

用巯酰胺分离石墨炉原子吸收法 测定高温合金中杂质铋

北京航空材料研究所 戴兆琛

本文叙述了用巯酰胺为沉淀剂以分离基体。降低了试剂的空白值，提高了测定的精密度和准确度。回收率在 82~106%。对于 0.000028% 铋含量的测定，相对标准偏差为 14.3%。该方法已成功地应用于测定高温合金中痕量铋。

Determination of Trace Amounts of Bismuth in Superalloys by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Thionalid Separation

Dai Zhaochen
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

This paper describes that thionalid is used as the precipitate to separate the matrix with the result of decrease of the blank of the agents and increase of the precision and accuracy of the determination. The recovery rate of bismuth is 82-106% And the relative standard deviation is 14.3% for 0.000028% bismuth content. The method has been applied successfully to the determination of trace amounts of bismuth in superalloys already.

一、前言

高温合金中杂质铋对合金的力学性能和使用性能均产生不良影响，所以国内外历来对它的含量很重视。英、美、西德等国家对铋的允许含量有明确的规定，已确定为必测元素之一。近十年来国内外已先后开展了这方面的研究工作，我们曾用碘化物萃取一石墨炉原子吸收法测定铋。该法对铋含量为 $0.000 \times \%$ 是可行的，但当铋的含量为 $0.0000 \times \%$ 时，由于空白较高测定的准确度降低。

本文研究的目的在于设法降低试剂空白值，以提高测定的精度和准确度。

我们在已有工作的基础上，采用酒石酸盐络合铋，以巯酰胺沉淀铋，分离掉大量的基体及合金元素，降低了试剂空白和测定下限，提高了准确度。对 K3 合金样品中铋含量为 0.000028% 的测定 (11 次)，其相对标准偏差为 14.3%。制定的方法操作简便，易于掌握，准确度高。

二、试验与结果

1. 仪器及试剂

Y3 型原子吸收分光光度计

石墨炉

巯酰胺：2% 冰乙酸溶液。

铋标准溶液：称取 0.1000 克金属铋，加热溶解于 10 毫升 1+1 硝酸中，冷却，稀释至 1000 毫升容量瓶中，此溶液每毫升含铋 0.1 毫克。

准确分取上述溶液用 5% 的硝酸溶液稀释成每毫升含铋 0.2 微克或 0.5 微克的溶液。

2. 操作程序

称取 1.0000 克试样置于 200 毫升烧杯中，加入 20 毫升盐酸和 2.5 毫升硝酸，温热到试样溶解后再加入 5 毫升硫酸，加热至硫酸冒烟。(硫酸冒烟时的温度要低，否则生成的硫酸盐加热时不易溶解)。冷却，用水吹洗表面皿和烧杯，加水约 50 毫升，加热煮沸，直到硫酸盐溶解。稍冷，加入 25% 酒石酸 20 毫升，用氨水中和到试液的 pH7~8，加热，至溶液澄清后取下，加水到约 150 毫升。冷却后加入硫酸 10 毫升，加热至近沸，加入 20 毫升 2% 巯酰胺溶液，继续加热至沸，直到沉淀凝聚，保温放置过夜。

用紧密滤纸过滤沉淀，以温水洗烧杯及沉淀 8~10 次，将漏斗上的滤纸戳一小孔，吹洗沉淀于原烧杯中，加入 10 毫升混酸 (硝酸+盐酸+水 = 2+1+1)。用温水吹洗滤纸 3~5 次，加热蒸发至小体积，加入 2.5 毫升 1+4 硫酸，蒸发到冒硫酸烟。如有

未破坏完全的有机物可滴加几滴硝酸和过氧化氢，直到破坏完全为止。用少量水移盐类于 10 毫升容量瓶中定容。(合金中铋的含量为 $0.000 \times \%$ 时，可将测定溶液稀释到 50 毫升)。按表 1 给出的测定条件测定铋的吸光度。于标准曲线上求得样品中铋的含量。

表 1 仪器测定条件

铋空心阴极灯	
波 长	223.1mm
狭 缝	0.2mm
灯电流	4mA
干 燥	40A 20s
灰 化	100A 20s
原子化	500A 6s
冷 却	30s
进样量	20μl

标准曲线的绘制：分别取含 0.25、0.5、1.0、1.5、2.0 微克铋标准溶液于 5 个 25 毫升烧杯中，各加入 1+4 硫酸 2.5 毫升，温热至硫酸冒烟，冷却，移入 10 毫升容量瓶中定容。按表 1 仪器测定条件测定吸光度，绘制成标准曲线，如图 1 所示。样品含量低时，也可以改取 0.2、

0.4、0.6、0.8、1.0 微克铋。

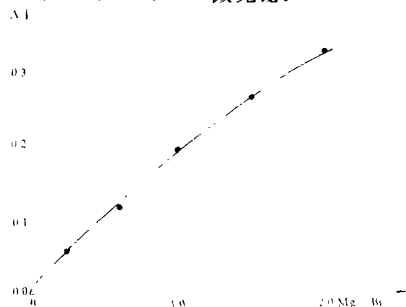


图1 铋的标准曲线

3. 条件试验

(1) 石墨炉测定条件的选择：取一定量铋标准溶液按标准曲线制备方法处理。按设定的仪器条件进行灰化和原子化电流的选择。

灰化电流：按设定的仪器条件，固定原子化电流 400A，灰化电流分别为 60、80、100、120A，其吸光度分别为 0.190、0.205、0.244、0.257，如图 2 所示。实际工作中选用 100A。

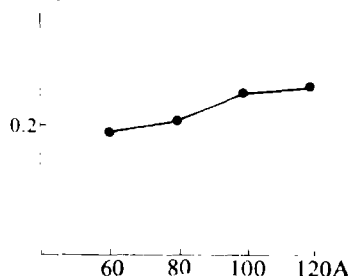


图2 灰化电流选择

原子化电流：按设定的仪器条件，固定灰化电流 100A，改变原子化电流，结果如图 3 所示。实际工作中选用 500A。

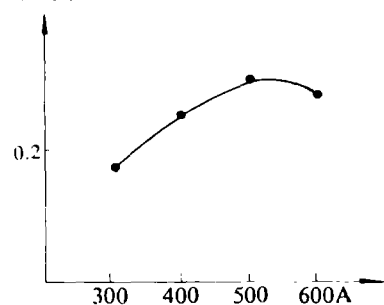


图3 原子化电流选择

(2) 酒石酸络合剂用量试验：试验过程按有关文献先加入 25% 酒石酸 15 毫升，发现络合剂加入后仍有少量钨析出。随后增加酒石酸到 20 毫升，经温热后钨就络合完全，溶液澄清，实际工作中加入酒石酸量为 20

毫升。

(3) 硫酸酸度试验：取铋 1 微克数份，置于数个 25 毫升烧杯中，分别加入 1+4 硫酸 1、2、3、4、5 毫升，加热到冒硫酸烟，冷却，移至 10 毫升（或 50 毫升）容量瓶中定容。按设定的仪器条件测定吸光度，结果如表 2 所示。实际工作中取 1+4 硫酸 2.5 毫升。

表2 硫酸酸度

硫酸用量 (ml)	吸光度	
	10ml 溶液	50ml 溶液
1	0.43	0.114
2	0.35	0.106
3	0.34	0.104
4	0.34	0.087
5	0.30	0.086

(4) 基体和共存元素的影响：取 1 微克铋，分别加入不同量的基体元素，经硫酸冒烟处理后，进行吸光度的测定。试验证明：Mo、Cr、Mn、Ti、Fe、W 对铋的测定均无影响。Ni、Co、Al 含量在几毫克以上会降低铋的吸光度。通过样品分析，带沉淀的基体只有 0.5 毫克左右，个别的达到 1 毫克，这点镍的含量对测定已无影响。

(5) 回收率试验：取 1.0000 克高温合金样品数份，先后加入 0.5、1.0、2.0 微克铋，以下按上述操作程序进行，回收率在 82~114%，列于

表 3，可以满足杂质分析要求。

表3 铋的回收率

加入量(mg)	测得量(mg)	回收率(%)
0.5	0.41	82
1.0	0.114	114
1.0	0.87	87
2.0	2.07	104
2.0	2.12	106

4. 样品分析结果

对 K3 控制样品 8 炉用本办法进行了分析，空白值均较低，一般在 0.0× 微克，极个别的达到 0.12 微克，分析结果稳定。用本法与中国科学院金属研究所的化学光谱法及西北有色金属地质研究所的氢化物-原子荧光法的结果进行了对照，列于表 4。认为用该方法所得的结果是比较满意的。

对 5[#] 样品进行 11 次平行测定，平均结果为 0.000028%，相对标准偏差为 14.3%。

三、结 论

硫酰胺沉淀痕量铋是一个切实可行的分离方法，将它应用于高温合金中杂质铋的测定，可以达到分离效率、残留基体少、回收率满足要求、操作简便的目的。

试验证明硫酰胺不失为高温合金中分离杂质的良好富集剂。在现有工作的基础上，可以进一步同时测定高温合金中的铋、锡等杂质含量。

表4 不同分析方法测定铋及其结果一览表(%)

样品号	621 所	金属所	西北有色所
	本方法	化学光谱法	氢化物-原子荧光法
1	<0.00002	0.00001	0.000018 0.000015
2	0.000020 0.000018	0.00003	0.000023 0.000030
3	0.000023 0.000022	0.00003	0.000032 0.000028
4	0.000015 0.000016	0.00004	0.000023 0.000024
5	0.000015	0.00003	0.000022 0.000022
6	0.000035 0.000040	0.00005	0.000044 0.000055
7	0.000030 0.000024	0.00006	0.000043 0.000052
8	0.000032 0.000027	0.00005	0.000037 0.000042
9	0.000041 0.000048	0.00005	0.000039 0.000045
10	0.000038	0.00005	0.000047 0.000058
11	0.00026 0.00029	0.0003	0.000055 0.000054
12	0.00026 0.00028	0.0003	0.00028 0.00025
13	<0.00002	0.00001	0.00026 0.00028
14	<0.00002	<0.00001	0.00009 0.00009
15			0.00009 0.00008