

北京图书馆藏

35214

中文说明

难熔金属分析文集

第一集

(内部资料)

46

宝鸡有色金属研究所

3177/25
前言

在毛主席无产阶级革命路线指引下，在毛主席“工业学大庆”伟大号召鼓舞下，当前我国冶金战线欣欣向荣、蒸蒸日上，群众性的增产节约和提高产品质量的运动正在深入开展。这一蓬勃发展的大好形势，对分析工作提出了相应的要求。

遵照伟大领袖毛主席关于“要认真总结经验”的教导，我们总结了近几年来配合冶金、加工研究及生产中实用的分析方法，选取了其中部分内容，汇编成《难熔金属分析文集》第一集，做为经验交流，仅供冶金战线广大分析人员参考。

由于我们水平有限，实践经验较少，本文集一定会有不少错误和缺点，诚恳欢迎广大读者批评指正。

宝鸡有色金属研究所

1974年1月



A794581

毛主席语录

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

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。



目 录

报 告

钒合金中铝的测定.....	杜泽华 杨申彦 闻春梅	(1)
钡—铀合金中铀的比色法测定.....	居玉祥	(9)
钨、钼氧化物中微量钽的比色法测定.....	杨嫦英	(16)
百里酚分光光度法测定难熔金属及其合金中氮.....	曹俊清 戚连庆	(23)
钒合金中铈的萃取分光光度测定.....	陈德芳	(33)
萃取火焰分光光度法测定钨、钼及其氧化物中微量钙.....	李远康 陈 觉 孟庆林	(40)
原子吸收光谱测定铜和银.....	张国瑞 徐锦文	(49)
铈—2合金中铁、镍、铬的原子吸收光谱法测定.....	王书田 杨申彦	(56)
三氧化钨中微量钨的光谱测定.....	杨国器 杨玉中	(63)
铈—2合金中锡、铁、镍、铬的荧光X射线光谱法测定.....	李 燕 童道新 傅慎词	(70)
铈—钨—钼合金中钨的荧光X射线光谱法测定.....	李 燕 童道新	(76)
高纯钨中杂质元素的蒸发法光谱分析.....	于广聪 杨玉中	(82)
三氧化钨中微量杂质元素的光谱测定.....	杨国器 杨玉中	(91)
真空热抽取气相色谱法快速测定氢.....	曹志海 兰凤林	(97)
库仑滴定法测定钛及钛合金中氧.....	李催明 陈忠旦	(105)

短 文

铈—钨—钼合金中钨的差示分光光度法测定.....	倪家寿	(113)
紫外分光光度法测定铁.....	戚连庆	(116)
三氧化钨中砷的比色法测定.....	王迎凯	(121)
钛、铝合金中铝的荧光X射线光谱法测定.....	童道新 李 燕 李红卫	(128)
五氧化二钒中微量杂质元素的光谱测定.....	关鼎平	(130)
氧化钨中钨的光谱测定.....	余国华	(136)
纯氧化钨中杂质的控制气氛光谱测定.....	李 林 关鼎平	(138)
无金属浴法测定钨中微量氧.....	李英琴 陈忠旦	(145)
库仑滴定法测定钨中碳.....	徐正昌 王廷生	(149)

资 料 综 述

原子吸收光谱在金属材料分析中的应用.....	李运康 (154)
钛及钛合金的化学分析.....	黄斯民 (170)
锆、铪的分离及其测定.....	杜泽华 (187)

报 告

钒合金中铝的测定

杜泽华

杨中彦

闻春梅

摘 要

本文研究了铬天青—S比色法测定钒合金中铝。为了消除干扰,采用钽试剂—苯萃取少量铝,然后再进行比色测定。方法选择性高,再现性好,适合于多组份合金中铝的测定。

钒合金是一种新型原子能工业材料,目前处于试验阶段。有关钒合金分析方面的资料十分缺乏。对于铝的测定已报导过的资料表明,可用一些显色剂如茜素—S、苏木精、铝试剂和8—羟基喹啉等进行比色测定⁽¹⁾。其中铝试剂应用较多。茜素—S本身颜色受溶液酸度影响大,只能在PH值非常狭窄的范围内(PH4.2—4.6)测定。苏木精极易被氧化,显色体容易褪色。铝试剂显色时形成胶体,稳定性差,因此显色条件相当严格,不易掌握。在8—羟基喹啉法中,常以四氯化碳提取8—羟基喹啉—铝络合物后测定,但干扰元素较多。近年来国内外报导了铬天青—S测铝的方法⁽²⁾,其选择性、稳定性、灵敏度都较其他试剂为好。

溶剂萃取富集微量铝的方法很多,其中以钽试剂—苯,氯仿、乙酸乙酯萃取铝的方法较好⁽³⁾。根据钒合金中各组份的含量范围(V—55%, Cr—8%, Ti—20%, Mo—20%, Al—1~3%, Fe—0.1%以下),我们研究了铬天青—S测定铝的显色条件及合金中各组份的干扰情况。结果表明,预先分离铝是必要的。对钽试剂—苯,乙酸乙酯萃取分离干扰元素的条件进行了试验,发现以苯作溶剂,在较宽的PH值范围内可使铝得到很高的回收率。方法选择性高,稳定性好,容易掌握。

实 验 部 分

一、试剂和仪器

硫酸: 1 : 1。

硝酸: 比重1.42。

过硫酸铵：10%水溶液（新鲜配制）。

硝酸银：1%。

氢氧化铵：1：19。

盐酸：0.2N和1：99。

过氧化氢：30%。

铬天青—S：0.1%水溶液。

钽试剂：0.2%酒精溶液。

酚酞指示剂：0.1%酒精溶液。

百里酚兰：0.1%，每100毫克指示剂加4.3毫升0.05N的NaOH溶液，用水稀释到100毫升。

氢氧化铵—氯化铵缓冲液（ $\text{PH} \approx 8.6$ ）：8.56克氯化铵溶于水，加2.8毫升浓氨水，用水稀释到1000毫升。

醋酸—醋酸钠缓冲液（ $\text{PH} \approx 5.5$ ）：65.7克醋酸钠溶于水，加冰醋酸3毫升，用水稀释到1000毫升。

苯：分析纯。

乙酸乙酯：分析纯。

铝标准溶液：每毫升相当于10微克铝。

分光光度计：英国Unicam SP—500型，0.5厘米液槽。

二、条件试验

1、显色条件

铬天青—S—铝 络合物及铬天青—S的光密度随溶液的PH值变化而改变（见图1）络合物在PH5—6的范围内得到最大光密度，当 $\text{PH} \geq 7$ 时几乎不形成红色络合物。

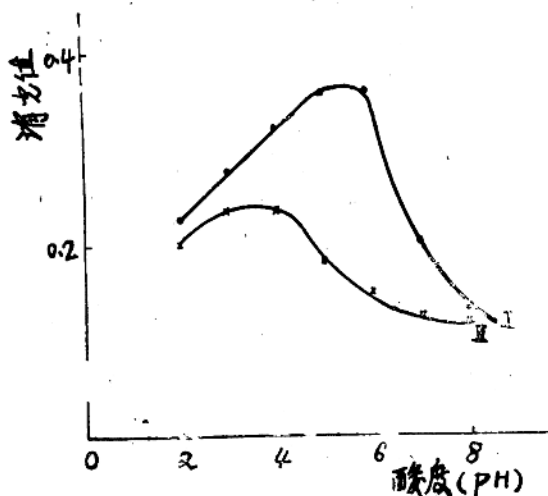


图1 酸度的影响

I、铝—铬天青S络合物

II、铬天青S

根据实验, 取 4 毫升 0.1% 的铬天青—S, 在 PH5.5 时进行显色, 当温度为 20 ℃ 时络合物在 5 分钟内达到最大光密度, 6 小时内光密度不变。在 SP—500 型分光光度计上测得吸收曲线 (见图 2), 络合物在波长 546 毫微米处有一最大吸收峰, 克分子消光为 67500, 在这个波长下试剂的吸收很低。

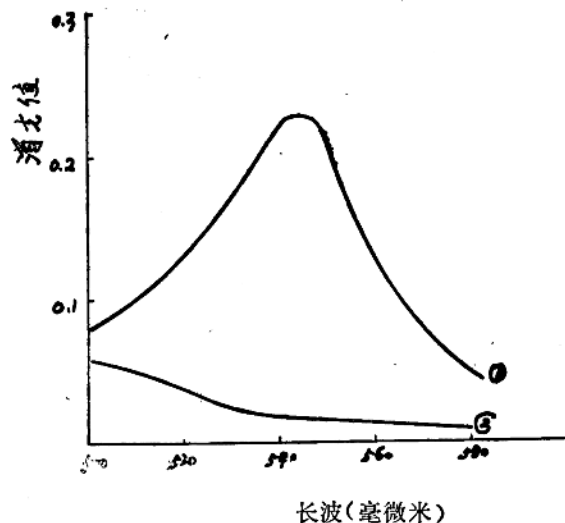


图 2 铝—铬天青S的吸收曲线

- ① 铝—铬天青S络合物的吸收曲线
- ② 铬天青S的吸收曲线

2、干扰元素

合金元素 V、Ti、Mo、Cr 及杂质 Fe 在不分离的情况下对 Al 的干扰情况见表 1, 根据上述元素在合金中的含量, 除 V^{5+} 外, 低价 V、 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、Mo 都对铝产生不同程度的干扰, Ti 在显色时生成沉淀, Fe 在合金中一般低于 0.5%, 可不考虑。

表 1 共存元素的影响 (加入30微克铝)

元 素	加 入 量 (微克)	测 得 铝 量 (微克)	铝 回 收 率 (%)	备 注
V ⁵⁺	100	29.9	99.7	
	700	30.0	100	
	1000	30.6	102	
V(低价)	70	30.0	100	
	100	31.0	103	
	700	35.0	117	
Ti	20	29.7	99.0	生 成 棕 红 色 沉 淀
	40	—	—	
	80	—	—	
Mo	40	30.0	100	
	60	29.7	99.0	
	100	28.3	94.3	
	500	15.5	51.7	
Cr ⁶⁺	100	30.1	100	
	200	22.8	76.0	
	700	14.0	46.7	
Cr ³⁺	10	29.2	97.3	
	50	26.3	87.7	
	100	22.0	73.3	
Fe ³⁺	5	30.3	101	
	10	30.8	103	
	30	32.7	109	

3、微量铝的萃取分离

钼试剂与铝形成白色沉淀, 可被苯、氯仿、乙酸乙酯萃取。由于氯仿比水重, 实际操作不方便, 仅以苯和乙酸乙酯作为溶剂进行了实验比较。以苯为溶剂在PH 5—9 的范围内获得满意的回收率 (见图 3), 以乙酸乙酯作溶剂在PH 8—8.6 的范围内获得好的回收率。苯对PH 值的变化有较宽的适应范围。

3 毫升0.2% 的钼试剂在PH 8.6 的条件下, 在10—15 分钟内与铝形成白色沉淀, 用15 毫升苯萃取 1 分钟, 10 毫升0.02N—2 N 盐酸反萃取 1 分钟, 进行一次萃取和反萃取, 可使铝获得98% 以上的回收率。

萃取率(%)

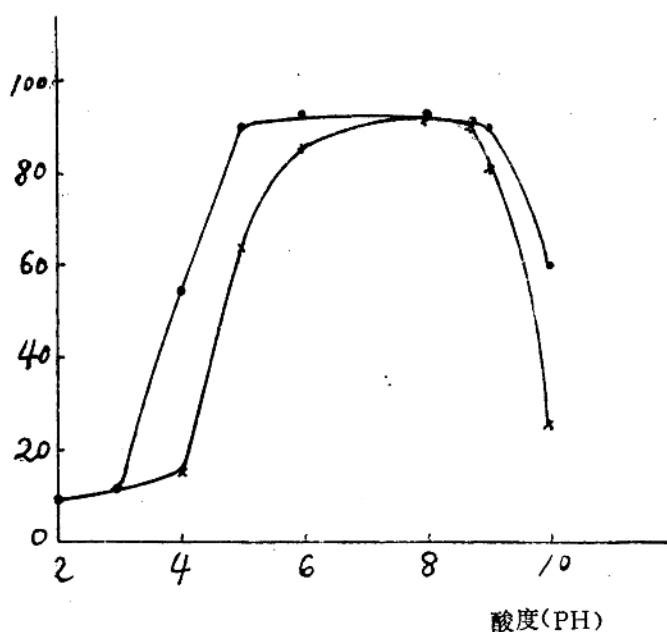


图3 铝萃取率与酸度的关系

○—苯萃取曲线
×—乙酸乙酯萃取曲线

表2

萃取分离后共存元素的影响

共存元素 (微克)		加入铝量 (微克)	未加 H_2O_2		加 H_2O_2	
			测得铝 (微克)	回收率 %	测得铝 (微克)	回收率 %
Mo	300	30.0	29.8	99.3	29.8	99.3
	500	30.0	29.7	99.0	29.7	99.0
Cr^{6+}	500	30.0	30.1	100	30.0	100
	700	30.0	29.7	99.0	29.8	99.3
Cr^{3+}	100	30.0	8.9	29.6	29.2	97.3
	300	30.0	5.5	18.3	27.7	92.3
	600	30.0	1.9	6.3	27.1	90.3
V^{5+}	500	30.0	30.5	102	30.1	100
	1000	30.0	30.3	101	30.2	101
	2000	30.0	30.0	100	30.0	100
V (低价)	100	30.0	32.7	107	30.0	100
	1000	30.0	33.7	112	30.5	102
	2000	30.0	35.5	118	29.8	99.3

Ti ⁴⁺	200	30.0	30.1	100	29.8	99.3
	600	30.0	25.9	86.3	30.1	100
	1000	30.0	23.0	76.7	31.0	103
Ag ⁺	1400	30.0	—	—	30.6	102
	2800	30.0	—	—	30.1	100

注：15毫升苯萃取1分钟，0.2N盐酸10毫升反萃取1分钟，用5毫升洗涤1分钟。

共存元素在萃取分离后对测定铝的干扰试验表明（表2），钛在萃取过程中生成白色沉淀，悬浮于水相和有机相之间，使两相分界不清，影响分离。萃取前加入过氧化氢，消除了上述现象，并使钛和低价钒的干扰得到了较好的消除。Mo、Cr⁶⁺、V⁵⁺（V⁵⁺未经萃取就无干扰）在萃取后也不干扰。而Cr³⁺在萃取后对铝的干扰显著减少，但仍有明显的影响，所以预先将Cr³⁺氧化到Cr⁶⁺以消除干扰。

三、样品分析

1、分析步骤

准确称取0.1克合金样品，置于250毫升烧杯中，加入1:1硫酸10毫升和几滴浓硝酸，在低温电炉上加热溶解。溶解后，继续加热至冒硫酸白烟。取下稍冷，加70毫升水，5毫升1%的硝酸银，10毫升10%的过硫酸铵，加热煮沸至溶液由绿色变到黄色（低价钒、铬氧化至高价）继续煮沸至大汽泡出现（过硫酸铵完全分解），冷却，转移到200毫升容量瓶中，用水稀释到刻度，混匀。

分取5毫升溶液置于100毫升分液漏斗中，加入1毫升30%的过氧化氢，1滴酚酞指示剂，滴加1:19的氨水使溶液由黄色到粉红色。加入10毫升氢氧化铵—氯化铵缓冲溶液，钼试剂3毫升，充分摇匀，放置10—15分钟。加入15毫升苯，萃取2分钟。分层后，弃去下层水相。然后，加入10毫升0.2N盐酸反萃取1分钟，分层后，将水相放入100毫升容量瓶中。再向有机相加入5毫升0.2N盐酸，洗涤1分钟，分层后将水相放入上述同一容量瓶中。滴加一滴百里酚兰指示剂，用1:19的氨水调节溶液由红色变到橙黄色。加入15毫升醋酸——醋酸钠缓冲液，用水稀释到70毫升左右，摇匀。加入4毫升铬天青—S，用水稀释到刻度，混匀。5分钟后，用0.5厘米液槽，于分光光度计上，在546毫微米波长处，以级差零点为参比液测量光密度，由工作曲线查出铝的浓度并计算铝的含量。

与试样分析同时进行空白对照实验。

2、工作曲线的绘制

于一系列100毫升容量瓶中，分别加入0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0毫升铝标准溶液（10微克铝/毫升），加1滴百里酚兰，用1:99的盐酸调节溶液由黄色到橙黄色。以下同样品分析。以光密度对铝浓度绘制工作曲线（图4）。

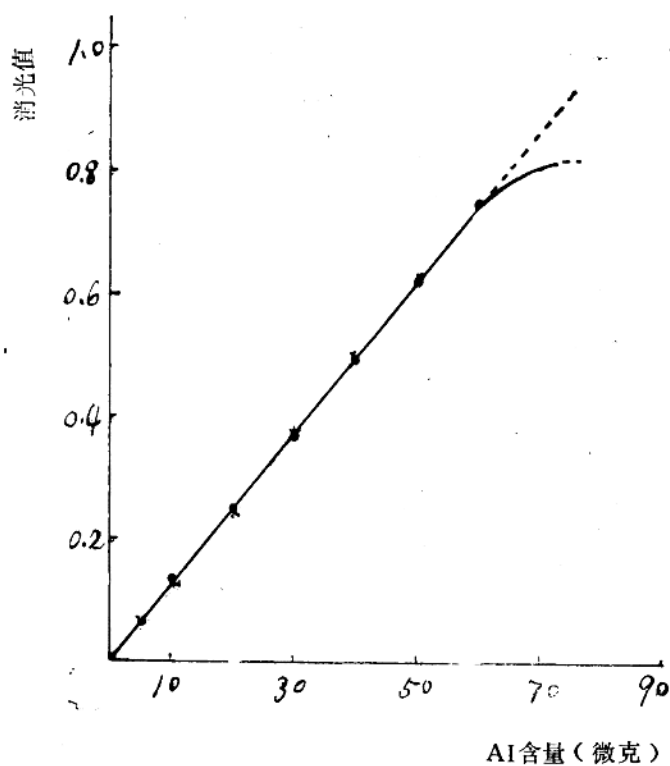


图4 铝的标准曲线

×—直接比色 •—萃取后比色

3、分析结果

按前述操作规程进行控制试验和样品分析，结果列于表3。

表3 控制试验和样品分析

样品号	加入铝量(微克)	测得铝量(微克)	样品中铝含量(%)	回收铝量(微克)	铝回收率(%)
1•	0	18.8	1.88		
	10	28.8		10	100
	10	28.7		9.9	99
	10	28.9		10.1	101
	20	39.2		20.4	102
	20	39.2		20.4	102
	20	38.7		19.9	99.5

样品号	加入铝量 (微克)	测得铝量 (微克)	样品中铝 含量%	回收铝量 (微克)	铝回收率 (%)
2°	0	16.3	1.63		
	0	17.2	1.72		
	5	22.6		5.8	116
	5	21.8		5.0	100
	5	21.7		4.9	98
	30	46.8		30.0	100
	30	46.5		29.7	99
	30	47.3		30.5	102
3°		34.8	1.39		
		34.5	1.39		
		35.9	1.44		
		35.2	1.41		
		35.6	1.42		
		34.4	1.38		
		35.2	1.41		

结 论 和 讨 论

1、钽试剂—苯萃取铝分离钼、钒、铬、钛等干扰元素，然后用铬天青—S 在 PH 5.5时比色测定铝，方法选择性高，稳定性好，容易掌握。

2、加入钽试剂后需放置10—15分钟，使铝与钽试剂充分反应，否则结果偏低。

3、用钽试剂—苯萃取铝，通过一次萃取一分钟，0.2N盐酸一次反萃取1分钟，可使铝获得98%以上的回收率。

4、氯仿比水重，操作不方便。苯适用的PH值范围较乙酸乙酯宽，其溶解度比乙酸乙酯小（在25℃时，苯溶解度为0.18克/100克水，乙酸乙酯的溶解度为8.08克/100克水），故有机相受水相体积变化的影响小。

参 考 文 献

1、A·K·巴布柯，比色分析（中译本）264—270（1963）。

2、冶金部北京矿冶研究院，三氧化钨、金属钨粉中铝的测定（内部资料）（1973）。

3、徐辉远，金属螯合物的溶剂萃取，168（1971）。

钨—铌合金中铌的比色法测定

居玉祥

摘 要

本文叙述以混酸法进行钨—铌合金中主成份铌的比色法测定。本法较无特殊试剂的铌重量法和氧化—还原滴定的铌容量法，具有简单、快速之优点，相对误差不大于 $\pm 1\%$ 。

铌的测定，因为缺少特殊的沉淀剂，故很少采用重量法。文献介绍较多的测铌方法为容量法，但铂族金属对测定有干扰，必须在分离之后再进行铌的测定。

少量的铌以及铂族金属中杂质铌的检测，文献介绍了一些比色法，如利用四价铌的络氯化物的特征颜色〔1〕，利用溴化亚锡产生的亮黄色〔2,3〕以及一系列的有机试剂。

混酸法曾经是定性检查铌的方法，现已被改进成比色法〔4〕。含有铌的溶液和高沸点的酸，如硫酸、磷酸以及氧化剂（硝酸、高氯酸）一起蒸发时，生成蓝紫色，以此进行铌的比色测定。方法灵敏度较低，只能用于10微克以上铌的测定。我们应用此法进行钨—铌合金中主成份铌的测定，获得了较满意的结果。

一、实验部分

一、仪器和试剂

(1) 分光光度计：上海分析仪器厂，72型。

1厘米比色槽。

(2) 盐酸：比重1.19，分析纯。

(3) 硝酸：比重1.40，分析纯。

(4) 硫酸：比重1.84，分析纯。

(5) 磷酸：比重1.69，分析纯。

(6) 高氯酸：比重1.68，分析纯。

(7) 混合酸：磷酸：高氯酸：硫酸 = 1 : 1 : 2 (体积比)

(8) 钨标准溶液：1毫升含2毫克钨。

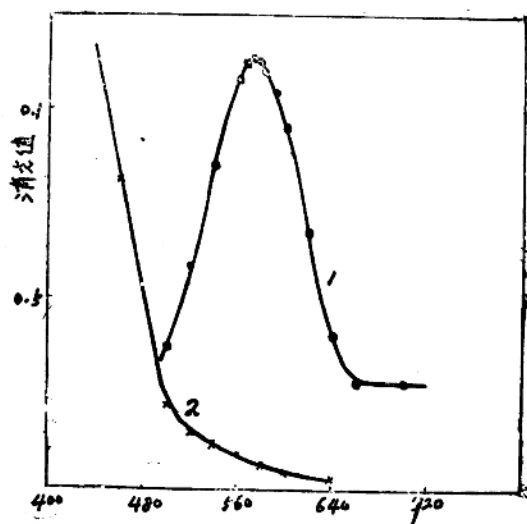
(9) 铈标准溶液：1 毫升含 1 毫克铈。

二、实验方法

于 100 毫升烧杯中，加入一定量的铈标准溶液，4 毫升混合酸，置电热板上加热脱水显色，待呈现蓝紫色后再继续加热三分钟，取下冷却。冷后移至 100 毫升容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀后于分光光度计上进行比色测定。

三、吸收曲线

按实验方法所述，使含铈溶液显色，然后在不同的波长处测定溶液光密度，以波长对光密度绘制吸收曲线，如图 1。



波长 (毫微米)

图 1 吸收曲线

1——铈 + 混合酸 2——钼 + 混合酸

由图可见， Ir^{4+} 与混合酸所生成的蓝紫色络合物溶液，在波长 570—575 毫微米处，具有最大吸收值。为此，我们在实验中均采用 570 毫微米处测定溶液光密度。

四、发色温度及发色时间

实验表明，加热脱水的温度对发色的快慢和完全程度影响较大。温度小于 140°C 时，加热一小时仍不显色。温度在 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ 时，加热半小时即可显出蓝紫色。继续升高温度，虽然更易显色，但易产生飞溅现象。故我们实验中显色温度选择在 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间。

显色后持续时间的长短对发色的完全程度有一定的影响，如图 2 所示。

由图可知，显色后随着加热时间的增长，溶液颜色逐渐加深，持续 2 分钟后达到最大值，超过 4 分钟后溶液颜色又开始减退。因此，实验中显色持续时间一般采用 3 分钟为宜。

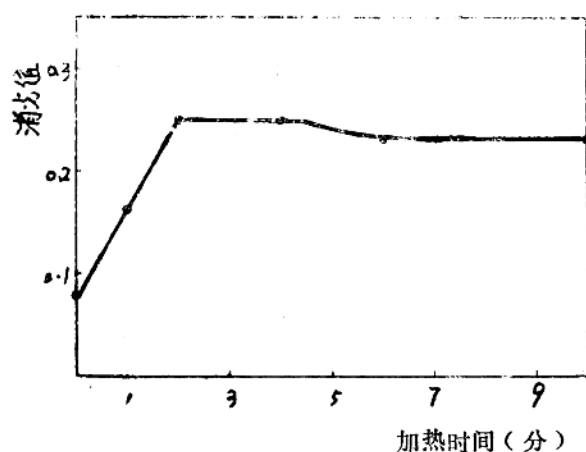


图2 加热时间对发色的影响

五、混合酸的用量

在一系列含有少量铈的溶液中，分别加入不同量的混合酸，加热脱水进行显色，然后测量溶液的光密度，以光密度对混合酸作图，试验结果如图3。

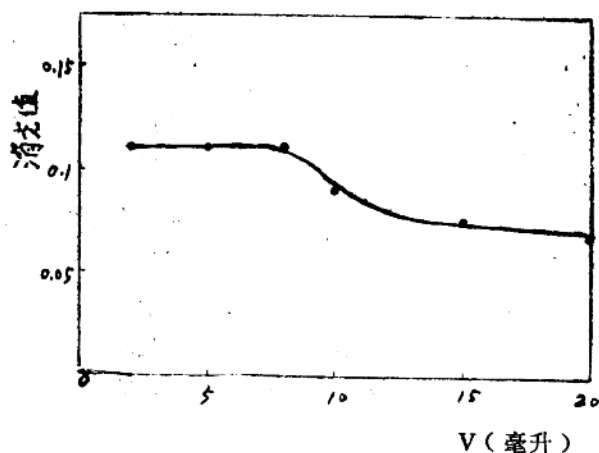


图3 混合酸的用量

由图3看出，混合酸的用量在8毫升以下都可以，我们实验中采用4毫升。

六、颜色的稳定性

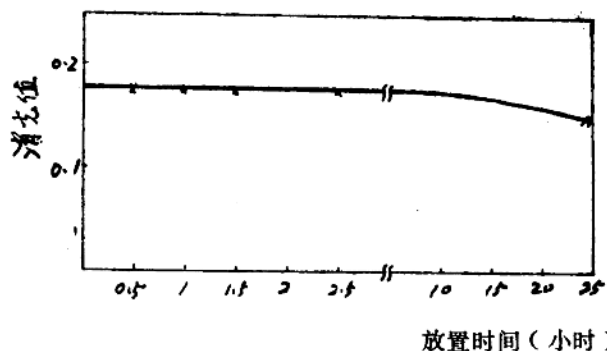


图4 溶液颜色的稳定性

从图4看出,显色后溶液颜色较稳定,在2.5小时内保持不变,24小时后溶液颜色稍有减退。

七、干扰元素

实验考察了共存元素在铍比色测定条件下的行为,实验结果列于表1

表1 各种离子对铍的影响

共存离子	加入量(毫克)	发色后溶液颜色	现象	光密度
Pd^{+2}	4	橙黄色	脱水后有棕红色沉淀 稀释后又溶解	0.003
Pd^{+2}	6	橙黄色	脱水后有棕红色沉淀 稀释后又溶解	0.004
Pd^{+2}	10	橙黄色	脱水后有棕红色沉淀 稀释后又溶解	0.010
Pt^{+4}	10	浅黄色	透明溶液	0
Rh^{+3}	10	浅黄绿色	析出沉淀	—
Au^{+3}	80	浅黄色	透明溶液	0.002
Fe^{+3}	30	无色	透明溶液	0
Cu^{+2}	20	浅蓝绿色	透明溶液	0
Ni^{+2}	20	浅绿色	透明溶液	0

由表1可知, Pt^{+4} 、 Au^{+3} 、 Fe^{+3} 、 Cu^{+2} 、 Ni^{+2} 对铍的测定无干扰。 Rh^{+3} 有严重干扰。 Pd^{+2} 对铍的测定有少许干扰,可于标准中加入与试样同等量的Pd而加以消除。

八、标准曲线的绘制

于一系列100毫升烧杯中,分别加入含有0, 365, 730, 1095, 1460, 1820, 2920,