

ICP-AES 测定碳纤维材料的碱金属、碱土金属元素

刘孟刚

(国家标准物质研究中心 北京 100013)

摘要 研究了高纯碳纤维材料中杂质碱金属碱土金属 (K、Na、Ca、Mg) 四元素的样品前处理方法及在等离子发射光谱上测试的条件等。所得到的测试方法在实际工作中应用, 结果满意。

关键词 ICP-AES 碳纤维 元素分析

1 前言

碳纤维是特种纤维中的主要品种之一。它与我们熟悉的常规纤维不一样, 不是取代天然纤维作衣着用的纤维, 而是取代钢铁、铝合金的作用。它的比强度、比模量大, 烧蚀率低, 烧蚀均匀, 密度小, 耐热性好, 耐化学腐蚀, 耐热冲击, 热膨胀小, 在 2000℃ 以上的高温惰性气氛环境中, 碳纤维是唯一强度不下降的材料^[1]。随着技术的成熟和生产成本的下降, 在民用产品上, 碳纤维材料得到逐步广泛的使用, 航空飞机如波音 767, 体育用品如高尔夫球头, 高档的赛车等。碱金属和碱土金属元素在碳纤维中主要是以层间化合物的形式存在, 为金属插入物和多原子插入化合物存在^[1]; 碱金属和碱土金属元素的夹杂降低了碳纤维的抗氧化能力^[2]; 生产用的高纯碳纤维材料对碱金属和碱土金属元素的含量有严格的要求。对于低于 100 $\mu\text{g/g}$ 的碱金属和碱土金属元素的分析, 多以 AAS 分析, 但存在着 Ca 的灵敏度不够好, 易受共存元素的干扰, 需要加入释放剂等缺点。随着生产的发展, 碳纤维的种类在增加, 对此类元素的分析的范围和准确度(不确定度)也提出了更高的要求, 本文就该题目进行了应用研究, 试验了材料的热失重情况, 待测元素在该材料在前处理过程中的沾污、损失而引起的含量的变化。基本总结了过去 AAS 方法的优缺点, 利用先进的全谱直读 ICP-AES 的灵活的条件选择, 特有的改善的 CCD 检测器 (SCD) 在近红外波段的高灵敏度、达到 3 个数量级的线性范围的优势, 不再加入释放剂和电离抑制剂, 改用硝酸和氢氟酸、盐酸溶解灰化后的产物, 建立起以高温灰化, 氢氟酸、硝酸、盐酸溶解, 在全谱直读发射光谱仪上同时测定四种元

素的方法, 减少了试验的中间步骤和试剂的使用, 拓宽了线性分析的范围、在一定的程度上提高了测试的准确度。

2 碳纤维碱金属碱土金属元素测试方法

2.1 仪器及工作条件 radial-OPTIMA3000 型 ICP 发射光谱仪 (美国 P-E) 该仪器具有灵活的条件选择, 在复杂基体材料的分析中, 可以选择高分辨模式, 在比较纯的水溶液的分析时可以选择低分辨率以获得最大的发射强度。

表 1 仪器分析的工作条件

元素	波长 (mm)	功率 (kW)	观测高度 (mm)	载气 (L/min)	分辨率
Na	766.491				
K	589.592				
Ca	422.673	1100	5	1.20	低
Mg	285.213				

2.2 分析步骤 在铂金坩埚中称取试料 1g, 放入马弗炉在 600℃ 灰化, 灰分用 1ml 氢氟酸在电炉上挥硅, 加 1ml (1+5) 硝酸蒸干, 反复几次, 赶去氢氟酸, 盐酸 (1+10) 10ml 溶解定溶到 50ml, 在电感耦合等离子体发射光谱仪上用表 1 所列波长, 用氩等离子气激发, 在检测器上同时检测四种元素发射光强度, 所用波长见表 1。

表 2 工作曲线

标准溶液	1组	2组	3组	4组	5组	6组
K($\mu\text{g/ml}$)						
Na($\mu\text{g/ml}$)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.2
Ca($\mu\text{g/ml}$)						
Mg($\mu\text{g/ml}$)						

在与试料溶液相同的条件下, 测量标准溶液的发射强度。以 Na、K、Ca、Mg 发射强度对其相应的浓度进行回归分析, 得到最小二乘回归曲线方程。

分析结果按式(1)计算 Na、K、Ca、Mg 的含量。

式中M——Na、K、Ca、Mg 的含量, μg/g;

$$M = \frac{c}{m} \quad (1)$$

c——自回归曲线方程上计算的 Na、K、Ca、Mg 的含量, μg;

m——试样量, g。

3 讨论

3.1 样品前处理 根据现有的实验室条件, 我们选择了在 600℃ 下干灰化的方法, 根据文献^[3]的报道, 在 300℃ 以下, 碳呈现不活泼性; 在 300℃ 以上, 可以在空气中氧化, 根据热重分析的结果, 试验用的碳纤维在通空气的条件下, 512℃ 时开始失重, 在 614℃ 失重完全。根据文献^[4]的报道, 在该温度下, 待测元素没有明显损失, 通过回收实验证明了此点, 回收率见表 4。

表 3 回收率

	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
回收率(%)	100.6	107.7	110.6	100.66

表 4 发射功率与强度

功率(kW)	Na 线强度	K 线强度
1300	11517	5363
1200	12494	5450
1100	12453	5455
1000	12558	5170

根据实验的结果, 在有硅或灰化不完全的情况下, 都使实验结果偏低, 灰化不完全可以通过延长灰化时间使其完全, 不影响实验结果, 然后加入氢氟酸使硅挥去, 用硝酸赶氢氟酸, 通过蒸发近干, 使氢氟酸完全赶尽, 最后用稀盐酸溶出。除了干法灰化, 同时用国产微波溶解炉进行了微波溶解试验, 使用硫酸和硝酸及盐酸的不同

组合, 均不能使 0.1g 的碳纤维溶解, 一方面充分证明了碳纤维的较强的耐化学腐蚀的能力, 同时也说明碳纤维作为具有一种高介电常数、高电阻的物质, 对微波能的吸收非常微弱。

3.2 仪器条件的选择 ICP 发射光谱具有线性范围宽, 谱线丰富的特点, 但是由于激发温度高, K 的原子线灵敏度低, 一次离子线较之还低, 按照仪器的推荐条件(观测高度、耦合功率、进样速率), 不能满足检出限的要求, K 原子线是一条软线, 软线发射强度随着高频功率的增大而降低, 随观测高度的变化在等离子体的较低区域有一个最大点^[4], 作了观测高度和功率的选择, 得到了仪器在该两个影响因素上的最佳条件, 提高了灵敏度, 降低了检出限, 满足了分析要求。实验结果见图 1 功率的变化, 综合考虑了 K766.491 与 Na589.592, 数据见表, 由于等离子体发射光谱是多元素同时分析, 所以采用折衷的条件。

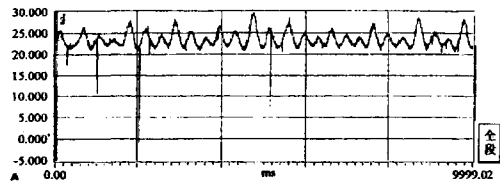


图 1 观测高度与 K766.491 发射强度图

3.3 工作曲线的线性见表 5

表 5 工作曲线

编号	c(μg/ml)	I _(Na589.592)	I _(K766.491)	I _(Ca396.847)	I _(Mg279.533)
0	0	1432.1	1300.4	140007.6	4370.7
1	0.1	3101.6	1779.4	206826.4	71824.7
2	0.2	4792.6	2473.4	272698.1	140271.5
3	0.4	7842.9	3172	405760.6	277214.3
4	0.6	10641.8	4142.6	534551.7	412346
5	0.8	14070.5	5241.2	671233.1	549069.6
6	1	16963.1	6022.4	791120.9	688772
7	2	32792	11162.8	1437779.3	1364693.4
R ²		0.999881	0.99937	0.999955	999994

3.4 方法的精密度 (RSD)

表 6 样品的七次分析的结果及统计值

	sample1 (μg/g)	sample2 (μg/g)	sample3 (μg/g)	sample4 (μg/g)	sample5 (μg/g)	sample6 (μg/g)	sample7 (μg/g)	SD (μg/g)	Avg (μg/g)	RSD (%)
Ca	64.3	75.1	65.1	71.1	71.4	66.3	70.4	4.0	69.1	5.7
K	37.9	38.1	42.8	40.4	44.4	36.5	42.4	3.0	40.4	7.3
Mg	21.0	22.6	24.4	23.4	24.3	21.4	24.3	1.4	23.1	6.2
Na	38.3	40.5	38.9	43.3	44.8	39.0	39.3	2.5	40.6	6.1

所有元素分析的相对标准偏差小于 10%

参考文献

- [1] 王曙中、王庆瑞、刘兆峰, 高科技纤维概论, 北京: 中国纺织大学出版社, 1999
- [2] 谢有赞、罗俊琨, 碳素, 7 (4), (1994)
- [3] 王茂章、贺福, 碳纤维的制造、性质及其应用, 北

- 京: 科学出版社, 1984
- [4] 分析化学分解方法手册。
- [5] 陈隆懋、邵友彬、梁造, 感耦等离子在原子光谱分析法中的应用, 北京: 人民卫生出版社, 1992: 123

(下转第 15 页)

表1 共存元素的影响

干扰元素	Fe	Ni	Cr	Co	Cu	Mo	Mn	V
干扰限量 (mg/ml)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	5.0	0.25
回收率 (%)	99	97	96	96	谱线重	背景增	98	107
(Sc 361.384nm)					叠干扰	高干扰		

干扰元素	Ti	Al	Zr	Hf	Nb	Ta	W
干扰限量 (mg/ml)	0.24	2.0	0.25	0.25	0.20	2.0	0.25
回收率 (%)	102	101	强峰背景	101	105	102	重叠干扰
(Sc 361.384nm)			增高干扰				

注: 干扰元素试验中, 加入钪的浓度为 1.0 μ g/ml。

表3 样品分析结果

试样名称	本法测定值 (%) [*]	RSD (%)
GH169-1	0.000087	7.4
GH169-2	0.000265	11.5
GH169-3	0.000115	8.5
GH169-4	0.000109	8.8
GH169-5	0.000055	6.2

^{*} n = 6。

3 样品加入回收试验及样品分析

针对 GH169 高温合金试样进行了加入回收试验, 其回收率都在 90% ~ 110% 之内 (见表 2)。并对 GH169 系列标准样品进行试样分析, 结果见表 3, 表 3 中每个数据为 6 次分析的平均结果, 其统计的相对标准偏差 RSD 大多在 10% 以内。

表2 样品加入回收试验

试样名称	Sc 的加入量 (μ g/ml)	测量值 (μ g/ml)	回收率 (%)
GH169-2	0.005	0.0046	92.0
GH169-3	0.010	0.011	110
GH169-4	0.050	0.0498	99.6
GH169-1	0.10	0.102	102

4 结论

经测量参数的选择、干扰试验、样品加入回收试验和样品分析, 表明本方法适用于不含 W 的钢铁及高温合金材料中痕量钪的测定。方法简便、快速, 灵敏度高。测定下限达到 0.00005%。

参考文献

- [1] 张进才等. 冶金分析, 1990, 10 (4): 25
- [2] 王家凤. 光谱学与光谱分析, 1992, 12 (1): 72
- [3] 陈鼎. GH169 高温合金样品测试方法汇编, 1995

Determination of trace Scandium (Sc) in Iron and Steel and its Alloy with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrograph

Mao Yanhui

(The Center Iron and Steel Research Institute Beijing 100081)

Abstract Determination of trace scandium in Iron and Steel and its Alloy with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrograph is simply, quickly Sensitive and less interference. Sample is directly measured after dissolved with nitric acid and hydrochloric acid. The determination Limit is to 0.00005% and the precision is in 10%.

Key Words Iron and steel and its Alloy Sc ICP-AES

(上接第 22 页)

Determination of Alkali Elements in Carbon Fiber with ICP-AES

Liu Menggang

(National research institute of certification reference materials Beijing 100013)

Abstract The method and of determining Alkali metal and Alkaline earth metal with ICP-AES is presented. The pretreat method condition such as ash temperature is studied, as well as the optimum instrument condition is also studied. The recoveries are in the range of 100 to 110%. The results are satisfactory.

Key words ICP-AES Carbon Fiber Element Analysis