的加标回收率稍低于运用内标 Sc 357.2,Sc 361.3 和 Y 377.4 测定铜时的加标回收率。从不同内标分析同一元素谱线时的回收率来看,用内标 Sc 361.3 测定 Al 和 Cu 时的加标回收率都比较好。从同一内标分析不同元素谱线时的加标回收率来看,用内标 Y 377.4 测定 Al 394.4 时的加标回收率较好,用内标 Sc 361.3 分析 Al 308.2 和 Al 396.1 时也有较高的加标回收率,与此同时,用内标 Sc 361.3 测定 Cu 324.7 时的加标回收率也较好,说明在铸造锌合金中基体匹配法和用内标 Y 测定 Al 含量时可以得到较好的加标回收率,内标 Sc 可以补偿测定 Cu 含量时的加标回收率。

表 3　基体匹配法和内标法测定铸造锌合金中铝和铜的回收率(n=6)　/%

方法	Al 308.2	Al 394.4	Al 396.1	Cu 324.7
基体匹配法	104.95	105.85	107.80	93.93
内标 Sc_357.2	93.94	113.54	97.38	96.86
内标 Sc_361.3	98.20	114.20	99.52	98.15
内标 Y_377.4	92.58	109.08	96.16	96.53

3　结语

内标法可减轻基体效应,并且可在克服基体效应的同时补偿由于仪器操作条件不稳定等原因造成的信号漂移。本研究运用基体匹配法和内标法测定了铸造锌合金中高含量的铝和铜,并对两种分析方法的准确度、精密度和加标回收率进行了比较,结果表明基体匹配法在测定铸造锌合金中铝的含量时相对误差小于 0.4%,好于内标法,回收率稳定在 104%～108%;内标法测定铝和铜时的相对标准偏差在 0.2%～0.5%,明显好于基体匹配法,其中内标 Sc 测定铜时的准确度、精密度和加标回收率均较高,内标 Y 测定 Al 的含量时效果也较好。

基体匹配法在消除基体效应引起的非光谱干扰中发挥着重要的作用,内标法在消除分析条件波动方面具有优势,只需消耗较少的高纯物质,方法简便快速,两种分析方法可以互补运用。

参考文献

[1] 阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(4):15-18.

[2] 何梅,胡军凯. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铜阳极泥和分银渣中锡、碲的含量[J]. 中国无机分析化学,2012,2(2):45-48.

[3] 郑国经. ICP-AES 分析技术的发展及其在冶金分析中的应用[J]. 冶金分析,2001,21(1):36-43.

[4] 刘湘生,张安定,刘玉龙,等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯金中痕量杂质[J]. 分析化学,2000,3(28):322-325.

[5] 刘伟. ICP-AES 内标法测定高铬铸铁中铬[J]. 冶金分析,2004,10(24):144-147.

[6] 胡净宇,王海舟. ICP-MS 测定铜锌合金中痕量元素[J]. 冶金分析,2004,6(24):1-5.

[7] 汪正,陈天裕,张蓓红,等. 端视 ICP-AES 中用铟内标校正钠基体干扰的研究[J]. 分析试验,2004,3(23):37-39.

[8] 陶锐,高舸. 电感耦合等离子体发射光谱分析中无机酸基体效应研究[J]. 理化检验:化学分册,2005,41(2):143-146.