

高温合金中铅、铈和镉的原子 吸收-石墨炉法测定

赵 祎 朱重庆

高温合金中的微量杂质铅、铈、镉、铋等均
为低熔点金属, 它们的存在严重影响合金的性
能, 其含量超出允许限量, 会给航空产品带来
巨大危害。为保证合金材料的质量, 要求建立
准确、灵敏而又快速的分析方法。

过去采用的化学分析方法^[1,2], 往往须经
过繁杂的分离手续, 操作复杂, 分析周期长,
而且易受污染。化学-光谱法是国内广泛被采
用的日常分析方法^[3,4]。原子吸收-石墨炉法具
有灵敏度高、重现性好、分析速度快等特点,
目前在国外已经成为高温合金和钢中多种微量
元素最成功的分析方法之一^[5-9], 但在国内由
于缺少设备而使这一工作的开展受到限制。我
们参考了有关资料, 并考虑到本实验室的仪器
条件, 将所制备的试样溶液进行铅、铈、镉三
元素的原子吸收-石墨炉法测定, 初步取得了
满意的结果, 为以后扩大分析范围、改进分析
方法创造了有利条件。

实 验 部 份

本方法是基于在8N硫酸介质中, 以碘化物
形式用甲基异丁基甲酮萃取待测杂质元素, 再
以稀硝酸反萃取后进行原子吸收-石墨炉法测
定。关于制备试样溶液的条件试验, 资料^[4]
已有论述, 本文只介绍原子吸收-石墨炉测定条
件的选择、回收率及方法重现性的试验结果。

一、仪器

WFX-1型原子吸收分光光度计。

石墨炉及其电源。

Z3-100型函数记录仪。

二、试剂

1. 盐酸: 特纯。

2. 硝酸: 特纯。

3. 硫酸: 特纯。

4. 氨水: 特纯。

5. 柠檬酸铵: 50%溶液。称取柠檬酸铵
50克溶解于70毫升水中, 用氨水调节至pH~9,
用0.005%二苯磺脲三氯甲烷溶液萃取数次, 直
至二苯磺脲呈绿色为止。再用三氯甲烷萃取溶
液中过剩的二苯磺脲, 过滤后用水稀释至100
毫升。

6. 盐酸羟胺: 20%溶液。称取盐酸羟胺
20克溶解于70毫升水中, 用氨水调节至pH~8,
用0.005%二苯磺脲三氯甲烷溶液萃取数次,
直至二苯磺脲呈绿色为止。再用三氯甲烷萃取
溶液中过剩的二苯磺脲。用1:1硫酸中和至
pH~6, 以水稀释至100毫升。

7. 碘化铵: 特纯。

8. 甲基异丁基甲酮: 分析纯。

9. 洗涤液:

水: 硫酸: 碘化铵 = 39毫升: 13毫升: 3克。

10. 铅标准溶液: 称取纯铅0.1克, 以20毫
升1:1硝酸溶解后移入1000毫升容量瓶, 以
水稀释至刻度, 摇匀。此溶液每毫升含铅0.1毫
升。使用时稀释至每毫升含铅1微克。

11. 铈标准溶液: 称取纯铈0.1克, 以20毫
升1:1硝酸溶解后移入1000毫升容量瓶, 以
水稀释至刻度, 摇匀。此溶液每毫升含铈0.1毫
克。使用时稀释至每毫升含铈1微克。

12. 镉标准溶液: 称取纯镉0.1克, 以20毫

升1 : 1 硝酸溶解后移入1000毫升容量瓶, 以水稀释至刻度, 摇匀。此溶液每毫升含镉0.1毫克。使用时稀释至每毫升含镉0.1微克。

三、干燥、灰化及原子化电流的选择

于50毫升容量瓶中分别加入铅2微克、铊2微克、镉0.2微克, 加入1 : 1 硝酸10毫升, 以水稀释至刻度, 摇匀。按照测定时的仪器条件, 分别进行干燥、灰化、原子化电流的选择。

1. 干燥电流

经多次试验证明, 测定铅、铊、镉时, 干燥电流选择15安、干燥时间30秒为宜。

2. 灰化电流 (见图1)

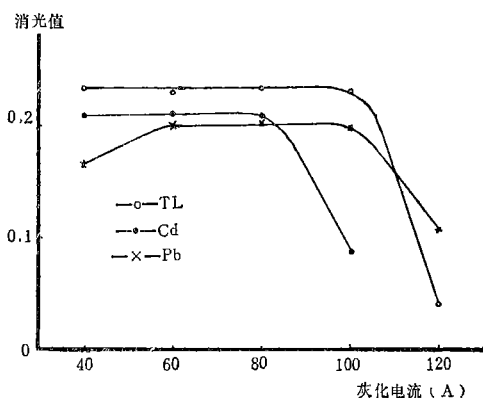


图1 灰化电流选择

由图1看出, 灰化电流应分别选为: 铅90安, 铊90安, 镉70安。灰化时间选择20秒。

3. 原子化电流 (见图2)

由图2看出, 原子化电流应分别选为: 铅280安, 铊300安, 镉240安, 原子化时间选择6秒。

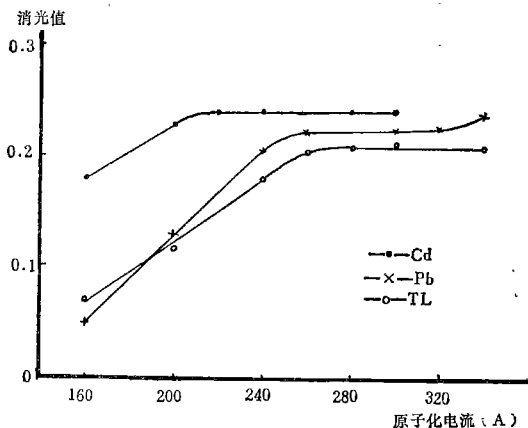


图2 原子化电流选择

四、萃取与不萃取对标准曲线的影响

于5个50毫升容量瓶中, 分别加入不同量

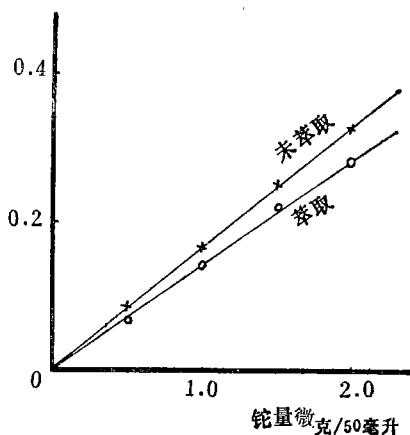


图3 铅标准曲线

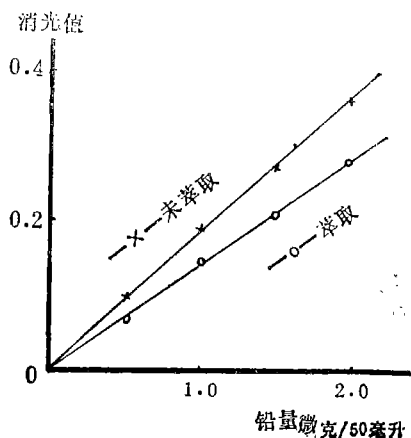


图4 铅标准曲线

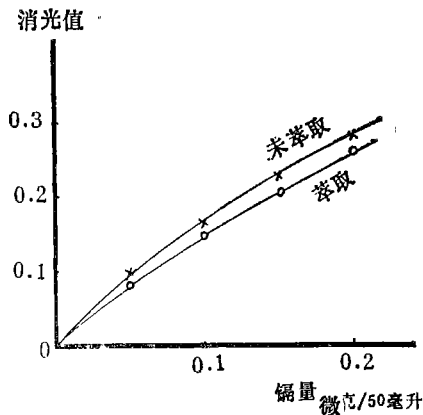


图5 镉标准曲线

的铅、铈、镉标准溶液, 加入 1 : 1 硝酸10毫升, 以水稀释至刻度, 摇匀。另于 5 个150毫升烧杯中, 分别加入相应量的铅、铈、镉标准溶液, 加入盐酸15毫升、硝酸 2 毫升, 以下按分析程序进行。将所制备的两组溶液按照选定的仪器条件进行测定, 并绘制标准曲线如图 3、4、5 所示。

图 3、4、5 表明, 绘制铅、铈、镉的标准曲线, 标准亦需萃取分离。

五、回收试验

称取试样M002(主要成份及其百分含量为镍余量, 铬10, 铝5.5, 钨10, 钴 10, 钛1.5, 铅1.5) 0.25克数份。加入不同量的铅、铈、镉标准溶液, 按分析程序进行操作, 测出回收率列于表 1 中。

表 1 回收试验结果

元素	加入量 (微克)	测得量 (微克)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
铅	0.5	0.56	112	110
		0.54	108	
	1.0	1.02	102	102
		1.02	102	
	1.5	1.54	102	93
		1.26	84	
	2.0	2.08	104	101
		1.94	97	
	2.5	/	/	97
		2.42	97	
铈	0.5	0.48	96	96
		0.48	96	
	1.0	1.14	114	107
		1.00	100	
	2.0	2.00	100	96
		1.82	91	
	2.5	2.58	104	99.5
		2.25	95	
	3.0	3.00	100	100
		3.00	100	
镉	0.05	0.054	108	101
		0.047	94	
	0.10	0.100	100	98.5
		0.097	97	
	0.15	0.152	101	103.5
		0.159	106	
	0.20	0.200	100	99.5
		0.198	99	
	0.25	0.250	100	100
		0.250	100	

注: 本表所列两次试验数据。

回收试验结果表明, 本方法准确度较好。

六、方法重现性试验

目前尚无已知杂质元素含量的高温合金标准样品, 我们选择于试样牌号为C242的合金(主要成份及其百分含量为: 镍余量, 铬22, 钼10, 钴10)中加入铈、镉进行方法重现性试验, 铅为合金中已有成份。测定镉时将试样溶液稀释10倍。试验结果列于表 2 中。

试验结果表明, 本方法重现性良好, 具有灵敏、准确、稳定、易于掌握的特点。

分 析 程 序

称取试样0.25克置于150毫升烧杯中, 加入盐酸15毫升、硝酸 2 毫升、低温加热溶解。待试样溶完后, 加入 1 : 1 硫酸 5 毫升, 加热冒硫酸烟, 冷却, 加50%柠檬酸铵溶液10毫升, 加氨水15毫升, 温热使钨溶解, 冷却后 1 : 1 硫酸 2 毫升(如为半铁基高温合金, 再加入20%盐酸羟胺溶液10毫升), 加浓硫酸11毫升, 迅速冷却。加碘化铵3.6克, 移入100毫升分液漏斗, 用少量水洗涤烧杯, 控制总体积约为50毫升。用20毫升甲基异丁基甲酮萃取 2 分钟, 静置分层后弃去水相, 有机相用洗涤液洗涤两次, 每次10毫升, 弃去水相。于洗涤后的有机相中加入 1 : 1 硝酸10毫升, 轻轻摇动几下, 放至红色退去, 再加水10毫升, 反萃取 2 分钟, 静置分层后将水相放入50毫升容量瓶, 再用15毫升水反萃取一次, 将水相合并于50毫升容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀。按照表 4 所列仪器条件进行原子吸收-石墨炉测定, 由标准曲线中查出各待测元素的含量。

标准曲线的绘制:

于数个150毫升烧杯中, 按表 3 分别加入各元素标准溶液, 加入盐酸15毫升、硝酸 2 毫升, 以下按分析程序进行, 测出峰值并绘制标准曲线。

讨 论

1. 本方法灵敏、准确、快速。根据本法

表2 重现性试验结果

元素	加入量 (%)	测 得 量 (%)			平均结果 (%)	标准偏差 (%)
铅	0	0.00062	0.00066	0.00063	0.00064	0.000031
		0.00066	0.00068	0.00069		
		0.00060	0.00060	0.00067		
		0.00065	0.00064	0.00060		
		0.00060	0.00066	0.00064		
		0.00064	0.00064	0.00070		
		0.00065	0.00060			
铊	0.001	0.00103	0.00110	0.00101	0.00104	0.000039
		0.00099	0.00104	0.00100		
		0.00114	0.00100	0.00100		
		0.00104	0.00105	0.00102		
		0.00104	0.00100	0.00106		
		0.00106	0.00104			
镉	0.001	0.00088	0.00088	0.00090	0.00101	0.00010
		0.00091	0.00096	0.00093		
		0.00094	0.00091	0.00097		
		0.00100	0.00114	0.00113		
		0.00114	0.00114	0.00108		
		0.00113	0.00106	0.00110		

表3 标准曲线中各元素加入量

元 素	加入量 (微克)					
铅	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
铊	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
镉	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25

表4 选定仪器条件

元 素	铅	铊	镉
波 长 (Å)	2833	2767	2288
灯电流 (毫安)	3	5	2.5
狭 缝 (毫米)	0.2	0.2	0.2
氘 灯 (格)	20	5	20
高 压 (伏)	420	500	450
氩气流量 (升/小时)	35	35	35
记录仪量程 (毫伏)	10	10	10
加样量 (微升)	20	20	20
干 燥	电流 (安)	15	15
	时间 (秒)	30	30
灰 化	电流 (安)	90	90
	时间 (秒)	20	20
原子化	电流 (秒)	280	300
	时间 (秒)	6	6

的分离条件, 萃取溶液除测定铅、铊、镉外, 还可同时测定铋、锑、锡、铟、碲、砷、银等

元素。我们的工作尚在初始阶段, 只进行了铅、铊、镉三元素的测定。

2. 由于国产石墨管材质各有差异, 故本文中所列干燥、灰化、原子化电流仅供参考。

3. 为保证分析数据准确可靠。操作中必须严防污染, 试剂空白也应作双份。

4. 若待测元素含量低且灵敏度也很低时, 可增加试样称取量, 亦可不经反萃取而直接将有机相注入石墨管进行测定。

参 考 文 献

- [1] 《铁、镍基合金的化学分析》, 钢铁研究院化学室标钢小组编。
- [2] 《金属材料化学分析》〇八一四部队编, 国防工业出版社出版, 1973年。
- [3] 《钢和高温合金中九个微量有害杂质的化学光谱测定》, 中国科学院金属研究所二室光谱组, 1978年4月。
- [4] 《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, 《航空材料》1977.3。
- [5] Keith E. Burke Analyst 97, 19 (1972)。
- [6] В. Я. СПИВАНОВ Жур. Анал. Хими 757 (1976)。
- [7] G. G. Welcher, O. H. Kriege, J. Y. Marks Anal. Chem. 46, 1227 (1974)。
- [8] T. R. Dulski, R. R. Bixler Anal. Chim. Acta 91, 199 (1977)。
- [9] J. Y. Marks, G. G. Welcher, R. J. Spelman Appl. Spectr., 31, 9 (1977)。