

ICP-AES 测定铜合金中的微(痕)量磷

赵宏风^① 王晶 迟明玉

(东北大学测试中心化验室 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号 228 信箱 110004)

摘要 采取强酸性阳离子交换树脂分离铜、磷, 确定了交换分离的最佳条件, 用 ICP-AES 测定, 根据谱线强度大, 信背比高的原则确定磷的最佳分析波长, 当 $C_{Cu}/C_P \leq 20$ 时, 磷的测定误差 $\leq 5.0\%$, 满足了分析的要求, 实验的相对标准偏差为 $2.17\% - 5.00\%$, 相对误差为 $-9.1\% - 4.5\%$, 表明该分析方法的精密度和准确度均较好。

关键词 离子交换法; 电感耦合等离子体-原子发射光谱法; 光谱干扰; 铜合金; 磷

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-8138(2011)06-3015-05

1 引言

我国是铜产品消费大国, 铜合金由于其独特性质, 被广泛应用在国民经济许多领域, 如冶金、电子、交通运输等。磷元素在多数合金中都是有害元素, 铜合金中的磷的存在会使材料的脆性增加, 如铸造铜合金中磷就易造成皮下气孔^[1]。常用线路板电镀的阴极铜, 由于工艺要求^[2]对磷的含量要求也非常严格, 磷的含量也是确定铜合金品位的重要指标^[3]。

由于 ICP-AES 具有较好的检出限, 特别是多元素同时分析时, 更具有竞争力。但是由于铜对磷的光谱干扰严重, 铜合金中痕量磷的分析用 ICP-AES(直接测定)无法完成。本实验采用强酸性阳离子交换树脂进行铜、磷分离, 确定阳离子交换树脂分离的最佳条件, 实现 ICP-AES 对铜合金中痕量磷的快速、准确分析。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

001×7 型(# 732)强酸性阳离子交换树脂(羟度 0.3—1.2nm, 丹东东方树脂厂); 盐酸、硝酸均为分析纯。实验用水为去离子水。

ICP4300DV 全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PE 公司), 仪器具体工作参数见表 1。

2.2 实验方法

准确称取 0.5g 的铜合金, 加入 10mL 混酸溶液(浓 HCl : 浓 HNO₃ = 2 : 1)低温加热。待试样完全溶解并驱净氮化物及多余酸, 加去离子水至 20mL 左右。

^① 联系人, 电话: (024) 83687675; 传真: (024) 83681789

作者简介: 赵宏风, 女, 沈阳市人, 副研究员, 主要从事化学分析工作。

收稿日期: 2011-05-18; 接受日期: 2011-06-16

表 1 ICP 4300DV 仪器的工作参数

工作系统	仪器参数
检测器	阵列式电荷耦合检测器(SCD)
射频发生器	1.3k W, 40.68 MHz
气体(Ar)	冷却气 15L/min, 辅助气 0.2L/min, 载气 0.8L/min
进样系统	交叉型雾化器, Scott 型雾化室, 蠕动泵控制溶液提升量
冷却系统	PolyScience 6105PE 循环冷却器
数据站	基于 Windows NT 4.0 的 Winlab32 操作系统

将经过处理的 H 型阳离子交换树脂 RH 装入 25mL 离子交换柱中(废旧滴定管做)。把已溶好的试样分几次倒入交换柱中,流速为 1.0—1.5mL/min。用 50mL 容量瓶收集流出液,再用去离子水淋洗交换柱,用浓 HCl 调节待测液至酸浓度为 5%。用 ICP-AES 测定磷含量。

3 结果与讨论

3.1 阳离子交换树脂分离铜和磷

铜合金经酸分解后,其中无机磷以磷酸盐形式存在,与基体 Cu 分别以阴、阳离子两种不同状态存在于溶液中,正是利用这个性质,使用阳离子交换树脂,应用离子交换分离方法,不仅能分离干扰的铜等阳离子,还可以在在一定程度上富集待测的磷。实验对树脂交换容量进行了测定。

表 2 溶液中铜离子浓度对树脂静态离子交换容量的影响(10mL 树脂)

初始溶液中铜离子浓度(mg/mL)	5.00	2.00	1.00	0.50
初始溶液中 Cu ²⁺ 质量(mg)	200.0			
5min 后溶液中 Cu ²⁺ 质量(mg)	69.3	73.2	73.1	67.5
10min 后溶液中 Cu ²⁺ 质量(mg)	1.1	1.6	4.1	5.2
20min 后溶液中 Cu ²⁺ 质量(mg)	0.4	0.3	0.6	0.5
30min 后溶液中 Cu ²⁺ 质量(mg)	0.2	0.2	0.3	0.3
10mL 树脂总交换量(mg)	199.8	199.8	199.7	199.7

由表 2 中数据可以看出,在考察的浓度范围内,溶液中铜离子的浓度对树脂的静态交换容量的影响很小。10mL 树脂与不同浓度的样品溶液混合,30min 后,铜离子几乎被完全交换。10min 后,铜离子的浓度就不影响磷的测定。所以,如果采用静态离子交换分离法,如果铜浓度小于 200mg,实验中可以不用特别稀释欲分离的溶液。

但是如果铜浓度大于 200mg,就要采取过离子柱分离铜的方法,本文对这个方法进行了考察,上柱溶液流速选择量对树脂工作交换容量的影响如图 1。

如图 1 所示,流速对树脂的工作交换容量有很大影响,当流速为 1.0mL/min 时,流出液中检测不到铜离子,随着流速增大,相同体积的流出液中,铜离子的浓度在逐渐增加。考虑磷酸根的离子流出曲线,当选择进样流速为 1.0mL/min 时(25mL 交换柱),铜溶液的离子上柱浓度对树脂工作交换容量的影响如图 2。

从图 2 可得出,上柱溶液浓度越小,离子交换树脂的工作交换容量越大。对于含有 800mg 铜离子的样品溶液,只有被稀释到 20mL($C_{Cu^{2+}} = 40.0\text{mg/mL}$)上柱,流出溶液的铜离子才能小于 0.5mg,就可以满足 ICP-AES 分析磷的要求。

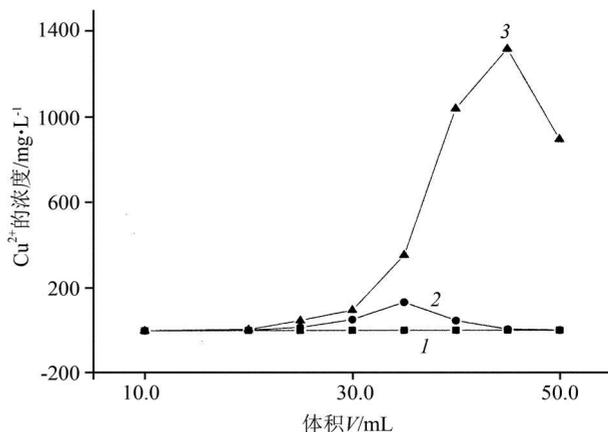
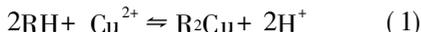


图 1 流速对树脂工作交换容量的影响
1——1.0mL/min; 2——1.5mL/min; 3——2.0mL/min。

3.2 进样酸度的选择

从图 3 中可以看出, 上柱试样中酸的浓度增加, 相同体积流出液中的铜离子浓度也增加, 在 RH 树脂与铜溶液所组成的混合体系中, 存在下面的离子交换平衡:



由式(1)可以看出溶液酸度越高, 即溶液中氢离子浓度越大, 越不利于交换反应正向进行。所以, 在分析实际样品时, 样品用酸完全分解后, 用加热除去多余酸的方法来降低上柱溶液的酸度, 一般上柱溶液酸浓度应控制在 0.5% 以下。

3.3 ICP-AES 测定磷分析波长的选择

ICP 光源中 P 的分析线有 6 条, 分别为 213.6、214.9、253.5、203.3、178.2nm 和 185.9nm。检出限 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 分别为 30、30、110、140、120 和 120。从检出限数据看后 4 个分析线不适合做痕量 P 分析。

另外, 178.2nm 和 185.9nm 分析线位于真空紫外区, 需要高纯氩气预吹扫, 或做真空处理^[4], 比较麻烦, 所以实验只从 213.6nm 和 214.9nm 比较选择。从图 4a 和图 4b 可以看出, 铜在 213.6nm 处对磷的光谱干扰比 214.9nm 处严重, 213.6nm 处的谱线强度高于 214.9nm 处的谱线强度 2 倍, 再把两条谱线的信背比作比较, 可以看出 213.6nm 处的磷元素的信背比优于 214.9nm 处。以上因素综合考虑, 实验选择 213.6nm 作为 ICP 的分析线。

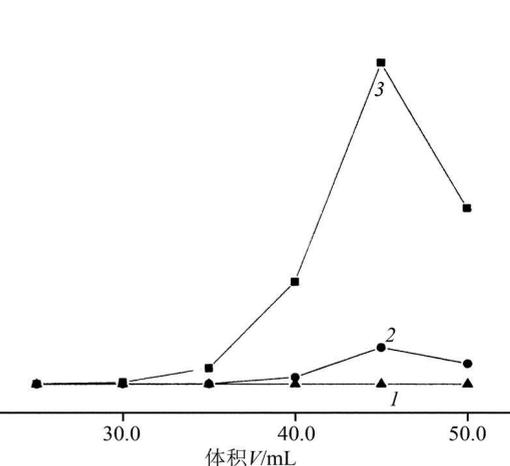
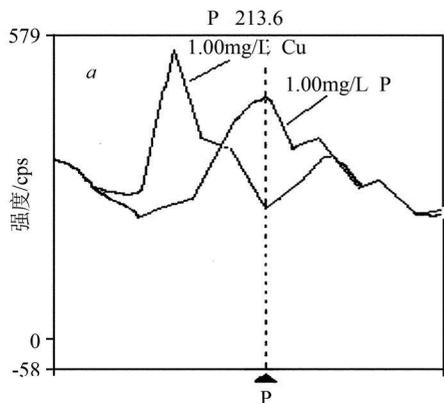


图 2 进样浓度对树脂工作交换容量的影响

1—40.00mg/L; 2—50.00mg/L; 3—100.0mg/L。

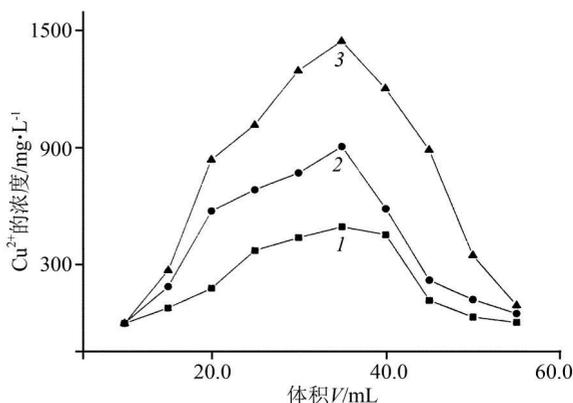


图 3 进样中硝酸浓度对树脂工作交换容量的影响

1—1% HNO₃; 2—2% HNO₃; 3—3% HNO₃。

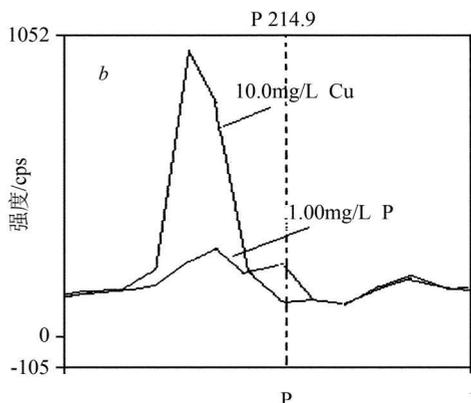


图 4 a—213.6nm 处扫描铜和磷标准溶液; b—214.9nm 处扫描铜和磷标准溶液。

3.4 干扰系数的确定及线性范围

干扰系数法(IEC) 是进行多元素同时测定时应用很广泛的方法之一。干扰系数可反映干扰元素对分析元素干扰程度, 也称干扰因子或 K 系数或干扰等效浓度。对于直接光谱重叠类型的光谱干扰, 最简单的校正方法就是干扰系数法。

干扰系数是指在分析元素的分析波长处, 干扰元素的浓度测定值与干扰元素浓度的比值。如果用 K 代表干扰系数, 则有:

$$K = \frac{C}{C_{\text{干扰}}} \quad (2)$$

$$C_{\text{校正}} = C_{\text{测定}} - K \cdot C_{\text{干扰}} \quad (3)$$

式中: C ——在分析元素的分析线处测定干扰元素的测定值; $C_{\text{干扰}}$ ——溶液中干扰元素的浓度; $C_{\text{测定}}$ ——待测溶液中分析元素的浓度测定值; $C_{\text{校正}}$ ——溶液中分析元素的浓度。

干扰系数的确定及线性范围试验中配制一系列不同浓度的铜标准溶液, 在磷 213.6nm 分析波长下测定其浓度, 将测定值对干扰元素的浓度作图, 考察铜的干扰系数及线性范围, 结果见图 5。

由图 5 可见, 铜对磷的干扰浓度与铜的浓度呈线性, 线性方程为 $C = 0.0899C_{\text{干扰}} - 0.009$, 铜的干扰曲线相关系数 $r = 0.9999$ 。由相关系数可知, 曲线线性关系良好, 其中, 曲线斜率即为铜对磷的干扰系数。当铜离子浓度为 0.50—50.00mg/L 时, 干扰系数为 0.0899。

应用干扰系数校正法检测 7 个铜磷混合标准样品, 先求出干扰系数(表 3), 利用干扰系数对分析溶液中铜的干扰进行校正, 再计算校正的相对误差(表 4), 考察干扰系数校正方法的可靠性。

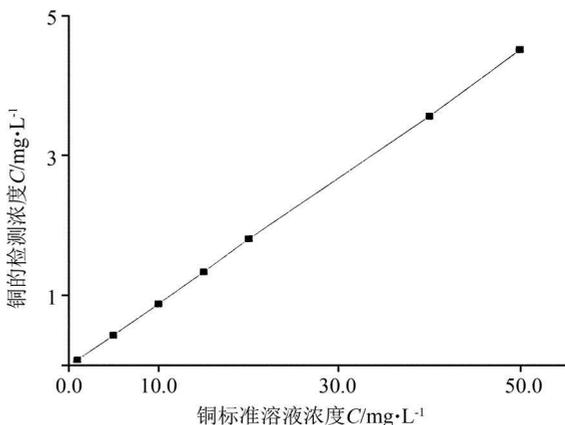


图 5 铜的干扰曲线

表 3 铜的干扰系数

铜标准溶液浓度(mg/L)	5.00	10.0	20.0	40.0
测定值(mg·L ⁻¹)	0.405	0.831	1.660	3.280
干扰系数	0.081	0.083	0.083	0.082
平均值	0.082			

表 4 混合溶液的干扰校正结果

混合溶液系列	1	2	3	4	5	6	7
铜含量(mg/L)	0.50	5.00	1.00	5.00	10.00	20.00	50.00
磷含量(mg/L)	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
$C_{\text{Cu}}/C_{\text{P}}$	1	10	1	5	10	20	50
测定值(mg/L)	0.555	0.928	1.11	1.40	1.78	2.69	5.21
校正值(mg/L)	0.514	0.518	1.03	0.99	0.96	1.05	1.11
相对误差(%)	2.8	3.6	3.0	-1.0	-4.0	5.0	11.0

根据表 4 的结果, 可以看出进行预分离时, 只要最后溶液中 $C_{\text{Cu}}/C_{\text{P}} \leq 20$ 即可用 ICP-AES 测定。应用干扰系数校正溶液中铜对磷的光谱干扰, 降低了分析对预处理的要求。

3.5 铜合金样品的分析结果

为了评价实验中建立的铜合金中磷测定方法的可靠性与准确度, 对 5 种铜合金标准样品进行了分析。实验中称取 0.2—0.8g(精确至 0.0001g) 的标准样品(具体数据见表 5), 用 5—15mL 的混酸溶液溶解后, 按照所选定的分离方法, 在最佳仪器操作条件下, 用 ICP-AES 测定 5 个铜合金标准

样品中磷含量, 阳离子交换分离后溶液中剩余铜离子对磷的干扰应用干扰系数法校正, 测定结果见表 5。从表可以看出, 平行测定 6 次的相对标准偏差在 2.17%—5.00% 之间, 相对误差 -9.1%—4.5%, 表明该分析方法的精密度和准确度均较好。

表 5 标准样品的测定结果

(n=6)

标准样品	标准值 W (%)	测定值(6次) 测定平均值 W (%)			标准偏差	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
TUM n	0.0066	0.0069 0.0066	0.0071 0.0070	0.0068 0.0069	0.00017	2.46	4.5
		平均值: 0.0069					
BY 0212-I (TUP)	0.025	0.024 0.026	0.025 0.024	0.023 0.023	0.0012	5.00	-4.0
		平均值: 0.024					
BY 1941-I (QSn4-3)	0.024	0.023 0.022	0.024 0.024	0.025 0.025	0.0012	5.00	-0.69
		平均值: 0.0238					
黄铜 H96	0.0081	0.0083 0.0084	0.0080 0.0085	0.0082 0.0084	0.00018	2.17	2.5
		平均值: 0.0083					
纯铜 T2	0.0033	0.0030 0.0032	0.0031 0.0030	0.0029 0.0028	0.00014	4.67	-9.1
		平均值: 0.0030					

4 结论

由于本方法中用于分离的树脂可预先批量处理, 并可长期保存, 所以每次分析时只要将分解后的试样上柱交换即可用于测定。实验建立的分析方法简单、快速, 对实际工作中铜合金中微(痕)量磷的测定具有指导意义, 在化验室的工作中, 此方法也受到了分析人员的欢迎。

参考文献

- [1] 赵祖德, 姚良均, 郭鸿运等. 铜及铜合金材料手册[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 37, 45.
- [2] 孙大海, 张展霞, 贺柏龄等. 从基体干扰角度进行电感耦合等离子体原子发射光谱分析条件的优化[J]. 分析化学, 1993, 21(5): 566.
- [3] 胡宏卫, 陆伟星. ICP-AES 法测定铜合金中的含磷量[J]. 梅山科技, 2005, (3): 24—26.
- [4] 顾继红, 于媛君, 杨丽荣等. 全谱直读 ICP-AES 测定金属铜及其合金中的多种元素[J]. 鞍钢技术, 2006, (6): 42—45.

Determination of Micro and Trace Phosphorus in Copper Alloy by ICP-AES

ZHAO Hong-Feng WANG Jing CHI Ming-Yu

(Center of Laboratory Testing, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract The copper and phosphorus was separated by strong acid cation exchange resin, and the optimal conditions were confirmed, and the trace phosphorus was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). According to the principle for large spectrum intensity and high signal to background, the optimal analytical wavelength of phosphorus was identified, when concentration ratio of copper to phosphorus was less than or equal to 20, the measurement error of phosphorus was less than or equal to 5.0%, that met the analytical need. RSD of the method was in the range of 2.17%—5.00%, and the relative error was between -9.1% and 4.5%. The results show that the analytical method has the good precision and accuracy.

Key words Ion Exchange; ICP-AES; Spectrum Interference; Copper Alloy; Phosphorus