

焦性没食子酸吸光光度法测定高温合金中的钼

刘 文 虎

在高温合金中钼含量的测定, 最早所用的焦性没食子酸比色法由于同钨、钛等元素分离不够理想, 因而用得差不多了。但高温合金中钼含量较高 (1~5%), 常用的孔雀绿-苯萃取吸光光度法的测定范围在0.05%以下, 且不适用于含硼的合金。铋试剂分离焦性没食子酸比色法虽较好地解决了同干扰元素的分离问题, 但须使用大量的氢氟酸, 操作不便, 污染环境。采用氟化氢铵代替氢氟酸, 操作条件有所改善, 但其沉淀须经灰化、灼烧、熔融、浸取、过滤等步骤, 测试周期仍然较长。

本文采用硝酸—高氯酸处理沉淀, 可简化操作, 缩短周期。显色液中不加入磷酸, 使灵敏度有所提高。经多年生产考验和复验证明, 该方法稳定, 结果准确, 能满足航空材料技术指标的要求。

一、试验部分

1. 主要试剂

氟化氢铵 $[\text{NH}_4\text{HF}_2]$: 固体。四苯砷氯酸盐 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \cdot \text{HCl}]$: 2% 溶液, 过滤后使用。洗涤液: 于 500 毫升水中加入氟化氢铵 10 克, 2% 四苯砷氯酸盐溶液 5 毫升, 盐酸 30 毫升。

焦性没食子酸: 30% 溶液, 用约 90℃ 的热水配制, 冷却至室温 (新配制)。若用热的微酸性 (硫酸) 的 3% 草酸铵溶液 ($\text{pH} \approx 2$) 配制, 则可放置 2~3 周仍不变色。

草酸铵: 3% 溶液。

钼标准溶液: (1) 称取五氧化二钼 (99.99%) 0.4884 克置于铂坩埚中, 经焦硫酸钾熔融后在 1000 毫升容量瓶中配成含 3% 草酸铵

的标液。此溶液 1 毫升含钼 0.40 毫克。(2) 称取五氧化二钼 0.6106 克于铂坩埚中, 经氢氟酸和硝酸处理后在 500 毫升容量瓶中配成含 2% 氢氟酸的标液, 贮于塑料瓶中。此溶液 1 毫升含钼 1.0 毫克, 供沉淀分离的条件试验用。

2. 氟化氢铵用量

试液中存在 2~10 克氟化氢铵时钼的沉淀率均在 98% 以上, 我们选用 5 克。

3. 四苯砷氯酸盐溶液用量

此溶液加入量大于 10 毫升时钼的沉淀率就在 99% 以上, 我们选用 20 毫升, 以确保沉淀完全。

4. 酸度对显色反应的影响

酸度影响的试验结果绘于图 1。酸度对显色反应的影响比较大, 须恰当控制。当溶液的 pH 为 1~2 时可获得最大的吸光度。

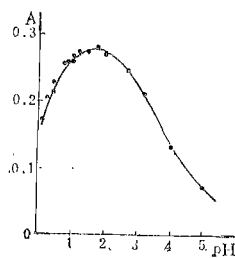


图 1 酸度曲线

5. 草酸铵用量

在显色溶液中含有草酸铵 0.75~2 克时其吸光度可保持稳定。因此在分析步骤的显色条件下, 草酸铵的加入量 (约 1.3 克) 是适宜的。

6. 显色剂用量

在数个各含钼 1.2 毫克的 50 毫升容量瓶中进行试验。用 $\text{pH} \approx 2$ 的 3% 草酸铵溶液配制显色剂, 以使各显色液中草酸铵的含量较一致。当显色剂用量逐渐增加时, 在各相应的空白溶

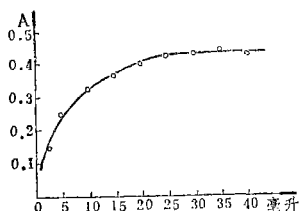


图2 显色剂用量的影响

液中都加入等量的显色剂。试验结果绘于图2。随着显色剂加入量的增加，络合物的吸光度逐渐增大，但在20毫升以后变化不大，故我们选用20毫升。

7. 络合物的吸收曲线

在波长370~520毫微米范围内分别测定了焦性没食子酸（显色剂）及它同钼所形成络合物的吸收曲线。试验结果绘于图3。络合物的最大吸收在波长400毫微米处，而显色剂在400毫微米以后的吸光度很小。

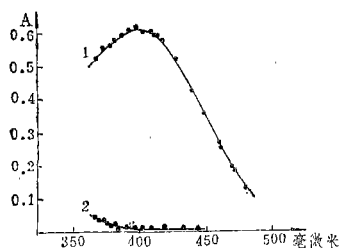


图3 吸收曲线

1—络合物的吸收曲线（对显色剂）；
2—显色剂的吸收曲线（对水）。

8. 共存元素的影响

按显色条件进行了高温合金中常见共存元素的影响试验，结果如下：在0.40毫克钼/50毫升显色液中分别存在5毫克钒（V）、铁（III）、镍（II），2毫克铝（III）、锰（II），0.5毫克铬（III）、钨（VI）、铜（II）时并不干扰。大于10微克钛（IV），50微克钼（VI）300微克钒（V）有正干扰。

经沉淀分离后所得的试液中还含有多少共存元素？对此我们进行了检验，结果是含钛（IV）2微克、含钼（VI₂）10微克，含钨（VI）10微克，可见均未超过上述限量。表明采用此分离方法以消除共存元素影响的效果是很好的。

9. 络合物的稳定性

试验表明，经10分钟左右显色就完全，而且在18小时内络合物的吸光度几乎没有变化，可见稳定性很好。

10. 分析数据

（1）钼的回收试验 用钼标准溶液进行回收试验的结果列于表1。

（2）实际试样的分析结果 一些含钼镍基高温合金试样中钼的测定结果列于表2。

11. 分析步骤

称取试样0.1000~0.5000克（含钼2毫克以上）置于300毫升塑料烧杯中，加盐酸25~30毫升，硝酸5~10毫升，于沸水浴中加热。待试样溶解后加入固体氟化氢铵5克，约半小

表1 钼的回收试验结果

加入钼毫克	底样	测得钼, 毫克	平均值毫克	回收率%
2.00		2.00 1.98 2.00 1.96 1.95 2.03 2.00 1.98 1.96 2.00	1.97	98.5
4.00		3.98 4.00 3.97 3.96 4.00 4.06 4.08 3.98	4.00	100
2.00	153 含钼镍基标钢 0.2 克	2.00 1.98 1.96 2.03	1.99	99.5
4.00	177 铁基标钢 0.2 克	4.00 3.97 4.00 4.06 4.00	4.01	100.3

（153钢：Cr17.56%，W2.73%，Mo4.97%，Ti2.25%，Nb0.78%。177钢：Cr15.05%，W3.11%，Ti1.91%。）

表 2 实际试样中钼的测定结果

牌 号	原 结 果 %	本 法 测 得 值, %	测 得 平 均 值 %	偏 差
IN738-1	1.63	1.63 1.68 1.65 1.68 1.65 1.70 1.69	1.67	+0.04
IN738-2	2.01	2.03 2.04 2.06 2.04 2.03	2.04	+0.03
IN738-3	2.25	2.29 2.31 2.30 2.28 2.30	2.30	+0.05
IN738-4	1.16	1.16 1.17 1.16 1.15 1.14	1.16	0
IN738-5	1.66	1.68 1.68 1.67 1.65 1.67 1.67 1.68	1.67	+0.01
M38	1.79 (标准值)	1.79 1.82 1.83 1.80 1.80	1.81	+0.02

时后以温水稀释试液至约120毫升。加入2%四苯砷氯盐酸盐溶液20毫升和少许纸浆,充分搅匀,再置于近沸的水浴中保温约半小时,稍冷,用塑料漏斗和致密定量滤纸进行过滤,用洗涤液充分洗涤沉淀10次以上。

将沉淀和滤纸移入已盛有硝酸约30毫升的150毫升烧杯中,微热数分钟后,加入高氯酸4毫升和1:1硫酸8毫升,继续加热至沉淀和滤纸被破坏,然后于高温处仔细地把高氯酸烟和硫酸烟冒尽(敞开烧杯),直至杯底的白色盐类干涸为止。稍冷,再准确加入1:1硫酸4.0毫升(如盐类较多则可多加1.0~3.0毫升)、3%草酸铵溶液50毫升以及草酸铵2克,煮沸溶液至透明,冷却至室温,移入100毫升容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

分取上述试液20.00~25.00毫升于50毫升容量瓶中(如所称试样中钼的总含量少于4毫克时可不一定分取,而直接在100毫升容量瓶里显色),准确加入30%焦性没食子酸溶液20.0毫升,用3%草酸铵溶液稀释至刻度,摇匀。用1厘米比色皿,以标准曲线中不加钼的那份溶液为参比液,于波长400(或420)毫微米处测量吸光度,从标准曲线上查得钼量。

标准曲线的绘制:称取与试样的主量元素钛、钼等含量相近但不含钼的钢样0.10~0.50克两份,或配制合成底液两份,与试样同时按分析程序进行操作,制备成曲线底液。

分取上述底液20.00~25.00毫升数份于数个50毫升容量瓶中,依次加入钼标准溶液(1)

0.0、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00……毫升,其余操作与试样相同,测出吸光度,绘制成标准曲线。

二、结果与讨论

1. 采用硝酸—高氯酸来破坏钼与四苯砷氯盐酸盐的沉淀,然后以光度法测定钼量,简化了操作,缩短了分析周期。对于高温合金中含钼量大于0.2%的分析均能获得满意的结果。

2. 钼和焦性没食子酸显色时受溶液酸度和氟离子的影响较大,故操作时一定要注意试剂的加入量必须准确;氟离子务必赶尽。

3. 有些资料报导,在显色过程中要加入一定量的磷酸,经我们试验表明,磷酸有显著降低络合物吸光度的作用,所以本方法没有使用磷酸,以期提高方法的灵敏度。

4. 有的文献指出,钼从1M氢氟酸介质中开始沉淀至8M以上才定量沉淀,而钼在1M以上沉淀就完全。上述氟化氢铵用量的试验证实了这一点。有的资料报导,钼在pH0.5~2.0时能与焦性没食子酸和草酸铵形成黄色的三元络合物,而此时钼只与草酸铵形成无色的二元络合物,故钼一般是不干扰测钼的,我们的试验也证实了这一点。所以本方法能对含钼高温合金中钼的测定给出准确的结果。

(参考文献从略)