

火焰原子吸收光谱法测定热镀锌 铝镁合金镀层中铅和镉

董礼男, 赵希文, 朱春要, 宋乙峰

(江苏省沙钢(钢铁)研究院, 江苏张家港 215625)

摘要:在热镀锌铝镁合金镀层产品中, 镀层中铅、镉含量是评价产品质量的重要指标, 目前无相关标准方法对锌铝镁镀层中铅、镉含量进行检测。实验建立了采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定热镀锌铝镁合金镀层中铅、镉含量的方法。采用30%(V/V)盐酸溶解合金镀层, 同时加入六次甲基四胺作为缓蚀剂保护镀层基体, 合金镀层可以被完全溶解且不会腐蚀基体。在优化的仪器工作条件下, 采用基体匹配法消除镀层基体元素锌对待测元素的基体效应影响, 在波长217.0 nm和228.8 nm处使用原子吸收光谱法测定铅和镉。铅和镉校准曲线的线性相关系数均大于0.9995; 方法的检出限分别为0.0020 mg/L和0.0010 mg/L。按照实验方法测定热镀锌铝镁合金镀层中铅、镉, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)为2.4%~6.3%; 加标回收率为97%~103%。

关键词:火焰原子吸收光谱法(FAAS); 热镀锌铝镁合金镀层; 铅; 镉; 基体匹配法

中图分类号: O657.3; TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)08-0062-05

热镀锌产品因其优异的性能被广泛应用于建筑、汽车和家电行业, 是近十几年来发展最快的钢材品种之一^[1]。研究发现, 在锌液中添加适量铝、镁元素形成锌铝镁合金镀层可以有效提高钢材的耐蚀性能。新型热镀锌铝镁合金镀层材料与传统镀锌产品相比有更好的耐蚀性、断口保护性和耐刮性, 现已引起世界各国的关注^[2-3]。

镀层中铅、镉含量会直接影响热镀锌铝镁镀层产品的质量, 生产时在锌液中加入少量的铅可以提高锌液对钢板的浸润性, 但过量的铅又会降低镀层的耐蚀性; 而镉作为杂质元素会影响合金层厚度, 因此需要对镀层中铅、镉含量进行准确检测^[4-5]。

目前, 我国对于镀层中铅、镉元素的检测无相关标准。陈建国^[6]采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测镀锌板中铅、镉和铬; 夏扬^[7]采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)检测镀锌板中铅和镉; 于媛君^[8]采用辉光放电发射光谱法(GD-OES)测定钢板镀锌层中铅和镉。但对于热镀锌铝镁合金镀层中铅和镉联测的方法还鲜见报道。原子吸收光谱法具有谱线干扰小、准确度高等优点,

已广泛应用于各类物质中铅、镉元素的检测^[9-11]。测定热镀锌铝镁合金镀层中铅和镉时, 首先要保证镀层被完全溶解且不会带入基体中其他杂质元素; 使用原子吸收光谱测定镀层溶解液时, 还要考虑合金镀层中基体锌对铅和镉检测的影响。实验通过研究确定了镀层溶解终点的判断方法及镀层溶解液的浓度, 在仪器工作条件下, 用基体匹配法消除基体的影响, 采用火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定热镀锌铝镁合金镀层中铅和镉。方法操作简便, 铅、镉元素检出限分别为0.0020 mg/L和0.0010 mg/L。方法应用于实际样品的测定, 结果满意, 可广泛应用于实验室及生产检测中。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作条件

iCE 3000 SERIES 原子吸收分光光度计(美国赛默飞世尔公司), 配有原厂铅、镉元素空心阴极灯, 工作参数见表1。

1.2 试剂

锌单元素标准储备溶液(国家钢铁材料测试中

收稿日期: 2020-02-11

作者简介: 董礼男(1988—), 女, 工程师, 大学本科, 主要研究领域为金属表面处理、电镀液与涂层液分析等; E-mail: donglinan@126.com

表 1 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of instrument

项目 Item	数值 Value	
	Pb	Cd
波长/nm	217.0	228.8
火焰类型	空气-乙炔	空气-乙炔
灯电流/mA	10	10
燃烧器高度/mm	7	7
空气流量/(L/min)	7	7
乙炔流量/(L/min)	1.8	1.5
光谱带宽/nm	0.2	0.2
夹缝/nm	0.7	0.7

表 2 标准溶液系列中铅、镉质量浓度

Table 2 Mass concentration of lead and cadmium in standard solution series mg/L

序号 No.	Pb	Cd
S1	0	0
S2	0.05	0.05
S3	0.10	0.10
S4	0.30	0.30
S5	0.50	0.50
S6	2.00	2.00

2 结果与讨论

2.1 镀层溶解终点

现有国家标准 GB/T 13825—2008 和 GB/T 1839—2008 中对镀层溶解终点判断为镀层表面反应由剧烈大气泡变为气体析出平缓无变化。但在试验中发现,气体析出变平缓后取出样片,试样表面会附着一层致密的黑色薄膜。为确定黑色物质的组成,使用 X 射线荧光光谱法(XRF)对附着黑色薄膜的样片和基体样片进行半定量分析,检测结果见表 3。由结果可知,附着黑色薄膜样片的成分为铝、锌、铁、铅、镉,对比基体样片的成分判断出黑色物质为未溶解完全的镀层元素铝、锌和镀层中杂质元素铅、镉。因此镀层表面反应由剧烈变为平缓无变化后,取出样片后要用带胶塞的玻璃棒将表面附着的黑色物质全部洗入溶液中,才能保证镀层元素含量检测结果的准确性。

表 3 XRF 半定量分析结果

Table 3 Qualitative analysis results by XRF

项目 Item	w/%				
	Al	Zn	Fe	Pb	Cd
附着黑色薄膜样片	1.1	0.1	99.6	0.05	0.04
基体样片	0.06	—	99.6	0.004	0.003

2.2 镀层溶解液

对于合金镀层的溶解,要求镀层被完全溶解且不会腐蚀钢基体,以避免溶解下来的钢基体干扰镀层元素的检测。通常,溶解液浓度过高会腐蚀基体;而溶解液浓度过低,反应现象不明显且溶解时间较长。因此需要选择合适浓度的溶解液。

取 3 个热镀锌铝镁合金镀层样片分别用 10%、20%、30%、40%、50%(V/V)盐酸并加入 3.5 g 缓蚀剂六次甲基四胺溶解镀层。因为钢基体主要成分为铁,所以可以直接检测溶解液中铁元素含量来判断

心):1000 mg/L;铅、镉单元素标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心):1000 mg/L;铅、镉元素混合标准工作溶液:100 mg/L,由铅、镉单元素标准储备溶液稀释而成;镀层溶解液:称取 3.5 g 六次甲基四胺,溶于 300 mL 盐酸中,并定容至 1 L。

盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$):优级纯;实验用水为超纯水(电阻率大于 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$);所用器具均用盐酸(1+3)浸泡 24 h 后再去离子水冲洗后使用。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

(1)表面除油:采用冲床将试样冲压成直径为 50 mm 的圆片,将试样放入事先加入 50 mL 无水乙醇的 300 mL 烧杯中,置于超声波清洗器中清洗 10 min 左右,以除去表面油污。取出样片,在电热鼓风干燥箱内烘干,烘干后置于干燥器中冷却至室温,用透明胶带封住非测试面,称重,质量记为 m_1 (g)。

(2)溶解镀层:将清洗后样片放入 200 mL 烧杯中,加入 30 mL 镀层溶解液,反应至样片表面生成氢气由剧烈大气泡变为气体析出平缓无变化后,用塑料夹子取出试片,用带胶塞的玻璃棒将表面附着的黑色物质全部冲洗到烧杯中,试样烘干后,称重,质量记为 m_2 (g)。($m_1 - m_2$)即为镀层质量。

(3)溶液定容:镀层溶解后将溶液转移到 500 mL 容量瓶中,分取 10 mL 定容到 100 mL 容量瓶中,得到待测溶液。

1.3.2 标准溶液系列的配制

取 6 个 100 mL 塑料容量瓶,分别加入 30 mL 镀层溶解液,3 mL 1000 mg/L 锌标准储备溶液(此时溶液中锌的质量浓度为 30 mg/L),再准确移取铅、镉混合标准工作溶液,摇匀,定容。此标准溶液系列中铅、镉质量浓度见表 2。

钢基体的溶解情况。通常,热镀过程中镀液中锌、铝会与钢基体中的铁发生反应,形成 Fe-Zn、Fe-Al 合金层,所以镀层中会含有少量铁^[4]。在试验中将镀层含有的这部分铁元素含量作为空白,不同浓度盐酸溶解镀层后溶液中铁元素含量见表 4。由表 4 可知,使用 40%、50% 盐酸溶解镀层,溶解液中铁元素

含量明显增多,说明钢基体被溶解;使用 10%~30% 盐酸溶解镀层,溶解中铁元素含量变化不大,说明基体溶解微量。分别对不同浓度盐酸的溶解液溶解镀层现象和镀层溶解时间进行试验,结果见表 5。综合以上结果,选择 30% 盐酸并加入缓蚀剂作为镀层溶解液。

表 4 不同浓度盐酸对基体的溶解量

Table 4 Mass of steel matrix dissolved in difference concentration of hydrochloric acid

样品编号 No.	溶解液中铁质量浓度 Mass concentration of iron in dissolved solution/(mg/L)					
	0	10% HCl	20% HCl	30% HCl	40% HCl	50% HCl
1	0.98	1.01	1.05	1.09	1.68	1.94
2	2.24	2.35	2.40	2.34	3.02	4.82
3	1.62	1.78	1.80	1.75	2.97	3.05

表 5 不同浓度盐酸对合金镀层的溶解情况和溶解时间

Table 5 Dissolved and time needed for alloy coating with difference concentration of hydrochloric acid

盐酸浓度 Concentration of hydrochloric acid/%	镀层溶解现象 Dissolved for alloy coating	镀层溶解时间 Time needed for alloy coating/s
10	镀层溶解缓慢,溶解现象不明显	>180
20	镀层迅速溶解,溶解现象明显	90~150
30	镀层迅速溶解,溶解现象明显	60~120
40	镀层迅速溶解,溶解现象明显	60~120
50	镀层迅速溶解,反应剧烈,现象不明显	<60

2.3 基体效应

2.3.1 基体锌对待测元素的基体效应影响

热镀锌铝镁合金镀层中基体元素为锌,因此需要考察锌对铅、镉检测结果的影响。分别配制铅、镉(质量浓度均为 0.1 mg/L)及不同质量浓度锌的混合标准溶液,以考察锌基体对铅、镉测定结果的影响,结果见表 6。由结果可知,随着锌基体浓度的增加,待测元素测定值有所降低,说明存在基体效应,所以在配制标准溶液时需添加与基体含量相近的锌以消除基体效应的影响。

表 6 锌基体质量浓度对铅、镉测定结果的影响

Table 6 Effect of Zn matrix mass concentration on the determination results of Pb and Cd mg/L

ρ_{Zn}	测定值 Found	
	Pb	Cd
0	0.105	0.108
10	0.107	0.102
20	0.095	0.098
30	0.089	0.087
40	0.081	0.078
50	0.076	0.070

2.3.2 基体锌含量的确定

按照 1.3.1 样品前处理方法对 3 个热镀锌铝镁镀层样品进行前处理后,分取溶解液后定容到 100 mL 容量瓶。得到待测样品后,用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)检测其中锌含量。待测溶液中锌质量浓度分别为 29.54、33.28 和 32.25 mg/L,根据稀释比例和镀层质量,可以计算出镀层中锌含量为 90%~98%(质量分数),符合锌铝镁镀层中锌含量要求。所以在配制标准溶液系列时控制其中的锌质量浓度为 30 mg/L,以消除基体效应的影响。

2.4 校准曲线与检出限

在仪器工作条件下,测定标准溶液系列,以铅、镉元素质量浓度为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制铅、镉的校准曲线,见表 7。连续检测空白溶液 10 次,以标准偏差的 3 倍作为检出限,检出限的 3.3 倍作为定量限,结果见表 7。

2.5 精密度试验

取 3 个热镀锌铝镁镀层样片(编号为 1#、2#、3#),按照实验方法测定镀层中铅、镉元素含量,结果见表 8。

表 7 校准曲线与检出限

Table 7 Calibration curve and limit of detection

元素 Element	线性范围 Linear range/ (mg/L)	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数(r) Correlation coefficient	检出限 Limit of detection/(mg/L)	定量限 Limit of quantification/(mg/L)
Pb	0.05~2.00	$A = 0.0404\rho + 0.0004$	0.9998	0.0020	0.0066
Cd	0.05~2.00	$A = 0.0674\rho + 0.0010$	0.9996	0.0010	0.0033

表 8 精密度试验结果($n=10$)

Table 8 Results of precision test

样品编号 No.	元素 Element	镀层质量 Mass/g	测定值 Found $w/\%$	RSD ($n=10$)/%
1#	Pb	0.1956	0.012	5.2
	Cd		0.0041	4.1
2#	Pb	0.2102	0.0048	6.3
	Cd		0.0027	6.0
3#	Pb	0.1985	0.018	2.4
	Cd		0.0035	5.6

2.6 加标回收试验

另取 2 个热镀锌铝镁镀层样片(4#、5#),按照

实验方法对镀层溶解液中铅、镉元素进行加标回收试验,结果见表 9。

表 9 加标回收试验结果

Table 9 Results of recovery test

样品编号 No.	元素 Element	测定值 Found/(mg/L)	加标量 Added/(mg/L)	测定总值 Total found/(mg/L)	加标回收率 Recovery/%
4#	Pb	0.0368	0.030	0.0658	97
	Cd	0.0068	0.0060	0.0130	103
5#	Pb	0.0103	0.010	0.0201	98
	Cd	0.0090	0.015	0.0243	102

参考文献:

[1] 李九岭.热镀锌实用数据手册[M].北京:冶金工业出版社,2012.

[2] Jiang S M, Yue C F, Zhang Q F. Coating structure and corrosion resistance behavior of hot dip Zn-Al-Mg-Si alloy coating steel sheet[J]. Advanced Materials Research, 2014, 834-836:601-608.

[3] 仲海峰,张启富,刘茹,等 Zn-Al-Mg 系热浸镀层钢板的研究进展[J].钢铁研究,2012,41(1):58-62.

ZHONG Hai-feng, ZHANG Qi-fu, LIU Ru, et al. Progress of reasearch and development for hot-dip Zn-Al-Mg serial galvanizing strip[J]. Research on Iron and Steel, 2012, 41(1):58-62.

[4] 袁训华,林源,张启富.热镀锌铝镁镀层的切边保护性能和耐腐蚀机理[J].中国有色金属学报,2015,25(9):2453-2463.

YUAN Xun-hua, LIN Yuan, ZHANG Qi-fu. Cut-edge protection performance and corrosion resistance mecha-

nisms of galvanized Zn-Al-Mg alloy coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2453-2463.

[5] 顾云飞,邵忠财,田微,等.杂质离子对镀锌层的影响[J].电镀与环保,2011,31(2):13-14.

GU Yun-fei, SHAO Zhong-cai, TIAN Wei, et al. Influence of impurity ions on zinc coating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2011, 31(2):13-14.

[6] 陈建国,谢健梅.激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法测定镀锌钢板镀层中的铅镉砷锡锑[J].冶金分析,2012,32(3):1-6.

CHEN Jian-guo, XIE Jian-mei. Determination of lead, cadmium, arsenic, tin and antimony in coating layer of galvanized steel sheet by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(3):1-6.

[7] 夏扬,邹美娟.ICP-AES 法测定镀锌板中镀层的铅和镉[J].安徽冶金科技职业学院学报,2007,17(1):9-11.

XIA Yang, ZOU Mei-juan. Determination of Pb and Cd in

- the coating of the zinc-coated steel sheets by ICP-AES [J]. *Journal of Anhui Vocational College of Metallurgy and Technology*, 2007, 17(1): 9-11.
- [8] 于媛君, 高品, 邓军华, 等. 辉光放电发射光谱法测定钢板镀锌层中铅镉铬[J]. *冶金分析*, 2015, 35(9): 1-7.
YU Yuan-jun, GAO Pin, DENG Jun-hua, et al. Determination of lead, cadmium and chromium in galvanized layer of steel plate by glow discharge optical emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(9): 1-7.
- [9] 胡雨欣, 谢晓雁, 韦懿玲, 等. 离子交换分离-石墨炉原子吸收光谱法测定酵母抽提物中铅和镉[J]. *理化检验: 化学分册*, 2018, 54(2): 187-191.
HU Yu-xin, XIE Xiao-yan, WEI Yi-ling, et al. GFAAS determination of lead and cadmium in yeast extract with separation by ion exchange [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2018, 54(2): 187-191.
- [10] 任悦, 刘楠, 王笑娟, 等. 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定仿真饰品中铅、镉的对比探讨[J]. *冶金分析*, 2017, 37(8): 69-72.
REN Yue, LIU Nan, WANG Xiao-juan, et al. Comparison of flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the determination of lead and cadmium in imitation jewelry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(8): 69-72.
- [11] 肖艳, 周方钦, 彭佳, 等. 三乙炔四胺修饰 β -环糊精交联树脂分离富集/原子吸收法测定大米中的铅、镉[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(11): 1281-1285.
XIAO Yan, ZHOU Fang-qin, PENG Jia, et al. Determination of lead and cadmium in rice by flame atomic absorption spectroscopy after separation and preconcentration using crosslinked β -cyclodextrin modified with TE-TA[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2015, 34(11): 1281-1285.

Determination of lead and cadmium in hot-dip-galvanized aluminum-magnesium alloy coating by flame atomic absorption spectrometry

DONG Li-nan, ZHAO Xi-wen, ZHU Chun-yao, SONG Yi-feng

(Institute of Research of Iron and Steel, Jiangsu Province/Sha-Steel, Zhangjiagang 215625, China)

Abstract: The contents of lead and cadmium in hot-dip-galvanized aluminum-magnesium alloy coating are important indexes to evaluate the quality of products. At present, there are no relevant standard methods for the analysis of lead and cadmium contents in zinc-aluminum-magnesium coating. The determination method of lead and cadmium in hot-dip-galvanized aluminum-magnesium coating by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was established in experiments. The alloy coating was dissolved with 30% (V/V) hydrochloric acid. Meanwhile, hexamethylenetetramine was added as corrosion inhibitor to protect the matrix. The alloy coating could be fully dissolved while the matrix was not corroded. Under the optimized working condition of instrument, the matrix matching method was used to eliminate the matrix effect of zinc on the determination of testing elements. The content of lead and cadmium was determined by FAAS at wavelength of 217.0 nm and 228.8 nm, respectively. The linear correlation coefficients of calibration curves for lead and cadmium were both greater than 0.9995. The limit of detection was 0.0020 mg/L for lead and 0.0010 mg/L for cadmium, respectively. The contents of lead and cadmium in hot-dip-galvanized aluminum-magnesium alloy coating were determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD, $n=10$) of determination results were between 2.4% and 6.3%. The spiked recoveries were between 97% and 103%.

Key words: flame atomic absorption spectrometry (FAAS); hot-dip-galvanized aluminum-magnesium alloy coating; lead; cadmium; matrix matching method