

变形高温合金中钛含量测定方法的研究

薛光荣

(上海空间电源研究所, 上海 200233)

文 摘 运用 $N_2O - C_2H_2$ 火焰原子吸收光谱法测定变形高温合金中的钛含量。考察了钛的最佳测定条件以及线性浓度范围。在样品测定中对干扰因素进行了综合考虑。实验表明:该方法具有干扰小、选择性好,操作简便、容易掌握、分析周期短等优点;测定样品钛含量在 $10 \sim 60 \text{ mg/L}$ 时,其相对标准偏差均小于 1.0% ($n = 10$);标准加入回收率均为 $97.2\% \sim 98.3\%$ ($n = 6$);该分析方法适用于变形高温合金中钛含量的测定。

关键词 $N_2O - C_2H_2$ 火焰,原子吸收光谱法,变形高温合金,钛

Measurement of Titanium in Deformable High Temperature Alloy

Xue Guangrong

(Shanghai Institute of Space Power Source, Shanghai 200233)

Abstract The application of $N_2O - C_2H_2$ flame atomic absorbing spectral method to measure Ti content in deformable high temperature alloy is studied. This paper introduces the optimum measuring conditions for Titanium and potency in which a fine liner range presents. The interference factors are considered synthetically. The method has the advantages of high sensitivity, less interference and good selectivity and reappearance. The relative standard deviations are all less than 1.0% ($n = 10$) and the standard adding recovery is 97.2% to 98.3% ($n = 6$). The practice shows that the method is fully suitable to measure Ti content in deformable high temperature alloy.

Key words $N_2O - C_2H_2$ flame, Atomic absorption spectrometry, In deformable high temperature alloy, Titanium

1 引言

在变形高温合金材料钛含量的分析方法中,通常采用化学分析硫酸高铁铵滴定法、过氧化氢光度法进行。这些方法不但复杂、费时,且准确度也不理想^[1]。

$N_2O - C_2H_2$ 火焰原子吸收光谱测量钛含量,具有灵敏度高和选择性好、干扰小、操作简便和分析周期短等优点^[2]。本文采用 $N_2O - C_2H_2$ 火焰原子吸收光谱法测定变形高温合金材料中的钛含量。在对钛的测定条件的选择性尤为突出的状况下,得到了钛的共振线、燃烧器高度、空心阴极灯电流、光谱通带等最佳的测定条件。同时,对钛含量的三种测定方法(硫酸高铁铵滴定法、等离子体发射光谱法、 $N_2O - C_2H_2$ 火焰原子吸收光谱法)进行比较实验。据此来确定该实验分析方法是否能达到质量控制分析的要求。

2 实验

2.1 仪器及工作参数

美国热电公司制造的 M-5 型原子吸收光谱仪和钛空心阴极灯; N_2O 气体; C_2H_2 气体。原子吸收光谱仪器的工作参数及测定条件见表 1。

表 1 工作参数及测定条件

Tab 1 Working parameters and test conditions

元素线 /nm	灯电流 /mA	光谱通带 /nm	燃烧器高度 /mm	C_2H_2 流量 /L · min ⁻¹	N_2O 流量 /L · min ⁻¹
365.4	8	0.2	12	2.8	6.0

2.2 标准溶液的配制

(1) 钛标准溶液配制: 纯 TiO_2 (99.9% 以上) 于 950 灼烧至恒重。准确称取 0.8340 g 置于铂坩埚中, 加 $5 \sim 7 \text{ g}$ 焦硫酸钾, 在 600 熔融至透明, 取下冷却, 置于 400 mL 烧杯中, 然后用 H_2SO_4 (2 mol/L) 稀释于 500 mL 容量瓶中, 并至刻度, 混匀; 此溶液含钛量为 1.000 mg/L 。

收稿日期: 2007 - 06 - 23

作者简介: 薛光荣, 1954 年出生, 高级工程师, 主要从事仪器分析科研与应用工作

- (2)偏硼酸锂溶液: 10 g/L。
- (3)氯化钾溶液: 25 g/L。
- (4)氧化镧溶液: 15 g/L。
- (5)混合酸: HNO₃ HCl=1 1。
- (6)实验用水为纯水,实验用的试剂均为分析纯以上。

2.3 测定方法

分别准确移取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mL 钛标准溶液置于 100 mL 容量瓶中(此时含 Ti 浓度为 10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0 mg/L),加入偏硼酸锂溶液 5 mL、氯化钾溶液 5 mL 和氧化镧溶液 5 mL,用纯水稀释至刻度,摇匀。在符合原子吸收光谱仪器工作参数及测定条件下,进行钛含量吸收值的测定,钛质量浓度在 10.0~60.0 mg/L 内与吸收值呈线性关系,结果见表 2。

表 2 钛测定范围¹⁾

Tab 2 Measurement scope of Ti

钛浓度 /mg·L ⁻¹	钛标准溶液吸收值 /ABS
10	0.012
20	0.024
30	0.037
40	0.049
50	0.061
60	0.073

注: 1)相关系数为 0.9997;直线回归方程 $y=0.00921x-0.0047$ 。

2.4 样品制备

准确称取 0.1 g 变形高温合金试样,用 1:1 混合

酸加热溶解,待试样完全溶解后,加入偏硼酸锂溶液 5 mL、氯化钾溶液 5 mL 和氧化镧溶液 5 mL,移入 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,摇匀。如被测浓度高于测定范围上限,需要将试样溶液进一步稀释,并根据情况适当加入一定体积的偏硼酸锂溶液、氯化钾溶液和氧化镧溶液。

3 结果与讨论

3.1 测定结果

样品的测定结果与回收率见表 3,可以看出,测量相对标准偏差 ($n=10$) 均 <1%,标准加入回收率为 97.2%~98.3%。

表 3 样品的测定结果与回收率

Tab 3 Analysis result and recovery rate of sample

样品编号	样品值 /mg·L ⁻¹	相对标准偏差 /% ($n=10$)	加入量 /mg·L ⁻¹	测得值 /mg·L ⁻¹	回收率 /%
1	10.46	0.088	5.0	15.34	97.6
2	10.52	0.071	10.0	20.25	97.3
3	20.90	0.065	5.0	25.76	97.2
4	20.94	0.053	10.0	30.67	97.3
5	31.12	0.063	5.0	35.98	97.2
6	31.27	0.058	10.0	41.10	98.3

3.2 钛三种测定方法比较

应用具有可比性的钛的不同分析方法,对同一样品进行分析。用化学分析法、电感耦合等离子体发射光谱法和 N₂O-C₂H₂火焰原子吸收光谱法测定结果作比较,如表 4 所示。

表 4 三种测定方法结果的比较

Tab 4 Three kinds of comparisons of experiment method

钛标准值	硫酸高铁铵滴定法				等离子体发射光谱法				N ₂ O-C ₂ H ₂ 火焰原子吸收光谱法				mg/L
	第一次	第二次	第三次	平均值	第一次	第二次	第三次	平均值	第一次	第二次	第三次	平均值	
20.0	23.21	22.96	23.23	23.13	20.87	20.78	20.85	20.83	20.28	20.29	20.28	20.28	
30.0	32.70	32.81	33.33	32.95	30.62	30.56	30.66	30.61	30.29	30.31	30.33	30.31	
40.0	42.80	43.63	43.56	43.33	40.71	40.77	40.86	40.78	40.30	40.33	40.35	40.33	
50.0	54.30	53.67	54.10	54.02	51.39	51.36	51.22	51.32	50.38	50.39	50.38	50.38	

以上三种不同分析方法测定的数据可以证明: N₂O-C₂H₂火焰原子吸收光谱法与等离子体发射光谱法测定的数据值相差很小,但前者的准确度更好、精密度更高,完全可以用于镍氢电池产品质量控制。

3.3 共振线

用 N₂O-C₂H₂火焰原子吸收光谱法测定钛,它虽然有很多共振线,但是只有少数几条共振线适用于宇航材料工艺 2007年 第5期

分析。最好选用共振线在 365.4 nm,其特征浓度为 0.59 mg/L·%、检出极限为 0.029 mg/L^[3]。

3.4 燃烧器高度

实验测得燃烧器高度与钛吸收值的关系见表 5(钛的标准溶液 50 mg/L)。可以看出,本测定方法把燃烧器高度选择在 12 mm 时,能够克服镍、铬等元素对测定钛的干扰。此时,既有高的灵敏度,又能保证

测定的稳定性^[4-5],完全能满足测定技术指标与实际情况的需要。

3.5 空心阴极灯电流

实验中发现,灯电流的大小对光源辐射强度、共振线的轮廓、空心阴极灯的寿命都有很大的影响。电流过低虽然灵敏度有所提高,但仪器的信噪比和稳定性较差。电流过高虽然可提高测定的稳定性,但灵敏度较低,因此选择合适的灯电流时,不但要考虑到灵敏度,又要保证测定的稳定性^[6],为此,本方法最佳灯电流选择在 8 mA。

表 5 燃烧器高度与吸收值关系

Tab 5 Relationship between fluidizer height and absorbance

燃烧器高度 /mm	钛的吸收值 /ABS
10	0.058
11	0.061
12	0.063
13	0.062
14	0.058
15	0.055

表 6 灯电流与吸收值的关系

Tab 6 Lamp currents vs absorbing value

工作电流 /mA	钛的吸收值 /ABS
6	0.059
7	0.062
8	0.063
9	0.061
10	0.059
11	0.057

3.6 光谱通带

光谱通带对测定钛的含量十分重要^[7],使用光谱通带过宽时,会导致灵敏度下降与分析曲线的非线性程度增加。在测定变形高温合金钛含量时,波长选择在 365.4 nm,光谱通带选择在 0.2 nm 时,钛的灵敏度会明显上升,这时分析曲线的线性也会有所改善。

3.7 干扰试验

变形高温合金中常见共存元素对测定钛的干扰结果证明:试样在 100 mL 体积中,当测定误差在 $\pm 5\%$ 以内时,共存离子允许量 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Na^{+} 、 B^{3+} 200 mg/L; Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 250 mg/L。以上共存离子不影响变形高温合金材料中钛的测定,大量 Cr、Fe 和 Ni 能使结果偏低 5%,但加适量的偏硼酸锂溶液和氯化钾溶液均能消除上述的干扰,可以获得可靠的分析结果^[8]。

4 结论

用 $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法测定变形高温合金中的钛含量,具有灵敏度高和选择性好、干扰小、操作简便和分析周期短等优点。测定样品钛在 10 ~ 60 mg/L 时,其相对标准偏差均小于 1.0% ($n = 10$),标准加入回收率为 97.2% ~ 98.3% ($n = 6$)。说明该分析方法适用于变形高温合金中钛的测定,其准确度能满足要求,为空间电源系统产品研制的质量控制,提供了可靠的检测手段。

参考文献

- 1 鞍钢. 应用冶金分析. 沈阳:辽宁科学技术出版社, 1990: 445
- 2 薛光荣. $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$ 火焰原子吸收光谱法测定特规氢氧化钾中钙含量. 宇航材料工艺, 2005: 35 (6): 56 ~ 59
- 3 威尔茨 B. 原子吸收光谱法. 北京:地质出版社, 1985: 387 ~ 388
- 4 Kellner R, Mement J. Chemical analysis New York: Scientific Publishing Company, 1995: 265 ~ 299
- 5 冯秀文, 杨玉琴. 用于原子吸收光谱仪器的高灵敏度燃烧器. 光谱学与光谱分析, 1998; (6): 731 ~ 733
- 6 Pearl C. Quantitative chemical analysis New York: Scientific Publishing Company, 1969: 230
- 7 Khandpur Handbook of modern analytical instrument New York: Printed in the United States, 1981: 171 ~ 223
- 8 Cramer J.M. Atomic absorption spectrometry. New York: Scientific Publishing Company, 1982: 46 ~ 126

(编辑 李洪泉)