

K14高温合金中铋、锡、铅、锑 的化学-光谱测定

六二一所高温合金杂质分析组

一、引言

铋、锡、铅、锑、砷等低熔点金属，残存于高温合金中，对合金性能有很大的影响。因此，要求严格控制和准确测定它们的含量。

采用化学分离光谱测定的方法，是由于合金中基体元素被分离，杂质得到浓缩，既提高光谱测定的灵敏度；又消除基体效应，也可用纯试剂合成标样，解决了光谱标准样品问题，是目前一种通用的方法。过去使用硫化氢分离手段^(1,2)，或用硫化物共沉⁽³⁾测定杂质元素，分离操作手续复杂，流程长，容易受污染，试剂往往空白值高。我们曾用硫代甘醇氨基萘⁽⁴⁾试剂的冰醋酸溶液在硫酸介质中沉淀高温合金中这些杂质，受合金中钨、钼干扰；砷、铋和锑、锡分离条件不同还要分别进行，而铅在此条件下分离不完全，分离手续也比较麻烦。

众所周知，砷、锑、铋、锡、铅呈碘化物状态时，可以被甲基异丁基甲酮（Metyl-Iso-Butyl Ketone）简称MIBK萃取^(5,6)，作者研究于10%盐酸介质中含有2%抗坏血酸和6%碘化钾在甲基异丁基甲酮中占5%三辛基氧磷（TOPO）抽取后直接用原子吸收光谱测定 <0.1 ppm，这些杂质，方法精确度能达到 5 ± 0.3 ppm。冶金部金属研究所于1974年研究过钢和高温合金中微量有害杂质的化学-光谱法，⁽⁷⁾研究工作比较细致，获得成效。本工作是在他们的基础上进行的。为了降低空

白值选择易用化学方法提纯而络合能力亦效强的柠檬酸铵作为络合剂⁽⁸⁾、盐酸羟胺为还原剂，碘化铵也是经过纯化。通过以上试剂提纯之后，试剂空白值一般可以达到1 ppm数量级以下；从而提高分析K3、K14高温合金底样分析的精确度。

二、条件试验

1. 络合剂、还原剂的选择

高温合金中常含有钨、钼等元素，这些元素经王水溶解后就产生沉淀，过滤除去会使一些元素，尤其是铅结果偏低。这就需要选择一种络合剂在氨性溶液中使钨、钼溶解。络合剂很多，有草酸、酒石酸及柠檬酸铵等，但草酸、酒石酸难于用化学方法提纯来降低试剂空白值，柠檬酸铵则能用化学方法提纯，络合能

表1 K14合金

元 素	加入量 %	不加TOPO %	加入TOPO %
锑	0.0005	0.00045	0.00048
		0.00054	0.00039
		0.00056	0.00056
锡	0.0010	0.0008	0.0006
		0.0010	0.0008
铅	0.0005	0.00038	0.00029
		0.00039	0.00039
铋	0.0003	0.00017	0.00015
		0.00018	0.00017

表2 K3合金

元 素	加入量 %	不加 TOPO %	加入 TOPO %
铈	0.0005	0.00047	0.00050
		0.00037	0.00061
		0.00036	0.00047
		0.00044	0.00063
		0.00063	0.00059
		0.00066	0.00056
锡	0.0010	0.0008	0.0009
		0.0009	0.0010
		0.0008	0.0010
		0.0009	0.0009
		0.0010	0.0011
		0.0012	0.0008
铋	0.0005	0.00038	0.00043
		0.00041	0.00041
		0.00042	0.00043
		0.00034	0.00035
		0.00035	0.00034
		0.00038	0.00032
铅	0.0005	0.00032	0.00042
		0.00040	0.00042
		0.00051	0.00037
		0.00044	0.00047
		0.00048	0.00052

表 3

元 素	加 入 量 %	测 得 量 %
铈	0.0004	0.0004
	0.0006	0.00065
	0.0002	0.00024
	0.004	0.0044
铋	0.0006	0.0007
	0.0002	0.00023
	0.0001	0.00011
	0.00006	0.00006
锡	0.0006	0.00064
	0.0002	0.00019
	0.0001	0.00019
铅	0.0006	0.00064
	0.0002	0.00024
	0.0001	0.00009

力亦较强，我们选用了柠檬酸铵。

铁基高温合金在用碘化铵、甲基异丁基甲酮萃取时，高价铁会使碘化铵游离出金属碘，需要选用还原剂使高价铁还原呈低价。还原剂有抗坏血酸、硫酸联氨、盐酸羟胺等，抗坏血酸不易用化学方法提纯，硫酸联氨溶解度小，盐酸羟胺则具有以上二种优点，我们选用盐酸羟胺来作还原剂。

2. 酸度试验

资料介绍用碘化物抽取铅、锡、铈、铋等元素，硫酸浓度自2~8N都可以，砷要在高酸度下抽取率才高。试验证明，硫酸浓度提高到9~10N 砷的抽取率提高并不明显，反而增加光谱样品粘度，激发时易溅出影响再现性，故硫酸浓度选为8N。

3. 三辛基氧膦 (TOPO) 的作用

文献^[5]介绍在碘化物抽取时，于10% 盐酸溶液样品中，加入三辛基氧膦可提高抽取率，我们试验了用5% 三辛基氧膦的甲基异丁基甲酮来进行抽取比较，结果列于表1和表2。

以上试验结果是在碘化物浓度为0.5M；硫酸浓度为8N条件下进行。从分析数据看来，加入TOPO 与不加TOPO对K14, K3 合金分析结果无多大差异。对加入TOPO试剂之后，高温合金中钼大量被抽取下来，因而在摄谱时，严重受钼谱线干扰，促使谱线背景加重。本方法确定不加TOPO。

4. 纯溶液的抽取

吸收铈、铅、锡、铋四元素纯杂质溶液于150毫升烧杯中，各加1:1 硫酸5毫升，50% 柠檬酸铵，氨水5毫升。用1:1 硫酸调节溶液pH~7，加浓硫酸11毫升，冷却，加碘化铵3.6克，移入100毫升分液漏斗中，使溶液总体积呈50毫升，加甲基异丁基甲酮20毫升，振荡2分钟，静止分层，弃去水层，有机层用含有碘化铵的硫酸水洗涤两次，每次10毫升，弃去水层，保留有机层，洗涤后的有机层加1:1 硝酸10毫升，使有机层红色褪去，再加10毫升蒸

表 4

含量% 元素	No	1	2	3	4	5	6	7
铋		0.00002	0.00005	0.0001	0.0002	0.005	0.001	0.002
铅		0.00002	0.00005	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.002
锑		0.00002	0.00005	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.002
锡		0.00005	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.004	0.01

表 5

杂质浓度 元素	No	1	2	3	4	5	6	7
铋		5	12.5	25	50	125	250	500
锑		5	12.5	25	50	125	250	500
锡		5	12.5	25	50	125	250	500
锡		12.5	25	50	125	250	1000	2500

馏水振荡2分钟，静止分层，水层放入100毫升烧杯中，有机层再加15毫升蒸馏水振荡2分钟，静止分层，水层合并在一起，在低温蒸发至小体积加入0.1克碳粉，蒸干，赶尽硫酸烟，称入0.1克内标碳粉，磨匀，装入光谱碳电极孔穴内径3.5×3毫米内待摄谱。

纯溶液抽取回收结果列于表3。

三、分析步骤

1. 化学试剂

1) 盐酸、硝酸、硫酸、氨水均用特纯

2) 柠檬酸铵，50%溶液

称取柠檬酸铵50克溶于70毫升水中，用氨水调节 pH~9，用0.005%二苯磺脲、三氯甲烷

溶液抽取数次直至二苯磺脲呈绿色为止。再用三氯甲烷抽取溶液中过剩的二苯磺脲，过滤，最后用水稀释至100毫升。

3) 盐酸羟胺，20%溶液

称取20克盐酸羟胺溶于70~80毫升水中，用氨水中和至 pH~8，用0.005%二苯磺脲三氯甲烷溶液抽取数次，直至二苯磺脲呈绿色，再用三氯甲烷抽取溶液中过剩的二苯磺脲。用1:1硫酸中和至pH~6，用水稀释至100毫升。

4) 洗涤液

水：硫酸：碘化铵 = 39 毫升：13 毫升：3克

5) 碘化铵（特纯）

6) 甲基异丁基甲酮（分析纯）

7) 锡标准溶液

称取纯锡0.1克，置于150毫升烧杯中，加

盐酸50毫升低温加热溶解,冷却后,移入1000毫升容量瓶中,加盐酸150毫升,用水稀释至刻度,摇匀,该溶液1毫升含锡0.1毫克。

8) 铈标准溶液

称取纯铈0.1克,置于150毫升烧杯中,以10毫升硫酸加热溶解,冷却后移入1000毫升容量瓶中,用10%硫酸稀释至刻度,摇匀,该溶液1毫升含铈0.1毫克。

9) 铋标准溶液

称取纯铋0.1克于150毫升烧杯中,加20毫升1:1硝酸加热溶解,以盐酸赶硝酸三次,每次加盐酸5毫升,蒸发后加盐酸50毫升,移入1000毫升容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,该溶液1毫升含铋0.1毫克。

10) 铅标准溶液

称取纯铅0.1克于150毫升烧杯中,以1:1硝酸10毫升加热溶解,蒸发至近干,用盐酸赶硝酸三次,每次加盐酸5毫升,最后加盐酸10毫升及少量水,加热溶解盐类,冷却移入1000毫升容量瓶中,用1:3盐酸稀释至刻度,摇匀,该溶液1毫升含铅0.1毫克。

2. 光谱标准样品的配制

按表4含量要求计算各元素浓度列于表5,分别注入150毫升烧杯中,加10毫升硝酸,低温蒸发至小体积加2.5克光谱纯碳粉,蒸干,强热赶尽硫酸烟之后,再加2.5克内标碳粉,磨匀,装入称量瓶中备用。

光谱内标碳粉的配制

定量称取光谱纯碳粉(光谱纯碳电极,用细锉刀加工粉末)10克,联二亚硫酸钠(保险粉)400毫克,氧化铜250毫克,以及含有0.5%二氧化锆的碳粉200毫克,在玛瑙乳钵中研磨均匀备用。

当测定铅、锡、铋、铈大于0.0005%要将标准和样品稀释1倍,即0.2克碳粉和0.2克内标碳粉并一次曝光。保证分析的准确性。

3. 化学分离手续

称取1克试样,置于150毫升烧杯中,加盐

酸15毫升,硝酸3毫升,低温加热溶解,待试剂溶完后,加1:1硫酸5毫升,加热冒硫酸烟冷却,加10毫升50%柠檬酸铵,低温加热,加氨水15毫升,温热使钨溶解,冷后,加1:1硫酸2毫升(如半铁基高温合金加20%盐酸羟胺10毫升)浓硫酸11毫升迅速冷却。铁基高温合金除加盐酸羟胺以外,另加0.1克抗坏血酸,以保证铁还原完全。加碘化铵3.6克移入100毫升分液漏斗中,用少量水洗涤烧杯,使总体积约50毫升左右,用20毫升甲基异丁基甲酮抽取2分钟,静止分层,弃去水层,有机层用洗涤液洗涤两次,每次10毫升,弃去水层,洗涤后的有机层加1:1硝酸10毫升,摇动,放至红色褪去,再加10毫升水,反抽取2分钟,水层放入100毫升烧杯中,再用15毫升水反抽取2分钟,与水层合并,置于低温电炉上蒸发至小体积,加0.1克碳粉,再加热至干,除尽硫酸烟,加0.1克内标碳粉,至玛瑙乳钵中研磨均匀。

4. 光谱测定条件

摄谱仪:中型石英摄谱仪Q-24狭缝宽度 6μ ,遮光板全圆,光圈1:15,分析间隙用遮光板5照明投影控制。

激发光源:直流电弧,电压400伏,电流5安培,曝光时间 2×30 秒,样品置阳极激发。

上电极:光谱纯碳棒加工成 30° 圆锥形,顶端加工成 $\phi 1$ 毫米。

下电极:光谱纯碳棒加工成 $\phi 3.5 \times 3$ 毫米孔径样品,直接塞在孔穴内压紧。

感光板:天津1型,按其说明书条件洗相,温度控制在 $18 \sim 20^\circ\text{C}$,显影时间4分钟,分析线对:

Pb 2833.07 - Ge 2709.63 Å

Sb 2598.06 - Ge 2592.54 Å

Bi 3067.72 - Ge 2709.63 Å

Sn 2706.51 - Ge 2709.63 Å

各元素定标曲线的座标 $\Delta W - \log C$ 。

按以上条件测定的数据和不同方法的对照的结果列于表6、表7。

表 6

合金牌号	铅	铋	锑	锡
K3底样	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.00018
				0.00013
				0.00018
				0.00019
				0.00018
				0.00015
				0.00015
K14底样	<0.0001	<0.0001	0.00022	0.0020
			0.00039	0.0021
			0.00029	0.0018
			0.00029	0.0017
K3试样	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.00032
				0.00043
				0.00040
				0.00041
				0.00039
K14试样	<0.0001	<0.0001	0.00026	0.0009
			0.00026	0.0010
			0.00032	0.0009
			0.00030	0.00093
			0.00033	0.00093
			0.00029	0.0010

四、方法准确度和灵敏度

方法的观察限较高,铋、铅、锑可达 $2 \times 10^{-5}\%$,锡达 $5 \times 10^{-5}\%$,由于测定灵敏度主要受试剂空白的限制,因此,方法实际只达到灵敏度均在 $1 \times 10^{-4}\%$ 以上,测定值在1微克(一克样品)以上数值有效。本方法采取高纯碘化

铵柠檬酸铵和盐酸羟胺进行再次纯化,铅、锡的空白值可以控制在1ppm以下。

为了统计方法的准确度,我们从分析底样和K3、中2#合金进行统计光谱重复性偏差:锡、锑为10%;铅、铋均在13%;经多次与化学分析对照结果列于表7。从样品多次加入量回收结果来看,方法的回收率,大部份元素均在90%以上,个别最低的出现过70~80%。

表 7 不同方法分析对照

合金牌号	方 法	分 析 结 果 %			
		铅	铋	锑	锡
K3样底	化学-光谱	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.00016
	化 学	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.00011
K3试样	化学-光谱	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.00040
	化 学	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.00028
K32#	化学-光谱	0.0016	0.0010	0.0010	0.00064
	化 学	0.0017	0.0012	0.0011	0.00055
K14底样	化学-光谱	<0.0001	<0.0001	0.00027	0.0019
	化 学	<0.0001	<0.0001	0.00027	0.0018
K14试样	化学-光谱	<0.0001	<0.0001	0.00029	0.00094
	化 学	<0.0001	<0.0001	0.00034	0.00086

注：1. 上述数据系6~15次平均结果。

2. 由于试剂空白所限，分析结果取0.0001%以上有效。

五、结 论

通过日常分析的实践考验，我们认为本方法具有它的通用性。除分析K3, K14合金外，尚扩大分析GH—33、GH—36、KE、K6、K19等合金。还可以分析铁、镍、铬、钴等原材料中杂质元素。

参 考 文 献

- [1] 铁基高温合金中杂质光谱分析
- [2] 铁基高温合金中砷、锑、铋、锡、铅光谱化学分析方法
- [3] Appt. Spect. V.24, No 5 1970
- [4] 铁、镍高温合金光谱化学分析方法 1972年
- [5] Analyst V.97 p19~28 1972
- [6] Analytic. Chim. Acta 39. 447. 1967
- [7] 钢和高温合金中微量有害杂质（铅、砷、锑、铋、锡、碲）的化学-光谱测定
1975年冶金工业部金属研究所
- [8] 钢铁工业分析
鞍山钢铁公司

标 准 消 息

（一）石油化工部 乳化油部标准

SY1374—77代替SY1374—65；

石油化工部 石油脂型防锈脂

部试行标准 SY157—77S；

石油化工部 置换型防锈油

部试行标准 SY1576—77S，

以上三标准自一九七七年十一月一日起实施。

（二）石油化工部 2号喷气燃料部标准

SY1006—77代替SY1006—66；

石油化工部 3号喷气燃料部试行标准

SY1008—77S；

石油化工部 4号喷气燃料部试行标准

SY1006—77S；

石油化工部喷气燃料中微量铜测定法

部试行标准 SY2230—77S，

以上四标准自一九七七年十二月一日起实施。

上述标准资料我部系统由三〇一所资料室统一与石化院洽购，有关单位如需要，请直接与三〇一所联系。