

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES) 法测定 锌-铝-镉牺牲阳极中多种元素含量

冯秀梅^{1,2} 常守勤^{1,2} 陈连芳^{1,2} 陈君^{1,2}

(1 江阴市产品质量监督检验所,江苏 江阴 214434;

2 国家船舶材料质量监督检验中心(江苏),江苏 江阴 214434)

摘要 利用稀王水溶解试样,建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锌-铝-镉牺牲阳极中铝、镉、铁、铅、铜和硅6种元素的分析方法。各元素的精密度均小于5%,检出限及回收率分别在0.0012%~0.016%和94.6%~105%。对实际样品进行分析,检测结果与其它实验室结果一致。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱法;锌-铝-镉牺牲阳极;元素

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2019)03-0037-03

Determination of Multiple Elements in Zinc-aluminum-cadmium Sacrificial Anode by ICP-AES

FENG Xiumei^{1,2}, CHANG Shouqin^{1,2}, CHEN Lianfang^{1,2}, CHEN Jun^{1,2}

(1. Jiangyin Product Quality Supervision and Testing Institute, Jiangyin, Jiangsu 214434, China;

2. National Ship Materials Quality Supervision and Testing Center(Jiangsu), Jiangyin, Jiangsu 214434, China)

Abstract ICP-AES was applied for determination of Al, Cd, Fe, Pb, Cu and Si in zinc-aluminum-cadmium sacrificial anode by dissolving specimen with dilute chlorazotic acid. The precision of each element was less than 5%. The detection limit and recovery materials were 0.0012%—0.016% and 94.6%—105% respectively. The actual samples were analyzed and the test results were consistent with other laboratories.

Keywords inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; zinc-aluminum-cadmium sacrificial anode; element

前言

阴极保护是指在被保护的金属表面上通入足够的阴极电流,使该金属的电极电位变成负值,即发生阴极极化从而阻止其溶解。牺牲阳极是阴极保护的一种,它是将被保护金属与电位更负的活泼金属制

成的牺牲阳极相连接,组成电偶电池,从而依靠牺牲阳极不断溶解产生的阴极电流实现阴极的保护。目前已广泛应用的牺牲阳极材料主要有铝基、镁基和锌基合金三大类。由于锌基阳极具有易于制造,价格低廉,强度高,使用寿命长等特点,在舰船、海工平台、地下管道以及海洋工程建筑等阴极保护中被各

收稿日期:2018-12-27 修回日期:2019-03-21

作者简介:冯秀梅,女,高级工程师,主要从事实验室理化检测研究。E-mail:fengxumei@jqt-cn.com

本文引用格式:冯秀梅,常守勤,陈连芳,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES) 法测定锌-铝-镉牺牲阳极中多种元素含量[J]. 中国无机分析化学,2019,9(3):37-39.

FENG Xiumei, CHANG Shouqin, CHEN Lianfang, et al. Determination of Multiple Elements in Zinc-aluminum-cadmium Sacrificial Anode by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(3):37-39.

国所广泛使用^[1-2]。Zn-Al-Cd 合金是目前国内外应用最为广泛的锌合金牺牲阳极材料,主要是由于这种合金阳极的电位和发生电流稳定,阳极极化小,电流效率高,溶解均匀,腐蚀产物疏松易脱落,具有较好的电化学性能等优点。

Fe、Cu、Pb 是锌牺牲阳极中主要的有害物质,随着锌中铁量的增加,阳极表面产生具有限流作用的钝化膜的趋势将增大,而钝化膜会使锌电位正移,锌牺牲阳极的工作电位将随着铁量的降低而半对数地线性增加^[3]。Al 和 Cd 为 Zn-Al-Cd 牺牲阳极中主要的合金元素,添加 0.3% 的 Al 可提高锌阳极氧化反应交换电流密度^[3],同时可使腐蚀产物变得疏松,容易脱落;Cd 元素的加入可明显改善锌阳极在淡水中的电化学性能^[4]。另外,Al 和 Cd 的加入不但能细化晶粒,还可消除 Fe、Pb 等有害杂质的影响^[5]。0.1% 的 Al 可与 0.003% 的 Fe、0.06% 的 Cd 可与 Pb 形成电位较负的固溶体,从而减弱了锌阳极的自腐蚀作用。从以上分析可知,Zn-Al-Cd 系中的合金元素和杂质的含量应控制在规定范围内,才能使合金阳极具有良好的电化学性能,否则将导致电流效率降低、电位正移、溶解性能下降等问题。现有的分析方法或标准方法 GB/T4951—2002《锌-铝-镉合金牺牲阳极化学分析方法》对锌-铝-镉系合金中元素的测定大部分采用湿化学分析等。这些方法大多流程长、操作繁琐且多元素不能同时快速测定。因此对锌-铝-镉系合金中元素的含量进行快速、准确的测定具有重要意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

PerkinElmer optima 8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司)、分析天平(赛托利斯)。

盐酸(优级纯,江阴市化学试剂厂有限公司),硝酸(优级纯,江阴市化学试剂厂有限公司),氢氟酸(优级纯,江阴市化学试剂厂有限公司),氩气(99.999%,江阴市通达工业气体有限公司),超纯锌(99.999%,山东省冶金科学研究院标准样品研究所),铝、镉、铁、铅、铜和硅单元素标准溶液(1 000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.2 仪器工作条件

元素的分析谱线见表 1。

仪器的其它工作条件为:仪器功率 1.15 kW,雾化器流量 0.6 L/min,辅助气流量 0.5 L/min,蠕动泵速度 1.5 mL/min。

表 1 元素分析线

Table 1 The analytical lines of elements

分析元素	分析线/nm
Al	396.153
Cd	226.502
Fe	259.939
Pb	220.353
Cu	327.393
Si	288.158

1.3 实验方法

准确称取 1 g(精确到 0.000 1 g)样品于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入少量水,缓慢加入酸溶液对样品进行溶解,对于含硅试样,需滴加 3~5 滴氢氟酸,溶解完全后,稍冷,转移至 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

2 结果与讨论

2.1 实验用酸的选择

分别用 5、10、15、20 mL 硝酸(1+1),盐酸(1+1),王水(1+1)对同一样品进行溶解。结果表明,加入 10 mL 王水(1+1)能将样品完全溶解,且分析谱线强度最佳。对于含硅试样,要滴加氢氟酸(3~5 滴)。

2.2 仪器工作条件的选择

以含有各待测元素的标准溶液为试液,观察谱线强度与各因素的关系。

1) 分析谱线

每种待测元素选 2~3 条灵敏线,比较谱线的信噪比、灵敏度及光谱干扰情况,确定最佳的谱线作为分析线(见表 1)。

2) 仪器功率

固定其它参数,将仪器功率由 0.95 变化到 1.35 kW,观察检测情况。结果表明,谱线强度随功率的增大而增加,但功率增大到一定程度信背比反而下降,综合考虑,选择 1.15 kW 作为工作功率。

3) 雾化器流量

雾化器气体流量的大小直接决定雾化效率,雾化质量,以及分析物在通道中的停留时间,因此,固定其它参数,将雾化器流量在 0.50~0.80 L/min 范围内改变,观察检测情况。结果表明雾化器气体流量为 0.6 L/min 时,多数元素的信噪比出现最大值。

4) 辅助气流量

考虑到锌-铝-镉牺牲阳极中含有锌、铝等主要成分,燃烧时易在等离子体中产生盐析堵塞现象而破坏热平衡导致烧毁炬管,因此选择辅助气流量为 0.5 L/min。

5)蠕动泵速度

固定其它参数,分别以0.8、1.0、1.3、1.5、1.8 mL/min的泵速进行试验,结果表明泵速过低灵敏度差,泵速过高影响雾化效率且造成资源浪费,因此,选择泵速为1.5 mL/min。

2.3 标准曲线

基体溶液:称取10.0 g超纯锌,缓慢加入20 mL硝

酸(1+1),溶解完全后移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液含锌量为0.1 g/mL。

移取适当的标准溶液按表2配制各标准点,加入10 mL基体溶液,然后补加5 mL王水(1+1),定容至100 mL容量瓶中。

测定试样前先测定标准系列,绘制工作曲线,各元素相关系数均在0.999 5以上。

表2 标准系列溶液中各元素含量

Table 2 Content of elements determined in a series of standard solution

/(mg·L⁻¹)

项目	Al	Cd	Fe	Pb	Cu	Si
空白	0	0	0	0	0	0
1	10	1	0.1	0.1	0.1	0.1
2	20	5	0.5	0.5	0.5	0.5
3	40	10	1	1	1	1
4	80	20	5	5	5	5
5	100	40	10	10	10	10
相关系数	0.999 95	0.999 88	0.999 81	0.999 96	1.000 0	0.999 61

2.4 精密度实验

对样品进行10次重复测定,其分析结果及统计数据见表3。

从表3中可以看出,各元素的相对标准偏差均小于5%。

2.5 方法检出限

以基体空白溶液10次测定值标准偏差的3倍所对应的浓度作为检出限,结果见表4。

表3 精密度实验分析统计数据

Table 3 Analysis and statistical data of precision tests(*n*=10)

元素	ICP-AES法测定值 w/%	RSD/%
Al	0.57	1.90
Cd	0.10	0.01
Fe	0.001	3.67
Pb	0.001	3.99
Cu	0.001	3.38
Si	0.002	4.53

表4 检出限

Table 4 Detection limits

元素	检出限/(mg·L ⁻¹)
Al	0.012 0
Cd	0.001 8
Fe	0.005 3
Pb	0.011 0
Cu	0.001 2
Si	0.016 0

2.6 加标回收实验

准确称取1.000 0 g锌合金牺牲阳极样品,按实验方法对样品进行加标回收测定,结果见表5。各元素的加标回收率均在94.6%~105%。

2.7 实际样品分析

两个实验室按本方法中的实验条件对同一样品进行测定,结果见表6。

表5 加标回收实验结果

Table 5 The results of recovery

元素	测量值/ μg	加入量/ μg	测定总量/ μg	回收率/%
Al	5531.4	3000	8631	103
Cd	951.31	1000	1989.4	104
Fe	30.53	20	51.54	105
Pb	11.34	10	20.80	94.6
Cu	5.58	10	15.79	102
Si	50.46	40	88.68	95.6

表6 不同实验室测定结果

Table 6 Results of different laboratories

元素	本实验室测定值 ω /%	其他实验室测定值 ω /%
Al	0.51	0.50
Cd	0.09	0.09
Fe	0.001	0.001
Pb	0.003	0.003
Cu	0.000 2	0.000 1
Si	-	-

3 结论

采用ICP-AES法测定锌-铝-镉牺牲阳极中铝、镉、铁、铅、铜和硅6种元素,方法操作简便,精密度良好,结果准确,实验室间比对结果一致,可满足锌-铝-镉牺牲阳极中多种元素含量的测定。

参考文献

- [1]火时中.电化学保护[M].北京:化学工业出版社,1988.
- [2]刘景海,战广深,彭乔,等.电厂海水循环冷却水管道阴极保护工程设计[J].中国电力(Electric Power),2000,33(12):21-24.
- [3]ELOOD G HONEY. NACE Corrosion 85[M]. Boston: USA, NACE, 1985, (31): 1.
- [4]李异,戚本胜,王胜利.锌合金牺牲阳极在淡水中的性能研究[J].腐蚀与防护(Corrosion & Protection),1992,13(4):189-191.
- [5]涂湘湘.实用防腐蚀工程施工手册[M].北京:化学工业出版社,2000.