萃取分离铁基——催化示波极谱法测定钢中的痕量铅

徐本平

（攀枝花钢铁研究院）

本文采用甲基异丁酮萃取分离铁基，根据铅所产生的碘化物吸附催化波，以酒石酸、碘化钾、盐酸、抗坏血酸、六次甲基四胺为底液，利用导数示波极谱来测定钢铁中的痕量铅。对于一般钢铁、低合金钢试样，其铅的测定范围为0.0000x%～0.00x%，其标准偏差为$x\times10^{-5}$%。

钢铁中微量铅（0.x～0.00x%）的催化示波极谱法测定已多见报道[1, 2]。但若把这些方法直接应用到钢铁中痕量铅的测定中，则因铁基干扰太严重而不能进行有效的测定。因此本文在文献[3,4]的基础上，进行了试验，分析比较，拟定了利用甲基异丁酮先萃取分离铁并富集铅，根据铅所产生的碘化物吸附催化波来测定钢铁试样中的痕量铅，达到了满意的效果。本试验采用了六次甲基四胺改善了铅极谱的波形，提高了测定方法的灵敏度。测定方法以酒石酸、盐酸、碘化钾、抗坏血酸、六次甲基四胺为底液。称样量可扩大到0.5000～2.000g。该法简便、快速、干扰少，对痕量铅的测定特别有效，可使铅的检测范围扩大到$x\times10^{-4}$%，满足了攀枝花钢铁产品中铅测定的要求。

1 主要仪器及试剂

JP—1A型示波极谱仪，三电极、导数部分。

铅标液制备：称取0.2500g光谱纯金属铅，加入5mL硝酸（1+1）完全溶解后，转移并用二次水定容于500mL容量瓶中。铅标液浓度为0.5mg/mL。经稀释后配制出2μg/mL的铅标液。

盐酸（1+1）（2+1）、氢氧化钠（40%）、酒石酸（50%）、抗坏血酸（20%）、碘化钾（7.5%）、六次甲基四胺（3%）、溴麝香草酚蓝（0.1%）、20%酒精液、甲基异丁基甲酮。试剂配制均用二次水。

2 试验方法

2.1 萃取实验

称取基准纯铁0.5000g以HNO_3，HCl溶样后，在盐酸介质中，以甲基异丁基甲酮萃取后，保留水相，经硝化后，以$K_2Cr_2O_7$容量法测定残留的铁量。

2.2 测定实验

取4μg的铅再加50mg的铁于25mL的比色管中，加酒石酸后，以溴麝香草酚蓝为指示剂，用NaOH和HCl中和至蓝绿色，加入盐酸控制酸度，再加抗坏血酸、碘化钾、六次甲基四胺并定容。在JP—1A型示波极谱仪上从－0.3V开始扫描，利用导数部分测出峰电流值。

3 试验结果与讨论

3.1 萃取条件实验

（1）盐酸酸度对萃取的影响：按照实验方法采用不同的盐酸酸度萃取铁，以8M HCl介质效果最佳。

（2）萃取量实验：在8M HCl介质下，对不同的铁量进行萃取，铁量范围在

0.2500～2.000g均可。

（3）甲基异丁酮用量实验：在 8 M HCl介质下，加入不同量的甲基异丁基甲酮进行萃取，25mL和50mL最佳。

（4）铅的回收实验：采用最佳的萃取条件，分离铁基并测定铅量，其结果见表1。由表1可见，经萃取后铅不损耗，其回收率均达100％±10％。

铅的回收实验结果　　表1

加入铁量，mg	500	500	500	500	500	500
加入铅量，μg	0	2	4	6	8	10
回收铅量，μg	0.286	2+0.286	4.1+0.286	5.5+0.286	7.25+0.286	10+0.286
扣除空白后铅回收率％		100	103	91.6	90.6	100

3.2　测定条件的优化

通过实验优化了测定条件。各种试剂的最佳用量为：酒石酸（50％）2mL；控制酸度盐酸的用量1.5mL HCl(1+1)；抗坏血酸(25％)2mL；碘化钾(7.5％)1mL；六次甲基四胺（3％）1mL。

3.3　干扰离子实验

（1）不经萃取分离铁对测定的影响见表2。由表2可见，铁的残存量不得超过100mg，否则严重干扰铅的测定。

（2）干扰离子实验，其结果见表3。

3.4　重现性实验见表4。

萃取分离铁量及干扰实验表　　表2

铁量，mg	0	50	100	200	300	400	500	600
铅量，μg	4	4	4	4	4	4	4	4
峰电流格数	21	20	22	16	严重干扰	严重干扰	严重干扰	严重干扰

干　扰　元　素　实　验　表　　表3

干扰元素	干扰元素加入量 mg	铁加入量，mg	铅加入量，μg	铅回收量，μg	回收率％	干扰元素	干扰元素加入量 mg	铁加入量，mg	铅加入量 μg	铅回收量 μg	回收率％
Bi	0.20	50	4.0	4.0	100	Co	1.0	50	4.0	3.9	97.5
Sn	0.82	50	4.0	4.0	100	Cr	1.0	50	4.0	4.1	103
As	0.73	50	4.0	4.0	100	Ca	2.0	50	4.0	4.0	100
Sb	0.01	50	4.0	3.9	97.5	Mg	1.0	50	4.0	4.0	100
Mo	0.05	50	4.0	3.9	97.5	Cu	0.1	50	4.0	3.7	92.5
Ni	0.10	50	4.0	4.0	100	Ga	1.0	50	4.0	4.1	103
Zn	0.05	50	4.0	4.0	100	Ba	1.0	50	4.0	4.1	103
V	1.00	50	4.0	3.9	97.5	Mn	1.0	50	4.0	4.1	103
Ti	0.30	50	4.0	3.9	97.5						

测 定 结 果 验 证 表 表4

试样名称	称样量 g	标准值 Pb%	测定结果 %	平均值 %	测定次数	标准偏差 %
材字229 碳素钢	0.5000	0.0003	0.00031, 0.00029, 0.00031 0.00031, 0.00033, 0.00031 0.00031, 0.00027, 0.00031 0.00036	0.00031	10	2.5×10^{-5}
材字226 碳素钢	2.0000	<0.0001	0.000061, 0.000039 0.000056, 0.000056 0.000061, 0.000044	0.000052	6	9.2×10^{-6}
U71Mn 攀钢重轨	2.0000		0.00011, 0.00012 0.00015, 0.0002 0.00014, 0.00019	0.00015	6	3.6×10^{-5}
09V 攀钢 低合金钢	2.0000		0.000088, 0.000088 0.000075, 0.000088 0.000088, 0.00011	0.000090	6	1.1×10^{-5}

4 分析步骤

称取0.5000～2.0000g钢样于250mL烧杯中，加10mL HCl (1+1)，再加1mL HNO_3，1mL $HClO_4$ (若硅含量高可加1～2滴HF)，在电炉上低温溶样，并蒸发冒烟至湿盐状，取下稍冷，再加10mL HCl (2+1) 加热溶解盐类，转移至125mL萃取瓶中，并用HCl (2+1) 洗烧杯2～3次一起转移至萃取瓶中 (此时应保持体积25mL左右)，加25mL(或50mL)甲基异丁基甲酮萃取 摇动2min，水相转移到原烧杯中，再用5mL HCl (2+1) 洗有机相一次，并摇动1min，一同转移到原烧杯中。将烧杯置于电炉上蒸至小体积，然后再加5mL HNO_3、2mL $HClO_4$，盖上表面皿，低温硝化并蒸发冒烟至湿盐状，取二次水5mL溶解盐类，并冷却到室温。加2mL酒石酸 (50%) 于烧杯中，并加一滴 (0.1%) 溴麝香草酚蓝指示剂，并用NaOH (40%) 和HCl(1+1)调至兰绿色，加1.5mL HCl (1+1)、抗坏血酸 (5%)2mL，1mL KI(7.5%)、1mL六次甲基四胺(3%)混匀，转移至25mL比色管中定容，摇匀。放置0.5h后，在JP—1A型示波极谱仪上，从－0.3V开始扫描并读出导数波峰电流值，用标准曲线法测出铅的含量。

标准曲线的绘制：以10mg基准纯铁打底，分别加入铅标液0，2，4，6，8，10μg，按分析步骤的操作来测定导数波峰电流值。

测定样品时，应带一空白加以扣除。

结束语

本文对于钢铁样中痕量铅的测定，采用甲基异丁酮萃取分离铁并富集痕量铅，

(下转第70页)

冶炼工艺条件、脱氧度的测定与控制还是上注工艺条件，攀钢已具备或即将具备半镇静钢研制所必须的条件。

3　几点建议

（1）生产半镇静钢是提高模铸钢的综合成材率（成坯率）的主要且有效的方法之一，对提高一个钢铁企业的经济效益具有极其重要的意义。据我们测算，每年生产10万吨的半镇静钢来代替镇静钢，即可为公司创经济效益200万元/年以上。正因为如此，即使在连铸比已经很高的日本，仍十分重视发展半镇静钢生产[1]。每当连铸机检修时，他们就用模铸大量生产半镇静钢，不会因连铸机停产检修而影响钢产量和成坯率。因此建议公司在抓连铸系统建设的同时，积极组织技术力量，开展半镇静钢的试制和生产。

（2）目前是开展半镇静钢试制和推广的好时机，各方面的条件或是已经具备，或是即将具备，只要各有关部门共同努力，进行认真细致的准备和研究工作，半镇静钢试制就一定能获得成功。

（3）根据理论计算和国内外的生产经验，BY5b钢较BY3b等含碳量较低的半镇静钢更易控制脱氧度。因此，在制定和开展试验研究时，建议把BY4b，BY5b作为首批试验钢号。在掌握了BY4b，BY5b的生产工艺之后，再研制其他钢号的半镇静钢。

参 考 文 献

〔1〕傅师曾，《钢铁研究》，1989（2），3～6
〔2〕《武钢快速上注工艺技术鉴定资料汇编（1）》，武汉钢铁公司，1986年
〔3〕《武钢半镇静钢B3b快速上注工艺》，武汉钢铁公司，1988年
〔4〕康元秉等，《提高钢的成材率》（冶金部内部出版发行），1984年
〔5〕Шиеров Я А等，《Сталь》1973（12），1086～1090
〔6〕傅师曾，《半镇静钢》，冶金工业出版社，1982年
〔7〕蔡开科，《浇注与凝固》，冶金工业出版社，1987年
〔8〕赵玉祥等，《全国第六届冶金物理化学会议论文集》，1986年
〔9〕Hideto等，《Trans.ISIJ》，1976，16(2)，115～121
〔10〕Гатьперин Г С等，《Сталь》，1989(6)，627～28
〔11〕Kyoji等，《Trans.ISIJ》，1975，15（10），522～529
〔12〕隋智通等，《全国第五届冶金物理化学会议论文集》，1984年
〔13〕Шиеров Я А等，《Сталь》，1974（2），118～122
〔14〕郝志公等，攀钢半镇静钢试验总结（攀枝花钢铁研究院内部资料），1985年
〔15〕黎之政，攀钢脱氧工艺检查及合理脱氧制度的建立课题总结（攀枝花钢铁研究院内部资料），1990年
〔16〕杜德信，攀钢脱硫铁水提钒及半钢少渣炼钢试验小结（攀枝花钢铁研究院内部资料），1990年

（上接第61页）

然后利用六次甲基四胺改善了铅的碘化物催化波进行测定，操作简便、快速，精密度和准确度都较高，其标准偏差为$x\times10^{-5}$。微量铜对铅的测定有干扰，可采用萃取分离的办法加以消除。萃取有机相随称样量的增加可适当提高到50mL为宜。

参 考 文 献

〔1〕本钢钢研所，铁精矿中痕量Pb，Sn，Bi，Se，Te示波极谱测定（内部资料）
〔2〕郑玲娟，《冶金分析》，1987（6），27
〔3〕张进才，《理化检验》（化学分册），1983，19（1），25
〔4〕张进才，《冶金分析与测试》，1983（6），354