

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钢丝帘线三相合金镀层的钴含量

吕青, 张开云, 陶爱梅, 崔恒伟

(江苏兴达帘线股份有限公司, 江苏 兴化 225721)

摘要: 研究电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钢丝帘线三相合金镀层的钴含量。确定仪器分析参数为: 分析谱线波长 238.892 nm, 高频发生器发射功率 1.2 kW, 等离子气体流量 15.0 L·min⁻¹。试验结果表明, 钴含量测定标准曲线的线性相关因数为0.999 975, 检出限为0.001 86 μg·mL⁻¹, 相对标准偏差小于1%, 回收率为100.59%~101.66%。该方法结果准确, 重复性好。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱仪; 钢丝帘线; 三相合金镀层; 钴含量; 准确性; 回收率

中图分类号: TQ330.38⁺9; O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1006-8171(2020)12-0764-03

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.12.0764



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

钢丝帘线是子午线轮胎的重要骨架材料, 而钢丝帘线与橡胶之间的粘合力对于轮胎性能非常重要^[1-2]。为了获得较大的钢丝帘线与橡胶间粘合力, 尤其是减小在高温潮湿条件下老化导致的粘合力降幅, 国内轮胎行业一直在橡胶中广泛应用钴盐^[3]。钴是一种战略物资且价格昂贵, 而钢丝帘线黄铜镀层中只有20%的钴起到有效的粘合增进作用^[4], 且钴盐用量的控制比较困难, 如果用量过小, 粘合强度可能不达标, 用量过大, 又可能会对胶料物理性能产生不良影响, 加速二烯基橡胶分子氧化, 导致橡胶早期老化, 降低钢丝帘线与橡胶的粘合力保持率^[5-7]。

近几年, 国内外帘线生产厂家进行了铜-锌-钴三相合金镀层钢丝帘线的研发并取得突破性进展, 而准确控制三相合金镀层中的钴含量非常重要。传统的钴含量测定方法有滴定法和分光光度法, 但存在样品前处理时间较长、操作步骤繁琐、化学试剂种类多等缺点。

本工作采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)法对钢丝帘线三相合金镀层的钴含量进行测定, 以满足现代化生产和实验室分析的需要。

作者简介: 吕青(1987—), 女, 河北唐山人, 江苏兴达帘线股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事实验室管理及测试方法研究工作。

E-mail: lvq@xingda.com.cn

1 实验

1.1 试剂

质量浓度为1 000 μg·mL⁻¹的钴标准溶液储备液, 国家有色金属及电子材料分析测试中心提供; 浓硝酸(GR级), 市售品。

1.2 测试仪器及条件

720型ICP-OES仪, 美国安捷伦科技有限公司产品, 波长范围为167~785 nm, 配置CCD检测器, 玻璃同心雾化器和玻璃气旋式雾化室。

ICP-OES仪测试条件如下: 一次读数时间 3 s, 仪器稳定延时 15 s, 辅助气体流量 2.25 L·min⁻¹, 雾化器压力 200 kPa, ICP炬的观测方式 轴向观测。

1.3 试样制备

准确称取钢丝帘线1.000 g, 截成小段或打卷, 置于聚四氟乙烯烧杯中, 加入10 mL浓硝酸, 待试样溶解完全后, 转移至200 mL容量瓶中, 用蒸馏水定容至刻度, 摇匀。用质量浓度为1 000 μg·mL⁻¹的钴标准溶液逐级稀释, 配制质量浓度为0, 1, 2, 3, 4和5 μg·mL⁻¹的系列钴标准溶液。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的选择

2.1.1 分析谱线波长

选择最优的分析谱线对待测元素的定性和定

量分析很关键,必要时可采用基体匹配法及干扰系数校正法进行校正。按照待测试样的基体、待测元素和共存元素的含量,配制相应的单标元素标准溶液,初选波长为238.892,228.615,230.786和236.873 nm的4条灵敏线对溶液进行谱线扫描,根据谱线的信噪比、灵敏度及光谱干扰情况,选择灵敏度高、光谱干扰小、背景低及信噪比高的谱线作为分析谱线,最终确定钴元素的分析谱线波长为238.892 nm。

2.1.2 高频发生器发射功率

高频发生器功率直接影响激发温度、电子密度及其空间分布,从而影响仪器的分析性能。激发强度-功率关系曲线如图1所示。

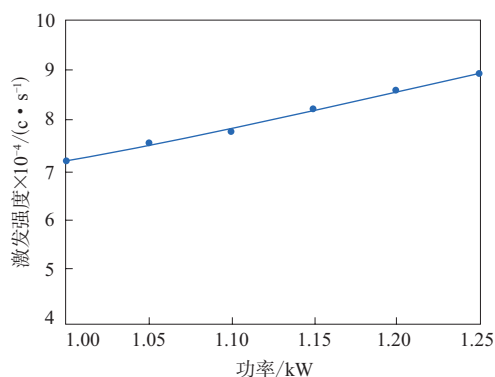


图1 高频发生器激发强度-功率关系曲线

由图1可知,高频发生器激发强度随着功率的增大而增大。功率增大,则等离子温度升高,谱线强度增大,检测的灵敏度和稳定性提高,但背景也相应增强,且功率过大会影响炬管和高频发生器的使用寿命。综合考虑仪器的稳定性和使用寿命,确定高频发生器的发射功率为1.2 kW。

2.1.3 等离子气体流量

等离子气体的主要作用是形成等离子体及保护炬管不因过热而熔化,在一般有机溶剂分析中等离子气体的流量对元素的分析结果没有太大影响。质量浓度为5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的钴等离子气体流量为13.5,15.0,16.5和18.0 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,钴强度分别为84 539.5,85 989.1,79 370.0和76 730.6 $\text{c} \cdot \text{s}^{-1}$ 。可见等离子气体流量为13.5和15.0 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 对灵敏度的影响不大,同时考虑保证仪器的正常运行,等离子气体流量取15.0 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 标准曲线绘制

对系列钴标准溶液进行测定,钴含量测定标

准曲线如图2所示,该曲线线性关系方程为 $y = 14\,109.688x + 47.2$,相关因数为0.999 975。

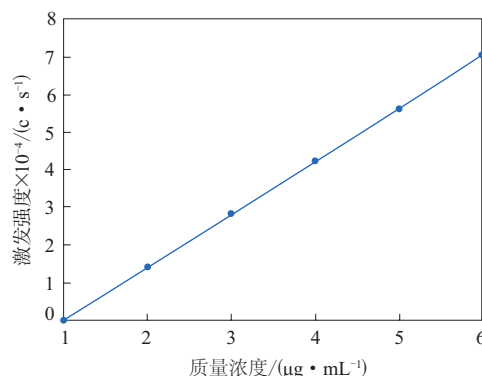


图2 钴含量测定标准曲线

从图2可以看出,钴含量测定标准曲线具有良好的线性关系。

2.3 检出限和检测下限

在选定的仪器工作条件下,对分析样品的空白试剂进行测试,分别以11次测定结果标准偏差的3和10倍作为检出限和检测下限,计算结果表明,标准偏差、检出限和检测下限分别为0.000 6, 0.001 86和0.006 0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.4 准确性和精密度

配制2份标准曲线范围内的不同浓度钴标准溶液,按照确定的分析条件各测定10次,结果如表1所示。

表1 方法准确性试验结果

项 目	溶液1	溶液2
标准值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	2.000 0	4.000 0
测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)		
第1次	2.012 6	4.010 8
第2次	2.005 5	4.036 5
第3次	2.016 3	3.998 2
第4次	1.988 3	4.009 5
第5次	2.018 2	4.007 5
第6次	2.018 1	4.009 2
第7次	2.007 8	4.038 2
第8次	2.020 1	4.046 7
第9次	2.023 5	4.036 6
第10次	2.015 6	4.035 4
平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	2.012 6	4.022 9
相对误差/%	0.63	0.57

由表1可见,钴含量测定结果的相对误差小于1%,表明方法的准确性高,试验方法可靠。

不同钢丝帘线镀层的钴含量测定精密度试验

结果见表2。

由表2可见,钢丝帘线镀层的钴含量测定结果的相对标准偏差小于1%,表明ICP-OES法测定钢丝帘线镀层的钴含量的精密度很高。

2.5 回收率

配制质量浓度为1.5、2.5和3.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的钴标准溶液,进行回收率试验,结果见表3。

由表3可以看出,钴含量测定值接近实际值,

回收率在100.59%~101.66%之间。

3 结语

综合考虑分析谱线、高频发生器发射功率和等离子气体流量的影响,确定了ICP-OES法测定钢丝帘线三相合金镀层中钴含量的适宜分析条件,测定标准曲线的相关因数为0.999 975,该方法操作简便,分析速度较快。

通过准确性、精密度和回收率试验,证明该测定方法的数据可靠,准确性和精密度高,可用于钢丝帘线三相合金镀层中钴含量的快速测定。

表2 方法精密度试验结果

项 目	样品1	样品2	样品3
测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$			
第1次	2.204 7	2.492 4	2.210 5
第2次	2.214 0	2.477 4	2.230 6
第3次	2.209 9	2.457 1	2.256 8
第4次	2.207 7	2.464 1	2.229 9
第5次	2.214 6	2.456 3	2.231 9
第6次	2.209 1	2.461 4	2.226 4
第7次	2.206 8	2.483 1	2.222 6
第8次	2.209 5	2.465 1	2.245 8
第9次	2.211 3	2.469 5	2.242 9
第10次	2.178 5	2.480 5	2.230 1
平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	2.206 6	2.470 7	2.232 8
标准偏差/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.010 3	0.012 1	0.013 0
相对标准偏差/%	0.47	0.49	0.58

表3 钴含量测定回收率

项 目	标准溶液质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$		
	1.500 0	2.500 0	3.500 0
测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	1.508 8	2.539 2	3.558 0
回收率/%	100.59	101.57	101.66

参考文献:

- [1] 李利,刘潇冬,王瑞. 试样因素对橡胶-钢丝帘线粘合性能测试的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(2):227-230.
- [2] 李利,万呈呈,杨林彬,等. 氯丁橡胶-黄铜粘界面微量元素含量对粘合力的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(8):573-576.
- [3] 刘华,董秀玲,谷宁,等. 钢丝帘布附胶粘合性能及动态粘弹性能研究[J]. 轮胎工业,2018,38(1):31-34.
- [4] Buytaert G, Wang B X, Luo Y W. Superior Adhesion of Rubber and Steel Cord Coated with Cu-Zn-Co Ternary Alloy[J]. Rubber World, 2015,252(6):20-24.
- [5] 赵美霞,高军,杨宁,等. 橡胶-金属钴盐粘合剂硼酰化钴的合成研究[J]. 应用化工,2011(1):64-67.
- [6] 郑晖,曾凡伟. 橡胶与金属骨架材料粘合强度的影响因素[J]. 橡胶工业,2013,60(11):697-701.
- [7] 董文武,朱黎澜,谢上盛. 橡胶粘合增进剂硼酰化钴含量的测定及其对胶料性能的影响[J]. 橡胶科技,2016,14(9):49-52.

收稿日期:2020-07-31

Determination of Cobalt Content in Three-phase Alloy Coating of Steel Cord by ICP-OES

LYU Qing, ZHANG Kaiyun, TAO Aimei, CUI Hengwei

(Jiangsu Xingda Steel Tyre Cord Co., Ltd, Xinghua 225721, China)

Abstract: The determination of the cobalt content in the three-phase alloy coating of steel cord by inductively coupled plasma optic emission spectrometry (ICP-OES) was studied. The analytical parameters of the instrument were as follows: the analytical spectrum line wavelength 238.892 nm, the emission power of the high frequency generator 1.2 kW, and the plasma gas flow rate 15.0 L $\cdot$ min⁻¹. The test results showed that the linear correlation factor of the standard curve for determination of cobalt content was 0.999 975, the detection limit was 0.001 86 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, the relative standard deviation was less than 1%, and the recovery rate was 100.59%~101.66%. This method had accurate results and good repeatability.

Key words: ICP-OES; steel cord; three-phase alloy coating; cobalt content; accuracy; recovery rate