

鈦及鈦合金的 快速分析

[苏联] В. С. 慕欣娜、Е. И. 尼基季娜著



國防工業出版社

75.251/716

75.251
716

鈦及鈦合金的快速分析

[苏联] 3. C. 慕欣娜、E. H. 尼基季娜著

沈嗣唐译

2/10/85/07



1985年1月1日出版

1.965

內容簡介

本书叙述鈦及鈦合金的化学分析法及物理化学分析法，并以后者为主。

书中着重介绍用少量合金试样采用有机试剂的直接光电比色分析法，以及供快速分析实验用的直接极谱法，安培滴定法及电势滴定法等。

本书可作为冶金和机械制造工厂，科学研究所或高等学校的分析实验人员参考用书。

УСКОРЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

〔苏联〕З. С. Мухина, Е. И. Никитина

ОБОРОНГИЗ 1961

鈦及鈦合金的快速分析

沈嗣唐译

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可出字第074号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

850×1168¹/₃₂ 印张4¹/₈ 104千字

1965年2月第一版 1965年2月第一次印刷 印数：0,001—4,950册

统一书号：15034·826 定价：(科七)0.70元

序 言

鈦及鈦合金具有很高的机械性能，耐腐蝕性和比重小等特点。在造船、化工机械、国防、航空及食品等工业部門的应用日益增多。这就需要經常地檢驗材料，因而要求制訂出相应的化学分析方法。然而，在各种期刊上所发表的关于鈦及鈦合金的分析方法不能完全滿足工厂試驗室对这方面所提出的要求。

本书系統地介紹作者在鈦及鈦合金分析方面从事实驗工作中所获得的各种資料，同时还引用了各种期刊上所发表过的分析方法。

在本书中所叙述的各种測定方法差不多包括所有工业生产的鈦合金中的各种組成元素：鉻、鎳、鈳、鉬、鉭、鈮、銅、鋁、鈹、錫、銀、錫、鈾和鉛等，以及各种杂质的測定方法。測定每种元素給出数种方法，并指出其中哪一种方法在何种情况較其他方法更为适用。

大多数方法都可以取用 0.1 克試样來測定元素，而且可用溶液直接測定，减少了分离手續，因而显著地加速和簡化了整个分析过程。一次測定所需的时间估計 20~25 分钟，包括試样的溶解在內。測定二种元素約需 10~15 分钟。在成批試样分析时所需時間还可以縮短三分之一到二分之一。

本书还引用了用有机試剂測定鎳、鋁、銅和鋅的方法，采用固体电极的安培滴定法來測定同一試样中的鉻和鈳。

在鈦及鈦合金中直接用試样溶解而不需要分离手續的分析方法可以測出其中下列各种元素：鉄、鉻、鎳、鈳、鈷、硅、鎂、錳、鉬、鈮、錒、鉭、磷、氯、鈾、銅、錳、鋅等。对杂质的測定問題也給予了很大的注意。

目 录

序言.....	4	硫的测定.....	59
化学分析的取样.....	5	铈的测定.....	65
溶解方法.....	5	银的测定.....	65
铁的测定.....	6	铬的测定.....	66
硅的测定.....	10	锰的测定.....	72
铝的测定.....	13	钛的测定.....	77
氟离子的测定.....	21	钒的测定.....	81
钨的测定.....	24	锡的测定.....	85
镁的测定.....	30	碲的测定.....	91
钙的测定.....	36	钨的测定.....	98
镍的测定.....	37	铜的测定.....	103
钴的测定.....	41	硼的测定.....	113
钼的测定.....	45	锌的测定.....	119
铈的测定.....	47	铈的测定.....	120
锆的测定.....	48	砷的测定.....	123
铍的测定.....	52	铅的测定.....	125
铈的测定.....	55	铋的测定.....	130
磷的测定.....	56		

07724

75.251
716

鈦及鈦合金的快速分析

[苏联] 3. C. 慕欣娜、E. H. 尼基季娜著

沈嗣唐译

2/10/85/07



1985年1月出版

1.965

內容簡介

本书叙述鈦及鈦合金的化学分析法及物理化学分析法，并以后者为主。

书中着重介绍用少量合金试样采用有机试剂的直接光电比色分析法，以及供快速分析实验用的直接极谱法，安培滴定法及电势滴定法等。

本书可作为冶金和机械制造工厂，科学研究所或高等学校的分析实验人员参考用书。

УСКОРЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

〔苏联〕З. С. Мухина, Е. И. Никитина

ОБОРОНГИЗ 1961

鈦及鈦合金的快速分析

沈嗣唐译

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可出字第074号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

850×1168¹/₃₂ 印张4¹/₈ 104千字

1965年2月第一版 1965年2月第一次印刷 印数：0,001—4,950册

统一书号：15034·826 定价：(科七)0.70元

目 录

序言.....	4	硫的测定.....	59
化学分析的取样.....	5	铈的测定.....	65
溶解方法.....	5	银的测定.....	65
铁的测定.....	6	铬的测定.....	66
硅的测定.....	10	锰的测定.....	72
铝的测定.....	13	钛的测定.....	77
氟离子的测定.....	21	钒的测定.....	81
钨的测定.....	24	锡的测定.....	85
镁的测定.....	30	碲的测定.....	91
钙的测定.....	36	钨的测定.....	98
镍的测定.....	37	铜的测定.....	103
钴的测定.....	41	硼的测定.....	113
钼的测定.....	45	锌的测定.....	119
铈的测定.....	47	铀的测定.....	120
锆的测定.....	48	砷的测定.....	123
铍的测定.....	52	铅的测定.....	125
铈的测定.....	55	铋的测定.....	130
磷的测定.....	56		

序 言

鈦及鈦合金具有很高的機械性能，耐腐蝕性和比重小等特點。在造船、化工機械、國防、航空及食品等工業部門的應用日益增多。這就需要經常地檢驗材料，因而要求制訂出相應的化學分析方法。然而，在各種期刊上所發表的關於鈦及鈦合金的分析方法不能完全滿足工廠試驗室對這方面所提出的要求。

本書系統地介紹作者在鈦及鈦合金分析方面從事實驗工作中所獲得的各種資料，同時還引用了各種期刊上所發表過的分析方法。

在本書中所敘述的各種測定方法差不多包括所有工業生產的鈦合金中的各種組成元素：鉻、鎳、鈾、鉬、鉍、鈮、銅、鋁、鈹、錫、銀、錫、鈾和鎘等，以及各種雜質的測定方法。測定每種元素給出數種方法，並指出其中哪一種方法在何種情況較其他方法更為適用。

大多數方法都可以取用 0.1 克試樣來測定元素，而且可用溶液直接測定，減少了分離手續，因而顯著地加速和簡化了整個分析過程。一次測定所需的時間估計 20~25 分鐘，包括試樣的溶解在內。測定二種元素約需 10~15 分鐘。在成批試樣分析時所需時間還可以縮短三分之一到二分之一。

本書還引用了用有機試劑測定鎳、鋁、銅和鋅的方法，採用固體電極的安培滴定法來測定同一試樣中的鉻和鈾。

在鈦及鈦合金中直接用試樣溶解而不需要分離手續的分析方法可以測出其中下列各種元素：鐵、鉻、鎳、鈾、鈷、錒、鎂、錳、鉬、鈮、鎘、鉍、磷、氯、鈾、銅、鎳、鋅等。對雜質的測定問題也給予了很大的注意。

化学分析的取样

钛合金化学分析用的样品如同钢铁和各种合金分析一样也是从锭中选取。钛锭表面要预先清除氧化膜。

当用燃烧法测定含碳量时，应该取用细屑，并将它放在小舟中撒以铅，防止从中溅出。

当分析含有各种元素的钛合金时必须估计到可能的熔析现象。为准确选取平均试样，可以称取3~5克试样，将它溶解在硫酸(1:4)中，并用硝酸氧化。溶解后的溶液收集在250~500毫升量瓶中，加水稀释到刻度。

溶解方法

钛及钛合金易溶于硫酸和盐酸中。在测定多种元素时最好采用新配制的稀硫酸。有时亦用氢氟酸或氢氟酸与硝酸的混合酸来溶解。二氧化钛可以用碳酸钾-碳酸钠混合熔剂来分解。在熔融时试样可能会发生飞溅，因此最好将它与硫酸氢钾一起熔化，然而在这种情况下分解作用要比较慢些。

溶解钛和钛合金不用过氯酸，因为这样会生成间钛酸沉淀。

硝酸或硝酸与盐酸的混合酸由于钝化作用不能溶解钛及钛合金。当用氢氟酸溶解钛时会生成挥发性的化合物 TiF_3 ，但是在硫酸存在时钛仍会留存在溶液中。

当钛及钛合金的溶液中没有氧化剂时，部分磷会在分析时变成磷氢而挥发损失，硫亦会成硫化氢损失；这些在测定上述元素时是必须要考虑到的。

鐵的測定

用光电比色法測定鐵时采用下列試剂:

鐵含量自 0.005 ~ 3 % 时用邻-菲咯啉, 測定时只有鋅干扰。

鐵含量自 0.01 ~ 10% 时用碘化水楊酸, 測定时只有鈾干扰。

鐵含量自 0.01 ~ 3 % 时用硫氰酸鉍。本方法可在上述两种試剂缺乏时采用。

用邻-菲咯啉的光电比色測定法●

方法实质

二价鐵离子能在弱酸性介质中与邻-菲咯啉生成組成成为 $[(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ 的鐵絡合盐, 成为紅色。所生成紅色的色度可用光电比色計測量。三价鈦盐本身的紫色会起干扰。为消除鈦的影响可以加入羟胺溶液, 它将鈦氧化成 Ti^{4+} 而使鐵在溶液中保持二价状态, 这样便可以在合金各組分存在时測出鐵。

鐵的邻-菲咯啉絡合物的顏色在数天内稳定不变。本法的准确度为 $\pm 0.001\%$ 。

試 剂

1. 盐酸羟胺 10% 溶液。
2. 邻-菲咯啉 0.25% 水溶液 (微热下溶解)。
3. 标准鐵溶液 将 1 克阿姆可型純鐵溶解在 30 毫升蒸餾过的盐酸中, 过滤到容积为 1 升的量瓶; 加蒸餾水稀釋到刻度。

分析步骤

将 1 克合金試样溶解在盛有 75 毫升蒸餾过的盐酸 (1:1) 的容积为 250 毫升的量瓶中, 瓶口盖上表玻璃。在溶解时不能使溶液体积减少, 因此必須随时添加蒸餾过的盐酸。当溶解完毕时将所得溶液过滤到容积为 250 毫升的量瓶中, 用少量盐酸酸化的热

● Л. М. Буланова и Т. В. Матросова [Зав. лаб.] №12, 1419 (1956).

蒸餾水洗滌濾紙及其上的不溶性金屬碳化物沉淀 5~6 次。量瓶中的溶液加蒸餾水稀釋到刻度處并混和均勻。用移液管吸取 10 毫升溶液，移入容量為 100 毫升的量瓶，加 15~20 毫升水，5 毫升羥胺溶液及加入 50% 醋酸鈉溶液中中和至剛果紅試紙呈弱酸反應(紅紫色)。在這樣制备好的溶液中加入 10 毫升鄰-菲咯啉溶液，再加水到刻度處并小心混和。溶液的光密度在用綠色濾光片 ($\lambda = 530$ 毫微米) 的光電比色計測出，比色皿中液層厚度為 20 毫米。鐵的含量根據校準曲線測出。

當含鐵量少於 0.1% 時，抽取 50 毫升的試液，在比色皿中液層厚度為 50 毫米時測量出光密度，含鐵量根據相應的校準曲線測出。

校準曲線的畫制

測定含鐵 0.01~1.0% 時須作二條校準曲線，制作時將標準鐵溶液按下列規定量分別注在容積為 250 毫升的量瓶中：制作第一條曲線加入量自 0.1~1.5 毫升，以 0.1 毫升為一間隔；制作第二條曲線加入量自 1.0~10 毫升，以 0.5 毫升為一間隔。各瓶中溶液分別用蒸餾水加到刻度處。

畫制第一條曲線時，從第一批盛有含鐵量自 0.01~0.15% 的溶液的量瓶中，各抽取 50 毫升溶液，注入容積為 100 毫升的量瓶，加 5 毫升羥胺溶液，以後按分析手續所述的步驟進行。比色皿中用 50 毫米厚的液層測量出光密度。

畫制第二條曲線時，從盛有含鐵量自 0.1 至 1% 的溶液的量瓶中，各抽取 10 毫升溶液，注入容積為 100 毫升的量瓶，其餘操作均按照上述一樣，但測量光密度時比色皿中液層厚度是 20 毫米。

用磺化水楊酸的光電比色測定法●

方法實質

鐵鹽與磺化水楊酸在氨介質中生成黃色絡合物，其組成為

● E. И. Никитина и Н. Т. Слинко, Авторское свидетельство №107911. (1957)

$(\text{NH}_4)_6 \left[\text{Fe} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{SO}_3^- \\ \text{OOC} \end{array} \right)_3 \right] \bullet$ ，鈦在酸性介质中与磺化水楊酸也会生成有色絡合物，但在强氨溶液中褪色，因此在測定鉄时可以消除鈦的影响。

鉄与磺化水楊酸的黄色化合物的色度可以用带藍色濾光片的光电比色計測量。本法的准确度为 $\pm 0.002 \sim 0.01\%$ 。

試 剂

标准硫酸鉄溶液，1毫升含0.05毫克的鉄。

分析步驟

将合金試样0.1~0.5克在加热下溶于50毫升硫酸(1:4)。溶液中加入数滴硝酸氧化至三价鈦盐的紫色消失为止，将溶液移入容积100毫升的量瓶，加水到刻度处。

用移液管吸取20毫升溶液(当含鉄量在0.2%以下时)两份，或5~10毫升溶液(当含鉄量在0.2%以上时)两份，注入两个容积为100毫升的量瓶中。其中一个加水到刻度处并均匀混和。

在第二个量瓶中加入20毫升水，15毫升25%磺化水楊酸溶液和15毫升氨水(当每次加入試剂或水时溶液須均匀混和)。然后瓶中加水到刻度处，将所得溶液倒一些到光电比色計的比色皿中。

不含磺化水楊酸的溶液作为空白試样，这种試样可以注入比色皿中代替水。必須平行地进行空白試驗来檢驗磺化水楊酸溶液和分析步驟中所述需用各种溶液的純度。空白試驗的光密度測定值須在受驗溶液的測定值中减去。鉄的含量按校准曲綫測定。

校准曲綫的画制

在許多容积为100毫升的量瓶中用微量滴定管分別注入0.2至2毫升的标准鉄溶液，以0.2毫升为一間隔。每一瓶中各加入5毫升硫酸(1:4)，5毫升25%磺化水楊酸溶液，10毫升氨水，加水到刻度处，混和良好，并用带藍色濾光片($\lambda = 450$ 毫微米)

● 原文公式为 $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{array})_3\text{Fe}$ 是錯誤的，予以更正。——譯者

及比色皿中液层厚度为 50 毫米的光电比色計測量光密度。將所得数据画制成校准曲綫。

如在試样溶解后所得为混浊状溶液，則在光电比色測定取样前必須將溶液过滤。

用硫氰酸鉍的光电比色測定法●

方法实质

三价鉄盐与硫氰酸鉍在酸性介质中生成可溶性紅棕色絡合物，它的顏色深度可用光电比色計測量。

鈦生成黄色絡合物組成成为 $K_2TiO(CNS)$ 及 $K_3Ti(CNS)_3 \cdot 6H_2O$ ，与鉄的測定不发生干扰。本方法的准确度为 $\pm 0.005 \sim 0.03\%$ 。

試 剂

标准鉄溶液。取 0.5 克純鉄絲溶解在硫酸(1:4)中，加入 3 毫升过氧化氢溶液，并蒸去过量的过氧化氢。將干的殘余物溶在水中并加水到 1 升。吸取 50 毫升溶液注在容积为 500 毫升的量瓶中并加水到刻度处。这样所配成的溶液 1 毫升中約含 0.05 毫克的鉄。

分析步驟

將 0.5 克合金在加热下溶于 30 毫升硫酸(1:4)中。然后加 2% 过氧化氢溶液氧化三价鈦盐并将溶液蒸发到无色，冷却，加水到 60 毫升并加热到鈦盐溶解。所得溶液移入容积为 100 毫升的量瓶后再加水到刻度处。吸取 20 毫升溶液注入容积 100 毫升量瓶中，加 40 毫升水，10 毫升 2% 过硫酸鉍溶液，10 毫升 20% 硫氰酸鉍溶液，加水到 100 毫升，混合均匀，經過 14 分钟用带綠色滤光片 ($\lambda = 495$ 毫微米) 的光电比色計測量光密度。

在同样条件下用試剂平行地进行空白試驗。根据校准曲綫測定鉄的含量。

校准曲线的画制

在容积 100 毫升的量瓶中注入标准铁溶液自 0.2~2 毫升,以 0.2 毫升为一间隔,及另一批为 2~4 毫升,以 0.5 毫升为一间隔;然后照分析步骤一样依次加入各种试剂。平行地进行空白试验,所得光密度测定结果作为修正值减去。

硅的测定

测定硅含量可采用光电比色法和重量法。

光电比色法可测定硅含量自 0.01~0.4%。

硫酸重量法推荐用于(没有光电比色计)分析钛合金中硅含量在 0.1% 及以上时。

在钛中的光电比色测定法

方法实质

硅在弱酸介质中与钼酸铵生成黄色杂多酸。它的还原产物「钼蓝」呈蓝色,蓝色的深度可在光电比色计测量。为消除钛的干扰影响,钛可以在弱酸介质变为不溶性钼酸盐,其组成为 $Ti(MoO_4)_2$ 。

本法的准确度为 $\pm 0.005 \sim 0.02\%$ 。

试剂

1. 氯化亚锡。1% 溶液。将 1 克氯化亚锡溶解在 2 毫升盐酸(比重 1.19)并加 100 毫升稀盐酸(1:10)。

2. 标准硅溶液。将 0.85 克硅酸钠溶在水中,加 20 滴 0.1N 苛性钠溶液并加水至 1 升。1 毫升应相当于 0.1 毫克硅。溶液的滴定度可以用重量法确定。在画制校准曲线时可以采用更稀的溶液,即将上述溶液再稀释十倍,1 毫升溶液中含硅 0.01 毫克。

3. 标准钛溶液。将 0.5 克钛在加热下溶解于 30 毫升硝酸(1:1)和 60 滴氢氟酸中。然后加 40 毫升硫酸(1:4),蒸发到有硫酸白烟逸出。干的残余物用 20 毫升硫酸润湿并使盐溶解。然

后将溶液倒在容积 500 毫升的量瓶中并加水稀释到刻度。

分析步骤

将 1 克合金在加热下溶解于 100 毫升硫酸 (1:4) 和 10 毫升水中, 在溶解时应该使液体体积保持不少于 100 毫升, 以防止硫酸的溅出损失。然后加 25% 过硫酸铵溶液至三价钛的紫色消失, 但是要避免加得过量。溶液加热到过硫酸铵分解, 此后将溶液自加热板上取下, 即在敞开的烧杯放置 30 分钟。以后将溶液倒在容积为 500 毫升的量瓶并加水稀释到刻度。用移液管吸取 5 毫升溶液置于容积 100 毫升的量瓶中, 加入 20 毫升水和 10 毫升 10% 钼酸铵溶液。这时有白色钼酸钛盐沉淀析出。经过 30 分钟再注入 30 毫升硫酸 (1:3), 并用以洗涤瓶壁。所生成的沉淀在搅拌时即溶解。在透明溶液中加入 1 毫升 1% 氯化亚锡溶液, 混和并加水到刻度。经过 15 分钟, 在带红色滤光片 ($\lambda = 680 \sim 700$ 毫微米) 的光电比色计中测量溶液的光密度, 比色皿中液层厚度为 50 毫米。硅的含量根据校准曲线测定。平行地进行空白试验, 除了过硫酸铵溶液以外所有使用的试剂都同样需用。

校准曲线的画制

在许多容积为 100 毫升的量瓶中每瓶加 10 毫升钛的标准溶液和不同量的标准硅溶液, 自 0.2 至 1.5 毫升, 以 0.2 毫升为一间隔; 自 2 至 4 毫升, 以 0.5 毫升为一间隔。然后每一瓶中各加 20 毫升水, 10 毫升钼酸铵溶液并照分析步骤所述各项操作进行。每一种含硅量可得到 2~3 个光电比色计刻度上的近似数值并根据测得的数值画制成校准曲线。平行地用同样试剂进行空白试验。

预先分离钛的光电比色测定法●

方法实质

钛从氟硼酸溶液中水解分离后, 硅以「钼蓝」形式测定。本法

- M. Codell, Ch. Clemency, G. Norwitz, Analytical Chemistry, V.25, №10, p. 1432, 1953.

的准确度为士 0.001~0.07%。

試 剂

还原溶液。30 克亚硫酸氢钠，1 克亚硫酸钠和 0.5 克 1-氨基-2-萘酚-4 磺酸溶在 175 毫升水中并加水稀释到 200 毫升。每星期均需重新配制本溶液。

分析步骤

称取 0.5 克合金试样溶解在盛有 5 毫升氢氟酸 (3:7) 和 40 毫升水的冷的聚乙烯器皿中。然后加 100 毫升水，4 克硼酸并使硼酸全部溶解。

其次加 3% 过锰酸钾溶液，逐点加到呈浅红色后再加过量 5 滴。然后溶液加热 90 分钟，冷却，过滤并用热水洗滤纸。滤液在容积为 250 毫升的量瓶中用水稀释到 200 毫升，再加 10 毫升 5% 钼酸铵溶液；经过 10 分钟在混合时加 5 毫升 20% 酒石酸溶液。加 3 毫升还原试剂，溶液再次混和并用水稀释到刻度。经过 30 分钟或经过 1 小时后在光电比色计于 $\lambda = 700$ 毫微米时测量光密度，根据校准曲线测定硅的含量。

当硅含量超过 0.18% 时，比色测定须从 250 毫升溶液中抽取 25 毫升并加水稀释十倍。

校准曲线的绘制

对盛在 250 毫升量瓶中每毫升含硅 0.05 毫克的标准硅溶液，注入 40 毫升水，5 毫升氢氟酸及 100 毫升 4% 硼酸溶液。经过 1 小时加入 10 毫升 5% 钼酸铵溶液并将溶液混和；再经过 10 分钟加入 5 毫升 20% 酒石酸溶液，搅拌均匀，很快地加入 3 毫升还原溶液并用水稀释到 250 毫升。用光电比色计在 $\lambda = 700$ 毫微米时测量光密度。

硫酸重量法

方法实质

将酸性溶液蒸发至干时硅成为硅酸析出，再用氢氟酸处理使