

高温合金化学分析
标准方法起草

试验报告集

冶金工业部金属研究所 汇编

一九七五年六月

高温合金化学分析方法起草

试 验 报 告 集

冶金工业部金属研究所 汇编

一九七五年八月

内部资料 注意保存

编辑 冶金部金属研究所

发行 冶金部金属研究所

印刷 朝阳六六七厂

一九七五年六月印刷

说 明

为了坚持分析工作为无产阶级政治服务，为工农兵服务，与生产劳动相结合的正确方向，为了适应我国钢铁工业和高温合金迅速发展的需要，在无产阶级文化大革命取得伟大胜利的大好形势下，冶金部情报标准研究所于1970年江西鄂城召开会议，提出有必要制定一套高温合金化学分析标准方法。在该所的指导下，全国有关工厂、科研院所等十九个单位的工人、干部、技术人员三结合承担制定任务，于1974年全国定稿会议通过，已将制定标准报请该所出版，作为部颁标准。现将各单位在起草方法时的实验报告汇编成集。

金属研究所在验收各实验报告过程中，除选做部分条件试验外，均进行了试样分析。我们仅将与起草单位内容或结论不太一致的试验附在本集该实验报告后面“验收情况”一栏里。

本报告集将作为高温合金化学分析标准方法操作规程的依据，另外也希望能起互相交流并提供有关分析工作者参考的作用。

汇编过程对各报告作了文字修改和整理，尽管已征求提出报告单位意见，但由于我们水平有限，又是初次汇编这样的集子，一定会有缺点和错误，诚恳希望批评指正。

冶金工业部金属研究所

一九七五年八月

目 录

高温合金中硫的测定.....钢铁研究院十四室 (1)	
色层分离—氯化钡重量法	
高温合金中磷的比色测定.....钢铁研究院十四室 (8)	
正丁醇—三氯甲烷萃取钼蓝比色法	
高温合金中磷的测定.....钢铁研究院十四室 (19)	
喹啉磷钼酸重量法	
硅的测定.....抚顺钢厂研究所 (27)	
硅钼蓝比色法	
硅的测定.....抚顺钢厂研究所 (31)	
重量法	
高温合金中锰的测定.....本溪钢铁公司钢铁研究所 (35)	
过碘酸钾比色法	
高温合金中微量锰的测定.....太原钢铁公司钢铁研究所化学室标钢组 (40)	
氨水分离—过碘酸钾比色法	
高温合金中高锰测定方法.....国营170厂冶金科 (44)	
氧化锌分离法	
高温合金中钒的测定.....齐齐哈尔钢厂中央试验室化学部 (50)	
钼试剂萃取比色法	
高锰酸钾容量法测定.....齐齐哈尔钢厂中央试验室化学部技术组 (56)	
高温合金中的钒	
铬的测定.....重庆钢厂中心试验室 (61)	
硫酸亚铁容量法	
高温合金中镍的测定.....国营红旗机械厂理化试验室 (69)	
EDTA 容量法	

高温合金中镍的测定	六九七厂中心试验室 (74)
丁二肟重量法	
高温合金中低铝的测定	大冶钢厂中心试验室 (78)
铬天菁—S 比色法	
高温合金中铝的测定	抚顺钢厂研究所 (86)
EDTA 容量法	
铝的测定	大冶钢厂中心试验室 (92)
冰晶石分离, 8—羟基喹啉重量法	
高温合金中钛的测定	冶金工业部金属研究所 (95)
过氧化氢比色法	
二胺替比林甲烷比色测定钛	冶金工业部金属研究所 (99)
高温合金中钼的测定	钢铁研究院十四室 (106)
硫氰酸盐比色法	
高温合金中钼的测定	第三机械工业部第六二一研究所 (113)
α —安息香肟沉淀分离—EDTA 容量法	
钼的测定	钢铁研究院十四室 (117)
α —安息香肟重量法	
高温合金中钨的测定	第三机械工业部第六二一研究所 (121)
硫氰酸盐比色法	
铁镍基高温合金中钨的测定	冶金工业部金属研究所 (128)
辛可宁重量法	
高温合金中铌的测定	国营黎明机械制造厂理化试验室 (135)
PAR 比色法	
铈的测定	上海第五钢铁厂 (142)
铈试剂苯萃取分离—偶氮胂Ⅱ比色法	
钴的测定	抚顺钢厂研究所 (148)
—电位滴定法	
高温合金中铁的测定	大冶钢厂中心试验室 (153)
邻啡罗啉比色法	

铁的测定.....	长城钢厂一分厂 (158)
重铬酸钾容量法	
附：关于铁的测定分析数据问题的试验.....	(161)
高温合金钢中铜的测定.....	本溪钢铁公司钢铁研究所分析室 (163)
铜试剂—乙醚萃取比色法	
高温合金中铜的测定.....	长城钢厂三分厂中心试验室 (174)
碘量法	
微量硼的测定.....	钢铁研究院十四室 (178)
一甲醇蒸馏分离姜黄素比色法	
高温合金中硼的测定.....	本溪钢厂化验室 (185)
次甲基蓝—二氯乙烷萃取比色法	
高温合金中稀土总量的测定.....	大连钢厂中心试验室 (189)
氟化物沉淀分离—偶氮胂Ⅲ比色法	
高温合金中微量铈的偶氮胂Ⅲ比色测定.....	钢铁研究院十四室 (197)
高温合金中化合氮的测定.....	上海第三钢铁厂 (203)

高温合金中硫的测定

色层分离——氯化钡重量法

钢铁研究院 十四室

一、前言

高温合金中测定硫通常采用燃烧——碘量法，但须借助于标准试样作基准，这就使方法的准确度受很多的因素限制。例如，硫在高温氧气流中燃烧时其转化率是否完全；试样能否良好熔融等等。为此，分析者采取提高炉温（如用高频感应炉、电弧炉、立式炉等）和选择适宜的助熔剂（如五氧化二钒）等措施补救之。一般认为，燃烧——碘量法测定 0.01% 以下的硫，准确度不高，然文献〔1〕提出以 KIO_3 — KI 滴定溶液代替 I_2 — KI 溶液；以山芋粉——盐酸（5% 体积百分数）吸收液代替淀粉溶液，并改进吸收装置，据此，可测定低合金钢中硫的下限为 0.0005%。

低微量硫用比色法测定较多，大致可分为：（一）硫以硫化物形式蒸出后与有机显色剂显色。例如在纯铬铁合金及铁和钢中〔1—3〕，将试样在非氧化性酸溶解并蒸馏出；或以氧化性酸溶解试样使硫转化成硫酸，再在还原剂存在下成硫化物蒸出，最后以次甲基蓝形式比色。此法是目前测定微量硫最灵敏的方法。（二）硫在高温氧气流中燃烧生成的二氧化硫，用氯化汞酸钠溶液吸收，生成物与甲醛缩合后与褪色品红作用产生紫红色化合物进行比色，据此可测定

0.0001% S。（三）硫经氧化性酸氧化成硫酸，然后以间接法测定硫酸根（ SO_4^{2-} ），例如用氯钼酸〔4〕、铅盐——双硫脲〔5〕、硫代偶氮Ⅱ〔6〕等法测定，目前，尚缺少与 SO_4^{2-} 直接显色的试剂，但这些间接法，一般灵敏度较差，干扰物质太多，因而大多只用于水、电解液等分析中。高温合金中由于成份较复杂，即使分离一系列干扰元素，亦很难得到良好的结果。我们曾以活性氧化铝进行色层分离高温合金中除铬（大部分能除去）以外所有金属离子，试用氯钼酸法测定未获成功。

由于铁镍基高温合金试样中含硫量较低（常在 0.01% 以下）和很难熔融，燃烧——碘量法或燃烧——品红比色法，不能有效地解决硫的转化率和基准问题，为此，采用活性氧化铝色层分离阳离子，以硫酸钡重量法进行测定，并以经验公式校正硫酸钡的溶解度。所推荐的方法，可用于标样分析。

二、试验部分

（I）色层分离条件试验

（1）示踪原子法检查色层分离效果：

将备用的色层柱，用 1:20 盐酸洗涤后，加入活化的标准硫酸溶液（浓度为 0.2765 毫克 SO_4^{2-} /毫升， $\text{H}_2\text{S}^{35}\text{O}_4$ 放射性比度

为 500 脉冲/分钟毫升) 100 毫升通过 色层柱, 流速控制在10毫升/分钟, 流出液 每隔 10毫升接取 1 毫升于测量盘中, 用 红 外 灯 (110℃左右) 烘干, 冷却, 用苏制64进位

定标器与钟罩形 β 计数管 ($>5\text{mg}/\text{cm}^2$) 测量放射性强度 $A_1, A_2, \dots$ 然后作吸附曲线如图 1。

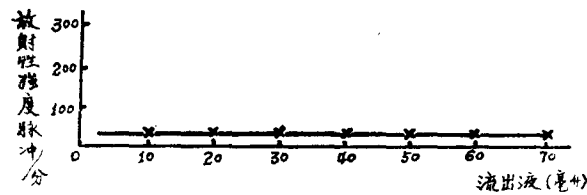


图 1 SO_4^{2-} 的吸附曲线

图 1 表明: 活性氧化铝对 SO_4^{2-} 吸 附 很 完 全, 即28毫克 SO_4^{2-} 尚未达到该色层柱的动态饱和容量。

将上述已吸附有 $\text{H}_2\text{S}^{35}\text{O}_4$ 的色层柱, 用盐酸 (1: 20) 和水依次洗涤后, 依次用 5 毫升1M 氨水及40毫升0.1M 氨水将吸附在柱上的硫酸根离子淋洗下来, 开始时流出液每隔 1 毫升取 1 次, 第二次以后每隔 5 毫升取 1 次, 每次 1 毫升, 接收于测量盘中, 同

(2) 用重量法检查色层分离后硫酸根的回收率:

取不同量的标准硫酸溶液数份, 各加入 20毫升高氯酸 (60%), 冒烟10分钟, 冷却后用水稀释至100~150毫升。按分析方法经色层分离后, 用硫酸钡重量法测量洗脱液中硫酸根的含量。同样取不同量的标准硫酸溶液数份不经色层分离, 直接用氯化钡沉淀测定其重量进行比较, 结果列入表 1。

表 1 硫酸根的回收率

样 品 号	1	2	3	4	5	6
加入 SO_4^{2-} (mg)	1.38	1.38	3.46	3.46	6.92	6.92
不通过色层柱回收得 SO_4^{2-} (mg)	1.29	1.30	3.39	3.41	6.81	6.85
通过色层柱回收得 SO_4^{2-} (mg)	1.29	1.30	3.38	3.39	6.80	6.84

表 1 表明: SO_4^{2-} 经过或不经过色层分离所得的重量是一致的。但是测得量比加入量偏低, 需要用经验公式校正硫酸钡溶解度对结果的影响。

(3) 流速对 SO_4^{2-} 吸附的影响:

将一定量的 SO_4^{2-} 标准溶液用不同流速通过色层柱, 并测定洗脱液中 SO_4^{2-} 的回收率, 观察不同流速对 SO_4^{2-} 吸附 的影响 如表 2。

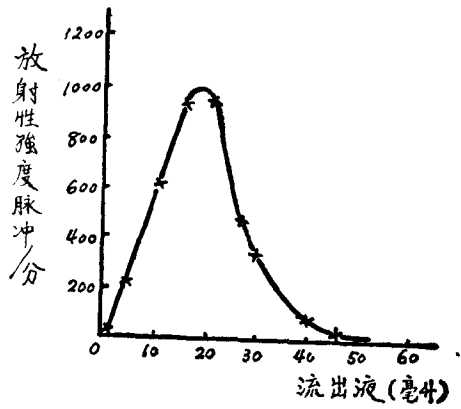


图 2 SO_4^{2-} 的洗脱曲线

上述办法烘干, 冷却, 并测量放射性强度 $A_1, A_2, A_3, \dots$ 绘出洗脱曲线如图 2。

图 2 表明: 方法中所用洗脱剂的量已足够将吸附的 SO_4^{2-} 全部洗脱下来。

表 2 流速对 SO_4^{2-} 吸附的影响

样 品 号	1	2	3
加入 SO_4^{2-} (mg) *	3.39	3.39	3.39
流速 (ml/分)	2	5	10
测得 SO_4^{2-} (mg)	3.40	3.39	3.38

* 此重量由用硫酸钡重量法测得

表 2 数据说明: 流速控制在 10 毫升/分, 对 SO_4^{2-} 吸附没有影响, 这在日常工作

中已很方便了。

(I) 高氯酸用量及冒烟时间的影响

在一定量 SO_4^{2-} 标准溶液中, 加入不同量的高氯酸, 冒烟 30 分钟, 冷却, 以水稀至 100~150 毫升, 通过色层柱, 按前法测定 SO_4^{2-} 的重量。

另取数份 SO_4^{2-} 标准溶液, 加入同量高氯酸, 经过不同冒烟时间的处理, 观察 SO_4^{2-} 是否挥发损失, 结果如表 3。

表 3 高氯酸用量及冒烟时间对硫酸的影响

样 品 号	1	2	3	4	5	6	7
加入 SO_4^{2-} (mg)	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
加入 HClO_4 (ml)	10	10	50	50	40	40	40
冒烟时间 (分)	30	30	30	30	10	30	50
测得 SO_4^{2-} (mg)	1.29	1.31	1.32	1.34	1.31	1.28	1.28
相差 (mg)	0	+0.02	+0.03	+0.05	+0.02	-0.01	-0.01

表 3 表明: 高氯酸用量对测定影响不大, 但用量过少不能使铬氧化和使硅酸脱水, 也不能达到除去硝酸和盐酸的目的, 因此在分析样品时将采用 40~50 毫升。高氯酸冒烟时间达 50 分钟, SO_4^{2-} 的回收仍很满意。

(II) 合金元素对测定的影响

(1) 铬的影响:

某些作者认为, 三价铬存在影响 SO_4^{2-} 的完全被吸附, 使试液通过色层柱时 SO_4^{2-} 部分流失。故必须将铬(III)用高氯酸氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。但这种离子部分地吸附于色层柱上, 不被稀氨水完全洗脱下来, 同时与 BaSO_4 有共沉淀现象, 因此在沉淀 BaSO_4 前, 须先用 H_2O_2 将铬(VI)还原, 并用醋酸络合(可能是 $[\text{Cr}(\text{Ac})_6]^{-3}$) 以消除它的影响, 试验结果如表 4。

表 4 残留铬(VI)影响的消除

样 品 号	1	2	3	4
加入 Cr(VI) (克)	0.3	0.6	0.6	1.0
加入 SO_4^{2-} (毫克)	1.29	1.29	1.29	1.29
测得 SO_4^{2-} (毫克)	1.30	1.27	1.32	1.26
偏差 (毫克)	+0.01	-0.02	+0.03	-0.03

（2）铌的影响：

铌在试样溶解时成铌酸析出，可能会吸附硫酸根离子而引起结果偏低，为此我们加

入不同量铌，按分析步骤操作，水解不同时间，观察铌对结果的影响如表 5。

表 5 铌的影响

加入铌量（毫克）	50	50	100	100	150	150
铌酸水解时间（分）	放置过夜	保温20分	放置过夜	保温20分	放置过夜	保温20分
加入硫量（毫克）	0.40	0.40	0.50	0.50	0.20	0.20
测得硫量（毫克）	0.375	0.385	0.450	0.475	0.136	0.160
硫的回收率（%）	94	96	90	95	68	80

由表 5 中数据可知，当试验溶液中铌含量小于 100 毫克时，尽可能缩短水解时间，硫能得到较好的回收率，但铌量高达 150 毫克时硫的回收率偏低，因此对 3 % 铌低于 0.005 % 硫的试样测定结果偏低，但尚在误差范围内。

表 6 中实验数据表明，虽然高氯酸冒烟时钨、钼、钛全部或大部呈沉淀析出，但对测定 SO_4^{2-} 无影响；钡、钙含量小于 0.1 % 时不影响测定；硫酸铅溶度较大，合金中铅含量很低，氟和磷酸根虽能被活性氧化铝吸附，但含量很微，故可不必考虑。

（3）其它合金元素的影响：

表 6 钨、钼、钛等一些元素的影响

样品号	合 金 元 素 加 入 量							加入 SO_4^{2-} (mg)	测 得 SO_4^{2-} (mg)
	Ni(g)	Cr(g)	W(g)	Mo(g)	Ti(g)	Ba(mg)	Ca(mg)		
1	3	0.6	0.3	0.3	0.15	—	—	1.29	1.29 1.28
2	3	0.6	0.3	0.3	0.15	—	—	1.39	1.41
3	3	0.6	0.3	0.3	0.15	—	—	6.81	6.88 6.82
4	3	0.6	0.3	0.3	0.15	5.4	5.4	0.69	0.69 0.67
5	3	0.6	0.3	0.3	0.15	1.3	1.3	0.69	0.67 0.69

三、分析方法

（I）试剂与仪器

（1）活性氧化铝：将活性氧化铝（150～200 筛目）先用 1 M 盐酸浸泡一小时，过滤，用水洗净，在 120～140℃ 下烘 10 小时备用。

（2）色层交换柱：用玻璃吹制或以滴

定管代替如图 3 装置，先将交换柱充以水，并在柱底放入少量脱脂棉，再将处理好的活性氧化铝（150～200 筛目）与少量水混匀后倒入柱内至氧化铝柱高 60～80 M/M，并在它的上端再放入少量玻璃棉。使用前先用 1 M 盐酸 50 毫升，水 30 毫升，依次通过色层柱，弃去滤液。再用 1 M 氨水 5 毫升，及 0.1 M 氨水 40 毫升依次通过色层柱并把它收集于 100 毫升烧杯内，加 1 滴甲基红，用 1：1 盐酸

中和并过量 0.5 毫升, 加入氯化钡溶液 (10%) 5 毫升搅匀, 放置 10 小时后无硫酸钡沉淀生成即可使用。

(3) 盐酸: 一级, 比重 1.19, 1 M, 1:20。

(4) 硝酸: 一级, 比重 1.40

(5) 高氯酸: 一级, 60 %

(6) 冰醋酸: 一级

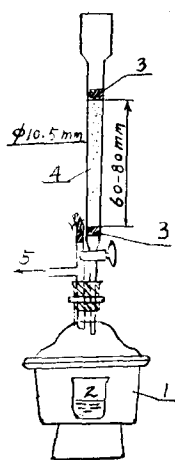


图 3 色层交换柱

1. 干燥器 2. 烧杯 3. 脱脂棉
4. 充装氧化铝 5. 接机械泵

(7) 过氧化氢: 一级, 30 %

(8) 氨水: 一级, 1 M, 0.1 M

(9) 氯化钡溶液

(10) 硫酸标准溶液: 1 毫升含 0.7 毫克 SO_4^{2-} , 浓度为 0.015 N, 此溶液用氢氧化钠溶液标定, 后者用苯二甲酸氢钾基准物质标定。

(I) 分析手续

称取 5 克试样数份于 500 毫升烧杯中, 其中一份加入标准硫酸溶液 (作增量法比较), 加入 0.2 克氯酸钾, 然后徐徐加入 50~60 毫升王水 (难溶样品, 适当改变盐酸与硝酸的比例), 加热溶解后加入 40 毫升高氯酸, 冒

烟使铬全部氧化后再继续冒烟 10 分钟, 冷却, 加 100 毫升水溶解盐类, 保温 20 分钟, 冷却, 用致密滤纸过滤, 并以 1:100 高氯酸洗涤, 滤液体积控制在 150~200 毫升。将备用的色层柱先用 1:20 盐酸 10~15 毫升通过, 接着倒入试液, 流速控制在 10 毫升/分, 待溶液完全通过后分别以 1:20 盐酸 50 毫升和水 30 毫升洗涤, 将滤液弃去, 然后用 5 毫升 1 M 氨水和 40 毫升 0.1 M 氨水洗脱吸附在氧化铝上的硫酸根, 将氨溶液收集于 100 毫升烧杯中, 加入 1 滴甲基红, 滴加 1:1 盐酸中和并过量 0.5 毫升 (如有混浊, 须过滤), 再加入 1 毫升冰醋酸和 5 滴过氧化氢, 待蓝色褪去后, 加热煮沸, 加 5 毫升氯化钡溶液不断搅拌至有沉淀出现, 静置过夜, 用致密滤纸过滤, 以 0.01 M 硝酸铵洗涤至无氯离子为止。沉淀放在铂金锅内灰化并在 800°C 下灼烧, 冷却, 在十万分之一微量天平上称至恒重, 并以经验公式校正后计算出硫的含量。

$$S \% = \frac{(a + bG_1) \times 0.1374}{G_2} \times 100 \%$$

式中: G_1 ——测得硫酸钡重量 (克),
 G_2 ——试样重量 (克)。

经验公式系数的求得:

将二份不同量硫酸标准液加到 25 毫升底液 (19 克氯化铵; 20 毫升盐酸 (1:1); 40 毫升冰醋酸, 通过色层柱用水稀至 1 升) 内, 按上法加入氯化钡溶液进行沉淀, 称量, 把测得硫酸钡量代入下列方程式中解出 a 和 b 值。

$$y = a + bx \dots\dots\dots (1)$$

$$y' = a + bx' \dots\dots\dots (2)$$

式中 y 和 y' 为所加硫酸标准液中换算成 BaSO_4 的重量 (毫克)。x 和 x' 为测得的 BaSO_4 重量 (毫克)。

试验所得 a 和 b 值分别为 0.1000 与 0.9928, 与原作者⁽⁷⁾的系数略有出入。由于各实验室条件不太一致, 因而 a、b 值自

行确定。

用本法对铁、镍基高温合金及高合金钢
标样进行了分析，同时用增量法进行比较，
结果如表 6。

四、分析结果与方法误差

表 6

号 数	样品名称	原结果 S (%)	加入 S (%)	测得 S (%)	经验公式 算得 S (%)	减去加入量 所得的 S (%)
1	212			0.0062	0.0064	
2	"			"	"	
3	"			0.0060	0.0062	
4	"			0.0069	0.0071	
5	"			0.0062	0.0064	
6	"			0.0061	0.0063	
7	"			0.0059	0.0061	
8	"			0.0055	0.0057	
9	"			0.0059	0.0061	
10	"		0.0092	0.0164	0.0166	0.0074
11	"		"	0.0150	0.0152	0.0060
12	"		"	0.0151	0.0153	0.0061
13	"		"	0.0144	0.0146	0.0054
14	"		"	0.0148	0.0149	0.0057
15	"		"	"	"	0.0057
16	"		0.0136	0.0197	0.0199	0.0063
17	"		"	"	"	0.0063
18	"		"	0.0195	0.0197	0.0061
19	598	0.010		0.0096	0.0098	
20	GH35—4	0.020*		0.016	0.0161	
21	"	0.020*	0.0061	0.0221	0.0222	0.0161
22	GH35—5	0.005*		0.004	0.0042	
23	"	"	0.0061	0.0091	0.0093	0.0032
24	206标钢	0.009		0.0086	0.0088	
25	181标钢	0.009		0.0090	0.0092	
26	苏15高速钢	0.017		0.015	0.0151	

212标样，主要含 Cr10%，W、Mo 各
5%，Ti1.7%，Al4%，Co15%。

598标样，主要含Cr18%，W 3%，Mo
5%，Ti 3%，Nb 1%。

GH35—4标样，主要含 Cr20%，Ni40%，

W、Al、Ti 各2%，Nb2.2%。

GH35—5标样，主要含Cr18%，Ni42%，
W、Ti 各 2%，Nb 3%。

206 标样，主要含 Cr18%，Ni20%，
Mo2%，Cu 2%，Nb 1%。

181 标钢, 主要含 W 9 %, Cr 4 %, Mo 1 %。

• 系燃烧法定硫结果, 标准值未定

计算误差

以212试样为例:

$$\text{算术平均值} = \frac{0.1117}{18} = 0.0062\%$$

$$\text{标准偏差} = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}} = 0.00048$$

$$\text{允许误差} = \pm 2 \times \text{标准偏差} = \pm 0.001$$

五、小 结

1. 本法采用色层分离未消除氯化钡重量法共沉淀的因素, 以经验公式的系数校正硫酸钡的溶解度, 为测定高温合金中低含量硫提供了较好的结果。

2. 活性氧化铝可定量地吸附 SO_4^{2-} , 并能基本上将所有阳离子都分离掉, 残余在洗脱液中少量高价铬离子, 用过氧化氢还原并与醋酸生成络合物后不再影响硫酸钡的测定。

3. 曾用国产不同牌号 (如武汉大学化工厂、中国科学院有机化学研究所) 的活性氧化铝与进口的氧化铝作过比较, 能取得相同的分析结果。

4. 本法的误差为 ± 0.001 , 对低于 0.001% 硫, 应考虑试用次甲基蓝比色法。

5. 某些含高铌 (3%) 低硫 (小于 0.005%) 的试样用本法测得硫结果稍有偏低, 是否由于铌酸吸附所致。

参 考 文 献

1. (日) 分析化学, 10, 617 (1961) .
2. Talanta, 9, 673 (1962) .
3. 日本金属会志, 26, 522 (1962) .
4. Anal. Chem., 39, 688 (1967) .
5. Chemica Analit., 10, 499 (1965) .
6. Z. Anal. Chem., 210, 161 (1965) .
7. Anal. Chem., 24, 580 (1954) .

验收情况

1. 空白试验

由于试剂有硫的空白, 因此在试样分析时须同时进行试剂空白的测定, 测得的空白值如表 1。

由表 1 看出, 称取 5 克试样时, 硫的试剂空白值在 0.0004~0.0016% 范围波动。

表 1 试剂空白值

相当于 BaSO_4 重量 (mg)	相当于 5 克试样的硫 (%)
0.16	0.00044
0.23	0.00063
0.23	0.00063
0.22	0.00061
0.27	0.00074
0.47	0.0013
0.45	0.0012
0.59	0.0016
0.40	0.0011
0.46	0.0013
0.47	0.0013
0.38	0.0010

高温合金中磷的比色测定

正丁醇——三氯甲烷萃取钼蓝比色法

钢铁研究院 十四室

前 言

目前测定低含量磷的方法有喹啉钼酸重量法⁽¹⁾；乙醚钼蓝比色法⁽²⁾及氟化钠——氯化亚锡比色法⁽³⁾，正丁醇——三氯甲烷萃取比色法等。喹啉钼酸重量法虽较准确可靠，但操作繁杂周期长；乙醚钼蓝法操作简便，但干扰元素多，尤其在热天消光不稳定；氟化钠——氯化亚锡法仅适用于钨小于5%，铌小于1%的高温合金；正丁醇——三氯甲烷萃取钼黄再由氯化亚锡的盐酸溶液反萃取成磷钼蓝杂多酸比色法已用于分析纯铁⁽⁴⁾及低合金钢中磷^{(5) (6)}，虽然选择性强，干扰影响小，准确方便，但不适用于钨、铌、钛等含量高的样品。红湘江机器厂用氢氧化钠分离铁、镍、铬、钴、钛、锆，柠檬酸络合钨，铜铁试剂沉淀分离钒后再用此法测定磷取得了较好结果⁽⁷⁾，但对低于0.003%的磷因消光太低，需用增量法测定，同时误差较大，分离手续也较长。因此，在现有正丁醇——三氯甲烷萃取比色法的基础上进行了发色条件，提高灵敏度及消除干扰元素影响等试验，初步满足了在高温合金中快速测定0.0005%以上磷的要求。

一、仪器及试剂

1. 仪器：光电比色计，红色滤光片；或72型分光光度计。3厘米比色皿，波长680毫微米。

2. 试剂：

硝酸：优级纯（1:1），将浓硝酸煮沸3~5分钟赶尽氮的氧化物后配制。

盐酸：优级纯。

高氯酸：优级纯。

硫酸：优级纯。（1:1）。

钼酸铵溶液：10%。10克钼酸铵溶于100毫升水中，加热溶解（如溶液不清可过滤），冷却后使用。

萃取剂：正丁醇1份与三氯甲烷3份混合。

氯化亚锡溶液：1%。1克氯化亚锡溶于含有8毫升浓盐酸的100毫升水溶液中，当日配制。

柠檬酸溶液：10%。10克柠檬酸（一级）及3.5克氢氧化钠（一级）溶于水中，并稀释至100毫升。

氢氟酸：一级（1:2），氢氟酸1份与水2份混合。

硼酸溶液：5%。15克硼酸（一级）溶于300毫升水中，加热溶解。

硫酸亚铁溶液：5%。5克硫酸亚铁滴加（1:1）硫酸2~3滴，溶于100毫升水中，过滤后使用。

氢氧化钠：一级

高锰酸钾溶液：一级 4 %。

亚硝酸钠溶液：一级 30 %。

磷标准溶液：称取经 105~110°C 烘干冷却后的磷酸二氢钾 0.2195 克，溶于少量水中并稀释至 1 升，每毫升含磷为 0.05 毫克，贮于塑料瓶中备用。准确分取 20 毫升上述溶液于 1 升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含 1 微克磷。

注：以上试剂的配制及操作中所用水均指二次交换水或蒸馏水。

二、分析方法

称取试样 0.2~1 克 ($0.0005\% < P < 0.007\%$) (注 1) 于 100 毫升锥形瓶中，加王水 10 毫升，加热溶解后，再加高氯酸 3~4 毫升，蒸发至冒烟使铬氧化至高价，分次滴加浓盐酸将铬挥散 (注 2)，蒸发至约 1 毫升，冷却，加 (1:3) 硝酸 10 毫升溶解盐类，滴加 4 % 高锰酸钾至溶液显紫红色 (注 3)，煮沸，滴加 30 % 亚硝酸钠至溶液红色消失，煮沸 30 秒，赶尽氮的氧化物，冷却，加入 10 % 柠檬酸 (含钨量 < 10 毫克加 6 毫升；≥ 10 毫克加 9 毫升)，稍加热，加入固体氢氧化钠至溶液呈碱性，稍加热，使钨酸全部溶解，滴加 (1:1) 硝酸至 pH 试纸呈中性后再准确多加 8 毫升，加入 (1:2) 氢氟酸 2 毫升，摇动 1 分钟，放置 2 分钟，加入 5 % 硼酸 10 毫升 (注 4)，摇动 10 秒，移入 100 毫升分液漏斗中。若含钒试样，须加 5 % 硫酸亚铁 1 毫升，用水稀释至约 45 毫升，加萃取剂 20 毫升，10 % 钼酸铵 12 毫升 (如柠檬酸加 9 毫升，应加钼酸铵 18 毫升)，立即强力萃取 1 分钟，静置分层后将有机相放入另一盛有 15 毫升 1 % 氯化亚锡的 60 毫升分液漏斗中，上下轻轻振荡 15 次，将水相放入 3 厘米比色皿中，用红色滤光片，以水为参比测定其吸光度，扣去试剂空白后于标准曲线上查算出磷的百分含量。

三、工作曲线的绘制

准确分取 0、1、3、5、7 毫升磷标准溶液于 100 毫升锥型瓶中，分别加入柠檬酸 6 毫升 (或 9 毫升，与样品分析条件同)，(1:1) 硝酸 8 毫升，(1:2) 氢氟酸 2 毫升，摇动 1 分钟，放置 2 分钟，加入 5 % 硼酸 10 毫升，摇动 10 秒，将溶液移入 100 毫升分液漏斗中，以下同上述分析方法操作，测定其吸光度，扣去未加磷标准溶液的吸光度后，绘制工作曲线 (见图 1) (注 5)

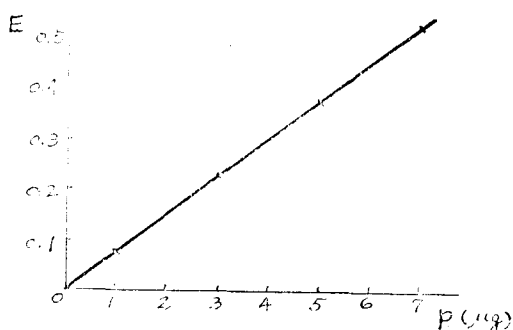


图 1 磷的工作曲线

- 注：1. 磷含量高于此范围可适当少称量或分取部分溶液 (在加氢氟酸前分取) 使磷量在 1~7 微克范围内；低于此范围可适当多称量。分取溶液应补加柠檬酸及硝酸，使与曲线所用量一致。
2. 试液中含有 20 毫克以下的铬对测定无显著影响，超过此量，需用盐酸挥散 2~3 次。
3. 一般样品经高氯酸冒烟后可不再用高锰酸钾氧化，但如冒烟时间不足，用高锰酸钾再氧化一次可保证磷的完全氧化。对含高锰试样更需适当多加高锰酸钾并充分煮沸，使磷氧化完全。
4. 对不含钽钼铌的试样可不必加氢氟酸及硼酸，加氢氟酸后，摇动时间过短可能络合不完全，结果偏低。
5. 新配试剂必须重新绘制工作曲线。因萃取条件及温度对测定吸光度有影响，最好每天绘制一次，并带适当标准钢样验证。
6. 试剂空白按分析方法与试样平行操作。

四、主要条件试验

1. 萃取酸度

我们试验了在硝酸、盐酸和高氯酸等三种介质中酸度对吸光度的影响。取5微克的磷标准溶液于100毫升分液漏斗中，加入不同量的酸，用水稀释至45毫升左右，以下同分析方法操作，测定其吸光度。结果见图2、3、4。

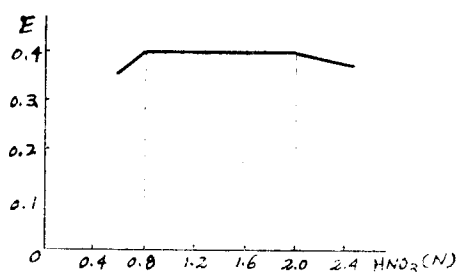


图2 硝酸酸度对吸光度的影响

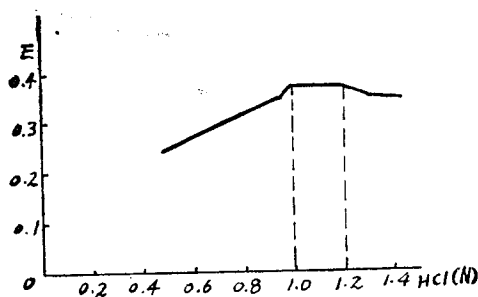


图3 盐酸酸度对吸光度的影响

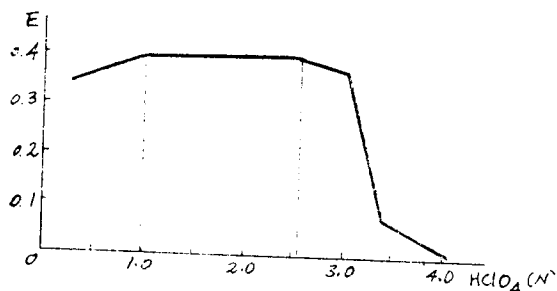


图4 高氯酸酸度对吸光度的影响

从以上结果可以看出，在硝酸、盐酸及高氯酸介质中都可以进行磷的定量萃取，其萃取的适宜酸度分别为0.8~2.0N，1.0~1.2N，1.0~2.6N。本方法中采用硝酸介质，酸度控制在1.0N左右。硝酸中如含有氮的氧化物对发色不稳定，应先经煮沸除去。试验证明，将浓硝酸先煮沸3~5分钟赶尽氧化氮后再配成(1:1)硝酸较配成(1:1)硝酸后再煮沸为好。后者酸度偏大。

2. 基准物质的选择与校验

我们选用了德国进口的一级磷酸钙与国产二级磷酸二氢钾、磷酸氢二铵三种物质，先经105~110℃烘干后按以下方法配成磷的标准溶液(1毫升含50微克磷)：

磷酸钙($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)：称取0.1252克，加水少许加热并滴加盐酸，溶解后移入500毫升容量瓶中，用水稀释至刻度。摇匀。

磷酸二氢钾(KH_2PO_4)：称取0.1098克用水溶解后移至500毫升容量瓶中，用水稀释至刻度。摇匀。

磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)：称取0.1066克用水溶解后移入500毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

将以上溶液再稀释50倍配成1毫升含1微克磷的标准溶液，各取出5毫升，加(1:1)硝酸8毫升，加水稀释至45毫升，加萃取剂20毫升及10%钼酸铵10毫升，以下同分析方法，测定其吸光度，结果列于表1。

表1

基 准 物 质	5 微克磷的吸光度
磷酸钙	0.357
磷酸二氢钾	0.378
磷酸氢二铵	0.385

另外用焦磷酸镁重量法校验三种物质的纯度：各取100毫升浓标准溶液