

有色金属与稀有金属技术分析(七)

钛的冶金技术分析

冶金工业部有色金属研究院

冶金工业出版社

2
31

75.2
2781
7

有色金屬與稀有金屬技術分析 (七)

鈦的冶金技術分析

冶金工業部有色金屬研究院

冶金工業出版社

有色金屬與稀有金屬技術分析一書共分十一冊出版。第七冊專門講述鈦的分析方法，其中包括鈦的原料、半成品、金屬鈦、以及高鈦渣（或鈦鐵礦）、二氧化鈦、四氯化鈦等的品位測定和雜質分析。

本書可供廠礦分析工作者作為實際指導書籍，還可供科學工作者、高等及中等工業學校師生作參攷。

有色金屬與稀有金屬技術分析（七）

鈦的冶金技術分析

冶金工業部有色金屬研究院

編者：徐敏詩 設計：魯芝芳 童熙堯 校對：馬泰安

1959年2月第一版 1959年2月北京第一次印刷 1.500 冊

850×1168 · 3/32 · 51,000字 · 印張 1 $\frac{31}{32}$ · 定價 0.24 元

北京五三五一廠印刷

本社發行

書 號 1200

冶金工業出版社出版（地址：北京市燈市口甲45號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第093號

目 錄

I. 高鈦渣的分析方法	1
§ 1. 鈦的測定	1
§ 2. 鐵的測定	4
§ 3. 鈣的測定	5
§ 4. 鎂的測定	7
§ 5. 鋁的測定	9
§ 6. 硅的測定	11
§ 7. 鈉的測定	12
§ 8. 三價鈦的測定	14
II. 二氧化鈦的分析方法	16
§ 1. 鈦的測定	16
§ 2. 鐵的測定	17
§ 3. 磷的測定	18
§ 4. 硅的測定	21
§ 5. 砷的測定	23
§ 6. 鎳的測定	25
§ 7. 鉍的測定	28
§ 8. 鉛的測定	30
III. 金屬鈦的分析方法	35
§ 1. 鈦的測定	35
§ 2. 氮的測定	36
§ 3. 鐵的測定	38
§ 4. 鈮的測定	39
§ 5. 銅的比色測定	40

§ 6. 鎂的比色測定.....	41
IV. 四氯化鈦的分析方法.....	43
§ 1. 鈦的測定.....	43
§ 2. 鐵的測定.....	44
§ 3. 硅的測定.....	45
§ 4. 錳的測定.....	46
§ 5. 鉻的測定.....	47

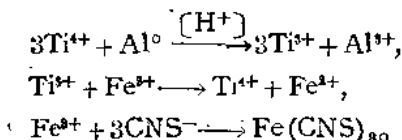
I. 高鈦渣的分析方法

§1 鈦的測定

本法適用於分析高鈦渣、鈦鐵礦、浸出渣、氯化殘渣等。

方法要點

在酸性溶液中用鋁片還原四價鈦為三價，然後用硫酸高鐵銨滴定，過量的高鐵與硫氰酸銨生成紅色，以指示終點，其反應如下：



大量的鐵不干擾測定，鉻、鎢、鈳、鎢、鉍、鉍也能被鋁還原為低價，消耗標準液，而低價鎢又能與硫氰酸銨結合為黃色絡合物，使終點不明顯，因此必須預先分離這些元素。

需用試劑

焦硫酸鉀（無水或預先脫水）。

過氧化鈉：粒狀。

碳酸鈉（無水）。

鹽酸：比重（1.19）及 2% 的溶液。

硫酸（比重 1.84）。

鋁片：用純鋁錠（99.9%）鑽出的鋁片。

碳酸氫鈉飽和溶液。

硫氰酸銨：40% 的溶液。

硫酸高鐵銨標準溶液：

0.05N 標準液制備：稱 48.22 克硫酸高鐵銨溶於 500 毫升水中，加入 20 毫升濃硫酸，並過濾於 2 立升容量瓶中，用水稀釋到將近 1 立升，滴幾滴高錳酸鉀，混勻，用水稀釋至近標線，通入二氧化碳氣流，然後稀釋至刻度。

標定：吸取 25 毫升溶液於 200 毫升燒杯中，蒸發到 10 毫升，加入 15 毫升濃鹽酸，並用高錳酸鉀標定鐵。

分 析 手 續

a. 碱 熔 法：

本方法適用於含硅高或含鉻、鎢、鎢、釩等干擾元素的礦石或分析含碳高的浸出渣、氯化殘渣的分析。

稱 0.2 克研細的試料放在約 30 毫升的鐵或瓷坩堝（不含鈦的）內，加入 1.5 克碳酸鈉^①，加入 4—5 克過氧化鈉，用玻璃棒攪勻，再取約 0.5—1 克過氧化鈉均勻地鋪在坩堝中混合物上邊，小心加熱熔融至透明後，再熔 5—7 分鐘，然後將坩堝冷卻，斜放在 500 毫升杯中，蓋上表面皿，加水至沒過坩堝內的熔融物，稍熱至熔融物開始分解，完全浸出後用水洗出坩堝，溶液小心煮沸 15—20 分鐘（注意濺跳），將杯取下，加入 150 毫升冷水，用濾紙（或棉花）過濾（預先作水柱），注意儘量不使沉澱落在濾紙上，在燒杯內的沉澱用 2% 的熱碳酸鈉溶液洗，每次加 25 毫升於燒杯中，傾瀉過濾 4—5 次，連同棉花放於原燒杯內，加入鹽酸（1:1）20 毫升，稍熱溶解，然後用原來的棉花和漏斗過濾於 500 毫升錐形瓶中，用熱水洗 5—6 次，此時體積不超過 100 毫升，加 10 毫升濃硫酸，25 毫升濃鹽酸^②，加入 2 克鋁片，裝上蓋氏漏斗（漏斗中裝入約 40 毫升飽和碳酸鈉^③），進行還原。當鋁片劇烈反應時（變黑），應注意以流水冷卻，到大片鋁完全溶解後放在電爐上微微煮沸，直至鋁片完全溶解後再煮 3—5 分鐘^④。取下，蓋氏漏斗中加滿碳酸鈉^⑤，並在流水中冷卻^⑥至 20—25°C，取下蓋氏漏斗，並把碳酸鈉^⑦小心倒入溶液內，以 0.05N 標準高鐵溶液一次滴定至紫色消失後，加入 10 毫升 40% 硫氰酸鐵，並繼續滴

定至紅色三分鐘不消失。

b. 焦硫酸鉀熔融法：

本法適於測定含硅低的高鈦渣和鈦鐵礦。

稱取 0.2 克研細的試料（通過 200 目）放到 400 毫升壺埚鍋中^①，加入 6—7 克焦硫酸鉀（預先除水），反蓋埚鍋蓋，於微火上熔 5 分鐘，至呈暗紅色，再升高溫度熔融 15—20 分鐘，熔融物在 75 毫升混酸中浸出（50 毫升水，10 毫升硫酸和 15 毫升鹽酸），洗出埚鍋，然後加熱使熔融物全部溶解，轉移至 500 毫升的錐形瓶中，加入 20 毫升濃鹽酸，加入 2 克鋁片，同 a 法進行還原滴定。

計 算：

$$\text{TiO}_2\% = \frac{T \times V \times 100}{G}$$

式中 T ——硫酸高鐵銨標準溶液對鈦的滴定度，以每毫升相當二氧化鈦的克數計；

V ——消耗硫酸高鐵銨的毫升數；

G ——試料克數。

註 解

- ① 如分析含大量碳的試料，應多加碳酸鈣，以緩和與過氧化鈉的作用。
- ② 加入酸的量是使在還原時酸度為：硫酸：鹽酸：水為 1:3.5:8。加入硫酸是防止四氯化鈦揮發，而鹽酸則有利於鋁片的溶解和不析出鹽類。
- ③ 煮沸是為除去氫氣，否則消耗標準液使結果偏高。
- ④ 冷卻時應注意不要讓空氣進入瓶內。
- ⑤ 如試料含有機物或碘等，可預先於 800—900°C 下灼燒 10 分鐘，然後再熔融。

§2 鐵 的 測 定

方 法 要 點

在熱鹽酸中用氯化亞錫還原三價鐵鹽，過量的氯化亞錫以氯化高汞氧化，然後用重鉻酸鉀標準液氧化低價鐵。

需 用 試 劑

二氯化錫：10%的溶液。

將 100 克二氯化錫溶於 200 毫升鹽酸中，後加 400 毫升水，冷卻稀至 1 立升。

氯化高汞：飽和水溶液。

加熱溶解 45 克氯化高汞於 1 升水中。

混酸：向 500 毫升水中注入 150 毫升濃硫酸，冷卻後加入 150 毫升濃磷酸，再以水稀釋至 1 升。

二苯胺磺酸鈉：1%的溶液。

重鉻酸鉀標準液：精確稱 2.1958 克兩次重結晶而在 150—170°C 下烘乾 2—3 小時的 $K_2Cr_2O_7$ ，用 500—600 毫升水溶解。移入 1 立升容量瓶中，再用水稀釋至刻度，小心搖勻。此溶液每毫升相當於 0.0025 克鐵 (Fe)。

過氧化鈉：粒狀。

羧酸鈉。

分 析 手 續

與用鹼熔法測定鈦同樣方法熔融、浸出、過濾，並用 20 毫升鹽酸 (1:1) 溶解，過濾於 400 毫升燒杯中（用無鐵的瓷坩堝處理樣品），加熱至將沸，以水吹洗杯壁，滴加二氯化錫溶液直至溶液的黃色完全消失後再過量 1—2 滴。於冷水中冷卻至室溫，迅速地一次加入氯化高汞溶液 10 毫升，5 分鐘後稀釋至 250 毫升，

加入15毫升混酸，3—4滴二苯胺磺酸鈉溶液，用重鉻酸鉀標準液滴定至穩定的紫色出現，即為終點。

計 算：

$$\text{FeO}\% = \frac{T \times V \times 100}{G},$$

式中 T ——每毫升重鉻酸鉀相當鐵 (FeO) 的克數；

V ——消耗重鉻酸鉀的毫升數；

G ——試料重，以克計。

§ 3 鈣 的 測 定

方 法 要 點

用氯化銨、氫氧化銨、高硫酸銨，兩次沉澱鐵、鈦、錳而與鈣、鎂分離，然後用草酸銨沉澱鈣為草酸鈣沉澱溶於硫酸後，再用高錳酸鉀、滴定。

需 用 試 劑

硝酸（比重 1.42）。

氫氟酸。

硫酸（比重 1.84）和 1:1 的溶液。

氨水，1:1 的溶液。

高硫酸銨（固體）。

草酸銨，4% 的水溶液（經過過濾）。

甲基橙，0.5% 的溶液。

高錳酸鉀：0.03 或 0.05N 的標準溶液。

分 析 手 續

稱取 0.3 克試樣放入鉚皿中，加入 5 毫升濃硝酸，加熱 1—2 分鐘，然後加入 10 毫升氫氟酸，在水浴上加熱處理 20—30 分

鐘，稍冷加入 5 毫升濃硫酸，用少許蒸餾水沖洗皿壁，蒸發至冒濃厚的硫酸煙，冷卻，沿壁吹入少許水，再蒸發至冒硫酸煙。冷卻，殘渣用 15 毫升鹽酸 (1:1) 浸出移入 400 毫升燒杯中，加熱至鹽類溶解，稀釋至 100 毫升，用氨水中和，近中性後加入 1 克高硫酸銨，再中和至有明顯氨味，並過量加入 5 毫升，蓋上表皿，煮沸 10 分鐘，用中等密度濾紙過濾。沉澱用 1% 熱的氯化銨溶液洗滌 3—4 次，收集濾液及洗液。

用 20 毫升鹽酸 (1:1) 溶解沉澱於原燒杯中，用熱水洗淨濾紙 (約 5—6 次)，如前手續重複沉澱，過濾，並把第二次收集的濾液與第一次的合併，然後置於電爐上加熱，(如此時析出沉澱，則過濾除去，並用 1% 熱的氯化銨溶液洗淨)，用 2 毫升濃鹽酸酸化後煮沸 15 分鐘，沿杯壁吹水後再煮 5 分鐘，至高硫酸銨完全分解，加入幾滴甲基橙 (甲基橙不褪色即證明高硫酸銨破壞乾淨)。趁熱加入 20 毫升 4% 的草酸銨溶液，滴入氨水 (1:1) 至指示劑剛剛變色，煮沸 2—3 分鐘至鈣沉澱完全。於低溫砂浴上溫置 2 小時 (過夜更好)，用緻密濾紙過濾。過濾時溶液不得高於濾紙三分之二處，用熱水洗杯子 4—5 次，洗滌沉澱 10 次，收集濾液及洗液測定鎂。

用熱水沖洗沉澱於原燒杯中，濾紙貼於壁上，加入 20 毫升硫酸 (1:1)，80 毫升熱水，然後用高錳酸鉀滴定到溶液呈紅色 3 分鐘不褪為止。

計 算:

$$\text{CaO}\% = \frac{V \times T \times 100}{G},$$

式中 T ——為每毫升高錳酸鉀相當氧化鈣 (CaO) 的克數;

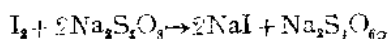
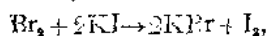
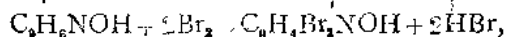
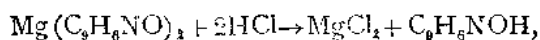
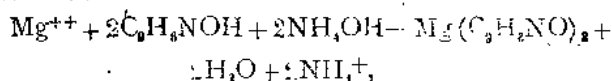
V ——消耗高錳酸鉀毫升數;

G ——試料重量。

§ 4 鎂 的 測 定

方 法 要 點

自沉澱草酸鈣後的濾液中，用 8-羥基喹啉沉澱鎂為 8-羥基喹啉鎂，用鹽酸溶解後，根據游離出的 8-羥基喹啉的溴代反應，用溴量法測定，反應式如下：



需 用 試 劑

鹽酸 1:1 的溶液。

8-羥基喹啉：2% 的溶液：

2 克 8-羥基喹啉溶於 5 毫升冰醋酸中後，稀釋至 100 毫升。

氨水。

碘化鉀。

澱粉：0.5% 的溶液（新配製）。

溴酸鉀 0.1N 的標準溶液：

2.78 克再結晶的溴酸鉀與 10 克碘化鉀溶於水，並稀釋至 1 立升。

硫代硫酸鈉：0.1N 的標準溶液。

溴酸鉀與硫代硫酸鈉比值的確定：

由滴定管取 20—25 毫升溴酸鉀標準液，以水稀釋至 100—120 毫升，加入 20 毫升鹽酸 (1:1) 及 1 克碘化鉀，以硫代硫酸鈉

滴定至淺黃色後，加入澱粉，並繼續滴定到溶液由藍色變為無色。

$$K = \frac{\text{溴酸鉀的毫升數}}{\text{硫代硫酸鈉的毫升數}}$$

分 析 手 續

取過濾草酸鈣後的濾液（如不需測定鈣，則用草酸銨沉澱鈣後，於熱處放15分鐘，不過濾直接測定鎂），加熱至70—80°C，加入15毫升2%的8—羥基喹啉，在攪拌時加入氨水，至生成沉澱後，每100毫升試液再過量加入4毫升濃氨水，攪拌2—3分鐘，加熱至剛沸，取下靜置40分鐘，用中等定性濾紙或棉花過濾，以5%稀氨水洗燒杯4—5次，洗沉澱10次，然後以20毫升熱鹽酸(1:1)溶解於原燒杯中，濾紙以熱水洗5—6次，冷卻溶液，稀釋至100毫升，準確加入溴酸鉀標準液，至有明顯的溴味，1—2分鐘以後加入0.5克碘化鉀，此時應生成棕色沉澱^①。然後用硫代硫酸鈉標準液滴定到沉澱消失，加入2毫升澱粉溶液，繼續滴定到藍色消失為止。

計 算：

$$\text{Mg}\% = \frac{(V_1 - V_2 f) \times T \times 100}{G}$$

式中 V_1 ——加入溴酸鉀標準液的毫升數；

V_2 ——消耗硫代硫酸鈉標準液的毫升數；

G ——試料克數；

T ——每毫升溴酸鉀標準液相當氧化鎂（MgO）的克數；

f ——每毫升硫代硫酸鈉標準液相當於溴酸鉀標準液的毫升數。

註 解

- ① 生成的棕色沉澱是碘與溴代8—羥基喹啉的化合物，證明有過量碘析出。否則證明加入的溴酸鉀標準液不夠，試驗得重做。

§5 鋁 的 測 定

方 法 要 點

在有鉍鹽存在下，以氨水沉澱鋁為氫氧化鋁後，灼燒成氧化鋁，稱重。

因本法干擾元素較多，故採用銅鐵試劑分離。

需 用 試 劑

硝酸（比重 1.42）。

氫氟酸，40% 的溶液。

硫酸：1:1 的溶液。

銅鐵試劑：6% 的溶液：

30克銅鐵試劑在攪拌下溶解於冷水中（水溫不超過10°C）溶液以冷水稀釋至 500 毫升，並濾去已分解的不溶部份。

銅鐵試劑洗液：稀釋 100毫升濃鹽酸至1000 毫升，並冷卻至 10°C 以下，加入 25 毫升 6% 銅鐵試劑溶液，攪勻。

焦硫酸鉀。

甲基紅：0.1% 的酒精溶液。

氨水：25% 的溶液。

硝酸鉍：1% 的水溶液，以氨水中和至甲基紅變色。

分 析 手 續

稱取 1 克粉狀試料於鉍皿中，用 5 毫升水潤濕，加入 20 毫升氫氟酸，20 毫升硫酸（1:1），並小心地在砂浴上加熱。當試料停止反應以後加入 5 毫升濃硝酸，攪勻，並蒸發至冒濃厚的硫酸煙，取下冷卻，以少量水吹洗皿壁，並重新蒸發至冒濃厚的硫酸煙，冷卻後向皿中加入 40 毫升 1:1 硫酸，25—50 毫升（視鉍皿的容積而定）水，在經常攪拌下加熱，移鉍皿中內容物於 250 毫升

燒杯中，仔細洗淨鉑皿，稀釋至 100 毫升左右，加熱至可溶性鹽類完全溶解。

不溶殘渣用中等密度的無灰濾紙過濾，濾液收集在 250 毫升容量瓶中，仔細洗淨燒杯，並用熱水洗滌濾紙及沉澱 3—4 次，濾紙連同沉澱移入乾淨的鉑坩堝中烘乾，灰化濾紙，酌情與 1—3 克焦硫酸鉀熔融，熔塊在加熱下溶解於硫酸 (1:1) 中，所得溶液與濾液合併於 250 毫升的容量瓶中，冷卻後用水稀釋至標綫，並搖勻。

取 100 毫升用上述方法製得的溶液於 300 毫升燒杯中，稀釋至 150 毫升，加入 20 毫升濃鹽酸，攪勻，並把它冷卻至 10°C 以下（在冰浴中），向該溶液滴加銅鐵試劑直至生成凝絮狀的沉澱，並開始有白色微小結晶物出現（該結晶物在攪拌時即消失），此後再多加 5 毫升銅鐵試劑，攪拌，並在冷處放置 2—3 分鐘讓沉澱物沉降。濾出沉澱，並用洗液洗淨燒杯，然後洗沉澱 6—8 次，棄去沉澱，濾液收集在 400—500 毫升燒杯中，加入 15 毫升濃硫酸，並蒸發至冒硫酸煙，稍微冷卻後即在攪拌下小心地滴加硝酸直至溶液顏色不變，再重新加熱冒硫酸煙，假若溶液顏色仍為褐色，則再滴加濃硝酸，並重新蒸發至溶液變為無色或至僅有的微弱的不變的顏色。

冷卻殘渣，加入 50 毫升水，並加熱使之溶解，濾去可能存在的硅酸，並用水洗淨，濾液收集在 300 毫升燒杯中，稀釋至 150 毫升左右，加熱至沸，加入 2—3 滴甲基紅，並在攪拌下滴加氨水直至溶液變色，再過量 1—2 滴，加熱至沸後於砂浴上靜置 15 分鐘，以中等密度的無灰濾紙濾出沉澱物，濾液收集於 400—500 毫升燒杯中（供鈣、鎂的測定），以 1% 熱硝酸銨溶液洗淨燒杯及沉澱，濾紙連同沉澱移入已恒重的鉑坩堝中烘乾，灰化，在 1000°C 灼燒至恒重。

計 算：

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{(A_2 - A_1) \times 100}{G},$$

式中 A_2 ——坩埚加沉澱的重量；

A_1 ——空坩埚的重量；

G ——試料重量。

§ 6 硅 的 測 定

方 法 要 點

採用硫酸脫水的重量法來測定硅。

需 用 試 劑

苛性鈉：粒狀。

過氧化鈉：粒狀。

硫酸（比重 1.84），1:1，1:19 和 1:50 的溶液。

過氧化氫：30% 的溶液。

氫氟酸：40% 的溶液。

鹽酸（比重 1.19）和 1:1 的溶液。

分 析 手 續

稱取 0.5 克試料放入鐵坩埚或鎳坩埚中，加入 8 倍量氫氧化鈉及少許過氧化鈉，把坩埚置於電爐上（周圍圈以石棉圈，並蓋上石棉板）熔融，熔好後（約需 20—30 分鐘）熔融物在銀皿中用 60 毫升熱水浸取之，並用鹽酸（1:1）中和，將溶液及不溶物移入於瓷蒸發皿中，加入 10 毫升鹽酸（比重 1.18），冷卻後加入 20 毫升 H_2SO_4 (1:1)，加熱溶液，並蒸發至冒濃厚的硫酸煙，冷卻後加 100 毫升 H_2SO_4 (1:19)（含有 5 毫升過氧化氫），加熱至可溶性鹽類完全溶解，以無灰濾紙過濾，以含有少量過氧化氫的稀硫酸（1:50）洗淨燒杯及沉澱，並用熱水洗到無酸性反應為止。然後把沉澱連同濾紙移入鉑坩埚中，在 $1000^{\circ}C$ 灼燒至恒重，稱量後將沉澱用 3—4 滴水潤濕，並加入 3—5 滴硫酸（1:1）、5 毫升氫氟酸，

在砂浴上低溫蒸發至硫酸開始冒煙，昇高溫度至硫酸煙全部冒盡，將鉍坩堝再置於 1000°C 下灼燒至恒重。

計 算：

$$\text{SiO}_2\% = \frac{(A_1 - A_2) \times 100}{G},$$

式中 A_1 ——用氫氟酸處理前的坩堝與沉澱的重量，克；
 A_2 ——用氫氟酸處理後的坩堝和內容物的重量，克；
 G ——試料克數。

§ 7 鈉的測定（火焰光度法）

方 法 要 點

溶液中的鈉在火焰中激發強度與含鈉量有關，藉此而進行測定。

其他元素也能被激發而干擾鈉的測定，可採用適當濾光片消除之。

需 用 試 劑

氫氟酸：40% 的溶液。

硫酸：1:1 的溶液。

硝酸：1:1 的溶液。

氨水。

氯化鈉標準溶液：

1 毫升 $\approx$ 1 γ ; 10 γ ; 20 γ ; 30 γ ; 40 γ ; 50 γ ; 60 γ ;
 70 γ ; 80 γ ; 90 γ ; 100 γ 。

欲制得上述標準液，分別稱取 1.8863 克、0.18863 克烘乾去水後的氯化鈉（E. Merck）放到兩個 1000 毫升容量瓶中，加水溶解，並稀釋至刻度，搖勻。前者 (A) 1 毫升 $\approx$ 1000 微克 (γ) Na_2O ，後者 (B) 1 毫升 $\approx$ 100 微克 Na_2O 。