

电感耦合等离子体发射光谱法测定铜合金中锌、镍等 14 种元素含量

1 前言

铜材料在工业应用广泛,其纯铜具有较好的导电、导热性、良好的耐腐蚀性和加工性能,其主要用作导电、导热和耐腐蚀元器件。纯铜中杂质含量是确定产品牌号的一项关键指标。

目前铜合金元素含量多采用分光光度法或原子吸收光谱法(AAS)测定。但分光光度法需要复杂的化学预处理,操作繁琐,而AAS法需要对待测元素逐一进行测定,两者都难满足实际工作需求。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)具有灵敏度高、线性范围宽、检出限低可实现多元素的同时测定等优点、已广泛应用于金属材料杂质元素的定性和定量分析。

本文参考国家标准《GB/T 5121.27.20-2008 铜及铜合金化学分析方法 第27部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法》,对Zn、Ni、Al、Fe、Mn、Si、Sn、P、Bi、Sb、As、Pb、S、Mg采用谱育EXPEC 6000R电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对铜合金进行方法验证。

关键词: ICP-OES, 铜合金, 杂质元素

2 实验部分

2.1 仪器

EXPEC 6000R 电感耦合等离子发射光谱仪(图1);



图 1. EXPEC 6000 R 电感耦合等离子体光谱仪

2.2 试剂及标准溶液

高纯铜: 纯度大于 99.99%

硝酸: $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$, 优级纯。

盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

超纯水：电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)，其余指标满足 GB/T 6682 中一级标准。

标准溶液：14 种单元素标准溶液 1000mg/L (国家有色金属及电子材料分析测试中心)

氩气：高纯氩气、纯度 99.999%

纯水：18.2M Ω 去离子水

2.3 样品前处理

自购的带证书值的标准合金铝青铜 GBW02119, 锌白铜 BZn18-2 作为样品进行实验，按照表 1 称取样品，精确至 0.0001g，加入 10mL-25mL 硝酸,待剧烈反应停止后，低温加热分解，可适当加入 5mL-10mL 盐酸，至试料完全溶解。冷却至室温按表 1 稀释至合适倍数进行定容。

铜基体处理：称取 10g 高纯铜粉 ($\text{Cu} \geq 99.99\%$) 置于聚四氟乙烯烧杯中，加入 25ml 王水置于电热板上加热 120°C ，直至样品消解完全，赶酸超纯水定容至 100 mL，配置成 100000mg/L 铜基体，作为基体储备液使用。

表 1 样品溶样比列

质量分数/%	试料/g	试液体积/ml
<0.05	0.5	10
$\geq 0.05-5.0$	0.1	50
≥ 5.0	0.1	1000

2.4 标液配置

主含量测定：制备主量元素混合标准储备液，并按照逐级稀释方式进行标液的配制，用于锌白铜中 Zn、Ni 含量的测定,铝青铜中 Al 含量的测定。配制浓度见表 2

表 2 样品主量元素标准溶液梯度 (单位: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

元素编号	元素	标准溶液浓度
1	Zn、Ni、Al	0/0.5/1/5/10/20/50

微量元素的测定：根据试液中铜含量，移取适量的铜基体溶液于一组 100ml 容量瓶中，使标准溶液中的铜量与测试液中铜量基本一致，并制备 25 种元素混合标准储备液，按照逐级稀释方式，根据实际测试浓度配置标准溶液用于标样铝

青铜 GBW02119, 锌白铜 BZn18-2 中微量元素的测定。配置浓度见表 3、表 4。

表 3 标准曲线浓度 (单位: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

元素编号	元素	标准溶液浓度	铜基体浓度
1	Fe、Ni	0/3/6/15/30/60/150	2000
2	Mn、Si、Sn、Zn	0/0.2/0.4/1/2/4/10	
3	P、Bi、Sb、As、Pb、S、Mg	0/0.2/0.4/1/2/4/10	50000

2.5 仪器参数

EXPEC 6000R 电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES) 的工作参数见表 4。

表 4 ICP-OES 仪器参数

参数	设置
泵速(rpm)	50
RF 功率/W	1150
辅助气(L/min)	1.0
观测方式	径向
雾化气(L/min)	0.5
冷却气(L/min)	12
分析时间(s)	智能积分

3 结果与讨论

3.1 校准曲线与检出限

选择被测元素合适的分析谱线, 绘制标准曲线, 结果可知线性系数 $R > 0.9995$, 线性较好。检出限的测定采用最低稀释倍数绘制标准曲线, 并对其样品空白连续进行 11 次测定, 计算各个元素的方法检出限, 线性系数及方法检出限结果列于表 5。

表 5 各元素分析线相关系数及检出限

元素	分析线	线性相关系数 R	检出限/%
Zn	206.200	0.99997	0.00015
Ni	231.604	0.99997	0.00009

Al	396.152	1.00000	0.00003
Fe	259.940	0.99997	0.00006
Mn	257.610	0.99998	0.00001
Si	288.158	1.00000	0.00008
Sn	189.981	1.00000	0.00012
P	178.284	0.99995	0.00036
Bi	190.234	1.00000	0.00031
Sb	206.833	0.99995	0.00043
As	189.042	0.99994	0.00052
Pb	220.353	0.99996	0.00014
S	182.034	0.99992	0.00082
Mg	285.213	1.00000	0.00001

3.2 样品测定

用 ICP-OES 分析系统消解标准样品铝青铜 GBW02119, 锌白铜 BZn18-2 进行测定并与标准值对比, 其绝对差值满足标准 GB/T 5121.27.20-2008 要求的再现性限, 结果准确可靠, 并重复测定 7 次计算其精密度。其结果如表 6、表 7 所示。结果准确, 具有较好的精密度。可有效的应用于铜合金样品测定中。

表 6 铝青各元素测定值 (n=7)

元素	测定值/%	标准值/%	绝对差值/%	要求 再现性限/%	RSD/%
P	0.0107	0.0105	0.0002	0.0014	0.98
Sb	0.0023	0.0024	0.0001	0.0005	0.67
As	0.011	0.0108	0.0002	0.0015	0.78
Fe	4.31	4.33	0.0200	0.179	0.38
Ni	4.53	4.47	0.0600	0.186	0.27
Pb	0.021	0.021	0.0000	0.0029	1.28
Sn	0.0513	0.052	0.0007	0.0115	0.67
Zn	0.295	0.299	0.0040	0.0294	0.45
Mn	0.332	0.332	0.0000	0.0318	0.56

Al	10.04	10.08	0.0400	0.301	0.27
Si	0.106	0.106	0.0000	0.0154	0.78

表 7 锌白铜测定值结果 (n=7)

元素	测定值/%	标准值/%	绝对差值/%	要求 再现性限/%	RSD/%
Ni	17.63	17.64	0.0100	0.364	0.34
Zn	26.57	26.48	0.0900	0.437	0.17
Fe	0.305	0.299	0.0060	0.0294	0.45
Mn	0.346	0.346	0.0000	0.0328	0.35
Sn	0.114	0.112	0.0020	0.0159	0.67
As	0.0060	0.0062	0.0002	0.0009	1.25
Bi	0.0053	0.0052	0.0001	0.0008	1.36
Mg	0.0258	0.0240	0.0018	0.0251	0.78
P	0.0075	0.0069	0.0006	0.0010	1.34
Pb	0.0331	0.0316	0.0015	0.0039	0.67
S	0.0044	0.0047	0.0003	0.0008	0.98
Sb	0.0016	0.0016	0.0000	0.0004	1.74
Si	0.0260	0.0259	0.0001	0.0032	0.86

结论

本文采用采用 EXPEC 6000R ICP-OES 测定元素含量，线性系数 $R > 0.9995$ ，其测定样品再现性满足 GB/T 5121.27.20-2008 铜及铜合金化学分析方法 第 27 部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法的要求且测定相对偏差小于 1.5%。测定数据准确可靠且该方法测各无机元素灵敏度高、检出限低，有效的应用于铜合金样品测定中。

附录

部分标准曲线

