

微波消解-ICP-OES 联合测 AZ61 镁合金中 Zn、Mn、Al 的不确定度分析

李春梅^{a,b,c}, 刘传璞^{a,b,c}, 万体智^{a,b}

(重庆大学 a. 材料科学与工程学院; b. 电子显微镜中心;
c. 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

摘要: 目的 研究 AZ61 镁合金中合金元素成分分析过程中的不确定度因素, 以提高分析结果的准确性。方法 采用微波消解仪消解样品, 以电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定 AZ61 镁合金中锌、锰、铝元素的含量。分析测试过程中产生不确定度的因素, 并且进行评定和计算。结果 采用微波消解-ICP-OES 法测定镁合金中锌、锰、铝元素的含量时, 测量不确定度主要由样品溶液稀释、移液枪、标准曲线以及测试的重复性引起, AZ61 镁合金主要的合金成分为锌 ($1.1270\% \pm 0.0433\%$)、锰 ($0.1797\% \pm 0.0064\%$); 铝 ($6.4468\% \pm 0.2029\%$)。结论 对分析过程中产生的不确定度因素进行分析及评定, 可以确保分析结果的可靠性以及准确性, 从而更好地控制镁合金的性能, 提高镁合金的装备环境适应性。

关键词: 镁合金; ICP-OES; 微波消解; 不确定度

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.08.010

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)08-0055-04

Uncertainty Analysis for Determination of Zn, Mn, Al Elements in Magnesium Alloy by ICP- OES and Microwave Digestion System

LI Chun-mei^{a,b,c}, LIU Chuan-pu^{a,b,c}, WAN Ti-zhi^{a,b}

(a. College of Materials Science and Engineering; b. Electron Microscope Center; c. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT: Objective To improve the accuracy of the analysis results of AZ61 magnesium alloy elements by studying the uncertainty factors in the analyzing alloying elementary composition. **Methods** The sample was digested by a microwave digestion instrument. The contents of Zn, Mn, Al in AZ61 magnesium alloy were determined by inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES). The uncertainty factors in the test process were analyzed, evaluated and calculated. **Results** When determining contents of Zn, Mn and Al in magnesium alloy with the microwave digestion-ICP-OES method, the measurement uncertainty were mainly caused by dilution of sample solution, liquid-transferring gun, standard curve and repeatability. The contents of AZ61 magnesium alloy were Zn ($1.1270\% \pm 0.0433\%$), Mn ($0.1797\% \pm 0.0064\%$), Al ($6.4468\% \pm 0.2029\%$). **Conclusion** Based on analysis and evaluation of uncertainty, the accuracy of the results can be guaranteed and the performance of magnesium alloys can be better controlled so that the environment adaptability of magnesium alloy can be improved.

KEY WORDS: magnesium alloy; ICP-OES; microwave digestion; uncertainty

收稿日期: 2018-07-15; 修订日期: 2018-07-27

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51704053); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项项目 (cstc2017jcyjBX0040)

通讯作者: 李春梅 (1984—), 女, 四川绵阳人, 工程师, 博士, 主要研究方向为腐蚀及材料分析测试。

镁合金因其具有相对密度小、比强度和比刚度、阻尼减振降噪能力强、液态成型性能优越、能屏蔽电磁辐射、易于回收利用等优点,在军用装备、航天航空、汽车、摩托车、计算机、通讯、仪器仪表、家电等领域应用广泛^[1]。虽然镁合金有如此多的优点,但镁合金的耐腐蚀性、室温塑性以及高温强度较差^[2-3],而添加不同的合金元素以及控制其成分含量是改善这些性能的重要因素^[4-5]。Mg-Al-Zn系(AZ系)镁合金应用最为广泛,其主要的合金元素为Al、Zn、Mn。Al在合金中以固溶态以及Mg₁₇Al₁₂中间相存在,Zn在Mg-Al合金中主要以固溶态存在,另一个重要的元素Mn在合金中主要以游离态及Mn-Al金属间化合物存在,合理控制合金成分的含量可提高合金的耐腐蚀性、强度、延展性以及断裂韧性^[6-7]。因此,准确分析镁合金中的成分含量尤为重要。

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)是目前定量分析应用最为广泛的一种大型仪器,它的优点主要体现在分析线性范围宽、多元素同时测定、分析速度快、化学干扰少、精密度好、温度高等方面^[11-12],因此能够准确分析镁合金中各合金元素。分析测试的不确定度是对实验结果的可信性、可比性以及准确性进行评价^[13],从而优化检测过程中的实验条件,保证测试结果的准确性。文中以AZ61镁合金为例,采用微波消解-ICP-OES联合测定镁合金中的Zn、Mn、Al,对测定结果的不确定度来源进行了分析,对实验过程中可能产生误差的每个不确定因素进行了评定,科学地分析了该方法的可行性以及准确性。通过对镁合金材料成分的不确定度分析,可将分析误差控制到最低,从而更好地控制材料的性能,扩大材料在装备等领域的应用。

1 实验

1.1 仪器

实验所用仪器有:ETHOS UP微波消解仪(意

大利 Milestone 公司); Optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司); 分析天平(德国 Sartorius 公司); UPR-II-20L 纯水机(成都优普公司)。

1.2 试剂

实验所用试剂有:硝酸(优级纯);盐酸(优级纯);超纯水经UPR-II-20L纯水机系统;Zn、Mn、Al标准溶液(1000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.3 标准系列的配制

采用100~1000 μL的可调移液枪分别移取0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mL的Zn、Mn、Al标准溶液(1000 mg/L)于100 mL容量瓶中,同时每个容量瓶中加入1.5 mL HNO₃,定容待用。

1.4 样品溶液的制备

采用分析天平准确称取质量约为0.1000 g样品置于微波消解内罐中,然后加入8 mL王水,按照微波消解仪的正确步骤进行消解,表1为消解条件。待消解完全后,移入100 mL容量瓶中定容,待测定Mn元素浓度,将样品溶液稀释10倍后摇匀待用,待进行测定Zn、Al元素浓度。

表1 微波消解程序

步骤	功率/W	爬坡升温时间/min	温度/℃	保持时间/min
1	800	15	100	5
2	1600	5	150	5
3	1600	5	200	30

1.5 测定条件

仪器工作条件见表2。

表2 仪器最佳工作条件

射频功率/W	雾化器流量/(L·min ⁻¹)	辅助气流量/(L·min ⁻¹)	冲洗泵速/(mL·min ⁻¹)	分析泵速/(mL·min ⁻¹)	积分时间/s	清洗时间/s
1300	0.55	0.20	1.50	1.50	5	60

2 不确定度评定

2.1 数学模型

ICP-OES测定镁合金中元素含量的数学模型为:

$$w = \frac{cVd}{m}$$

式中: w 为镁合金中待测元素的含量, μg/g; c

为待测溶液中元素的浓度, μg/mL; V 为待测溶液的定容体积, mL; d 为待测溶液稀释倍数; m 为样品质量, g。

2.2 分析测试结果不确定度的来源

采用微波消解-ICP-OES法测定镁合金中合金元素含量时,其不确定度的主要来源为:分析天平、容量瓶定容、样品稀释、标准溶液纯度、移液枪、标准

曲线、样品测量重复性等。

2.2.1 分析天平引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

分析天平称取样品的质量为 0.1110 g，引起不确定度的来源有两个方面：第一个为校准天平时产生的，包括分析天平的灵敏度以及线性，其中线性是主要来源；第二个是由最小分辨率产生的。

该分析天平在 200 mg 以内的线性为±0.2 mg，将其视为均匀分布，因此标准不确定度 $u_{\text{B1}}(m)=0.12\text{ mg}$ ，相对不确定度 $u_{\text{B1rel}}(m)=0.011$ 。电子天平的最小分辨率为 0.1 mg，按均匀分布处理，标准不确定度为 $u_{\text{B2}}(m)=0.029\text{ mg}$ ，相对不确定度为 $u_{\text{B2rel}}(m)=0.000\text{ 26}$ 。因此，分析天平引入的合成相对不确定度 $u_{\text{rel}}(m)=\sqrt{u_{\text{B1rel}}^2(m)+u_{\text{B2rel}}^2(m)}=0.11\%$ 。

2.2.2 容量瓶引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

容量瓶产生的不确定度主要由单线容量瓶的误差以及温度变化产生的体积差异带来。本实验采用的是 100 mL 容量瓶，根据 JJG 196—2006《常用玻璃量具检定规程》规定，100 mL A 级单线容量瓶的允许误差为±0.05 mL^[14]。因此，按照均匀分布进行 B 类评定，其中 $k=\sqrt{3}$ ，所以由容量瓶的容量引入的标准不确定度 $u_1(V)=0.029\text{ mL}$ ，相对不确定度 $u_{1\text{rel}}(V)=2.9\times 10^{-4}$ 。

温度的变化会引起溶液体积的变化，实验室温度变化范围为 (20±2) °C，水的体积膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，因此容量瓶定容及配制溶液过程中由温度变化产生的体积变化值 $V_{\text{变}}$ 为 0.042 mL。按均匀分布进行 B 类评定，则由温度变化引入的相对标准不确定度 $u_{2\text{rel}}(V)=2.43\times 10^{-4}$ ，100 mL 容量瓶引入的合成相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V)=\sqrt{u_{1\text{rel}}^2(V)+u_{2\text{rel}}^2(V)}=0.0378\%$ 。

2.2.3 样品稀释引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(D_1)$

用 10 mL 单线移液管移取 10 mL 样品至 100 mL 容量瓶中，用去离子水定容至刻度，摇匀待测。10 mL 单线移液管允许的误差范围为±0.02 mL，按均匀分布进行 B 类评定， $k=\sqrt{3}$ ，则由 10 mL 移液管引入的标准不确定度 $u(D_1)=0.0115\text{ mL}$ ，相对不确定度 $u_{\text{rel}}(D_1)=0.115\%$ 。

2.2.4 标准溶液纯度引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(P)$

分析所用单标 Zn、Mn、Al，分别采用 GSB 04-1761—2004、GSB 04-1736—2004、GSB 04-1717—2004，质量浓度均为 1000 mg/L。给出的相对不确定度均为 $U=0.7\%$ ，($k=2$)，按均匀分布进行 B 类评定，相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(P)$ 为 0.40%。

2.2.5 可调移液枪引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(D_2)$

配制不同浓度的标准溶液系列，是用可调移液枪吸取不同体积的单标配制而得，标准溶液的配制时采用 100~1000 μL 的可调移液枪，分别移取 0.2，0.4，

0.6，0.8，1.0 mL。该移液枪允许的最大误差为±1.0%，按照 B 类不确定度进行评定，采用均匀分布^[15-16]， $k=\sqrt{3}$ 。因此对于标准溶液稀释时可调移液枪产生的标准不确定度应为每个浓度点的相对标准不确定度之和的平均值。吸取 0.2，0.4，0.6，0.8，1.0 mL 时其相对标准不确定度分别为 0.0289，0.0144，0.0096，0.0072，0.0058，所以标准溶液稀释过程中产生的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(D_2)$ 为 1.318%。

2.2.6 标准曲线引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{X})$

以 3% HNO₃ 为介质配制成 0.00，2.00，4.00，6.00，8.00，10.00 mg/L 的锌、锰、铝混合标准溶液系列。将 ICP-OES 设备的实验条件调至最佳(见表 2)，分别对每个标准溶液重复测定 3 次，取其平均值，进行线性回归处理，得到线性回归方程 $Y=bX+a$ 以及相关系数 R 值。再分别测试空白试剂以及样品溶液 6 次，得到样品浓度平均值 $\bar{X}$ ，因此在该标准曲线下分析的不确定度计算公式为：

$$u(\bar{X})=\frac{S_y}{b}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{m}+\frac{(\bar{X}-\bar{c}_0)^2}{\sum_{i=1}^n(c_i-\bar{c}_0)^2}}$$

式中： P 为测试次数； m 为 $n\times$ 重复次数 (n 为标准系列点数)； $\bar{c}_0$ 为标准系列各点浓度平均值； S_y 为直线回归标准偏差。

$$S_y=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n[y_i-(a+bc_i)]^2}{n-2}}$$

各测定相关参数和计算结果见表 3。

表 3 测定相关参数及计算结果

项目	Zn	Mn	Al
标样测量次数 m	18	18	18
标准曲线相关系数 R	0.9997	0.9999	0.9993
回归方程 $Y=bX+a$	0.4942X+0.0257	0.5114X+0.0245	0.6139X+0.0695
斜率 b	0.4942	0.5114	0.6139
截距 a	0.0257	0.0245	0.0695
标准偏差 S_y	0.0121	0.0178	0.0289
标液平均值 $\bar{c}_0$	5	5	5
样品测量次数 P	6	6	6
样品标准偏差 $S(\bar{X})$	0.0095	0.0237	0.0598
样品浓度平均值 $\bar{X}$	1.251	1.955	7.489
标准不确定度 $u(\bar{X})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.0152	0.0208	0.0251
相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{X})$	1.22%	1.06%	0.34%

2.2.7 样品重复性测量的不确定度 $u_{\text{rel重}}(\bar{X})$

仪器重复性测量产生的不确定度按 JJF 1059—1999 计算, 测量数据成正态分析, 属于 A 类评定^[13]。样品测量重复性不确定度 $u_{\text{重}}(\bar{X}) = S(\bar{X})/\sqrt{P}$, 所以, $u_{\text{rel重}}(\bar{X}_{\text{Zn}})$ $u_{\text{rel重}}(\bar{X}_{\text{Mn}})$ $u_{\text{rel重}}(\bar{X}_{\text{Al}})$ 分别为 0.46%, 0.49%, 0.33%。

2.2.8 相对合成标准不确定度及扩展不确定度

相对合成标准不确定度分别为:

$$u_{\text{rel}}(w_{\text{Zn}}) = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(D_1) + u_{\text{rel}}^2(P) + u_{\text{rel}}^2(D_2) + u_{\text{rel}}^2(\bar{X}) + u_{\text{rel重}}^2(\bar{X})}{}} = 1.92\%$$

$$u_{\text{rel}}(w_{\text{Mn}}) = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(P) + u_{\text{rel}}^2(D_2) + u_{\text{rel}}^2(\bar{X}) + u_{\text{rel重}}^2(\bar{X})}{}} = 1.81\%$$

$$u_{\text{rel}}(w_{\text{Al}}) = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(D_1) + u_{\text{rel}}^2(P) + u_{\text{rel}}^2(D_2) + u_{\text{rel}}^2(\bar{X}) + u_{\text{rel重}}^2(\bar{X})}{}} = 1.49\%$$

则合成标准不确定度为: $u(w_{\text{Zn}}) = \frac{cVd}{m} \times u_{\text{rel}}(\text{Zn}) =$

$$0.2164 \text{ mg/g}, u(w_{\text{Mn}}) = \frac{cVd}{m} \times u_{\text{rel}}(\text{Mn}) = 0.0319 \text{ mg/g},$$

$$u(w_{\text{Al}}) = \frac{cVd}{m} \times u_{\text{rel}}(\text{Al}) = 1.0144 \text{ mg/g}。$$

置信概率为 95% 时, 取包含因子 $K=2$, 则扩展不确定度为:

$$U(\text{Zn}) = K \times u(\text{Zn}) = 0.4328 \text{ mg/g} = 0.0433\%$$

$$U(\text{Mn}) = K \times u(\text{Mn}) = 0.0638 \text{ mg/g} = 0.0064\%$$

$$U(\text{Al}) = K \times u(\text{Al}) = 2.0288 \text{ mg/g} = 0.2029\%$$

2.3 分析结果

镁合金中各成分的质量分数分别为: $w_{\text{Zn}} = 1.1270\%$, $w_{\text{Mn}} = 0.1797\%$, $w_{\text{Al}} = 6.4468\%$ 。因此, 该方法测定镁合金样品中锌的质量分数为: $1.1270\% \pm 0.0433\%$; 锰为 $0.1797\% \pm 0.0064\%$; 铝为 $6.4468\% \pm 0.2029\%$ 。

4 结论

通过微波消解-ICP-OES 联合测定 AZ61 镁合金中的 Zn、Mn、Al 元素, 分析了影响测试结果中的不确定因素, 并对这些影响因素进行了不确定度评定。结果表明, 影响测试准确性的主要因素为样品溶液稀释、移液枪、标准曲线以及测试的重复性。

1) 标准溶液以及样品溶液稀释倍数越大, 不确定度也就越大。因此要降低稀释引入的不确定度, 可

选择浓度较低的标准贮备液、增大标准系列浓度、提高测试的线性范围以降低样品的稀释倍数。

2) 根据标准曲线拟合的不确定度可知, 浓度越低, 其相对不确定度越大。AZ61 镁合金中的合金元素为常量元素, 因此应该提高仪器分析的线性范围、标准曲线的配制技术, 以提高其相关系数。

因此分析样品时应对应以上条件进行优化, 提高样品重复性实验技术水平, 将测试不确定度降低到最低以确保分析的准确性, 从而为材料的性能优化提供可靠的实验依据, 提高镁合金装备的环境适应性。

参考文献:

- [1] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium Properties-Aplications-Potential[J]. Materials Science and Engineering, 2001(A302): 37-45.
- [2] 王新印, 周亚茹, 张鉴清, 等. 镁及其合金腐蚀析氢的研究现状[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 129-136
- [3] 杨小奎, 张涛, 张世艳, 等. 环氧富锌涂层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护能力研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(1): 18-23.
- [4] 杨明波, 潘复生, 李忠盛, 张静. Mg-Al 系耐热镁合金中的合金元素及其作用[J]. 材料导报, 2005, 19(4): 46-49.
- [5] 黄晓锋, 朱凯, 曹喜娟. 主要合金元素在镁合金中的作用[J]. 铸造技术, 2008, 29(11): 1574-1578.
- [6] 李振亮, 贾国栋, 张婧, 等. Al 对挤压态稀土镁合金腐蚀性的影响[J]. 铸造, 2014, 63(6): 556-559.
- [7] 贾瑞灵, 严川伟, 王福会. 不同铝添加量对镁合金显微组织及大气腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(5): 269-273.
- [8] 李冠群, 吴国华, 樊昱, 等. Al/Zn 比对镁合金组织、力学性能及腐蚀性的影响[J]. 铸造技术, 2005, 26(10): 922-926.
- [9] 周桂斌, 刘子利, 刘希琴, 等. Mn 对 Mg-5Al 镁合金腐蚀性能的影响[J]. 材料工程, 2012, (12): 12-17.
- [10] 李浩宇, 柏媛媛, 张海涛, 等. Mn 对 Mg-6.5Zn 合金热裂倾向性的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(10): 1237-1243.
- [11] 赵海, 王荣. ICP-AES 测定镁合金中的 Zn、Mn、Zr、Ce[J]. 光谱学实验室, 2003, 2(2): 295-297.
- [12] 冯艳秋, 李汉超, 张艳茹. ICP-AES 测定镁合金中 Nd、Al、Ni、Cu、Be、Zn、Mn、Ce 和 Si 等 9 种元素[J]. 光谱实验室, 2005, 22(6): 1289-1293.
- [13] JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].
- [14] JJG 196—2006, 常用玻璃量器检定规程[S].
- [15] 赵海峰, 张辉珍, 谢寒冰, 等. 移液枪和移液管对测量结果不确定度的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(21): 3775-3778.
- [16] 龚剑, 占永革. 标准溶液稀释不确定度评定[J]. 实验技术与管理, 2011, 28(5): 52-53.