

电感耦合等离子体发射光谱法测定 锌铝镁合金中铝、镁含量

常守勤^{1,2}, 冯秀梅^{1,2}, 陆叶青^{1,2}, 陈连芳^{1,2}, 王湘静^{1,2}

(1. 江苏澄信检验检测认证有限公司, 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: 采用基体匹配法绘制校准曲线和镧元素作内标校正来消除基体效应和仪器漂移的影响, 建立了电感耦合等离子体发射光谱仪测定锌铝镁合金中铝、镁元素的分析方法。将方法应用于锌铝镁合金试样的测定, 结果的相对标准偏差(RSD)在 0.86%~2.13%之间, 加标回收率为 96.4%~99.6%。并与化学分析方法进行了比对, 两种方法测定值吻合较好。

关键词: 锌铝镁合金; 镁; 铝; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2021)03-0209-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2021.03.009

Determination of Al, Mg Contents in Zinc Aluminum Magnesium Alloy by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

CHANG Shou-qin^{1,2}, FENG Xiu-mei^{1,2}, LU Ye-qing¹, CHEN Lian-fang^{1,2}, WANG Xiang-jing^{1,2}

(1. Jiangsu Chengxin Inspection Testing and Certification Co., Ltd, Jiangyin 214434, Jiangsu China;

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

Abstract: The calibration curve was prepared by the matrix matching method and La was used as the internal standard for calibration to eliminate the influence of matrix effect and instrument drift. The determination method of Al, Mg contents in zinc-aluminum-magnesium alloy by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was set up. The method was applied to the determination of zinc-aluminum-magnesium alloy sample, the relatively standard deviations were between 0.86% and 2.13%, and the recoveries were between 96.4% and 99.6%. Compared with the chemical analysis method, the results were in good agreement.

Key words: zinc-aluminum-magnesium alloy; magnesium; aluminum; ICP-OES

锌铝镁合金出现于热浸镀技术快速发展的环境下^[1]。热镀锌铝镁镀层以锌、铝、镁三元合金为主, 具有比纯锌和锌铝镀层更优的耐腐蚀性能, 广泛应用于建筑、汽车制造、桥梁建设等领域^[2-5]。其中, 主要元素铝、镁的含量对锌铝镁合金的耐腐蚀性能起

到决定性的作用^[6]。因此在锌铝镁合金的生产过程中, 对铝和镁含量的快速准确测定至关重要。

商业化的锌铝镁合金产品, 其镁的质量分数一般在 0.5%~3.0%之间, 铝的质量分数控制在 1%~11%之间。目前, 锌合金中镁、铝的国家标准检测方

收稿日期: 2021-05-27; 修订日期: 2021-07-26.

作者简介: 常守勤 (1986-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事金属材料化学分析, E-mail: chang_8728@163.com

通信作者: 冯秀梅 (1984-), 女, 博士, 高级工程师, E-mail: fengxiumei@jqt-cn.com.

法主要有 GB/T 12689.1—2010(分光光度法、EDTA 滴定法)^[7]、GB/T 12689.7—2010(火焰原子吸收法)^[8]及 GB/T 12689.12—2004(电感耦合等离子体原子发射光谱法, ICP-AES 法)^[9]。上述标准中铝的测定范围为 0.000 5%~12.00%(ICP-AES 法),而镁的测定范围分别为 0.005 0%~0.50%(ICP-AES 法)和 0.002 0%~0.20%(火焰原子吸收光谱法)。镁含量的测定上限太低,高含量的试样需高倍稀释或者减少称样量,测定的误差会很高,不能满足大部分铝镁合金的中镁、铝元素同时测定的要求。魏梦麒^[10]采用 ICP-AES 法测定铝镁合金中多种元素含量,但此方法铝的测定上限为 5%,而且缺少对实际样品测试的精密度、回收率等数据。王凌等^[11]建立了 X 射线荧光光谱法测定铝镁合金中多种元素含量的方法,主要适用于高铝含量的铝镁合金的检测。因此,研究并建立使用 ICP-AES 法快速测定中、低铝含量的铝镁合金的成分分析方法十分必要。

本文采用基体匹配法绘制校准曲线和镧内标校正来克服基体效应和仪器漂移的影响,建立了用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定铝镁合金中的铝、镁元素的分析方法。分析步骤简单,精密度高,准确度高,能够满足生产和科研的要求。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

Optima8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司);电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);电子万用炉(沪兴电热电器厂);氩气(99.999%);盐酸($\rho = 1.19$ g/mL,优级纯);硝酸($\rho = 1.42$ g/mL,优级纯);铝、镁、铁、铜、镧单元素标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心);超纯锌(99.999%,山东省冶金科学研究院标准样品研究所);铝镁合金样品(1#,2#,3#,4#,株冶集团股份有限公司);试验用水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

1.2 仪器工作条件

ICP-OES 工作条件:RF 发生器功率 1 150 W;冷却气流量 12 mL/min;雾化器流量 0.7 L/min;辅助气流量 0.3 L/min;蠕动泵速度 1.5 mL/min;观测方式为径向观测,测定次数为 2 次。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

称取 0.5 g(精确到 0.000 1 g)样品于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(体积比为 1:1),待剧烈反应停止后,加热煮沸至溶解完全,冷却至室温后转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。取 10.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 的镧内标溶液(100 $\mu\text{g/mL}$),用水稀释至刻度,混匀,待测。

1.3.2 标准溶液系列的配制

锌基体溶液:准确称取 1.000 0 g 超纯锌,缓慢加入 40 mL 硝酸(体积比为 1:1),待剧烈反应停止后,加热煮沸至溶解完全,冷却至室温后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液含锌量为 10.00 g/L。

移取 10.00 mL 锌基体溶液 6 份,置于 6 个 100 mL 容量瓶中,依次加入 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 镁标准溶液和 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00 mL 铝标准溶液以及 10 mL 的镧内标溶液(100 $\mu\text{g/mL}$),用水稀释至刻度,混匀,待测。

1.4 计算

使用 ICP-OES 测定标准溶液系列并绘制校准曲线,再测定待测样品溶液,按式(1)计算样品中镁和铝元素含量。

$$\omega = \frac{\rho \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ω 为样品中待测元素含量,%; m 为称取样品质量,g; ρ 为 ICP-OES 测定的样品溶液中待测元素的体积浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 基体的影响

将镁、铝标准溶液稀释至 1.00 mg/L,分别加入不同浓度的锌基体溶液,在选定的仪器参数条件下进行测定,考察锌基体对镁、铝测定的影响,结果如表 1 所列。当镁、铝的回收率为 95.0%~105.0%时,可认为基体干扰可以忽略。从表 1 可以看出,锌基体对镁的测定影响不大,而当基体浓度高于 20 mg/L 时,对铝的测定具有明显减弱作用。因此,基体对铝测定结果的影响不可忽略,所以本方法采用基体匹配来消除基体的影响。

2.2 内标法试验

内标法是通过内标元素所受到的影响,补偿分析物所受到的同样影响,是减免非光谱干扰的

有效方法. 本法选用镧作为内标元素进行内标法试验,对 1#样品连续测定 7 次,并进行了加标回收试验,比较了加入内标元素和不加入内标元素两

种情况的测定结果,如表 2 所列. 由表 2 可以看出,加入内标元素比不加入内标元素的精密度和回收率更好.

表 1 锌基体干扰实验
Table 1 Interference experiments of Zn

锌基体质量 浓度/(mg/L)	镁加入质量 浓度/(mg/L)	镁测得质量 浓度/(mg/L)	回收率 /%	铝加入质量 浓度/(mg/L)	铝测得质量 浓度/(mg/L)	回收率 /%
10	1.00	1.02	102.0	1.00	0.994	99.4
20	1.00	1.05	105.0	1.00	0.947	94.7
50	1.00	0.972	97.2	1.00	0.931	93.1
100	1.00	0.974	97.4	1.00	0.915	91.5
200	1.00	0.975	97.5	1.00	0.904	90.4

表 2 内标法试验 (n=7)
Table 2 Tests of internal standard

方法	元素	测定质量浓度 /(mg/L)	相对标准偏差 RSD/%	加标质量浓度 /(mg/L)	测定总质量浓度 /(mg/L)	回收率 /%
有内标	镁	3.41	1.65	3.50	6.87	98.9
	铝	16.97	1.00	17.00	33.50	97.2
无内标	镁	3.33	4.49	3.50	6.60	93.4
	铝	17.10	4.67	17.00	33.27	95.1

2.3 检出限和线性范围

在仪器最佳工作状态下测定标准溶液系列,以元素的质量浓度为横坐标,对应的发射强度为纵坐标,绘制校准曲线. 相同条件下对空白溶液连续测

定 10 次,计算标准偏差,以 3 倍空白标准偏差作为检出限,结果如表 3 所列. 从表中可以看出,镁、铝两种元素标准曲线线性相关系数均在 0.999 9 以上,线性关系良好.

表 3 校准曲线的线性范围、线性回归方程以及相关系数
Table 3 Linear range, linear regression equation and correlation coefficient of calibration curves

元素	波长 /nm	线性范围 /(mg/L)	线性回归方程	相关系数 <i>r</i>	检出限 /(mg/L)
镁	285.213	2.50~20.00	$y=205\ 500x+18\ 914.8$	0.999 92	0.040
铝	396.153	5.00~60.00	$y=108\ 300x+423.3$	0.999 98	0.022

2.4 精密度试验

按照拟定的方法,将 4 种铝镁合金试样进行

精密度试验,结果如表 4 所列. 由表 4 可以看出,4 种样品中镁、铝含量的 RSD 均小于 2.5%.

表 4 精密度试验

Table 4 Precision tests of method

/(%, n=7)

元素	1#试样	2#试样	3#试样	4#试样
镁	0.679, 0.701, 0.691, 0.675, 0.704, 0.695, 0.688	1.00, 1.05, 0.999, 0.998, 1.02, 0.993, 0.997	3.14, 3.13, 3.07, 3.09, 3.29, 3.29, 3.18,	3.21, 3.16, 3.12, 3.11 3.29, 3.18, 3.26
RSD	1.56	2.02	2.10	2.13
铝	3.35, 3.40, 3.39, 3.37, 3.38, 3.41, 3.44	4.43, 4.48, 4.49, 4.50, 4.41, 4.40, 4.46	6.87, 6.75, 6.84, 6.89, 6.73, 6.79, 6.63	11.12, 10.91, 11.21, 11.15 10.96, 11.22, 10.90
RSD	0.86	0.90	1.34	1.26

2.5 加标回收试验

按照试验方法,在选定的测量条件下,对 1#和 2#试样进行加标回收试验,结果如表 5 所列. 由

表 5 可以看出,方法的回收率在 96.4%~99.6%之间,满足分析测试要求,表明该方法具有良好的准确度.

表 5 加标回收试验结果(n=5)

Table 5 Results of recovery tests

样品	元素	测定质量浓度/(mg/L)	加标质量浓度/(mg/L)	测定总质量浓度/(mg/L)	回收率/%
1#	镁	3.47	3.50	6.94	99.1
	铝	17.04	17.00	33.43	96.4
2#	镁	4.97	5.00	9.80	96.6
	铝	21.98	22.00	43.89	99.6

2.6 样品比对试验

按照 GB/T 12689.1 中 EDTA 滴定法,对 2#样品中铝元素进行分析,比对结果如表 6 所列(由于火焰原子吸收光谱法测定高含量镁元素误差比较大,这里仅对铝元素的两种分析方法进行比较). 置信度为 95%,两组测定的总自由度为 6,查 t 检验临界分布表 $t_{0.05,6}=2.45$,从表 6 可以看出, $t_{\text{计算}}$ 低于 $t_{0.05,6}$,表明两种方法的测定结果无显著性差异. 因此采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锌铝镁合金的准确性符合测定要求,测试结果可信,达到了预期的快速、准确分析的目标.

表 6 方法比较测试

Table 6 Comparison tests of different methods

/%

元素	方法	2#试样
铝	ICP 法	4.43, 4.48, 4.49, 4.40
	滴定法	4.45, 4.49, 4.55, 4.56
	$t_{\text{计算}}$	1.79

3 结论

本法采用 ICP-OES 法测定锌铝镁合金中铝、镁含量,利用基体匹配和内标法校正消除基体效应和仪器漂移的影响,结果的 RSD 在 0.86%~2.13%之间,加标回收率为 96.4%~99.6%,分析步骤简单,精密度高,准确度好,可用于锌铝镁合金的快速、准确检测.

参考文献:

[1] 朱铄金,朱丽慧,刘茜,刘庆峰,王利. 热浸镀锌合金技术的研究现状[J]. 热处理, 2008, 23(3):20-23. [ZHU Shuo-jin, ZHU Li-hui, LIU Qian, LIU Qing-feng, WANG Li. The development of hot-dip technology for zinc alloy coatings[J]. Heat Treatment, 2008, 23(3):20-23.]

[2] 仲海峰,张启富,刘茹,程东妹,魏文龙. Zn-Al-Mg 系热浸镀层钢板的研究进展[J]. 钢铁研究, 2012, 40(1):58-62. [ZHONG Hai-feng, ZHANG Qi-fu, LIU Ru, CHENG Dong-mei, WEI Wen-long. Progress of

- research and development for hot-dip Zn-Al-Mg serial galvanizing strip [J]. Research on Iron and Steel, 2012, 40(1):58-62.]
- [3] 魏云鹤,于萍,刘秀玉,崔巍,主沉浮,张长桥. 钢基表面热镀锌镁合金镀层及其耐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2005, 33(7):40-42. [WEI Yun-he, YU Ping, LIU Xiu-yu, CUI Wei, ZHU Chen-fu, ZHANG Chang-qiao. Hot-dip Zn-Mg alloy coating on steel and its corrosion resistance [J]. Journal of Materials Engineering, 2005, 33(7):40-42.]
- [4] 丁伟,陈付红,黄维,高真凤. 高耐蚀性 Zn-Al-Mg 镀层钢板的发展现状[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(8):671-675. [DING Wei, CHEN Fu-hong, HUANG Wei, GAO Zhen-feng. Development status of Zn-Al-Mg coated steel sheets with high corrosion resistance [J]. Corrosion & Protection, 2016, 37(8):671-675.]
- [5] 母俊莉,胡东辉. 桥梁缆索用钢丝锌铝镁合金镀层的开发进展[J]. 金属制品, 2019, 45(5):29-33. [MU Jun-li, HU Dong-hui. Development progress of zinc-aluminum-magnesium alloy coating of steel wire for bridge cable [J]. Metal Products, 2019, 45(5):29-33.]
- [6] 杨巧燕,汤茂友,刘亚,涂浩,苏旭平,王建华. 铝和镁对锌铝镁合金凝固组织与力学性能的影响[J]. 稀有金属, 2016, 40(5):421-428. [YANG Qiao-yan, TANG Mao-you, LIU Ya, TU Hao, SU Xu-ping, WANG Jian-hua. Solidification microstructure and mechanical properties of Zn-Al-Mg alloy with different aluminum and magnesium contents [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(5):421-428.]
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国
- 国家标准化管理委员会. 中华人民共和国推荐性国家标准: 锌及锌合金化学分析方法 第1部分: 铝量的测定 铬天青 S-聚乙二醇辛基苯基醚-溴化十六烷基吡啶分光光度法、CAS 分光光度法和 EDTA 滴定法; GB/T 12689.1—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国推荐性国家标准: 锌及锌合金化学分析方法 第7部分: 镁量的测定 火焰原子吸收光谱法; GB/T 12689.7—2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国推荐性国家标准: 锌及锌合金化学分析方法 铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、镧、铈量的测定 电感耦合等离子体-发射光谱法; GB/T 12689.12—2004 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [10] 魏梦麒. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锌铝镁合金多种元素含量[J]. 冶金管理, 2020, 6(11):37-38. [WEI Meng-qi. Determination of various elements in zinc-aluminum-magnesium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. China Steel Focus, 2020, 6(11):37-38.]
- [11] 王凌,张家琪,华犇. X 射线荧光光谱法测定锌铝镁合金中锌, 铝, 镁, 硅, 铁, 钛, 钙, 锆和铈[J]. 分析实验室, 2017, 36(6):738-741. [WANG Ling, ZHANG Jia-qi, HUA Ben. Determination of Zn, Al, Mg, Si, Fe, Ti, Ca, Zr and Ce components in zinc aluminum magnesium alloy by X ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese journal of analysis laboratory, 2017, 36(6):738-741.]