

ICP-AES法快速准确测定氧化铝铜中氧化铝含量

陈浩楠

(广东省科学院工业分析检测中心,广东 广州 510650)

摘要: 利用传统方法,如国标法测定氧化铝铜中氧化铝含量,但该方法流程较长、操作要求较严格,难以满足日常快速准确测试的需求。通过对样品影响因素的系统分析,确立了最佳的样品溶解方法和最佳测定条件。结果表明:采用盐酸密闭恒温溶解样品,再采用ICP-AES法直接测定氧化铝铜样品中氧化铝含量的方法,在稀盐酸介质中,恒温190℃、腐蚀5h的条件下,铜基体对氧化铝含量的测定无影响;本方法的加标回收率在96.9%—102.0%之间,相对标准偏差在0.35%—0.50%之间。说明,该方法能够满足快速准确测定氧化铝铜样品中氧化铝含量的需求。

关键词: ICP-AES;定量分析;氧化铝铜;恒温密闭消解

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)06-1064-04

引文格式: 陈浩楠. ICP-AES法快速准确测定氧化铝铜中氧化铝含量[J]. 材料研究与应用,2022,16(6):1064-1067.

CHEN Haonan. Determination of Alumina Content in Copper Alumina by ICP-AES[J]. Materials Research and Application, 2022,16(6):1064-1067.

氧化铝铜(又名纳米氧化铝弥散强化铜)是镀锌钢板、镀镍板、镍带、铝合金、不锈钢、黄铜等材质点焊时的专用材料,其具有抗软化、耐磨、耐烧蚀、使用寿命长、点焊次数高等优点。目前,氧化铝铜有广泛的研究及应用,一般应用于大型微波管结构和导电材料、切换开关、带银触头、引线框架材料和电子封装材料,以及电阻电焊极、电池点焊极等部件和耗材^[1-9]。美国ASTM标准中氧化铝铜的牌号有C15715、C15740、C15760,其中氧化铝含量分别为0.3%、0.6%和1.1%。

氧化铝铜中氧化铝含量的测定,已有相应的国标^[10]。但是所规定的方法中,称取1—5g的样品,先用硝酸低温水浴溶解,将过滤后的沉淀连同滤纸灰化后,再用焦硫酸钾熔融并浸出,然后用EDTA滴定法测定铝含量,或者用ICP-AES基体匹配法测定铝含量。当硝酸水浴时,如果温度偏高氧化铝会部分溶解,导致测定结果偏低;当焦硫酸钾熔融时,需高温操作两次;当基体匹配法测定时,需准确控制焦硫酸钾及铝基体的加入量。氧化铝中杂质测定的

行业标准方法^[11],采用硫酸溶液在240℃下消解6h,由于硫酸对测定会有一定的基体抑制作用,因此测定时需保证硫酸浓度的一致性。氧化铝中微量元素含量测定的国家标准方法^[12],采用盐酸在密闭环境中恒温溶样,或者采用硫酸在高温高压下微波消解。本文采用盐酸密闭恒温溶样,样品及试剂消耗量小、操作简单、结果准确,测定范围0.1%—1.0%。

1 实验部分

1.1 试料及试剂

试料为氧化铝铜合金,其中Al质量分数分别为0.23%、0.46%和0.50%,标记为1号试样、2号试样、3号试样。

实验试剂为盐酸($\rho=1.19\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、硝酸($\rho=1.42\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、氢氟酸,均为分析纯,所有试剂均为广州试剂厂生产。标准铝贮存溶液($100.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),钢研纳克检测技术股份有限公司生产。

收稿日期:2022-08-11

基金项目:2022年省属科研机构改革创新领域稳定支持项目(1422149001)

作者简介:陈浩楠(1997-),男,广东广州人,本科,主要从事化学检测工作,E-mail:874854362@qq.com。

1.2 试样制备

称取试料 0.1 g(精确至 0.000 1 g),将其置于 100 mL 的聚四氟乙烯罐中,再加入 10 mL(1+1)的盐酸,盖上盖子后装入反应釜中,将反应釜放入烘箱中,在 190 °C 下加热 5 h,冷却后取出,移入 100 mL 的容量瓶中稀释至刻度,混匀。

1.3 仪器

实验仪器主要有法国 JY 公司的 Ultima-2 型 ICP-AES 光谱仪,烘箱(温度 300±10 °C),聚四氟乙烯密闭溶样器(高压釜)。

1.4 校准曲线的绘制

分别移取 0、1.00、2.00、5.00 和 10.00 mL 的铝标准溶液于一组 100 mL 容量瓶中,均加入 10 mL (1+1)盐酸,再用水稀释至刻度并混匀。采用 ICP-AES 法测量标准系列溶液中各元素的发射强度。然后,分别以被测元素的质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制工作曲线。标准曲线的斜率均大于 0.999 5,可满足测定的要求。

1.5 氧化铝结果的计算

将标准系列溶液的含量直接输入工作站软件中,根据标准系列溶液和分析试液的强度值,由工作站计算、校正并输出分析试液中铝元素的浓度,通过公式 $w = \frac{c \cdot V \cdot n \times 10^{-4}}{m} \times 100\%$ 计算出氧化铝的质量分数。式中 w 为氧化铝质量分数,%; c 为仪器计算的分析试液中铝元素的质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; V 为测定溶液的体积, mL; m 为试样质量, g; n 为氧化铝与铝单质换算系数, $n=1.890$ 。

2 结果与讨论

2.1 溶样方法的选择

氧化铝可在恒温密闭的稀盐酸介质中完全溶解,而铜易溶于硝酸,适量的氢氟酸可加速氧化铝的溶解。为选择溶样方法,对样品进行 190 °C 下恒温密闭罐中溶解 5 h 的对照试验,其结果列于表 1。由表 1 可知:硝酸的加入,对测定结果没有影响;随着氢氟酸的加入,测定值略偏低,这是生成少量的氟化铝沉淀导致的。因此,选择盐酸(1+1)为消解酸。

表 1 不同酸量的溶解情况
Table 1 Dissolution in different acids

酸的类型	铝含量测定值/%
盐酸(5 mL)+水(5 mL)	0.228
盐酸(3 mL)+硝酸(1 mL)+水(6 mL)	0.229
盐酸(5 mL)+水(5 mL)+氢氟酸(5 滴)	0.228
盐酸(5 mL)+水(5 mL)+氢氟酸(10 滴)	0.224

由于样品中氧化铝的含量较低,肉眼无法观察其是否消解完全,因此消解后的溶液均需进行铝含量的测定。选用 1 号样品、消解酸为盐酸(1+1),在不同温度及时间条件下进行消解试验,其结果列于表 2。由表 2 可知,当时间为 5 h 时,在 180 和 190 °C 下的样品均能完全溶解,而 170 °C 条件下的样品不能完全溶解;当时间低于 4 h 时,样品均不能完全溶解。因此,消解温度及时间分别选择 190 °C 和 5 h。

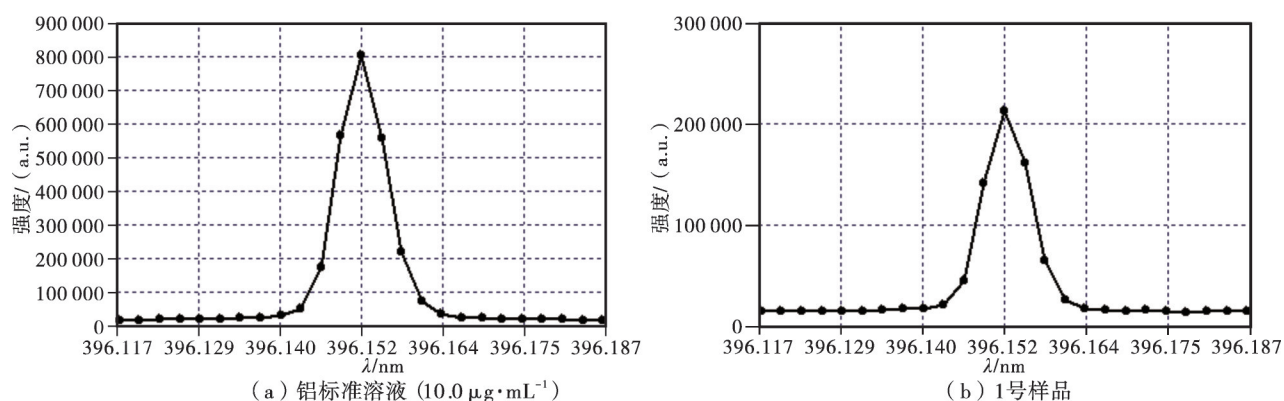
表 2 不同温度和时间下的溶解情况

温度/°C	铝含量测定值/%			
	2 h	3 h	4 h	5 h
170	0.12	—	—	0.213
180	—	—	—	0.222
190	0.212	0.216	0.225	0.228

2.2 分析谱线的选择

图 1 为铝标准溶液(10.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)和 1 号样品的 ICP-AES 图。从图 1 可见,标准溶液和样品

溶液的峰型明显且无其它干扰峰出现。按照干扰少、灵敏高的原则,选择分析谱线的波长为 396.152 nm。

图1 铝标准溶液(10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)及1号样品的ICP-AES图Figure 1 Peak shape of 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ aluminum standard solution and sample 1#

2.3 铜基体的影响

按照试验方法,分别在含不同浓度的铜溶液中加入 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铝标准溶液 1 和 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

的铝标准溶液 2,测定结果列于表 3。由表 3 可知,当铜溶液浓度不大于 1.0 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,铜基体对铝的测定结果没有影响。因此,不需要做基体匹配。

表3 铜基体的影响结果

Table 3 Influence of the concentration of copper

铜基体浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	铝标准溶液 1		铝标准溶液 2	
	加入量/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	加入量/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
0.5	1.0	1.03	10.0	9.72
1.0	1.0	1.03	10.0	9.79
1.5	1.0	1.05	10.0	9.53
2.0	1.0	1.04	10.0	9.51

2.4 方法检出限

按照实验方法,用空白溶液连续测定 11 次,其结果的 10 倍标准偏差所对应的浓度值即为检出限。本方法得到的检出限为 0.001 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,表明该方法能够满足检测要求。

2.5 标准曲线

按照实验方法测定标准曲线,得到的 r 值为 0.999 98,表明工作曲线的线性能满足检测的需求。

2.6 加标回收实验

按照试验方法,对 1 号样品进行加标回收测定,试验结果列于表 4。

表4 加标回收试验

Table 4 Recovery tests

加入量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	原含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/%
1.0	2.29	3.31	102.0
5.0	2.29	7.38	101.8
10.0	2.29	11.98	96.9

由表 4 可知,样品可以完全消解,加标回收率在 96.9%—102.0% 之间。表明,本方法准确度较高,能够满足检测需求。

2.7 精密度实验

按照实验方法对氧化铝铜样品分为 3 组进行全过程测定,每组平行测定 7 次。将测定结果与参考值进行对比,测量结果列于表 5。由表 5 可知,相对标准偏差在 0.35%—0.50% 之间。表明,本方法精密度较高,能够满足检测需求。

表5 试样测定结果

Table 5 Results of precision tests

组次	参考值/%	测定值/%	精密度 RSD ($n=7$)/%
1	0.23	0.228	0.35
2	0.46	0.463	0.50
3	0.50	0.493	0.41

3 结论

用盐酸密闭恒温溶样,采用 ICP-AES 法测定氧

化铝铜中的氧化铝含量。在盐酸(1+1)作为消解酸、消解温度190℃、时间5h的条件下,在密闭恒温环境中氧化铝可以完全溶解,并且铜对铝的测定无基体影响。本方法的加标回收率在96.9%—102.0%之间,相对标准偏差在0.35%—0.50%之间。表明,该方法能够满足快速准确测定氧化铝铜中氧化铝含量的需求,适用于氧化铝含量为0.1%—1.0%的氧化铝铜的测定。

参考文献:

- [1] 朱鸿博,田坤,王志娟.氧化铝铜电极帽在镀锌板焊接中的应用[J].汽车工艺师,2015(8):62-64.
- [2] 苏光,杜伟.超声波及钎料成分对氧化铝/铜钎焊效果的影响[J].热加工工艺,2011,40(7):154-155.
- [3] 郭云.弥散强化铜的电极产业化前景[J].江西建材,2015,13:298.
- [4] 亓伟梅,孙静,李太公.高性能弥散强化铜合金制备及应用研究[J].山东工业技术,2014,18:128.
- [5] 余穗.车身镀锌钢板电阻点焊试验与质量控制[J].中国高新技术企业,2012,18:94-95.
- [6] MARIJA Korać, ŽELJKO Kamberović, ZORAN Anđić, et al. Advances in thermochemical synthesis and characterization of the prepared copper/alumina nanocomposites [J]. Metals, 2020(10):719.
- [7] PARVATHI K, ALMAGHRABI M A, SUBBURAJ M, et al. Natural rubber and copper alumina nanocomposite-based flexible elastomer-inorganic hybrid systems [J]. Polymer Composites, 2021, 42(9): 4586-4595.
- [8] SANKAR S, ADARSH A N, ANILKUMAR T, et al. Characterization, conductivity studies, dielectric properties, and gas sensing performance of in situ polymerized polyindole/copper alumina nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(38):49145.
- [9] SU C Y, HUANG J L, CHEN P C, et al. A low-temperature alumina/copper diffusion bonding process using la-doped titanium interlayers [J]. Coatings, 2018, 11(8):401.
- [10] 中国有色金属标准化技术委员会. GB/T 5121.29-2015铜及铜合金化学分析方法(第29部分):三氧化二铝含量的测定[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [11] 中国有色金属标准化技术委员会. YS/T 630-2016氧化铝化学分析方法:杂质元素含量的测定—电感耦合等离子体发射光谱法[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [12] 中国有色金属标准化技术委员会. GB/T 6609.1-2018氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法(第1部分):微量元素含量的测定—电感耦合等离子体原子发射光谱法[S].北京:中国标准出版社,2018.

Determination of Alumina Content in Copper Alumina by ICP-AES

CHEN Haonan

(Center for Industrial Analysis and Testing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Using traditional methods such as the national standard method to determine the alumina content in alumina copper has a long process and strict operation requirements, which is difficult to meet the daily quick and accurate testing requirements. In this paper, systematic investigations on the influential factors such as the sample pretreatment method, the analytical spectrum, the amount of hydrochloric acid and the copper solution system were carried out, and the optimal sample dissolution method and determination conditions were determined. Based on this, a closed constant temperature dissolution sample system with hydrochloric acid was established, and the alumina content in the alumina copper sample was determined by ICP-AES. The results show that under the selected conditions. In dilute hydrochloric acid, at constant temperature of 190℃ for 5h, the copper solution system has no effect on the determination of alumina content. The recovery rate of this method is between 96.9%—102.0%, and the relative precision is between 0.35%—0.50%. Overall, the results indicate that the method is quick and precise and can satisfy the measurements of alumina contents in copper alumina.

Keywords: ICP-AES; quantitative analysis; copper alumina; closed constant temperature dissolution

(学术编辑:褚欣)