

电感耦合等离子体发射光谱法对铝合金中 低含量钒元素的测定探究

刘海生

(西北铝业有限责任公司 甘肃 定西 748111)

摘要: 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝合金中 0.01%-0.15% 的微量钒含量。对仪器参数蠕动泵泵夹优化、雾化气压力优化、RF 功率优化、动泵转速及辅助气流量进行优化。选择稀王水溶液 20ml 溶解试样 (0.1000g)，通过谱线谱图、强度及浓度对比，选择测定钒含量的分析谱线为 292.402nm。分别配制钒元素含量为 0.0050%、0.0100%、0.0300%、0.100%、0.300% 的五个标准溶液进行分析曲线的绘制，进行曲线校准，在此曲线下对 4 个样品各测定 6 次，测定值的相对标准偏差均不大于 0.80%，用标准加入法测得回收率在 89.0%~104.2% 之间。应用此方法分析含有微量钒的铝合金标准物质，测定结果与标准值相符。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱法；铝合金；微量钒含量

Determination of low content Vanadium in aluminum alloy by inductively coupled plasma emission spectrometry

LIU Haisheng

(Northwest Aluminum Co., LTD., CHINALCO, Longxi 748111, China)

Abstract: The content of vanadium in aluminum alloy was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The instrument parameters of peristaltic pump clip optimization, atomizing gas pressure optimization, RF power optimization, moving pump speed and auxiliary gas flow optimization. The sample (0.1000g) was dissolved in 20ml of dilute aqua reticulum solution. The analytical line for vanadium content determination was 292.402nm by comparison of spectral diagram, intensity and concentration. Five standard solutions with vanadium content of 0.0050%, 0.0100%, 0.0300%, 0.100% and 0.300% were prepared respectively to draw analysis curves and carry out curve calibration. The four samples were measured 6 times under this curve, and the relative standard deviation of measured values was no more than 0.80%. The recoveries were 89.0% ~ 104.2% by standard addition method. The method is applied to analyze the reference material of aluminum alloy containing trace vanadium, and the measured results are in good agreement with the standard values.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Aluminum alloy; Trace vanadium content

铝合金因其优越的使用性能广泛应用于航空航天工业、车辆、建筑、仪表、食品药品包装、家用器具等。随着科技的进步，市场对铝合金的物理性能有了更高的要求，而铝合金的成分组成是一系列物理性能优越的前提，钒元素在铝合金中有着细化晶粒的重要作用，在部分铝合金生产中加入适量的钒元素，可以获得更加优越的物理性能，对钒元素的准确分析是这种物理性能优越的前提。

我厂目前生产部分铝合金中需含有微量钒元素，含量范围在 0.01%-0.15% 之间。旧有分析方法为高锰酸钾氧化法，此方法分析速度慢，分析误差大，为已废弃标准，不能满足现有生产的需要。现行业常用分析方

法有直读光谱分析法，苯甲酰苯胺分光光度法以及电感耦合等离子体原子发射光谱法。其中直读光谱法因我厂直读光谱仪缺乏相应分析通道，无法使之实施，苯甲酰苯胺分光光度法分析速度慢，人为误差大，环境污染严重，且我厂不具备萃取等试验条件，故试验室选择电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝合金中钒元素含量。

本文通过大量实验，配制出一系列标准溶液，建立了分析曲线，并通过大量实验比对，完成了谱线的选择、控制标样的确定、曲线的优化等，最终确立了本厂铝合金中钒元素含量新的分析方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

iCAP6300 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪（赛默飞世尔科技公司）；玻璃同心雾化室；GYA-4C 型氦气净化机；UPT 超纯水机。

E603 标准物质：（西南铝业（集团）有限责任公司）；

铝基体溶液：20mg/ml

钒标准溶液：1000 μ g/mL[国家标准样品 GSB 04-1742-2004 国家有色金属及电子材料分析测试中心]。
盐酸、硝酸为优级纯。

实验用水为超纯水。

1.2 工作环境

氦气流量：0.6~0.7Mpa；

仪器驱气时间：>2 小时；

光室温度：38 \pm 0.1 $^{\circ}$ C；

室内温度：21 \pm 5 $^{\circ}$ C。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液及待测试样溶液的制备

根据本单位实际生产需要，设计由钒元素含量为 0.0050%、0.0100%、0.0300%、0.100%、0.300% 的五个标准溶液进行分析曲线的绘制。为保持标准溶液中铝含量与试液中的铝含量基本一致，分别准确移取 5ml20mg/ml 铝基体溶液于五只 100ml 容量瓶中，分别加入 0.5ml10ug/ml 钒标准溶液、1ml10ug/ml 钒标准溶液、3ml10ug/ml 钒标准溶液、0.1ml1000ug/ml 钒标准溶液及 0.3ml1000ug/ml 钒标准溶液，再分别加入 10ml 稀王水，使标准溶液酸度与试液基本一致，用水稀释至刻度，混匀。

准确称取标准物质 E603 和待测试样各 0.1000g 于 100mL 干净的烧杯中，缓慢加入稀王水 20mL，待剧烈反应缓和后，用 10mL 水冲洗杯壁，并冷却至室温，转移至 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

1.3.2 样品的测定

优化仪器工作参数，以钒元素含量分别为 0.0050%、0.0100%、0.0300%、0.100%、0.300% 的溶液建立工作曲线，并运行校正标准，完成曲线的校准，在此曲线下运行待测样品，得出此样品溶液中钒元素含量。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的优化

2.1.1 蠕动泵泵夹优化

在电感耦合等离子体发射光谱法中，泵夹的压力设置尤其重要，泵夹压力的错误设置会导致分析质量变差。如果太松，由于部分样品自由吸入将造成结果漂移；如果太紧，来自泵管的脉动会使分析精度下降。因此，本文将对蠕动泵泵夹进行优化。安装好泵夹，通过等离子体控制面板设置泵速为 50rpm，将样品管放入到蒸馏水中，观察蒸馏水流动情况。调节泵夹的压力扳手，使蒸馏水完全停止流动后，再旋紧半圈；调节废液管泵夹，观察排废情况，使废液刚好排出即可。

2.1.2 雾化气压力优化

雾化气压力决定氩气通过雾化气的速度，直接影响样品引入的速度和雾化的均匀性。通过调节雾化气压力，找出最佳信背比所对应的雾化气压力，并应用到分析方法中。试验采用含有钒元素 0.01%标准溶液进行雾化气压力优化，从 0.5L/min 开始，每改变一次，增加 0.1L/min，测定一次，观察谱线信号及背景信号，计算信背比，结果见表 1。

表 1 雾化气压力优化结果

雾化气压力 L/min	V292.4			V310.2		
	信号	背景	信背比	信号	背景	信背比
0.5	113.35	297.70	0.38	277.40	386.10	0.72
0.6	139.15	182.95	0.76	336.57	124.58	2.70
0.7	158.13	88.97	1.78	337.65	50.00	6.75
0.8	126.03	51.98	2.42	362.05	41.00	8.83
0.9	69.90	33.85	2.06	305.93	240.07	1.27
1.0	25.03	28.18	0.89	341.83	72.87	4.69

由表 1 可知：此电感耦合等离子体发射光谱仪测定微量钒元素时，雾化气压力在 0.8L/min 时信背比最佳，所以方法采用雾化气压力为 0.8L/min。

2.1.3 RF 功率优化

RF 功率的大小直接影响等离子体的温度以及离子化的程度，从而改变灵敏度和精密度。通过改变 RF 功率，找出最佳信背比所对应的 RF 功率，并应用到分析方法中。本试验采用含有钒元素 0.01%标准溶液进行 RF 功率优化测定，从 950W 开始，增量为 100W,改变一次，测定一次，测定结果见表 2。

表 2 RF 功率优化测定结果

RF 功率 W	V292.402			V310.230		
	信号	背景	信背比	信号	背景	信背比
950	107.27	35.67	3.01	210.61	51.74	4.07
1050	135.03	59.98	2.25	273.91	82.49	3.32
1150	161.65	91.25	1.77	349.77	123.63	2.83
1250	179.50	129.55	1.38	417.77	172.68	2.42
1350	199.48	170.63	1.17	479.37	229.08	2.09

由表 2 可知：此电感耦合等离子体发射光谱仪测定微量钒元素时，RF 功率在 950W 时信背比最佳，所以方法采用 RF 功率为 950W。

2.1.4 蠕动泵转速及辅助气流量

本方法采用辅助气流量为 0.5L · min⁻¹，蠕动泵转速为 50r · min⁻¹。

2.2 分析线的选择

电感耦合等离子体原子发射光谱仪在分析高含量元素时宜选择弱线，分析微量元素时宜选择灵敏线，本方法测定钒元素含量范围在 0.01-0.15%之间，故宜选择灵敏线。为优选钒元素分析谱线，首先为钒元素初选灵敏度满足测定要求的 3 条较强谱线，谱线具体见表 3。

表 3 谱线

谱线	309.311nm	310.230nm	292.402nm
Rel int	2500000	2000000	1800000

分别用配制好的 0.0050%、0.0100%、0.0300%、0.100%、0.300%钒标准溶液进行曲线校准，查看每条谱线谱图，确认谱线干扰元素，以便于谱图背景及峰值校正。

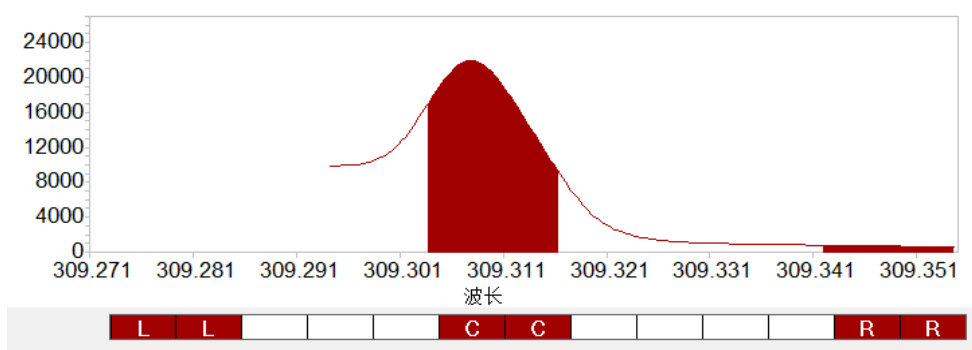


图1 0.300%钒标准溶液在谱线 309.311nm 处谱图

由图1可以看出，谱线 309.311nm 左背景存在干扰，且干扰元素强度较高，干扰严重，经查为铝元素干扰。本文旨在分析铝合金中微量钒元素，铝作为分析基体，在谱线 309.311nm 处对钒元素存在严重干扰，分析方法制定排除谱线 309.311nm。

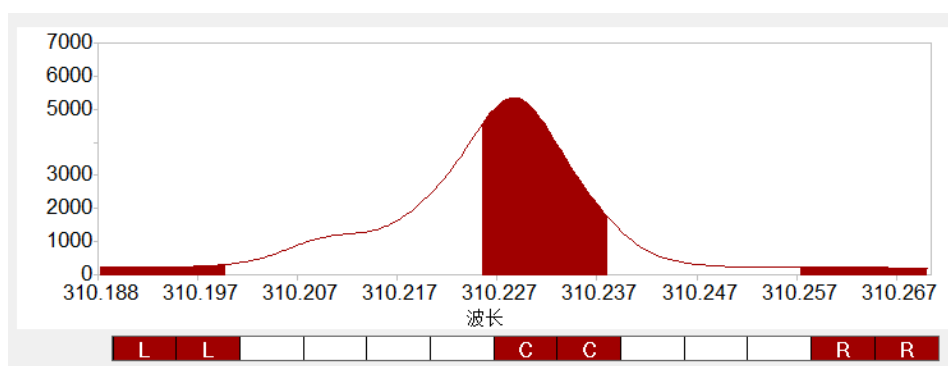


图2 0.100%钒标准溶液在谱线 310.230nm 处谱图

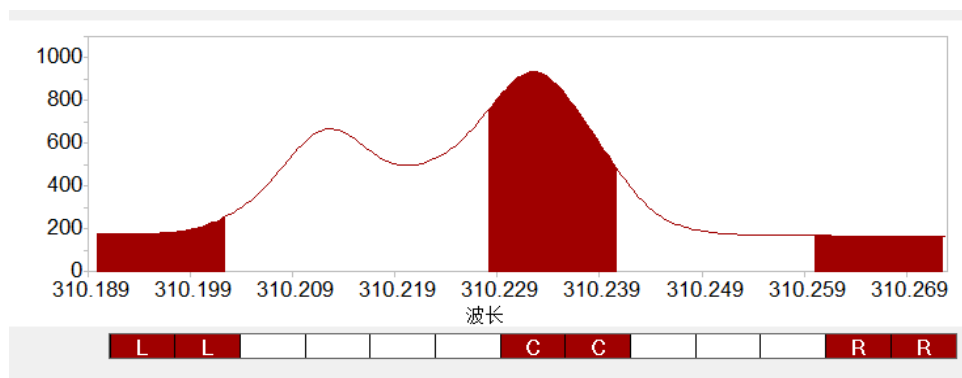


图3 0.010%钒标准溶液在谱线 310.230nm 处谱图

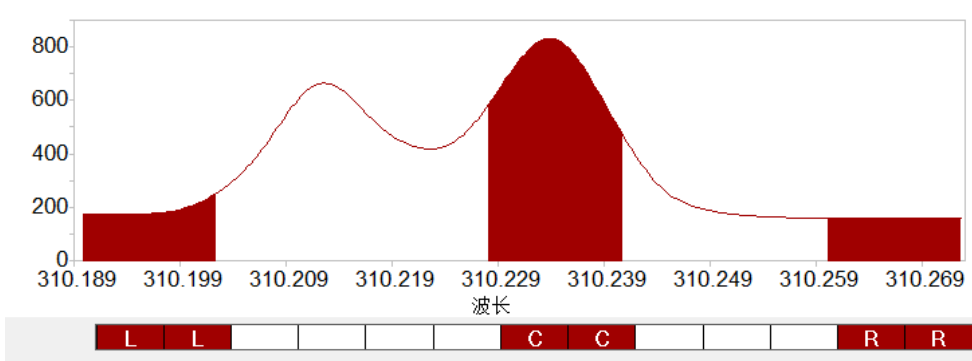


图4 0.0050%钒标准溶液在谱线 310.230nm 处谱图

由图2、图3、图4可知,谱线310.230在钒元素含量0.100%时左背景存在微弱干扰,在钒元素含量0.010%、0.0050%时左背景存在较强干扰,且随着钒元素含量的降低存在干扰增强趋势,经查干扰元素为镱元素,为微量元素,可将谱图调整为镱元素左背景干扰不扣除。

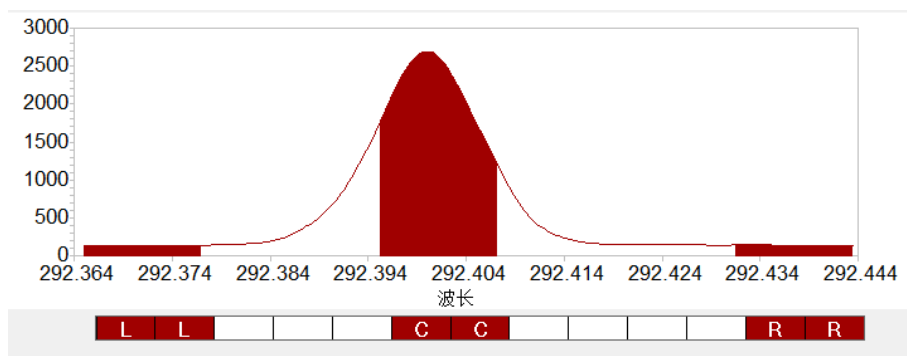


图5 0.100%钒标准溶液在谱线 292.402nm 处谱图

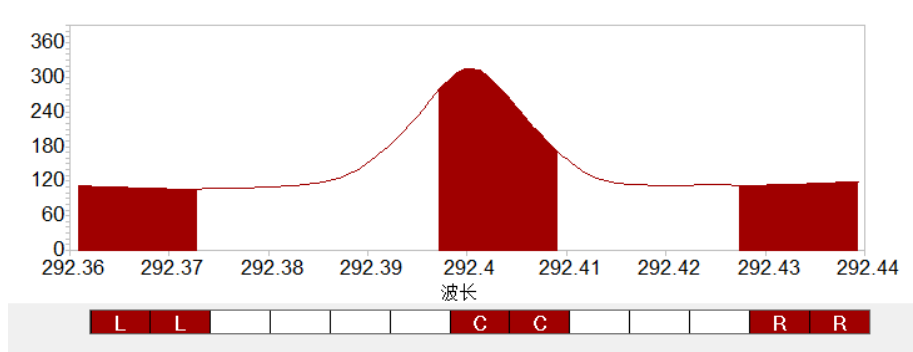


图6 0.010%钒标准溶液在谱线 292.402nm 处谱图。

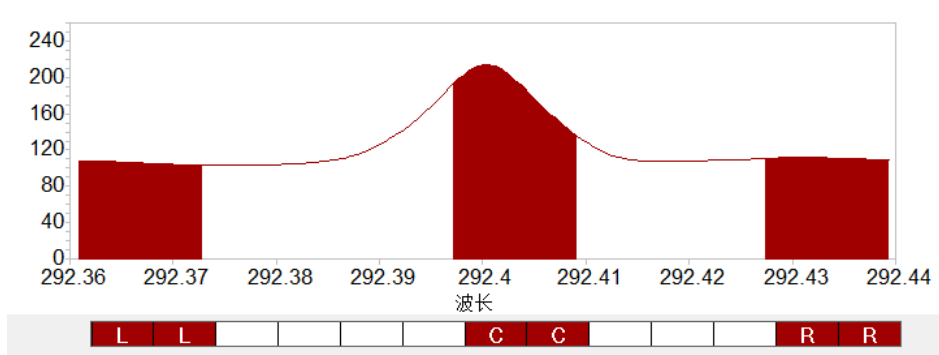


图7 0.0050%钒标准溶液在谱线 292.402nm 处谱图。

由图5、图6、图7可以看出:谱线292.402在钒元素含量为0.100%、0.010%、0.0050%时谱图不存在严重干扰问题,且谱峰良好,可用于分析曲线的制作。

对谱线310.230及谱线292.402用0.0128%钒标准溶液进行干扰试验,测得物质强度对比结果见表4,测得物质浓度对比结果见表5。

表4 干扰试验分析强度结果

波长 /nm	分析强度 Cts/S			平均值 Cts/S	标准偏差 /%	RSD /%
	1	2	3			
310.230	1006	1012	998.6	1005	5	0.8949
292.402	216.9	217.7	215.5	216.7	1.1	0.4994

表 5 干扰试验分析浓度结果

波长 /nm	分析结果			平均值 ω /%	标准偏差 /%	RSD /%
	1	2	3			
310.230	0.0121	0.0124	0.0124	0.0123	0.0002	1.4860
292.402	0.0126	0.0125	0.0126	0.0126	0.0001	0.5317

由表 4 可知，钒在谱线 310.230nm 下测得强度高于谱线 292.402nm 下测得强度，但其连续三次分析相对标准偏差高于谱线 292.402nm 连续三次分析相对标准偏差，且大于 0.8%；由表 5 可知：钒在谱线 292.402nm 下连续 3 次测得的平均值 0.0126% 最接近 0.0128% 的真值，且其连续三次分析相对标准偏差小于 0.8%，满足试验要求。

经过谱图对比试验、分析强度对比试验及分析浓度对比结果，我们发现谱线 309.311nm 左背景存在严重铝干扰，谱线 310.230nm 左背景存在镱干扰，且谱线 310.230nm 分析精度小于谱线 292.402nm，故本方法中采用谱线 292.402nm 进行微量钒元素的分析。

2.3 溶样试剂的选择

采用电感耦合等离子体发射光谱仪分析铝合金时，可用碱液及各种无机酸进行试样的溶解，溶剂的加入会导致酸效应或碱效应的产生。采用碱溶解后需加入酸进行酸化，会导致试液中出现大量盐类，易堵塞仪器进样系统，且干扰强于酸效应干扰。而各种无机酸对谱线强度的影响按盐酸、硝酸、高氯酸、磷酸、硫酸的顺序依次递增，其中盐酸及硝酸对谱线强度影响较小，本试验选择 (1+1) 盐酸、(1+1) 硝酸和稀王水对铝合金样品进行溶解试验，所测结果见表 6。

表 6 同一标准物质 (V:0.0128%) 分别使用三种酸分析浓度结果

溶解酸	测定值	理论值
	ω /%	ω /%
(1+1) 盐酸	0.0126	0.0128
(1+1) 硝酸	0.0124	0.0128
稀王水	0.0126	0.0128

由表 6 可知：使用以上 3 种酸进行溶解试样，所得的测定值与理论值均相接近。但溶解速度以稀王水最快，且个别试样中的杂质不易溶于 (1+1) 盐酸及 (1+1) 硝酸中，所以本试验选用稀王水作为溶解酸。

2.4 曲线校准

分别用配制好的 0.0050%、0.0100%、0.0300%、0.100%、0.300% 钒标准溶液进行曲线校准，以发射强度为纵坐标，钒元素含量为横坐标绘制曲线，得出其线性相关系数为 0.999857，其曲线图见图 8。

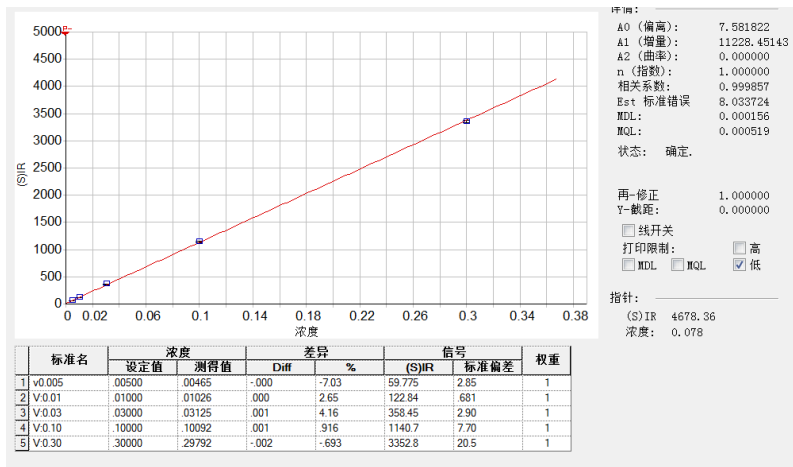


图 8 铝合金中微量钒元素曲线校准图

由图 8 可知：所制作曲线线性系数良好，曲线可以用于分析试验。

2.5 精密度试验

按上述试验方法分别对钒含量为 0.010%、0.050%、0.080%、0.100%和 0.150%的五个样液平行测定 6 次，计算其相对标准偏差，结果见表 7。

表 7 精密度试验结果 (n=6)

样液	测定平均值	标准偏差	RSD
	$\omega / \%$	$/ \%$	$/ \%$
0.010%样液	0.0102	0.0023	0.7351
0.050%样液	0.0511	0.0045	0.5862
0.100%样液	0.1025	0.0038	0.7973
0.150%样液	0.1513	0.0056	0.5230
0.250%样液	0.2508	0.0072	0.3234

由表 7 可知：钒含量在 0.010%-0.250%范围内时，连续测定六次相对标准偏差 RSD 均小于 0.8%。表明该方法操作性较强，精密度和重现性较好，可以满足铝合金中微量钒含量测定的需要。

2.6 回收试验

为评估方法测定结果的准确性，分别配制 3 份不同铝合金标准溶液进行测定，并进行加标回收试验，结果见表 8。

表 8 回收试验结果

测定值	加标量	测定总量	回收率
$\omega / \%$	$\omega / \%$	$\omega / \%$	$/ \%$
0.01	0.01	0.0191	91.0
	0.05	0.0621	104.2
	0.10	0.1093	99.3
0.10	0.01	0.1089	89.0
	0.05	0.1503	100.6
	0.10	0.2012	101.2
0.15	0.01	0.1592	92.0
	0.05	0.2030	106.0
	0.10	0.2511	101.1

由表 8 可知：本方法测定铝合金中微量钒元素的加标回收率在 89.0%~104.2 之间，说明方法结果准确可靠。

2.7 方法验证

用电感耦合等离子体原子发射光谱法对钒含量为 0.012%、0.015%、0.050%、0.080%和 0.12%的五个标准试液进行测定，将测定结果与理论值进行对比，结果见表 9。

表 9 标准样液分析对比结果

序号	测定第 1 次	测定第 1 次	测定第 1 次	测定第平均值	理论值
	$\omega / \%$				
1	0.0121	0.0122	0.0121	0.0121	0.012
2	0.0146	0.0149	0.0147	0.0147	0.015
3	0.0515	0.0510	0.0512	0.0512	0.050
4	0.0796	0.0789	0.0792	0.0791	0.080
5	0.1211	0.12	0.1215	0.120	0.0120

由表 9 可知：应用此方法分析含有微量钒的标准样液，测定结果与标准值相符。

3 结论

本文采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝合金中的微量钒元素含量，通过仪器检定、分析参数优化、溶样试剂的选择、谱线优化及标准溶液的制备等试验确立了分析方法；通过曲线校准、精确度试验、回收试验和方法验证试验，得出该方法安全可靠，具有简便快捷、精密度高等优点，综合指标达到了预期目标，完全能满足生产分析的需要。

参考文献

- [1] 韩井伟,朱万燕,杨娟,王正国,张丽,刘同英. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定家具中 6 种重金属元素 [J].理化检验-化学分册, 2015,51(10):1440-1443.
- [2] 李帆, 田丹华, 张宝松, 王宝如. iCP—AES 法测定铝合金中主量元素和杂质元素的方法[J].材料工程, 2002(12):19-21.
- [3] 石景燕, 李振海.电感耦合等离子体发射光谱法在化学分析中的应用[J].河北电力技术, 2003(S1):45-46.
- [4] 时亮, 隋欣. 电感耦合等离子体—原子光谱法的应用[J].化工技术与开发, 2013,42(5):17-19.
- [5] 谢丽云, 张敏.iCP—AES 法测定铝及铝合金中 24 种元素[J].有色金属加工, 2006,35(3):20-21.
- [6] 辛仁轩. 《等离子体发射光谱分析》.化学工业出版社,2011 年 1 月.