

# 高温合金中锡的测定

## 极 谱 法

戴兆琛 朱重庆

### 前 言

关于高温合金中锡的分析方法过去我们虽然做过一些工作<sup>(1)</sup>,但分析周期长,手续较烦杂。蒸馏分离法<sup>(2)</sup>在分离条件的选择上比较优越,测定时干扰亦少,唯平行分析一批样品所需的器皿洗涤较复杂,分析时间亦长,对日常分析尚不甚适用。

六十年代以来,在日本分析化学杂志上有较多的篇幅报导了钢铁<sup>(3)</sup>纯金属<sup>(4)</sup>合金中微量锡的测定方法,均以铍为载体,在EDTA存在下,以氢氧化铵带沉分离。我们选用此分离条件于高温合金中,考虑到高温合金中组分比较复杂,为了达到进一步与基体和其他干扰元素的完全分离,我们又增加了以碘化物选择性萃取分离锡<sup>(5)</sup>的步骤,最后以极谱法结束测定,获得比较满意的结果。方法灵敏度可达 $2 \times 10^{-4}\%$ 。

### 分 析 方 法

#### 1. 试剂:

- (1) 盐酸(特纯): 比重1.19, 1:1, 1%。
- (2) 硝酸(特纯): 比重1.42, 1:1。
- (3) 硫酸(特纯): 1:1。
- (4) 氨水(特纯): 比重0.89, 2%。
- (5) EDTA(二钠盐) 二级。
- (6) 柠檬酸铵: 40%。二级试剂经提纯处理。提纯方法: 配成40%柠檬酸铵溶液, 以氨水调节pH9,

以0.005%打萨腺——三氯甲烷萃取,直到有机相颜色不变为止。随后用三氯甲烷提取剩余的打萨腺,用脱脂棉过滤后使用。

- (7) 盐酸羟胺: 20%。二级试剂经提纯处理。提纯方法同(6)。提纯后的溶液滴加1:1盐酸至弱酸性。
- (8) 碘化钾: 100克碘化钾溶于100毫升水中。
- (9) 甲基异丁酮: 二级。
- (10) 甲醛: 二级。
- (11) 铍溶液: 取一定量的金属铍用1:1盐酸溶解,少量的不溶物再加入少量硝酸溶解,溶解完全后滴加甲醛赶去硝酸,最后配制成每毫升溶液含铍2毫克。
- (12) 锡标准溶液: 取纯锡0.1克,以盐酸20毫升溶解,移入500毫升容量瓶中,加入盐酸50毫升,用水稀至刻度,摇匀。

用移液管吸取上述制备溶液再次进行稀释,制备成每毫升含锡2微克或每毫升含锡5微克的溶液。

#### 2. 分析程序:

称取1克试样于250毫升烧杯中,加入盐酸25毫升,低温加热溶解,直至试样溶液呈深绿色后,加入硝酸2~2.5毫升,继续加热至试样完全溶解。滴加甲醛直到硝酸分解完全,再过量1~2滴,试样继续加热以分解过量的甲醛,用少量水吹洗表皿及杯壁,以水稀释体积到40~50毫升,加入EDTA 7克,加热煮沸数

分钟,使EDTA与基体完成络合反应,用水稀至150毫升,加入5毫升铍溶液,加热70~80℃,滴加氨水至pH 3~4,在此温度保持几分钟,随后调节pH至7~8,加入氨水10毫升,在电炉上加热至沸腾并继续2~3分钟,取下流水冷却至室温,用快速滤纸过滤,用2:100氨水洗6~7次,用1:1盐酸15毫升从漏斗上溶解沉淀,以1%盐酸洗滤纸数次,收集溶液和洗液于原烧杯中,加入硝酸5毫升,1:1硫酸1~2毫升,蒸发至冒硫酸烟,用少量水洗涤表皿及杯壁,于低温蒸发至冒硫酸烟,冷却。

在烧杯中加入40%柠檬酸铵5毫升,滴加氨水调节pH 7,加入1:1硫酸15毫升,移入100毫升分液漏斗中,用少量水吹洗烧杯,使总体积为25毫升,加入20%盐酸羟胺2.5毫升,碘化钾5毫升,(以上每加入一种试剂均摇匀)加入15毫升甲基异丁酮,振荡1分钟,待分层后,弃去水相,于有机相中加入1:1硝酸10毫升,稍加放置,待水溶液中的碘色退去,再加水10毫升,振荡1分钟,将锡反萃取于水相,将水相收集于100毫升小烧杯中,于有机相中再加入15毫升水,重复萃取一次,水相一并收集在小烧杯中,于电炉上加热蒸发至尽干,加入硝酸2毫升,以破坏带下的少量有机物,再蒸发至干(注2),反复进行直到烧杯中无色为止。加入1:1盐酸4毫升,移入25毫升容量瓶中,用水稀至刻度,取部分溶液于电解池中,通N<sub>2</sub>气5分钟,于-0.38V电压下用方波极谱仪或国产JP-1A型(注3)示波极谱仪进行极谱测定。

在试样处理过程中同时带一试剂空白(注4)。

### 3. 标准曲线绘制

视样品中杂质含量的多少分别制备成2~10微克锡或5~25微克锡曲线。取一定量的锡标准溶液于25毫升容量瓶中,加入1:1盐酸4毫升,用水稀至刻度。以下同试样分析。

注:

1. pH调节到3~4主要是为了使钛和铬络合完全。

2. 此处加热至尽可能的干,才有利于有机物的破坏,否则会出现方波极谱的底波变宽,示波极谱则根本测不到波形。

3. 用JP-1A型示波极谱测定时,由于灵敏度较低最后直接加入1N盐酸5毫升,随后移入小电解池中,通N<sub>2</sub>气3分钟,进行示波极谱测定。

4. 试剂空白需在氨水调节pH 7~8后才加入EDTA,否则EDTA溶解不完。

## 条件试验

### 1. 标准曲线的制备

根据我们63年方波极谱法测定锡的方法<sup>[6]</sup>确定了1N盐酸的底液中测定锡的条件,根据合金含锡量的高低,分别制备成2~10微克及5~25微克之标准曲线,测定灵敏度为3×8,测得的波高如表1所示。

表1 锡含量及峰高的关系

含量,微克	峰高,毫米	含量,微克	峰高,毫米
2.0	18	5.0	33
4.0	33.5	10.0	69
6.0	45	15.0	100
8.0	62.5	20.0	135
10.0	70.5	25.0	168

### 2. 沉淀分离条件的选择

1) 硝酸的除净:在沉淀锡、铍过程中最初发现沉淀状态不稳定,有时沉淀的体积比较大,吸附大量离子,有时沉淀呈胶体,难于过滤和溶解。实践中出现的现象,促使我们考虑这是不是由于硝酸根的存在而引起的干扰。经试验证明,如果用少量甲醛赶去硝酸根之后,沉淀状态不稳定的现象即得到克服,因而变得易于掌握。

2) EDTA用量的选择:根据Tomoyuki等人工作介绍金属离子与EDTA的络合比为

1:1<sup>[5]</sup>, 计算EDTA的用量应与合金中的组分有关, 我们则在镍基合金溶液中加入10微克锡, 同时分别加入不同量的EDTA, 其量为5、6、7、8、9克, 以观察其络合效应, 其结果如表2所示。选用5克EDTA时有部分金属离子络合不了, 当铍、锡的氢氧化物溶解时溶液呈现颜色, 在选用8克、9克时, 烧杯底部有部分不溶的EDTA盐类, 故选用7克为宜。

表2 EDTA用量的影响

EDTA, 克	峰高, 毫米
5.0	49
6.0	—
7.0	79
8.0	74
9.0	70

纯标准10微克锡峰高71。

3) 氢氧化铵用量的选择: 根据神森大彦<sup>[4,5]</sup>等人的工作, 氢氧化铵用量对于锡沉淀完全与否有直接的影响, 故我们进行了这方面的试验, 首先调节pH8, 随后加入过量的不同量的氨水, 分别为8、10、15、20毫升, 试验证明8毫升氢氧化铵使结果偏低, 而在10毫升以上对测定结果均无影响, 故选用了10毫升氢氧化铵。

4) 载体铍的用量选择: 根据神森大彦<sup>[4]</sup>的工作, 指出0~10毫克铍对沉淀均无影响, 而Tomoyuki则认为7毫克以上可使锡完全沉淀。为此, 我们对载体铍的用量做了试验, 分别于1克合金试样中加入10微克锡, 加入不同量的铍溶液, 其量分别为5、10、15、20毫克, 以沉淀锡, 实验结果表明影响不大, 故我们分析程序中选用10毫克铍。

5) EDTA的络合反应与酸度的控制: 在钢铁化学分析<sup>[3]</sup>一书中指出, 在含有铬、钛的试样中, 加热至70~80℃, 氨水加入到pH3~4时, EDTA与这些元素完成反应, 而Tomoyuki则指出只有在加热的条件下, 金属

离子与EDTA络合反应才能加快。故我们在试验条件中规定, 在加入EDTA后加热煮沸数分钟, 随后滴加氨水调节pH3~4, 以进一步完成铬、钛的反应。在上述络合反应完成后再进行沉淀。

### 3. 碘化物萃取锡的酸度试验

自硫酸溶液中以碘化钾——MIBK萃取锡的试验条件中, 酸度大小直接影响锡的萃取率。金属所采取的酸度是8N硫酸<sup>[8]</sup>。蒋振成等同志系采用9N硫酸<sup>[9]</sup>。我们取10微克锡, 加入不同量的硫酸, 从6N~9N硫酸条件下进行了碘化物——MIBK的萃取试验, 其结果如表3所示, 故试验过程中选用9N硫酸酸度。

表3 硫酸酸度与萃取锡的影响

硫酸酸度, N	萃取率, %
6.0	55.1
7.0	63.5
8.0	91.1
9.0	101

### 4. 干扰离子试验

根据神森大彦的工作, 在普通钢铁中共存30个元素, 除铍外比锡多10倍的量均无影响。考虑到我们的合金组分及为碘化物可萃取的杂质, 我们做了一些添加元素的干扰试验, 证明在经过分离后它们对锡的测定均无影响。

试验方法是在锡的标准溶液中加入不同量的干扰元素(体积相对的有所增加, 故波峰稍有降低), 以观察锡的峰高及峰形变化, 其结果如表4所示。

表4 干扰元素对锡峰高的影响

加入干扰离子	峰高, 毫米
标准锡溶液4微克	96
4微克锡+10微克铍	95
4微克锡+40微克铈+5微克铈	90
4微克锡+~200微克镍	90
4微克锡+~100微克铬	89
4微克锡+~50微克钼	86(波形变宽)
4微克锡+~25微克钛	76
4微克锡+~100微克铁	73

从以上试验证明少量的组分元素及杂质的存在对于锡的测定均无影响。而钛、钼、铁等含量高时对波形及峰高将产生影响。但是在日常分析工作中未出现过不正常现象,证明分离是完全的。

### 5. 有机物的破坏

锡的测定是在碘化物——MIBK萃取分离后进行的,虽经硝酸反萃取,但仍带下少量的有机物,而少量有机物的存在致使方波极谱波形变宽,影响结果的准确性,如果改在JP-1A型示波极谱上测定则根本测不出波形。故在用硝酸破坏有机物这一步骤时,一定要仔细,需要反复加硝酸破坏,直到烧杯中无颜色为止。最后升高炉温,直到少量硫酸烟冒尽为止。

### 6. 防止锡的挥发

锡是易挥发元素,因此在操作过程中遇到加热步骤时需要注意。如溶样过程中先加盐酸后试样加热温度要低,并尽早加入硝酸。氢氧化物沉淀溶解后,需及早加入硝酸,最初我们没有重视这一步操作,加入硝酸较晚,所得回收率低,在改进这一步操作之后,盐酸、硝酸同时加入,回收率即得到提高。

## 分析数据及回收率试验

我们此次建立方法的目的主要是解决K3、TL-1底样分析。在条件试验的基础上我们对所分析的两个底样及其回收率进行了试验,结果如表5所示。

表5 分析数据及回收率试验

试样牌号	分析数据 微克	加入锡量 微克	回收锡量 微克
K3	0.91;0.91;0.91;	4.0	3.3;4.0;3.4;
	1.37;1.07;0.62;		3.4;3.6;4.05;
	1.30;1.40;1.30;		3.22;
	0.90;0.85;1.20;	3.0	2.30;2.40;2.20;
	1.30;1.15;0.75;	2.0	1.97;1.57;1.57
TL-1	17.7;18.9;17.0;	5.0	3.8;4.5;3.6;
	17.7;17.8;17.7;		4.6;4.5;
	17.8;17.7;18.9;		
	17.0;18.1;17.2;		
	16.8;17.5;17.8;		
	17.4;18.1;17.7;		
	18.0;19.1;18.7;		
	18.4;18.7;		

## 结 论

1. 在EDTA存在下,用铍为载体带沉分离锡及碘化物萃取锡的分离方法,易于掌握,方法较稳定,结果再现性好,平均回收率在85%以上。

2. 锡的加入量试验偏低,在很大程度上是由于挥发而引起,因此在操作过程中对于锡的挥发要注意。

3. 在缺乏方波极谱仪的试验室中,用国产JP-1A型示波极谱仪也完全可以测定,但准确度要差一些。测定条件是在小电解池中进行,最后测定体积为2毫升或5毫升。

(下转第7页)

复至原未加稀土的高强度水平。

2. 高强度、高工艺性能合金ZM8的成分为Zn5.5~6.5%, RE2~3%, Zr $\geq$ 0.5%; 其最低性能指标可定为: $\sigma_b \geq 28$ 公斤/毫米<sup>2</sup>,  $\sigma_{0.2} \geq 18.5$ 公斤/毫米<sup>2</sup>,  $\delta_5 \geq 5\%$ 。

3. 本合金随试验温度的提高, 强度明显下降, 因此仅供常温工作零件之用。

4. 合金有良好的铸造性能, 可铸造复杂零件, 由于渗氢时间的原因, 铸件的壁不宜过厚, 不同壁厚推荐如下处理时间:

6毫米——10小时

12毫米——24小时

5. 氢化后的合金可作回炉料重熔, 稀土按一般损耗补加, 锆则按全新料补加。

6. 本工作的氢化处理工艺是在试验室条件下进行的, 铸件生产时, 氢化炉尚需扩大与改进。

### 参 考 文 献

- [1] J.W.Meier, M.W.Martinson "Development of High-strength Magnesium Casting Alloy ZK61," A.F.S.Trans., 1950, 58, 742.
- [2] B.Lagowski, "Further Development of Mg-Ag-Zn-Zr Casting Alloy" A.F.S.Trans., 1965, 73, 246.
- [3] B.Lagowski and J.W.Meier, "Development of High Strength Ma-

gnesium Casting Alloys Containing Silver, Zinc and Zirconium" Mod. Castings, 1964, 45, No.5, 310.

- [4] B.Lagowski "Metallography of Hydrided ZE63 Magnesium Casting Alloy" A.F.S.Trans., 1976, 84, 151.
- [5] ASTM B80-76
- [6] Metals Reference Book, V. II, 1962, London.
- [7] Principles of Magnesium Technology, E.F.Emley, 1966, London.
- [8] P.A.Fisher, P.C.Meredith, P.E.Thomas, "The New Magnesium Alloy for Aerospace" Foundry, 1967, 95, No.8, 68.
- [9] B.P.1, 035, 260.
- [10] Dr. Dobert, S. Duck, "News for Magnesium", Mod.Metals, 1968, 24, No.6, 43.
- [11] S.L.Couling, "New Magnesium Alloys", Metals Eng. Quart., 1972, 12, No.2, 7.
- [12] 古里亚耶夫, "金属学", 1954, 机械工业出版社.
- [13] B.Lagowski, J.W.Meier "Characteristics of Sand Cast Magnesium-Zinc alloy", A.F.S. Trans, 1964, 72, 561.
- [14] 李永祚, "含稀土元素铸造镁合金的氢化热处理" 1970, 六二一所.

(上接第23页)

### 参 考 资 料

- [1] 金属材料化学分析, 国防工业出版社, 1973年版, 154页.
- [2] 谢德尔, 微迹金属比色测定, 1959年版, 73页.
- [3] 钢铁化学分析全书第六分册, 日刊工业新闻社, 第144页.
- [4] 神森大彦, 川濑平久等, 分析化学, Vol. 15, 1966 No.11, 1219.
- [5] 后藤秀弘等, 日本化学杂志, Vol. 82

1961, No.9, 121.

- [6] 621所1963年技术总结——高温合金中五害杂质的分析.
- [7] Tomoyuki等, Anal. Chim. Acta, Vol 61~62, 83 1972.
- [8] 钢和高温合金中微量有害杂质的化学—光谱测定, 金属所内部资料, 1975年8月.
- [9] 蒋振成, 分析化学 Vol 3. 1975 No.1.29.