

晶体及合金材料分析

中国科学院物理所化分組

科学出版社

174

晶体及合金材料分析

中国科学院物理所化分组

科学出版社

1972

晶体及合金材料分析

(只限国内发行)

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1972 年 3 月第一版

1972 年 3 月第一次印刷

定价: 0.20 元

毛主席语录

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

在伟大领袖毛主席“**中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平**”的号召下,我国科学技术有了飞跃的发展。作为某些新技术基础的物理材料的研制和生产日趋重要。特别是无产阶级文化大革命以后,各种物理材料的研制工作普遍开展,为了配合这方面的需要,我们编写了这本小册子,将部分晶体及合金材料的分析方法介绍出来,可供从事这方面材料分析的广大工农兵及科技人员参考。

由于我们水平有限,经验不足,难免有错误之处,欢迎读者批评指正。

目 录

红宝石中微量铬的测定·····	(1)
(一) 分光光度法 ·····	(1)
(二) 原子吸收分光光度法 ·····	(3)
蓝宝石中微量钛的测定·····	(5)
钇铝石榴石中钕、铝、钇的分离及测定·····	(8)
氟磷酸钙晶体的分析·····	(14)
一、钙的测定·····	(14)
二、磷的测定·····	(15)
三、氟的测定·····	(17)
四、钕的测定·····	(21)
铈酸钡钠晶体的分析·····	(24)
一、五氧化二铈的测定·····	(24)
二、氧化钡的测定·····	(26)
三、氧化钠的测定·····	(27)
铈酸钡镱晶体的分析·····	(29)
一、五氧化二铈的测定·····	(29)
二、氧化钡和氧化镱的测定·····	(29)
碘酸锂晶体的分析·····	(33)
一、锂的测定·····	(33)
二、碘酸根的测定·····	(34)
铈三锡超导材料的分析·····	(35)
一、锡的测定·····	(35)
二、铈的测定·····	(37)

铌钛合金的分析.....	(39)
一、钛的测定.....	(39)
二、钽的测定.....	(41)
三、铜的测定.....	(44)
四、镁的测定.....	(45)
铌锆合金中锆的比色测定.....	(47)
钛锆酸铅压电陶瓷的分析.....	(50)
一、氧化铅的测定.....	(50)
二、二氧化锆的测定.....	(51)
三、二氧化钛的测定.....	(54)
四、三氧化二铁的测定.....	(56)
五、二氧化锰的测定.....	(57)
六、氧化镁的测定.....	(58)
七、三氧化二铬的测定.....	(59)
铁镍钴磁膜的分析.....	(61)
一、溶样.....	(61)
二、铁的测定.....	(62)
三、镍的测定.....	(63)
四、钴的测定.....	(64)
五、锰的测定.....	(65)
六、铜的测定.....	(67)
七、钼的测定.....	(69)
钡铁氧体的分析.....	(71)
一、氧化铜的测定.....	(71)
二、氧化钴的测定.....	(72)
三、氧化镍的测定.....	(74)
四、氧化钡的测定.....	(75)
镍锌铁氧体的分析.....	(77)
一、氧化锌的测定.....	(77)

二、氧化镍的测定·····	(79)
三、氧化钴的测定·····	(80)
四、全铁的测定·····	(82)
五、亚铁的测定·····	(83)
硫化锌中微量铈的测定·····	(86)
β -SiC 晶须结构及其 SiC 含量的测定 ·····	(89)
附录·····	(96)
1. 换算系数表 ·····	(96)
2. 硝酸、硫酸、盐酸及氨水溶液的比重与当量 浓度 ·····	(97)
3. 参考资料 ·····	(101)
4. 原子量表 ·····	(102)

红宝石中微量铬的测定

(含 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim 0.05\%$)

(一) 分光光度法

在硫酸介质中，六价铬与二苯碳酰二肼生成紫红色可溶性络合物，采用分光光度测定。 Mo 、 Hg 、 V 、 Cl^- 等有干扰，含铁50微克以下不干扰。本法相对误差5%。

试剂与仪器

(1) 铬标准溶液

(A) 贮备溶液：准确称取 0.1935 克在 $150-160^\circ\text{C}$ 烘过二小时的重铬酸钾(一级)放于烧杯中，加水溶解，移入 1 升容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

1 毫升溶液 = 0.1 毫克 Cr_2O_3

(B) 工作溶液：吸取 20.00 毫升“贮备溶液”放入 200 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

1 毫升溶液 = 10 微克 Cr_2O_3

(2) 熔融剂：将硼砂与碳酸钠以 6:4 重量比混合研匀，放在干燥器中备用；

(3) 二苯碳酰二肼 0.25% 乙醇溶液(现用现配)；

(4) 亚硝酸钠 0.3%；

(5) 尿素 20%；

(6) 高锰酸钾 0.03N;

(7) 硫酸(1:5): 于热酸中滴入稀的高锰酸钾溶液,使溶液保持极淡的玫瑰色,冷却;

(8) 硫酸 3%;

(9) 分光光度计。

分析手续

1. 样品的处理: 将红宝石样品放在铁钵中砸碎。用盐酸(1:1)洗铁,加热煮沸,一直洗至溶液不变黄为止,再用水洗,烘干。在玛瑙研钵中研细、烘干、冷却。

2. 称取 0.0500—0.1000 克如上方法处理过的样品,放入铂金坩埚中,加 10 倍于样品重量的熔融剂,用铂丝搅匀。于 1000℃ 熔融 1 小时,取出铂金坩埚,稍冷,将铂金坩埚放入预先盛有 40 毫升 3% 硫酸的 250 毫升烧杯中,加热浸取熔融物,待熔融物全溶后,用水将铂金坩埚洗出。

用氨水(1:1)调整溶液的 pH 至 2.1 (用精密 pH 试纸检查),加 3.0 毫升硫酸(1:5),加热到沸,稍冷,滴加 0.03N 高锰酸钾溶液至紫色,煮沸 3—5 分钟,冷却。加 5 毫升 20% 尿素,滴加 0.3% 亚硝酸钠溶液至紫色刚褪去,移入 100 毫升容量瓶中,用水稀释至约 90 毫升,摇匀,加 5 毫升 0.25% 二苯碳酰二肼,用水稀释至刻度,混匀。5 分钟内,用 2 厘米液槽,于波长 540 毫微米测消光值。试剂空白为参比溶液。由标准曲线上查出样品中含三氧化二铬量。

标准曲线的绘制 取铬标准溶液(B) 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 毫升,分别放入 100 毫升容量瓶中,加 3.0 毫升硫酸(1:5),用水稀释至约 90 毫升,摇匀,加入 5 毫升 0.25% 二苯碳酰二肼,用水稀释至刻度,混匀。比色条件同上。

备注

(1) 关于铁的干扰问题。含铁 50 微克以下无干扰, 含铁 100 微克以上, 测得铬的结果偏低, 偏低的程度与铬的含量有关, 铬含量越高, 铁的影响越小。取 10—40 微克铬, 加 100—1000 微克铁, 最大能偏低 10%。

宝石样品经过用盐酸处理以后, 一般含铁 50 微克以下, 因此可不考虑它的干扰。

(2) 用 0.03N 高锰酸钾氧化铬(III) 时, 需加足够量的高锰酸钾(约需 1 毫升), 否则易得偏低结果。

(二) 原子吸收分光光度法

用原子吸收光谱法测定红宝石中的微量铬, 大量铝、硼酸根、钠盐无干扰。方法简单, 快速, 具有与分光光度法同样的准确度。

某些工作指出, 样品中含 5% 以下的镍、铁、钼、钨无干扰, 含量高时可采用在制作标准曲线时往标准溶液中加入同量镍、铁、钼、钨来消除。盐酸、硝酸、硫酸、磷酸无干扰。

仪器工作条件

自己装配的单光束交流放大原子吸收光谱仪。

灯 电 流	10 毫安
波 长	3578.7 埃
狭缝宽度	0.10 毫米
火 焰	富燃气空气/乙炔火焰
空气压力	1 个大气压
乙炔压力	10 毫米水柱

试剂

(1) 铬标准溶液：1 毫升含 10 微克 Cr_2O_3 。配制方法见上述比色法；

(2) 熔融剂同比色法。

分析手续

称取 0.1000 克如上方法处理过的红宝石样品，放入铂金坩埚中，加 1 克熔融剂，用铂金丝搅匀，在 1000°C 熔融 1 小时。取出坩埚，稍冷，放在预先盛有 20 毫升水及 5 毫升硫酸 (1:1) 的 150 毫升烧杯中，加热微沸浸取熔融物，全溶后，用水洗出铂金坩埚。

将样品溶液蒸发至 15—20 毫升，冷却，移入 25 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。用上述条件测消光值。在标准曲线上查出样品中含三氧化二铬量。

标准曲线的绘制 取铬标准溶液 2.50, 3.75, 5.00, 7.50 毫升，分别放入 25 毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。在上述仪器条件下测消光值。

蓝宝石中微量钛的测定^[1]

(含 Ti ~ 0.01%)

采用变色酸分光光度测定钛。熔融宝石时带入大量碳酸钠和硼砂,强烈地抑制钛与变色酸的反应,因此用氢氧化铁共沉淀的方法,预先使钛与熔剂分离。引进的三价铁用抗坏血酸还原,消除它的干扰。

试剂与仪器

(1) 钛标准溶液

(A) 贮备溶液: 称取 0.1668 克光谱纯二氧化钛,放入铂金坩埚中,加 2 克焦硫酸钾熔融,以 5% 硫酸浸取熔融物,冷却,移入 1 升容量瓶中,用 5% 硫酸稀释到刻度,混匀。

1 毫升溶液 = 0.1 毫克 Ti

(B) 工作溶液: 取 10.00 毫升“贮备溶液”放入 500 毫升容量瓶中,用 2% 硫酸稀释至刻度,混匀。

1 毫升溶液 = 2 微克 Ti

(2) 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (pH 3.0): 800 毫升冰醋酸,加无水醋酸钠 100 克,用水溶解并稀释至 1 升 (用 pH 计测量);

(3) 变色酸: 5% 水溶液;

(4) 三氯化铁: 称 0.1 克铁丝 (99.95%), 放入 100 毫升烧杯中,加 5 毫升盐酸 (1:1) 溶解,加数滴硝酸氧化二价铁,用水稀释至 100 毫升。此溶液 1 毫升约含 1 毫克铁;

(5) 抗坏血酸 1%;

(6) 熔融剂: 将无水碳酸钠与硼砂以 1:1.5 重量比混合研匀, 放在干燥器中备用;

(7) 氢氧化钠 2N;

(8) 硫氰酸铵 20%;

(9) 盐酸 (1:3);

(10) 分光光度计。

分析手续

称取 0.100 克研细样品 (处理方法见红宝石), 放入铂金坩埚中, 加 2 克熔融剂, 用铂丝搅匀。在 1000℃ 熔融 1 小时, 取出坩埚, 稍冷。将铂金坩埚放入预先盛有 50 毫升 4% 硫酸的 250 毫升烧杯中, 加热浸取坩埚内熔融物, 溶后用水洗出铂金坩埚。

将样品溶液蒸发至约 20 毫升, 加 3 毫升氯化铁溶液, 用 2N 氢氧化钠沉淀铁和钛, 至氢氧化铝全溶解以后, 再加 5 毫升 2N 氢氧化钠溶液, 冷却。用快速滤纸过滤, 用冷水洗滤纸及沉淀 2—3 次。

用热盐酸(1:1)溶解沉淀于原烧杯中, 用冷水洗滤纸。加 1 滴 20% 硫氰酸铵、5 毫升 1% 抗坏血酸、5 毫升醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH 3.0), 搅拌, 待红色褪去, 用 2N 氢氧化钠调整 pH 至 2.5—3.0 (刚果红试纸变蓝紫色或用 pH 计测量)。将溶液移入 50 毫升容量瓶中, 加入 5.0 毫升 5% 变色酸, 显色后用水稀释至刻度, 混匀。20 分钟后, 用 4 厘米液槽, 于波长 470 毫微米测量消光值。试剂空白为参比溶液。由标准曲线上查出样品中含钛量。

标准曲线的绘制 取钛标准溶液 (B) 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 毫升, 分别放入 50 毫升烧杯中, 加 5 毫升 1% 抗坏血酸、

5 毫升醋酸-醋酸钠缓冲溶液,以下按样品分析手续操作。

备注

用变色酸比色钛,要求严格控制酸度,最好用 pH 计测量。

钇铝石榴石中钆、铝、钇的分离及测定^[2]

(含 $Y_2O_3 \sim 55\%$ $Al_2O_3 \sim 43\%$ $Nd_2O_3 2 \sim 3\%$)

钇铝石榴石中如含有钆时,由于钇、钆的分析化学性质非常相似,应用化学分析方法,必须先进行有效的分离。近年来在稀土元素分离方面发展了阴离子交换分离和反相色层分离方法。阴离子交换分离应用 $HCl-C_2H_5OH$, $HNO_3-C_2H_5OH$, HNO_3-CH_3OH 等系统,分离因子小,不够理想。反相分配层析柱的分离效果好,设备简单,节约有机试剂。反相分配层析柱分离稀土元素时,一般采用惰性粉末(聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、硅藻土等)为支持剂,以磷酸三丁酯(简称 TBP)或二-(2-乙基己基)磷酸(简称 HDEHP)吸附于其上为固定相,以盐酸或硝酸溶液为流动相进行淋洗分离。

我们曾用 TBP 和 HDEHP 柱对常量的钆与钇进行分离,都能得到比较满意的结果。但用 TBP 柱时需要用 11.5N 硝酸,对工作人员身体不利,故我们采用 HDEHP 柱。

将稀土混合物的 0.5N 硝酸溶液上柱,用 0.5N 硝酸淋洗钆和铝,洗完钆后,用 4N 硝酸淋洗钇。

分离之后,分别用络合滴定法测定钆、钆+铝、钇。测钆时用磺基水杨酸掩蔽铝。

试剂

(1) HDEHP [二-(2-乙基己基)磷酸] 上海有机化学研究所实验工厂产品。未再经提纯;

- (2) 粉末状聚四氟乙烯粉;
- (3) 三氯甲烷;
- (4) 磺基水杨酸 10%;
- (5) 六次甲基四胺 20%;
- (6) 偶氮胂 III 0.1%; 0.04%;
- (7) 硝酸 0.5N (比重 1.016); 4N (比重 1.13);
- (8) PAN 指示剂 0.1% 乙醇溶液;
- (9) 甲基橙 0.1%;
- (10) 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH 4.5): 60毫升冰醋酸, 加无水醋酸钠 50 克, 用水溶解并稀释至一升;
- (11) 熔融剂: 将无水碳酸钠与硼砂以 1:1 重量比例混合研匀, 放干燥器中备用;
- (12) 氧化钕标准溶液: 将光谱纯氧化钕放在 850℃ 灼烧 1 小时, 冷却。称取 0.1000 克氧化钕, 放入 250 毫升烧杯中, 加 20 毫升硝酸(1:1), 加热溶解, 冷却, 移入 1 升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

1 毫升溶液 = 0.1 毫克 Nd_2O_3

- (13) 氧化钇标准溶液: 将光谱纯氧化钇放在 850℃ 灼烧 1 小时, 冷却。称取 2.0000 克氧化钇放入 250 毫升烧杯中, 加 20 毫升硝酸(1:1), 加热溶解, 冷却, 移入 1 升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

1 毫升溶液 = 2 毫克 Y_2O_3

- (14) 氧化铝标准溶液: 称取金属铝 (99.99%) 0.5291 克, 放入 250 毫升烧杯中, 加 40 毫升盐酸(1:1), 加热溶解(如果溶的太慢, 可加入一个铂金片加速溶解), 冷却, 移入 1 升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

1 毫升溶液 = 1 毫克 Al_2O_3

- (15) 硫酸铜标准溶液 (0.02M): 称取 4.993 克 $\text{CuSO}_4 \cdot$