

高频燃烧红外吸收光谱法测定高纯铝粉中碳含量

殷艺丹^{1,2} 李 晖^{1,2} 张健康^{1,2} 孙洪涛^{1,2} 陈 红^{1,2}

(1. 西北稀有金属材料研究院 宁夏有限公司, 宁夏 石嘴山 753000;

2. 稀有金属特种材料国家重点实验室, 宁夏 石嘴山 753000)

摘 要 高纯铝粉在粉末冶金领域应用广泛,其碳含量的高低对材质的物理性能有较大影响,研究快速准确测定高纯铝粉中碳含量方法具有实际意义。采用高频感应燃烧红外碳硫仪测定高纯铝粉中碳含量,优化实验条件,建立高纯铝粉中碳含量测定的高频燃烧红外吸收光谱法。实验表明,称取 0.1 g 试样,在 1 980 W 分析功率下,按照 2.4 : 0.2 : 0.2 质量比例搭配钨、锡、铁助熔剂碳分析效果最佳。将该方法应用于试样中(碳质量分数为 0.023%)碳的测定,相对标准偏差 $RSD=3.7\%$ ($n=11$)。在试样中加入碳标准物质进行加标回收实验,加标回收率为 99.0%~102%。方法检出限为 0.0003%,测定下限为 0.0030%。方法满足高纯铝粉中碳含量的快速检测要求。

关键词 高频燃烧;红外吸收光谱法;铝粉;碳;助熔剂

中图分类号:O657.33

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)01-0068-05

Determination of Carbon in High Purity Aluminum Powder by High-frequency Combustion Infrared Absorption Spectrometry

YIN Yidan^{1,2}, LI Hui^{1,2}, ZHANG Jiankang^{1,2}, SUN Hongtao^{1,2}, CHEN Hong^{1,2}

(1. Northwest Rare Metal Materials Research Institute Ningxia Co., Ltd., Shizuishan, Ningxia 753000, China;

2. State Key Laboratory of Special Rare Metal Materials, Shizuishan, Ningxia 753000, China)

Abstract High purity aluminum powder is widely used in the field of powder metallurgy. Its carbon content has a great influence on the physical properties of materials. It is of practical significance to study the method of rapid and accurate determination of carbon content in high purity aluminum powder. In this paper, the carbon content in high-purity aluminum powder was determined by high-frequency induction combustion infrared carbon sulfur instrument. The results show that when the sample weigh is 0.1 g, the flux of $W+Sn+Fe=2.4\text{ g}+0.2\text{ g}+0.2\text{ g}$ and the analytical power of 1 980 W is the best condition of the experiment. The method was applied to the determination of carbon in the sample (mass fraction = 0.023%), $RSD=3.7\%$, ($n=11$). Carbon standard substance was added to the sample for standard addition recovery test. The recovery was 99.0%—102%. The detection limit was 0.0003% and the lower limit was 0.0030%. This method can meet the requirement of rapid detection of carbon content in high purity aluminum powder.

Keywords high frequency combustion; infrared spectrometry; aluminum powder; carbon; flux

收稿日期:2020-6-1 修回日期:2020-6-25

基金项目:宁夏自然科学基金项目(2019AAC03283)

作者简介:殷艺丹,女,助理工程师,主要从事金属材料检验与分析研究。E-mail:645338105@qq.com

本文引用格式:殷艺丹,李晖,张健康,等. 高频燃烧红外吸收光谱法测定高纯铝粉中碳含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1):68-72.

YIN Yidan, LI Hui, ZHANG Jiankang, et al. Determination of Carbon in High Purity Aluminum Powder by High-frequency Combustion Infrared Absorption Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1):68-72.

前言

铝合金种类繁多,因具备密度小、比强度高,耐腐蚀等优异性能,在建筑、交通运输、机械制造、航空航天乃至民用方面应用普遍^[1]。高纯铝粉作为铝合金的重要制备原料,碳组分不仅影响铝粉纯度,还随工艺过程进入合金,影响合金的韧性、脆性等。因此,高纯铝粉要求尽可能低的碳含量。关于高纯铝粉中碳的检测方法,目前国内还未见报道,只有部分铝合金中碳的高频红外测定方法可供参考。张庸等^[2]报道了镍铝粉末中碳的测定方法,选用纯化学物质绘制标准曲线,纯铁加钨锡混合助熔剂方案,唐伟^[3-4]分别报道了钒铝合金及铝钛碳中间合金中碳的测定方法,均采用一定比例的纯铁、纯钨加纯锡为助熔材料。

越活泼的金属,气体分析难度越大^[5]。铝粉化学性质活泼,具有易燃、易氧化,氧化过程中急剧放热等性质。为保证测定结果的准确性,需进行必要的实验条件研究。本文参照前人经验,对高纯铝粉中碳测定的高频燃烧红外吸收光谱法进行了实验探索,对该分析方法过程中样品量、助熔剂选择及配比、分析功率等,进行对比实验和优化选取,通过实验现象比对

及数据分析,确定最佳分析条件,建立了高频燃烧红外吸收光谱法测定高纯铝粉中碳含量分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CS600 型高频感应燃烧红外吸收碳硫分析仪(美国力可公司),BS124S 型电子精密天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)。纯钨助熔剂($w_c < 0.000\ 8\%$),纯铁助熔剂($w_c < 0.000\ 5\%$),纯锡助熔剂(编号 501-076,美国 LECO 公司),高纯氧气(纯度不小于 99.99%),高纯氩气(纯度不小于 99.99%),高纯超低碳硫分析专用坩埚(湖南醴陵市金利坩埚瓷厂)于 1 200 ℃灼烧 4 h,冷却至常温后置于干燥器中储存备用。

碳标准物质:

1)标样 1 碳含量标称值为 0.005 0%,编号:9T-10835-516E;2)标样 2 碳含量标称值为 0.015%,编号:9T-10835-212A;3)标样 3 碳含量标称值为 0.040 2%,编号:28H S51011。

1.2 仪器工作条件

CS600 型高频燃烧红外碳硫分析仪的工作条件见表 1。

表 1 CS600 型高频红外碳硫仪工作参数

Table 1 Working parameters of CS600 high frequency infrared carbon-sulphur meter

分析功率/W	动力气压力/MPa	载气压力/MPa	载气流量/(m ³ ·h ⁻¹)	吹扫时间/s	分析时间/s
1 980	0.28	0.24	1.8×10 ⁻⁴	20	30
高碳池输出/V	低碳池输出/V	镀铂硅胶炉温度/℃	氧化铜炉温度/℃	恒温箱温度/℃	比较器水平/%
>1.5	>1.5	350	600	50	1.0

1.3 实验方法

1.3.1 仪器检查

CS600 型高频红外碳硫仪开启前,应先进行必要的设备维护并确认其运行状态。确认稳压电源指示为 220 V,动力气(高纯氩气)及载气(高纯氧气)压力表总压>5 MPa。更换燃烧管及炉头金属过滤器,保证炉头清洁无污染。检查气路净化试剂及催化试剂,如有结块、失效现象需及时处理。

设备预热时间≥1 h,气路漏气检查无异常,并确认设备工作参数为表 1。

1.3.2 仪器校正

1)空白校正:坩埚内加入 2.4 g 钨粒、0.2 g 锡粒和 0.2 g 铁粒助熔剂进行测定,重复测量 3~5 次,选择有效测量值进行空白校正。

2)标样校正:坩埚中依次加入 0.100 0 g 标准样品、2.4 g 钨粒、0.2 g 锡粒和 0.2 g 铁粒助熔剂,

重复测量 3~5 次,选择有效测量值进行仪器校正,得到新的校正系数并引入后续测量。

1.3.3 样品测定

在灼烧处理过的超低碳硫专用坩埚中称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)高纯铝粉,适当搅拌使样品均匀平铺于坩埚底部,依次称取 2.4 g 钨粒、0.2 g 锡粒和 0.2 g 铁粒覆盖于高纯铝粉表面,于高频红外碳硫仪进样测定,试样中碳含量(质量分数)按校正系数由设备自带软件自动计算得出。

2 结果与讨论

2.1 称样量选择

称样量决定样品测定值的准确性及助熔剂的用量,称样量过小可能导致较大的称量误差以及样品测定值的不稳定性,称样量过大则会使样品分解不充分,碳无法充分释放,从而影响测定结果^[6]。实验

在不同称样量(0.05~0.5 g)下连续测定 7 次,分别以碳的测定值与称样量的关系作图,见图 1。

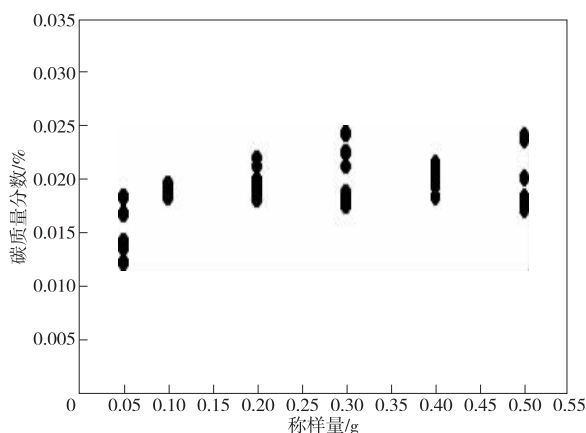


图 1 称样量对碳的测定结果影响
Figure 1 Effect of sample weight on determination results of carbon.

由图 1 可知,在称样量为 0.1 g 时,高纯铝粉中

碳元素测得结果的 RSD 相对较小,分析精密度较高,且燃烧过后坩埚内光滑平整,综合考虑上述因素,实验称样量选取 0.10 g。

2.2 助熔剂的选择

助熔剂起助熔、发热、搅拌作用,其种类选择是影响分析结果好坏的关键因素^[7]。实验分别以纯钨、钨锡、钨锡-纯铁、纯钨-纯铁、纯钨-纯锡、纯钨-纯锡-纯铁等搭配方案进行助熔剂的选择实验,结果见表 2。

由表 2 可知,用纯钨、钨锡时,样品均未充分燃烧,说明样品的导磁性较差,需要添加铁来增强导磁性。铁的高导磁性,可促进样品燃烧完全,使燃烧平稳,抑制铝粉局部剧烈燃烧^[8];但仅添加铁,测定结果仍不理想,是由于试样铝及助熔剂钨均为高熔点金属,需添加锡来降低熔点,提高熔渣的流动性,使其快速反应。采用纯钨-纯锡-纯铁助熔剂时可见:坩埚底部光滑平整,熔融效果较好,碳释放曲线峰形良好且测定值稳定性高。因此实验选择纯钨-纯锡-纯铁三元助熔剂。

表 2 不同助熔剂对铝粉中碳测定影响

Table 2 Effect of different flux on determination of carbon in aluminum powder

/%

助熔剂种类	实验现象	碳测定值					碳平均值	相对标准偏差 RSD
纯钨	坩埚底部不光滑,释放曲线双峰、拖尾	0.022	0.016	0.015	0.019	0.022	0.019	17.4
钨锡	坩埚底部有孔洞,曲线双峰	0.019	0.016	0.017	0.013	0.020	0.017	16.1
钨锡-纯铁	坩埚少量喷溅,曲线光滑	0.023	0.020	0.019	0.018	0.020	0.020	9.4
纯钨-纯铁	坩埚底部有孔洞,曲线稍有拖尾	0.001 9	0.002 9	0.003 8	0.005 9	0.005 2	0.003 9	41.5
纯钨-纯锡	坩埚底部有孔洞,曲线拖尾	0.008 5	0.012	0.015	0.010	0.020	0.013	34.8
纯钨-纯锡-纯铁	坩埚熔池平整,曲线光滑	0.023	0.022	0.020	0.021	0.022	0.022	5.3

2.3 助溶剂的用量

助溶剂的用量对于分析是重要的影响因素,由于每次添加助溶剂的重量不一致,熔样效果不统一,容易造成累积误差^[9]。参照文献^[10]对锡粒、纯铁和钨粒 3 种助熔剂的量进行正交实验。正交实验表中锡粒量的 3 水平分别为 0.1、0.2、0.3 g;纯铁量的 3 水平分别为 0.1、0.2、0.3 g;钨粒量的三水平分别为 2.0、2.2、2.4 g。选取 $L_9(3^4)$ 正交实验表进行实验,结果见表 3。以 R 值从大到小(表 3)可知:三种助熔剂对实验结果的影响从大到小依次为锡量、钨量、铁量。

由表 3 可知,以 K 值最大的原则,锡粒量在 0.3 g、纯铁量在 0.2 g、钨粒量在 2.2 g 的条件下,高纯铝粉中碳的测定结果最佳。同时,由表 3 中数据可知,钨粒量在 2.2~2.4 g、锡粒量在 0.2~0.3 g、纯铁量在 0.2~0.3 g 的条件下计算出的 K 值比较接近,且根据实验过程中,坩埚熔池情况发现,实验 5 坩埚燃烧后表面光滑、无气泡,碳的积峰曲线平滑完整,

所以综合选定锡粒量 0.2 g、纯铁量 0.2 g、钨粒量 2.4 g 为高纯铝粉中碳的测定最佳助熔剂选择。

表 3 正交实验结果

Table 3 Results of orthogonal experiment

试验号	锡粒量/g	纯铁量/g	钨粒量/g	误差	碳平均值/%
1	0.1	0.1	2.0	1	0.018 0
2	0.1	0.2	2.2	2	0.020 8
3	0.1	0.3	2.4	3	0.019 3
4	0.2	0.1	2.2	3	0.022 3
5	0.2	0.2	2.4	1	0.023 1
6	0.2	0.3	2.0	2	0.021 2
7	0.3	0.1	2.4	2	0.022 2
8	0.3	0.2	2.0	3	0.021 5
9	0.3	0.3	2.2	1	0.023 6
K1	0.019 4	0.020 8	0.020 2	0.021 6	
K2	0.022 2	0.021 8	0.022 2	0.021 4	
K3	0.022 4	0.021 4	0.021 5	0.021 0	
R	0.003 0	0.001 0	0.002 0	0.000 6	

2.4 高频分析功率选择

高频感应炉通过电子管振荡电路,产生高频电磁场,感应样品,与试样产生涡流热效应,使其在富

氧的环境下燃烧。高频炉功率的高低影响试样的燃烧状态,进而影响碳的释放效果^[1]。实验在 1 320 W(60%)~2 200 W(100%)不同高频功率下对铝粉试样进行平行测定 3 次,以碳测定均值及燃烧效果考察分析效果,结果见表 4。

表 4 不同分析功率对铝粉中碳测定影响

Table 4 Effect of analytical power on carbon measurement			
分析功率 比值/%	实际分析 功率/W	碳平均 值/%	实验现象
60	1 320	0.014	少量喷溅,燃烧不完全,熔体不光滑
70	1 954	0.014	少量喷溅,燃烧不完全,熔体不光滑
80	1 760	0.016	轻微喷溅,燃烧不完全,熔体不光滑
90	1 980	0.023	无喷溅,燃烧完全,熔体光滑
100	2 200	0.021	无喷溅,燃烧完全,熔体光滑

表 4 可见,高频功率为 1 980 W 时,试样燃烧效果最为理想,随着分析功率降低,试样燃烧不完全,测定值也呈降低趋势。故最终选择仪器高频功率为 1 980 W(90%功率)。

2.5 线性方程及方法检出限

采用 3 个标准样品建立校准工作曲线,每个标准样品至少测定 3 次,以已认证的碳质量为横坐标(X),吸收峰面积为纵坐标(Y)建立标准工作曲线,实验数据见表 4。实验的线性方程为 $Y=1.049\ 45X+0.000\ 66$,

相关系数为 0.999 8。按照实验方法称取 11 份 2.4 g 钨助溶剂+0.2 g 锡助溶剂+0.2 g 铁助溶剂,分析空白碳含量得到空白平均值 $\omega_c=0.000\ 7\%$,标准偏差(SD)=0.000 1%,以空白值数据的 3 倍标准偏差计算得出方法检出限为 0.000 3%,以空白值数据 10 倍标准偏差计算得出方法测定下限为 0.003 0%,结果见表 5。

表 5 线性方程测定结果

Table 5 The linear equation results of experiments			
标样	标准样品认证值/%	碳测定值/%	峰面积
标样 1	0.005 0	0.004 9	0.000 46
		0.005 1	0.000 47
		0.005 0	0.000 49
标样 2	0.015	0.015 0	0.001 30
		0.014 6	0.001 29
		0.015 1	0.001 34
标样 3	0.040 2	0.040 5	0.004 0
		0.040 7	0.003 9
		0.040 6	0.003 9

2.6 精密度实验

按照实验所选定的方法和条件,连续 11 次测定高纯铝粉样品中的碳含量,如表 6 所示,样品的平均值为 0.023%,相对标准偏差 RSD 为 3.7%。

表 6 精密度测定结果

Tab6 The precision results of experiments(n=11)														/%
样品名称		测定值										平均值	标准偏差	相对标准偏差 RSD
铝粉	0.023	0.022	0.022	0.021	0.023	0.022	0.023	0.022	0.024	0.023	0.022	0.023	0.000 82	3.7

2.7 加标回收实验

按照实验方法,对同种铝粉中的碳含量进行测定,并在 0.1 g 铝粉样品中分别加入 0.050、0.100、0.150 g 的 9T-10835-212A 钢标准样品($\omega_c=0.015\%$)进行加标回收实验,结果见表 7。

表 7 加标回收实验结果

Table 7 Results of recovery test				
试样	测定值/%	加标量/%	测得总量/%	回收率/%
铝粉	0.023	0.007 5	0.031 1	102
		0.015 0	0.037 6	99.0
		0.022 5	0.045 5	100

3 结语

采用高频感应燃烧红外吸收法测定高纯铝粉中的碳含量,方法具有高的准确度、精密度,以及低的检出限和测量下限,且操作便捷,分析快速,是高纯铝粉中碳含量检测的理想方法。

参考文献

[1] 韩超,孙国娟,孙海霞.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定铝合金中高含量硅[J].中国无机分析化学,2019,9(3):48-50.
HAN Chao,SUN Guojuan,SUN Haixia. Determinating high-content silicon in aluminium alloy by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(3):48-50.

[2] 张庸,张继民,杨丽.纯化学物质校准-高频燃烧红外吸收法测定镍铝粉末中的碳[J]岩矿测试,2014,33(4):523-527.
ZHANG Yong,ZHANG Jimin,YANG Li. Determination of carbon in Ni-Al Powder by the pure chemical substance calibration-high frequency combustion infrared absorption method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014,33(4):523-527.

[3] 唐伟,杜丽丽,聂富强.高频燃烧红外吸收法测定钒铝

- 合金中碳[J]. 冶金分析, 2015, 35(12): 36-40.
- TANG Wei, DU Lili, NIE Fuqiang. Determination of carbon in vanadium-aluminum alloy by high frequency infrared absorption method[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(12): 36-40.
- [4] 张环月, 高英明, 戚琳. 高频燃烧红外吸收法测定铝钛碳中间合金中碳[J]. 冶金分析, 2015, 35(9): 47-51.
- ZHANG Huanyue, GAO Yinming, QI Lin. Determination of carbon in aluminum-titanium-carbon master alloy by high frequency combustion infrared absorption method[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(9): 47-51.
- [5] 朱跃进. 金属中气体分析现状与未来[J]. 冶金分析, 2014, 34(3): 19-23.
- ZHU Yuejin. The status quo and prospect of gas analysis in metal[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3): 19-23.
- [6] 马兰, 余琼, 张立君. 高频燃烧-红外吸收法测定锆基非晶合金中碳、硫[J]. 理化检验化学分册, 2019, 55(6): 721-723.
- MA Lan, YU Qiong, ZHANG Lijun. Determination of carbon and sulfur in Zr based amorphous alloy by high frequency combustion infrared absorption method[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2019, 55(6): 721-723.
- [7] 魏春阳, 曾静. 高频红外碳硫分析仪对碳化硅质耐火材料中高含量碳化硅的测定[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(4): 97-101.
- WEI Chunyang, ZENG Jing. Determination of high content SiC in silicon-carbide based refractory materials by high-frequency infrared C/S analyzer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(4): 97-101.
- [8] 刘淑珍. 高频红外碳硫分析助熔剂选择[J]. 冶金分析, 1991, 11(5): 45-47.
- LIU Shuzhen. Selection of flux for high frequency infrared carbon sulfur analysis[J]. Metallurgical Analysis, 1991, 11(5): 45-47.
- [9] 杨艳明, 李美玉, 赵毅华. 高频燃烧-红外吸收法测定石墨中的固定碳含量[J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(1): 52-56.
- YANG Yanming, LI Meiyu, ZHAO Yihua. Determination of fixed carbon content in graphite by high frequency combustion-infrared absorption method[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2018, 24(1): 52-56.
- [10] 夏念平, 张穗忠, 闻向东, 等. 高频燃烧红外吸收法测定氮化硅铁中碳[J]. 冶金分析, 2017, 37(2): 45-48.
- XIA Nianping, ZHANG Suizhong, WEN Xiangdong, et al. Determination of carbon in ferrosilicon nitride by high frequency combustion infrared absorption method[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(2): 45-48.
- [11] 郑伟, 梁清华, 魏宏楠, 等. 高频燃烧红外吸收光谱法测定钎合金中碳[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3): 45-47.
- ZHENG Wei, LIANG Qinghua, WEI Hongnan, et al. Determination of carbon in hafnium alloy by high-frequency combustion infrared absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 45-47.