

石墨炉原子吸收法测定钢中铅的干扰抑制

王 涛*

(山东省冶金科学研究院, 济南 250014)

摘 要:研究了石墨炉原子化法测定钢铁中痕量铅的干扰情况,并进行了干扰抑制实验。提出了抑制干扰的方法。

关键词:石墨炉原子化法; 铅; 基体改进剂

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0720(2002)06-0047-03

随着我国钢铁事业的不断发展,对钢铁中各化学成份含量的分析测试越来越重要,特别是对钢铁中痕量元素的分析测定要求越来越高。对钢铁中痕量的铅测定化学方法有载体沉淀-二甲酚橙光度法,双硫脲萃取分离分光光度法,GFAA法,前两种分析方法操作繁琐,测定周期长,方法灵敏度较低。GFAA法操作简单,灵敏度高,分析速度快,但干扰较大。本文主要研究了石墨炉原子吸收法测定钢铁中痕量铅的干扰情况,并进行了干扰抑制,添加基体改进剂,通过测试,方法灵敏度高,干扰小,准确可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Z-8000 塞曼偏振原子吸收分光光度仪; AA 数据处理器; AA 自动进样器; 石墨炉自动控制器; 铅标准溶液 1000 $\mu\text{g/mL}$, 用时根据需要再稀释; 基准高纯铁(太钢钢研所的国家一级标准物质 GBW01402C); 硝酸(优级纯); 磷酸铵(优级纯)溶液 200 g/L; 抗坏血酸(优级纯)溶液 100 g/L; 水为二次去离子水。

1.2 仪器条件

原子光光度仪工件条件见表 1。铅的原子化条件见表 2。

1.3 实验方法

本文以 HNO_3 溶解钢铁样品后, 添加 100 g/L 抗坏血酸溶液, 促使金属还原, 促进原子化时的基体热解, 消除了物理干扰, 进样时直接将 200 g/L 磷

酸铵溶液添加在石墨管内, 抑制相当于 1000 倍的共存金属成份对铅的干扰。

表 1 仪器工件测定条件
Tab.1 Work condition of apparatus

元素	灯电流	波长	狭缝	载气 流量/ (mL/min)	屏蔽气 流量/ (mL/min)	进样 负 体积 高压 / μL /V
1	/mA	/nm	/nm			
铅	7.5	217.0	1.3	200	30	20 500

表 2 铅原子化条件(使用日立石墨管)

Tab.2 Atomic conditions of Pb (Use Hitachi cuvette tube)

元素	干燥		灰化		原子化		烧残	
	温度 / $^{\circ}\text{C}$	时间 /s	温度 / $^{\circ}\text{C}$	时间 /s	温度 / $^{\circ}\text{C}$	时间 /s	温度 / $^{\circ}\text{C}$	时间 /s
Pb	80 - 120	30	400	30	2000	8	2400	3

2 结果与讨论

2.1 吸收波长的选择

石墨炉原子吸收法测定铅时, 经常使用次灵敏线 283.3 nm, 虽然用灵敏线 217.0 nm 测定 Pb 的灵敏度比用次灵敏线 283.3 nm 高约 2 倍, 但在 217.0 nm 处的能量很难与氙灯能量平衡。若用塞曼效应校正背景时采用 217.0 nm 分析线。

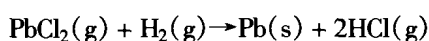
2.2 吸收的干扰及抑制

石墨炉原子化法测定钢铁中痕量铅的背景吸收干扰主要来源于金属氯化物的干扰。可以通过

* 收稿日期: 2001-03-27; 修订日期: 2001-06-27

作者简介: 王 涛(1970-), 男, 工程师

加入某些无机酸来降低,应当用硝酸来溶解样品^[1]。HNO₃可以降低氯化钠对铅的干扰,原因在于石墨炉内发生了下述化学反应, HNO₃ + NaCl → HCl + NaNO₃, 由于生成的 HCl 在干燥灰化过程中易被除去,降低了基体的背景吸收,而生成的 NaNO₃ 背景吸收很小。另一方面 HNO₃ 的加入使 Pb 转变成氧化物型而避免形成挥发性的氯化铅和二氯化铅所引起的挥发损失。另外钢铁中的铅 Pb 在没有氢气存在时,铅会通常以氯化物的形式挥发^[2],如果通入适当的氢气,则由于发生了下述反应生成了极易挥发的氯化氢从而避免了铅的挥发损失,降低了背景吸收。



故本文采用 HNO₃ 来溶解样品,并在载气中添加适量的氢气。

2.3 共存元素对铅的干扰及其抑制

对共存元素对 Pb 的干扰进行了试验,见表 3。

表 3 共存元素对 Pb 的干扰
Tab.3 Coexistence elements interference

共存元素	回收率/%	
	氯化物	硝酸盐
Na	26	23
K	21	81
Mg	24	100
Ca	26	95
Cr		88
Mn	12	
Fe	68	94
Cu	95	100
Cd	36	92

Pb: 0.2 μg/mL; 共存元素: 200 μg/mL

为了抑制共存元素的干扰,最好选用与共存元素生成易分解的化合物且自身也易受热分解的化合物。通过实验,铵盐是最好选择。针对几种干扰比较严重的元素试验了各种铵盐的抑制干扰作用,其它元素类同。实验结果列于表 4。具体实验方法是将 20 μL 分析溶液先注入石墨管,再注入 40 μL 铵盐溶液,按表 1、表 2 的条件测定。

表 4 各种铵盐的抑制干扰作用

Tab.4 Ammonium salt's elimination

试样	回收率/%			
	200 g/L	200 g/L	100 g/L	200 g/L
	(NH ₄) ₃ PO ₄	NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ CO ₃
Pb	100	100	48	69
Pb + MnCl ₂	12	100	120	92
Pb + KCl	21	94	80	36
Pb + NaNO ₃	23	100	90	25

注: Pb: 0.2 μg/mL; Mn, K, Na: 200 μg/mL

由表 4 可以看出添加 40 μL (NH₄)₃PO₄ 溶液基本上能抑制其它成份的干扰。(NH₄)₃PO₄ 与其抑制干扰效果的关系如图 1 所示,对于 Mn、Na 的干扰, (NH₄)₃PO₄ 的质量浓度大于 1.0 g/L, 即可完全抑制。

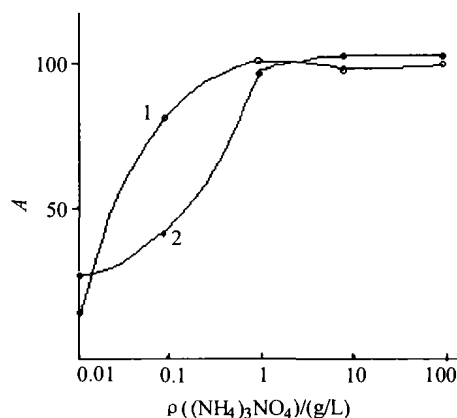


图 1 (NH₄)₃PO₄ 浓度与其抑制干扰效果关系图

曲线 1 为 MnCl₂ 共存 (200 μg/mL); 曲线 2 为 NaCl 共存 (200 μg/mL)

2.4 抗坏血酸的基体改进作用

许多金属氧化物在石墨炉中生成金属原子是基于碳还原反应机理。Regan^[3]曾探讨过有机试剂对铅原子化机理的影响,指出铅原子化有两种机理:(1)快速反应机理:石墨炉中大量游离碳使氧化铅迅速还原成原子。(2)慢速反应机理:主要是氧化铅的热分解和由于分析物与管壁接触而发生的部分氧化物的碳还原反应。在新石墨管中,反应以慢速反应机理进行,因此看不到铅原子吸收峰提前,而在旧管中由于有一层松散的碳粉,氧化铅可以经两种反应历程生成原子,结果出现双峰。加入

足量的抗坏血酸后,分解生成的大量游离碳改变了反应机理,反应完全按快速反应历程进行,结果铅的原子化温度降低,第二个峰消失。Fuller^[4]在研究氯化镁对铅的干扰时得到类似结论,他指出,碳能促使金属还原并消除干扰,氯化镁对铅有严重的干扰,使用旧管子却不见干扰,这是旧管沉积的碳促使了氧化铅的还原,加入抗坏血酸补充了大量新生碳,因而不论使用新旧管,均看不到氯化镁的干扰。McLaren^[5]用 X 射线粉末衍射法分析了石墨炉表面的固相结晶,结果表明,石墨表面存在斜方型和四方型两类氧化铅的结晶体,斜方型结晶体具有较高的挥发性,当仅加入硝酸铅时,仅有很少的斜方型氧化铅存在。当同时加入抗坏血酸时斜方型氧化铅的比例增加到 40% 因此大量较易挥发的氧化铅晶体的形成是造成铅峰前移的重要原因。加入抗坏血酸后使铅实现低温原子化,使铅的原子吸收信号与基体成分所引起的背景吸收信号相分离,消除了氯化镁等基体干扰,本文采用 100 g/L 抗坏血酸溶液加入基体后进行改进。

2.5 实验结果

用基体改进法对几种钢铁合金进行了测定,测定结果见表 5。

表 5 钢合金中 Pb 的分析结果

Tab. 5 Determination results

样品	测得值	标准值	加入量	回收率
	/%	w(Pb)/%	m _{Pb} /μg	/%
GBW01359 合金钢	0.00028	0.00029	1	100
GBW01360 合金钢	0.0015	0.0015	5	98
GCr15 轴承钢	0.00012		1	101

本法铅的分析结果相对标准偏差 RSD($n = 5$) 为 5% ~ 9%。

3 结论

本文采用 HNO₃ 溶解钢铁样品,在基体溶液中加入抗坏血酸和直接往石墨管中添加基体改进剂 (NH₄)₃PO₄ 的方法相结合来消除共存元素对铅石墨炉原子吸收测定的干扰和背景干扰。通过实验本方法简便、快速、准确、实用性强。

参考文献

- [1] Czobik E J, Matousek J P. Anal Chem, 1978, 50:2
- [2] Frech W, Cedergren A. Anal Chim Acta, 1976, 82:93
- [3] Regan G J G et al. At Absorpt Newsl, 1978, 17:89
- [4] Fuller C W. At Absorpt Newsl, 1977, 16:106
- [5] McLaren J W et al. Analyst, 1977, 102: 542

Interference elimination of determinate trace lead in steel by graphite furnace atomic absorption spectrometry WANG Tao (Shandong Metallurgical Science Academy CRM Institute, Jinan 250014), Fenxi Shiyanshi, 2002, 21(6): 47 ~ 49

Abstract: The elimination conditions of determinate trace lead in steel by graphite furnace atomic absorption spectrometry are studied and experised. They are effective.

Keywords: Graphite furnace atomic absorption; Spectrometry; Lead; Matrix modifier