

# 萃取分离-石墨炉原子吸收光谱法 测定铁镍基高温合金中砷、铅、锡、锑、铋

郭兴家<sup>1,2</sup>, 徐叔坤<sup>1\*</sup>, 李晓舟<sup>3</sup>, 佟健<sup>2</sup>, 孙颖<sup>4</sup>, 郭莉莉<sup>4</sup>

1. 东北大学化学系, 辽宁 沈阳 110004
2. 辽宁大学化学科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110036
3. 沈阳理工大学光电子与激光生物医学研究中心, 辽宁 沈阳 110168
4. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016

**摘要** 基于砷、铅、锡、锑、铋与碘离子形成络合物, 用 MIBK 萃取使其与基体分离, 用石墨炉原子吸收光谱法测定了铁镍基高温合金中这五种元素。文章主要对萃取条件及萃取后剩余基体对待测元素的影响进行了研究, 同时采用掩蔽的方法消除了合金中钨、铌、钽的干扰。在所选定的实验条件下, 测得砷、铅、锡、锑、铋的回收率范围为 93%~99%; 相对标准偏差范围为 8.8%~12%。

**关键词** 萃取分离-石墨炉原子吸收光谱法; 铁镍基高温合金; 砷; 铅; 锡; 锑; 铋; 掩蔽方法  
**中图分类号**: O657.3   **文献标识码**: A   **文章编号**: 1000-0593(2006)06-1167-03

## 引言

高温合金中有害元素的含量对材料性能有很大的影响, 在合金的冶炼和使用过程中, 要求严格控制其含量。一般控制在  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  和亚  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  数量级。然而直接测定高温合金中的微量有害元素是很困难的, 需要采取匹配基体及分离基体以消除多种元素的干扰<sup>[1, 2]</sup>, 并采用石墨平台管及加入基体改进剂来增加灵敏度等手段<sup>[3, 4]</sup>。随着科技的发展, 高性能材料的不断更新, 有时由于基体复杂, 匹配基体是很难做到的; 另外, 由于合金元素的不同, 选择基体改进剂也很困难。对此, 本文预先萃取分离基体, 同时采用掩蔽的方法消除钨、铌、钽的干扰, 在不加基体改进剂的情况下, 利用石墨炉原子吸收光谱法测定了含钨、铌、钽的铁镍基高温合金中砷、铅、锡、锑、铋这五种元素。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器和工作条件

Perkin-Elmer-703 型石墨炉原子吸收分光光谱仪(美国 PE 公司), 氘灯校正背景, 砷、铅、锡、锑、铋空心阴极灯, 一般镀层石墨管, 原子化阶段停气, 峰高方式测定, 其他加热条件见表 1。

### 1.2 试剂

标准溶液: AS, Pb, Sn, Sb 为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , Bi 为  $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

柠檬酸溶液(优级纯): 10%; 草酸(分析纯): 再提纯; 碘化铵水溶液(优级纯):  $1 \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; 甲基异丁酮溶液(分析纯); 盐酸(优级纯) 硝酸(优级纯); 硫酸(优级纯); 氨水(优级纯)。

萃取洗液: 37 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+3)$  加 3 mL 碘化铵溶液混合配制。

Table 1 Temperature program of graphite furnace

| 元素 | 波长<br>/nm | 电流<br>/mA | 干燥<br>/°C | 时间<br>/s | 灰化<br>/°C | 时间<br>/s | 原子化<br>/°C | 时间<br>/s | 积分<br>/s |
|----|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|------------|----------|----------|
| As | 197.3     | 6         | 110       | 20       | 300       | 15       | 2500       | 7        | 5        |
| Pb | 217.0     | 3         | 110       | 20       | 700       | 15       | 2200       | 7        | 5        |
| Sn | 224.2     | 8         | 110       | 20       | 700       | 15       | 2500       | 7        | 5        |
| Sb | 217.6     | 4         | 110       | 20       | 700       | 15       | 2500       | 7        | 5        |
| Bi | 223.1     | 8         | 110       | 20       | 400       | 15       | 2300       | 7        | 5        |

### 1.3 样品处理

称 0.3000 g 样品于 50 mL 小烧杯中, 加入 4 mL 王水低温溶解, 加入 1 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$  加热至冒烟, 加入 5 mL 柠檬酸溶液, 盐类溶解后, 加入 5 mL 氨水和 0.3 g 草酸, 稍加热至草酸溶解即取下, 再加入 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ , 摇动至澄清, 用水冷却, 移入分液漏斗中, 用水洗至 20 mL 左右, 混匀, 然后加入 10 mL MIBK(萃取剂)萃取 1 min, 弃水相, 用 5 mL 洗液萃取二次, 加 5 mL 热的硝酸(1+1)摇动至碘的颜色退去, 立即加水 5 mL, 萃取 1 min, 把水相放入原烧杯

中,再加 5 mL 水洗有机相 30 s,水相并入原烧杯中,摇匀,于电炉上蒸发小体积,转移至 10 mL 比色管中,用水稀释至刻度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 残余基体对待测元素的影响及萃取条件的确定

合金经萃取后,虽然大量的基体元素都被分离,但最后的浓缩溶液中仍残存少量的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  离子。在萃取一次后就反萃取,测定残余的  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  量,铁约为 3~4 mg,镍约为 1~3 mg。为了考察这些残余基体对待测元素是否有影响,我们做了以下条件实验。取一定量的 As, Pb, Sn, Sb, Bi 分别加入不同量的  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , 按表 1 条件进行测定,结果表明,这个范围内的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  对 As, Pb, Sb, Bi 均无影响,而  $\text{Ni}^{2+}$  对 Sn 的测定影响很大。取 2  $\mu\text{g}$  的 Sn 分别加入 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 mg 的  $\text{Ni}^{2+}$ , 进行 Sn 的测定,结果如图 1 所示。

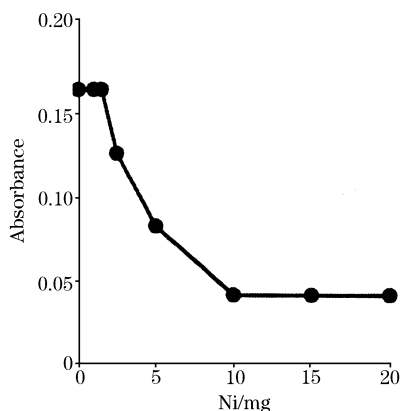


Fig. 1 Effect of Ni on Sn

从图 1 可以看出,当  $\text{Ni}^{2+}$  量从 0~0.5 mg 时,Sn 的吸光度值几乎不变;超过 1.0 mg 时,吸光度值开始降低,而且  $\text{Ni}^{2+}$  量在 1.0~10 mg 之间显著下降;当  $\text{Ni}^{2+}$  量超过 10 mg 时,吸光度值趋于平稳。说明  $\text{Ni}^{2+}$  量小于 0.5 mg 时,对 Sn 吸光度测定几乎不干扰;当  $\text{Ni}^{2+}$  量在 1.0~5.0 mg 之间对 Sn 吸光度测定有严重干扰;当  $\text{Ni}^{2+}$  量增加到一定量时,即在 10 mg 以上时,干扰恒定。

为解决干扰问题,我们在一次萃取后,发现残余基体  $\text{Ni}^{2+}$  量恰好在干扰严重范围之内,为此,又用碘化铵洗液洗二次,使残余基体  $\text{Ni}^{2+}$  量下降到 0.1 mg 以下,对 Sn 的测定不再干扰。

### 2.2 干扰元素的影响

高温合金的成分比较复杂,尤其是含钨、铌、钽的样品,加硫酸冒烟时,都水解析出,影响萃取率,我们加入 5 mL 柠檬酸、5 mL 氨水、0.3 g 草酸来络合钨、铌、钽,消除其干扰。在萃取酸度的情况下,溶液澄清 ( $W < 15\%$ ,  $\text{Nb} < 5\%$ ,  $\text{Ta} < 5\%$ )。

### 2.3 工作曲线的绘制

考虑到基体元素的影响,我们采用标准加入法绘制工作曲线。称 0.300 0 g 样品五份,分别加入这五种元素标准溶液 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 mL, 经萃取后测定,用加标准溶液与不加标准溶液的样品的吸光度值之差对标准的加入量作曲线,发现该曲线和相应的不经萃取的纯溶液的曲线几乎重合,图 2 就是元素砷在两种条件下的曲线图。这一结果表明可以用纯溶液做工作曲线。

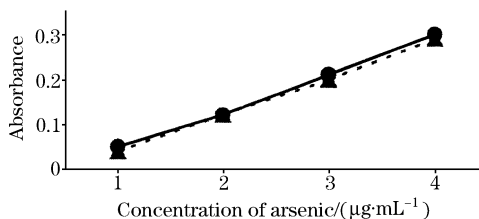


Fig. 2 No difference between two calibration curves

### 2.4 精密度及回收率试验

将 DZ17G 高温合金样品平行处理六份,测定各元素含量,并计算相对标准偏差,结果见表 2。为证明萃取后洗两次,样品是否有损失,做了样品回收试验,结果也列在表 2 内。各元素回收率都在 92% 以上。

Table 2 Precisions and recoveries

| 元素 | 平均值<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 精密度/% | 加入量/ $\mu\text{g}$ | 测得量/ $\mu\text{g}$ | 回收率/% |
|----|--|-------|--------------------|--------------------|-------|
| As | 0.94                                       | 12    | 0.2                | 0.198              | 99    |
| Pb | 1.55                                       | 11    | 0.2                | 0.186              | 93    |
| Sn | 2.28                                       | 11    | 0.2                | 0.194              | 97    |
| Sb | 1.58                                       | 8.8   | 0.2                | 0.194              | 97    |
| Bi | 1.11                                       | 12    | 0.2                | 0.186              | 93    |

## 3 结论

该方法测得砷、铅、锡、铌、钽的回收率范围为 93%~99%, 相对标准偏差范围为 8.8%~12%, 可以满足于铁镍基高温合金中砷、铅、锡、铌、钽的测定。

## 参 考 文 献

- [1] GUO Xing-jia, JING Kui, JING Run, et al(郭兴家, 景 逵, 景 润, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 1040.
- [2] HUO Guang-jin, ZHOU Jun-ying, WANG Jia-feng(霍广进, 周俊英, 王家凤). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(1): 85.
- [3] XIE Wen-bing, YAO Jin-yu(谢文兵, 姚金玉). Chinese J. of Applied Chemistry(应用化学), 1995, 12(4): 108.
- [4] XIE Wen-bing, YAO Jin-yu(谢文兵, 姚金玉). Chinese J. Analysis Laboratory(分析实验室), 1995, 14(2): 64.

## Determination of As, Pb, Sn, Sb and Bi in High Temperature Iron and Nickel-Based Alloy by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Combined with Liquid-Liquid Extraction

GUO Xing-jia<sup>1,2</sup>, XU Shu-kun<sup>1\*</sup>, LI Xiao-zhou<sup>3</sup>, TONG Jian<sup>2</sup>, SUN Ying<sup>4</sup>, GUO Li-li<sup>4</sup>

1. Chemistry Department of Northeast University, Shenyang 110004, China

2. College of Chemistry Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China

3. The Center of Photoelectron and Laser-Biomedical Research, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China

4. Institute of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

**Abstract** A method was developed for the determination of As, Pb, Sn, Sb and Bi in high temperature iron and nickel-based alloy by graphite furnace atomic absorption spectrometry combined with liquid-liquid extraction. These elements formed complexes with  $\Gamma^-$  ions and were subsequently extracted into MIBK to be separated from matrix elements. The effects of remnant matrix elements were studied in detail. Meanwhile, the interferences of other elements, such as W, Nb and Ta, were eliminated with masking method. The recovery rates for As, Pb, Sn, Sb and Bi are in the range of 93%-99%, and the relative standard deviations are from 8.8% to 12%.

**Keywords** MIBK extraction; GFAAS; High temperature iron and nickel-based alloy; Masking method; As, Pb, Sn, Sb and Bi

(Received Mar. 8, 2005; accepted Jun. 18, 2005)

\* Corresponding author