

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法 测定钼钽合金中钽含量

王小静 刘厚勇 杨军红 赵欢娟
(西安汉唐分析检测有限公司,西安 710016)

摘 要 采用盐酸-硝酸溶解钼钽合金样品,建立了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定钼钽合金中钽含量的分析方法,给出影响测定结果的不确定度分量。选择 379.478 nm 为钽的分析谱线,通过基体匹配法消除基体钼的干扰。在优化条件下对钼钽合金样品进行测定,线性相关系数达到 0.999 以上,定量下限为 0.048%,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$) 小于 3%,加标回收率为 93.0%~105%。方法快速、准确,可满足实际生产中钼钽合金样品的测定要求。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱法;钼钽合金;钽;基体匹配法

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)04-0063-04

Determination of Lanthanum in Molybdenum-lanthanum Alloy by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

WANG Xiaojing, LIU Houyong, YANG Junhong, ZHAO Huanjuan
(Xi'an Hantang Analysis and Testing Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710016, China)

Abstract A method for the determination of lanthanum in molybdenum lanthanum alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established. The molybdenum lanthanum alloy samples were dissolved with hydrochloric acid and nitric acid. 379.478 nm was selected as the analysis line of lanthanum, and the interference of matrix molybdenum was eliminated by matrix matching method. The linear correlation coefficient is above 0.999, the lower limit of quantification is 0.048%, the relative standard deviation(RSD, $n=11$) is less than 3%, and the recovery is 93.0%—105%. The method is rapid and accurate. It can meet the requirements of the determination of molybdenum lanthanum alloy samples in actual production.

Keywords inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; molybdenum lanthanum alloy; lanthanum; matrix matching method.

收稿日期:2019-11-01 修回日期:2019-12-14

作者简介:王小静,女,助理工程师,主要从事金属元素分析研究。E-mail:1195198663@qq.com

本文引用格式:王小静,刘厚勇,杨军红,等.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定钼钽合金中钽含量[J].中国无机分析化学,2020,10(4):63-66.

WANG Xiaojing, LIU Houyong, YANG Junhong, et al. Determination of Lanthanum in Molybdenum-lanthanum Alloy by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4):63-66.

前言

钼铜合金具有良好的导电、导热、耐高温、熔点高等性能,是一种理想的高温金属材料^[1-2],但是高温下的钼回到常温下时脆性变弱,性能变差,这成为了国内外研究者们广泛关注的课题。目前,国内外相关领域针对钼材料中添加稀土元素后深加工影响规律进行了一系列的研究工作^[3-6]。研究发现,添加稀土元素后的钼材料由高温转到低温时仍能保持良好的室温性能。

目前钼铜合金中钼元素的测定有 X 射线荧光光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法。X 射线荧光光谱法测定钼铜合金中钼元素时,将 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2CO_3 、KBr 和试样制成玻璃体试片,采用 $I_{\text{分}}/I_{\text{监控}}$ 待测元素的含量制成工作曲线^[7]。X 射线荧光光谱法处理样品时,需将样品在铂金坩埚中溶解,低温蒸干后,再加入混合溶剂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{KBr}$)在 1 100 °C 的高温炉中熔融,工序繁琐,周期较长,成本高,不适合工业产品的批量检测。由于 ICP-AES 法具有线性范围宽、灵敏度高、能够实现多元素同时分析测定等特点,在各个行业应用广泛^[8-11]。

本文采用电感耦合等离子体原子发射光谱法可准确有效测定钼铜合金中的钼元素,采用盐酸-硝酸可较好地溶解钼铜合金样品,过程简单易控制,选择 379.478 nm 为钼的分析谱线,采用基体匹配消除干扰,并通过加标回收率实验及对照实验,表明该方法快速、准确,可用于实际生产中钼铜合金样品钼含量的测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Optima 8300 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),具备耐氢氟酸进样系统,0.007 nm(200 nm 处)分辨率,波长范围 165 ~ 782 nm。

硝酸、盐酸均为优级纯;有证标准储备溶液 La (1 mg/mL,钢研纳克公司),稀释后使用;实验用水为二次去离子水(电阻率 $>1.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,25 °C)。

钼铜合金试样(西安瑞福莱钨钼有限公司)。

1.2 仪器工作条件

冷却气流量 20 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,溶液提升量 1.5 L/min,射频功率 1.3 kW,雾化器压力 36.54 MPa,积分时间 30 s,采用水平观测。

1.3 实验方法

钼铜合金溶解过程中,稀土元素遇氢氟酸会生成沉淀。实验发现用王水可以将样品完全溶解。在保证试样均匀的前提下,称取数份钼铜合金样品 0.10 g 分别置于玻璃烧杯中溶解,均加入 3 mL 盐酸与 1 mL 硝酸,在样品溶解完全,用超纯水定容后,摇匀待后续测定。

1.4 校准曲线的绘制

称取与试样量相同的 0.10 g 钼合金基体,将样品溶解后,冷却转移至 100 mL 容量瓶中,分别加入不同量的钼标准溶液制成系列校准溶液 A,见表 1。测定溶液中钼元素的谱线强度,以浓度为横坐标,光发射强度为纵坐标,绘制曲线,建立不同测定范围下钼元素的校准曲线。

钼铜合金中稀土 La_2O_3 名义添加量 0.1%~1.8%^[12]。

表 1 校准溶液

Table 1 Calibration solution

名称	测定范围/%	溶液浓度/(mg · L ⁻¹)				
系列校准溶液 A	0.1~1.8	0	5	10	15	20

2 结果与讨论

2.1 样品溶解方法的选择

在溶解钼铜合金过程中,稀土元素和氢氟酸反应会生成沉淀,所以溶解钼铜合金时不能采用氢氟酸溶液。实验发现用盐酸和硝酸可以将钼铜合金完全溶解。实验中称取钼铜合金试样的屑状样品 0.10 g(精确至 0.000 1 g),在溶解钼铜合金过程中先加入 3 mL 盐酸(1+1),再加入 1 mL 硝酸。在电加热炉上加热至样品完全溶解,待溶液颜色褪去后,钼原子被氧化,溶液变为无色,待溶液颜色变得澄清透亮后,加入少量的水,分别转移至 100 mL 玻璃容量瓶中,用超纯水定容后,摇匀待后续测定。

2.2 基体干扰及校正

分别考察了不含钼基体与含 0.1 g 纯钼基体的校准溶液对钼元素测定的影响,在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上对校准溶液测定的结果见表 2。

表 2 不同谱线下有无基体钼元素谱线强度值

Table 2 Strength values of lanthanum element spectral lines with or without matrix under different spectral lines

分析谱线/nm	无基体强度	0.10 g 基体强度
379.478	2 081 806.1	1 671 624.7
408.672	574 291.6	479 592.1
407.735	720 491.5	684 417.2
384.902	187 741.2	170 674.0

由表 2 可知,在 4 条测定谱线下,纯钼基体的存在对钨元素特征光谱信号值均具有抑制作用。对不含或含 0.10 g 纯钼基体,钨的发射强度结果相差明显,说明基体对待测元素测定结果存在不同程度的影响。因此要实现待测元素的准确测定,应进行空白实验且绘制工作曲线时进行基体匹配,消除其它共存元素影响。此外,溶解样品的条件和酸的用量也应尽量保持一致^[13]。

2.3 分析谱线的选择

按照实验方法,配制基体溶液和接近钨元素测定上下限 0.1%~1.8%对应浓度的单标溶液,在仪器最佳工作条件下进行测定,获得元素单标溶液在预先选择的所有分析谱线下的光谱图,按照信噪比高、灵敏度适中、受干扰程度小的原则筛选出钨元素的最佳分析谱线,结果见表 3。

根据仪器推荐的分析谱线,La 408.672 nm、La 379.478 nm、La 407.735 nm、La 384.902 nm,比较几条谱线干扰情况、灵敏度及信噪比,确定 La 379.478 m 为最佳分析谱线,并获得良好的线性。

2.4 线性方程、线性范围与定量限

ICP-AES 法检测过程中,待测元素的定量下

限与试样的称取量有紧密联系^[14]。为使元素定量下限能满足测定范围下限,需要进行定量下限的测定实验。分别称取 0.10 g 纯钼,溶解定容后,连续测定试样空白溶液 11 次,求得钨元素测定结果的标准偏差,以 10 倍标准偏差作为钨元素定量下限,在不同校准曲线下测得钨的定量下限,将元素定量下限与测定范围下限进行比较,结果见表 3。结果表明,该方法检出限较低,能够满足测定要求。

表 3 定量下限实验
Table 3 Quantitative lower limit test

校准 曲线	测定范围/ %	线性 方程	相关 系数	定量下限/ %
A	0.1~1.8	$y=27\ 593x+91.62$	0.999 8	0.048
B		$y=17\ 536x+3\ 642.0$	0.997 8	0.056
C		$y=3\ 751x+26.87$	0.999 7	0.057
D		$y=1\ 038x+109.36$	0.998 4	0.042

2.5 精密度实验

将钼钨合金样品按照实验方法处理后,在仪器最佳条件下连续测定 11 次,取平均值,结果见表 4。由表 4 可知,测定结果的相对标准偏差(RSD)均小于 3.0%,说明方法精密度较好。

表 4 精密度实验结果
Table 4 Precision test results($n=11$)

试样编号	标准值	测定值										平均值	SD	RSD
试样 1#	0.671	0.679	0.661	0.673	0.669	0.671	0.665	0.672	0.674	0.677	0.674	0.671	0.005 1	0.76
合成样 1#	0.16	0.157	0.164	0.166	0.155	0.162	0.154	0.157	0.160	0.166	0.162	0.160	0.004 2	2.6
合成样 2#	0.58	0.587	0.576	0.571	0.564	0.578	0.579	0.566	0.577	0.588	0.592	0.578	0.009 0	1.6
合成样 3#	1.50	1.479	1.484	1.513	1.488	1.506	1.517	1.491	1.479	1.485	1.516	1.495	0.015	0.99

2.6 加标回收实验

钼钨合金样品中加入钨标准溶液,进行加标回收实验,结果见表 5。由表 5 可知,各元素的加标回收率均在 93.0%~105%之间,说明该方法测定结果准确可靠。

表 5 加标回收实验结果

Table 5 Standard addition recovery test results /%

试样编号	本底值	加标量	测得量	回收率
试样 1#	0.67	0.60	1.28	102
合成样 1#	0.16	0.20	0.35	95.0
合成样 2#	0.58	0.60	1.14	93.3
合成样 3#	1.50	1.80	3.28	98.9

3 结论

实验选用盐酸-硝酸可以较好地溶解钼钨合金

样品,最佳分析谱线为 379.478 nm,实验相对标准偏差和加标回收结果表明方法快速、准确,可用于实际生产中钼钨合金样品钨含量的测定。

参考文献

[1] 向铁根. 钼冶金[M]. 长沙:中南大学出版社,2002:386-390.
XIANG Tiegen. Molybdenum metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press,2002:386-390.
[2] 李青云,王道隆,刘雅庭. 稀有金属加工手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1982:173.
LI Qingyun, WANG Daolong, LIU Yating. Handbook of rare metal processing[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1982:173.
[3] ENDO M, KIMURA K, UDAGAWA T, et al. The effects of doping molybdenum wire with small amounts

- of rare-earth elements[J]. High Temperatures High Pressures, 1990, 21: 129-137.
- [4] LEE K S, SUZUKI S, MOROZUMI S. The workability and ductility of molybdenum ARC melted with small amounts of scandium[J]. Journal of the Less Common Metals, 1984, 99(2): 215-224.
- [5] 周美玲, 李汉广, 付炯芳. 稀土元素 La 对钼丝性能及显微组织影响的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1989(6): 11-15.
ZHOU Meiling, LI Hanguang, FU Jiongfang. Study on the effect of La on the properties and microstructure of molybdenum wire[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1989(6): 11-15.
- [6] 孔院军, 张国军, 王建武, 等. 稀土钼合金第二相粒子尺度对材料加工性能的影响[J]. 中国钼业, 2005, 29(1): 31-34.
KONG Yuanjun, ZHANG Guojun, WANG Jianwu, et al. The influence of the second phase particle size of rare earth molybdenum alloy on the processing properties of materials[J]. Molybdenum Industry in China, 2005, 29(1): 31-34.
- [7] 《稀有金属材料加工手册》编写组. 稀有金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 168-216.
Compilation Group of Rare Metal Material Processing Manual. Rare metal material processing manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 168-216.
- [8] ALEMAYEHU A, GRETHE W. Direct analysis of beer by ICP-AES; a very simple method for the determination of Cu, Mn and Fe[J]. Microchimica Acta, 2005, 152(1-2): 61-68.
- [9] 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.
RUAN Guise. Application progress of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(4): 15-18.
- [10] 罗海霞. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定不锈钢中的硅、锰、磷、铬、镍、钼、铜[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 58-60.
LUO Haixia. Matrix matching and internal standard-ICP-OES were used to determine silicon, manganese, phosphorus, chromium, nickel, molybdenum and copper in stainless steel[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 58-60.
- [11] 吕超, 曾浩, 庞欣, 等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法同时测定高纯钼中多种痕量元素[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(4): 84-88.
LYU Chao, ZENG Hao, PANG Xin, et al. Determination of multi-elements in molybdenum by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(4): 84-88.
- [12] 国家标准化管理委员会. 钼及钼合金板: GB/T 3876—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Standardization Administration of China. molybdenum and molybdenum alloy plate: GB/T 3876—2007[S]. Beijing: China Standards Press, 2007.
- [13] 杜米芳, 李治亚, 李景滨, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定海绵钛中铁硅锰镁[J]. 冶金分析, 2009, 29(7): 24-27.
DU Mifang, LI Zhiya, LI Jingbin, et al. Determination of Fe, Si, Mn, Mg in sponge titanium by ICP-AES[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(7): 24-27.
- [14] 谭雪英, 张小毅. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锰矿中 15 种主次成分[J]. 冶金分析, 2009, 29(10): 36-39.
TAN Xueying, ZHANG Xiaoyi. Determination of 15 primary and secondary components in manganese ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(10): 36-39.