

钛及其合金中微量铈的测定

——偶氮氯膦Ⅲ分光光度法

施咏琴 范志明

钛、铝、镁、锡等元素经草酸掩蔽后，不干扰铈的测定。

一、引言

在使用偶氮膦—Ⅲ分光光度法测定微量铈时，由于钛基体及合金元素的严重干扰，必须进行分离。目前，多数采用PMBP萃取-偶氮膦Ⅲ光度法^[1]，此法灵敏度较低，需反复萃取基体钛及合金元素，操作繁琐，且使用大量三氯甲烷、苯等有机溶剂，对人体健康有害。

近年来，应用偶氮氯膦Ⅲ测定稀土，已有不少报导^[2-3]，表明它是一种优良的显色剂。本文在此基础上，将该试剂应用于钛合金中铈的测定，我们试验了在乙醇介质中铈与偶氮氯膦Ⅲ形成稳定络合物的条件，拟定了过氧化氢络合钛、钒、钼等主量元素，用氢氧化铵沉淀铈后，再用偶氮氯膦Ⅲ比色测定钛合金中微量铈的方法，获得了满意的结果。带沉和共沉的

二、仪器和试剂

1. 72型分光光度计。
2. 硫酸(4.5N): 1:1。
3. 偶氮氯膦Ⅲ(CPA-Ⅲ): 0.02%乙醇溶液。
4. 草酸: 10%溶液。
5. 铈标准溶液: 每毫升含2微克铈。
6. 镁溶液: 1毫升含2毫克镁。
7. 铝溶液: 1毫升含2毫克铝。

三、分析程序

称取0.1~0.2克试样置于300毫升烧杯中，加1:1硫酸10毫升，加热溶解，滴加过氧化氢，使三价钛紫色消失，冷却。用水吹洗杯壁，加

号5080为DQ-370作对比模拟寿命试验，由于胶料性能差异故寿命试验结果也不同。试验结果表明，该油封结构设计是合理的，选材是适宜的，能够满足液压机械的技术条件和使用要求。

2. 用我厂自行设计制造的橡胶油封性能试验设备，对橡胶油封的各项性能进行测试探讨，结果数据表明，该设备满足了油封性能的测试需要，并为今后开展油封性能研究、材料选择、故障分析、产品延寿、最佳设计参数和油封结构的选择，提供了比较理想的试验手段。

本文由于条件所限对影响油封性能参数变化的因素作的还不全面，有待继续试验探讨。

参加本研究工作的有：洪丽珍、匡世安，

参考文献

- [1] 橡胶工业, 1975, No.6, 7~16。
- [2] 橡胶工业手册, 第5分册, 石油化学工业出版社, 1975年版, 18。
- [3] 橡胶工业, 1981, No.7, 25。
- [4] Lines, P. J. and others, Under lip temperature in rotary shaft seals, Proc, 5th, I.C.F.S, paper, D1, 1971。
- [5] Lines, D. J. and others, The effect of surface roughness and thermal operating conditons on the under-lip temperature of a rotary shaft seal, Proc, 8th, I.C.F.S, paper, C3, 1978。
- [6] 高分子物理, 天津大学编, 化学工业出版社, 1979年版, 76。

过氧化氢25毫升,水150毫升,冷却。加入5毫升镁溶液,5毫升铝溶液(若试样中含3%以上铝时,可不加铝溶液),加2滴酚酞指示剂,用氢氧化铵调至溶液呈现红色后,再过量10毫升,沉淀在冷水浴中静置2~3小时,用双层紧密滤纸过滤,用2%氢氧化铵溶液洗涤沉淀4~5次,用热的1:1盐酸40毫升溶解滤纸上的沉淀于原烧杯中,并用热水洗滤纸5~6次,将溶液蒸发至3毫升左右,移入50毫升容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

取5毫升溶液2份于25毫升容量瓶中,加4.5N硫酸1毫升、10%草酸5毫升,其中一份加2滴10%六偏磷酸钠溶液,准确加入0.02%CPA-Ⅲ溶液10毫升,用水稀释至刻度,摇匀。于670毫微米波长处用3厘米比色皿,以加六偏磷酸钠的一份作参比液,测量吸光度,从工作曲线上查得铈量。

工作曲线的绘制:于数个25毫升容量瓶中分别加入1、2、3、4毫升铈标准溶液,加4.5N硫酸1毫升……按分析程序进行,以试剂空白作参比液,测量吸光度,绘成工作曲线。

四、条件试验

1. 显色条件的选择

试验方法:在25毫升容量瓶中,加入4微克铈,4.5N硫酸1毫升,……以下按工作曲线进行。

(1) 吸收曲线:按试验方法进行试验,结果如图1所示,铈络合物的最大吸收峰在670毫微米处。

(2) 酸度的影响试验:加入不同量的4.5N硫酸,按试验方法分别进行显色和测定,其结果如图2所示,4.5N硫酸在0.5~1.5毫升之间吸光度平稳。本法选用4.5N硫酸1毫升。

(3) 草酸用量的影响:草酸在酸性介质中能掩蔽钛、铁,使铈的测定不受干扰,为了选择适宜的草酸用量,称取钛样按分析程序进行分离(经用过氧化氢分光光度法测定,在铈的沉淀中约夹杂4000微克钛)。

吸取滤液各数份,加入不同量草酸,按方法显色测得吸光度如图3所示,草酸用量在2~8毫升吸光度平稳。本法选用10%草酸5毫升。

(4) 乙醇用量的影响:从图4可以看到,随乙醇用量的增加,络合物的吸光度提高,铈与偶氮氯膦Ⅲ络合物在乙醇介质中灵敏度比在水相中提高3倍左右。但考虑到乙醇用量过大,影响显色的稳定性,本法采用10毫升乙醇,提高了灵敏度、选择性和稳定性。

(5) 显色剂用量的影响:按试验方法进行,结果如图5所示。0.02%CPA-Ⅲ水溶液加入8毫升后,吸光度逐渐平稳,再增加显色剂,对络合物影响不大。本法选用0.02%CPA-Ⅲ水溶液10毫升。

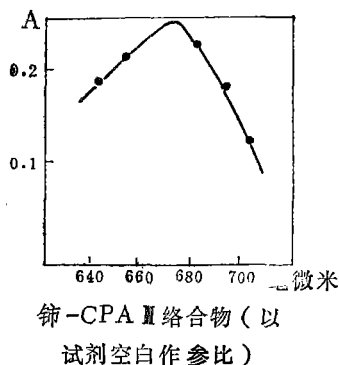


图1 吸收曲线

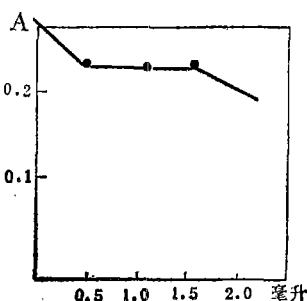


图2 硫酸酸度的影响

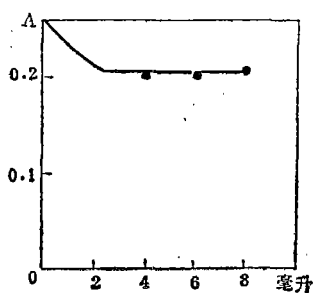


图3 草酸用量的影响

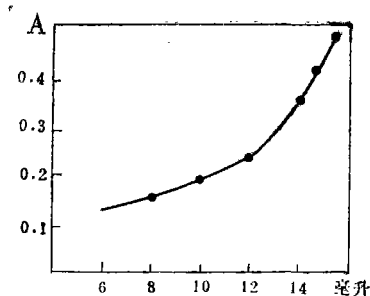


图 4 乙醇用量的影响

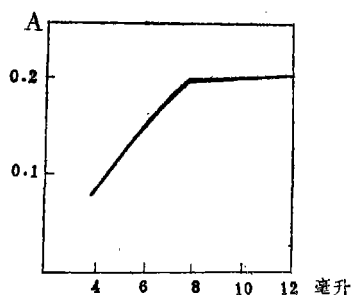


图 5 显色剂用量的影响

(6) 共存离子的影响: 按试验方法进行钛合金中共存离子的干扰试验, 结果如表1。

同时对表 1 中所列元素进行混合试验, 铈回收率可达97%以上。

2. 分离条件选择

从表 1 共存离子允许量看出, 为测定钛合金中微量铈、基体钛及铬、钒等元素, 虽经草酸掩蔽也满足不了显色要求, 必须选择一个合适的分离条件。

本文用过氧化氢络合钛、钒等元素, 以铝和镁作载体, 用氢氧化铵沉淀铈而与基体钛及主量元素钒、铬、钼等分离。

(1) 沉淀铈时氢氧化铵用量的影响: 按分析步骤进行试验, 在用氢氧化铵沉淀时, 先调至酚酞呈现红色, 再过量不同量的氢氧化铵, 其结果如表 2。

从表 2 看出, 在沉淀铈时, 用氢氧化铵调至溶液呈红色, 共沉淀太多。当氢氧化铵过量

5~15毫升时, 铈的沉淀趋于完全定量回收。

(2) 载体影响试验: 为使铈的氢氧化物定量沉淀, 本文选用镁盐和铝盐为载体, 对纯铈进行回收试验, 其结果列于表 3。

表 2 氢氧化铵用量的影响

| 钛粉 (克) | 铈加入量 (微克) | 氢氧化铵加入量 (毫升) | 测得值 (微克) |
|--------|-----------|--------------|---|
| 0.2 | 40 | 调至溶液呈红色 | 共沉淀太多 |
| 0.2 | 40 | 过量 5 | 40.0 ⁽²⁾ ; 41.0 ⁽²⁾ |
| 0.2 | 40 | 过量 10 | 40.0; 39.5; 39.0 |
| 0.2 | 40 | 过量 15 | 39.0; 40.0; 40.5 |

表 3 载体影响试验

| 载体加入量 | | 铈加入量 (微克) | 测得铈量 (微克) | 回收率 (%) |
|-------|-------|-----------|-----------|---------|
| 镁(毫克) | 铝(毫克) | | | |
| 0 | 0 | 40 | 0 | — |
| 10 | 10 | 0 | 0 | — |
| 10 | 0 | 40 | 沉淀不完全 | — |
| 0 | 10 | 40 | 沉淀不完全 | — |
| 10 | 5 | 40 | 39.8 | 99 |
| 10 | 10 | 40 | 40.5 | 101 |

表 3 数据说明: ①沉淀铈时, 不加载体铈沉淀不出来; ②沉淀铈时, 只加铝或只加镁沉淀不完全; ③沉淀铈时, 加 5 毫克以上铝和 10 毫克镁能使铈沉淀完全, 回收率达 98% 以上。

(3) 铈量回收试验: 称取 0.2 克纯钛粉或不含铈的钛合金试样, 加入铈量后, 按分析程序进行铈的回收试验, 结果见表 4。

从表 4 数据看出, 铈量为 20 微克以上时, 回收率可达 97% 以上。当铈含量低时, 必须多称试样, 以使沉淀时铈含量在 20 微克以上。

五、合成样品和试样分析

合成样品和试样分析结果见表 5。

表 1 共存离子允许量

| 共存元素 | Ti | Al | Mo | Sn | Cr | V | Mn | Zr | Cu | Mg |
|----------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 允许量 (微克) | 800 | 2000 | 1000 | 1000 | 100 | 300 | 500 | 150 | 200 | 4000 |

表 4 铈量回收试验

| 试样量 (克) | 铈加入量 (毫克) | 测得铈量 (微克) | 回收率 (%) |
|------------|--------------|--------------|------------|
| 钛粉 0.1 | 20 | 20.5 | 102 |
| 0.1 | 40 | 39.0 | 97.5 |
| 0.2 | 40 | 39.5 | 98.5 |
| 0.2 | 80 | 81.0 | 101.3 |
| TC9 0.2 | 40 | 39.0 | 97.5 |
| TC4 0.2 | 40 | 41.0 | 102 |
| TB2 0.2 | 40 | 40.0 | 100 |

表 5

| 样品 | 铈加入量 (%) | 本法测得值 (%) | 平均值 (%) |
|------|-------------|--|------------|
| Ti 粉 | 0.01 | 0.010; 0.010; 0.009; 0.011 | 0.010 |
| | 0.02 | 0.019; 0.021; 0.021; 0.022 | 0.021 |
| | 0.03 | 0.029; 0.030; 0.029; 0.032 | 0.030 |
| | 0.04 | 0.038; 0.042; 0.038; 0.042 | 0.041 |
| TC4 | 0.02 | 0.020; 0.019; 0.018; 0.020 | 0.019 |
| | 0.04 | 0.038; 0.039; 0.040; 0.039 | 0.039 |
| TC9 | 0.01 | 0.012; 0.011; 0.009; 0.010 | 0.011 |
| | 0.02 | 0.019; 0.022; 0.021; 0.021 | 0.021 |
| | 0.03 | 0.030; 0.032; 0.031; 0.029 | 0.030 |
| | 0.04 | 0.039; 0.038; 0.039; 0.040 | 0.039 |
| TB2 | 0.020 | 0.019; 0.021; 0.019; 0.020 | 0.020 |
| | 0.040 | 0.039; 0.038; 0.040; 0.041 | 0.040 |
| 900 | | 0.024; 0.023 ⁽⁴⁾ ; 0.025 ⁽³⁾ | 0.024 |
| 122 | | 0.024 ⁽³⁾ 0.025 ⁽³⁾ 0.026 ⁽²⁾ | 0.025 |

六、结 论

1. 本文选用 CPA-Ⅲ 为测定钛合金中微量铈的显色剂, 并试验了测定铈的适宜条件, 该试剂与铈的络合物在乙醇介质中可提高灵敏度 3 倍。本法选用在 40% 的乙醇介质中显色, 提高了测定微量铈的灵敏度、选择性和稳定性。

2. 本文研究了用氢氧化铵沉淀分离钛合金中铈的条件, 选用过氧化氢络合钛、钒、钼等基体和主量元素, 并以铝和镁盐作载体, 用氢氧化铵沉淀铈, 回收率可达 97% 以上。沉淀

铈时, 带沉或共沉的少量钛、铝、镁、锡等元素, 经草酸络合后, 不干扰铈的测定。因此, 只需除去大量的钛和钼、铬、钒等元素, 分离手续简便, 容易掌握。工作曲线可不经分离手续。本方法还免用了有毒的苯、三氯甲烷等有机溶剂, 以及昂贵的 PMBP 等化学试剂。

3. 本方法可测定 $5 \times 10^{-3}\%$ 以上的铈。方法简便、无毒、准确, 为目前测定钛合金中微量铈的满意方法。

参 考 文 献

- [1] 三机部六二一所汇编, 钛合金统一化学分析方法试验报告集(内部资料)。
- [2] 武汉大学, 稀土元素分析的某些进展(专题报告), 1974。
- [3] 刘绍璞, 理化检验(4-5), 10, 1975。

× × × ×

GH698合金鉴定会在安徽召开

由冶金部、航空工业部主持的 GH698 合金鉴定会于 1983 年 9 月 15~17 日在安徽屯溪召开, 来自全国各有关单位的八十多名代表参加了会议。会上成立了鉴定小组, 由科学院沈阳金属研究所肖跃天同志任组长, 上海冶金局杨子宁同志和大冶钢厂胡定安同志任副组长。GH698 合金研制单位(长钢三分厂、抚顺钢厂、西南铝加工厂、钢研总院、四二〇厂、六二一所)在会上共作了 17 篇报告。另外还提供了有关研究总结、技术、工艺文件等共 39 篇, 作为大会交流。与会全体代表对 GH698 合金研究、生产试制、使用情况进行了认真的讨论和评定。一致认为: GH698 合金的研制, 水平是高的, 速度是快的。在添加微量元素、包套模锻、涡轮盘热处理工艺的研究方面有所创新, 并取得了显著成果。合金达到了国外同类产品的水平, 为满足新型发动机的需要作出了贡献。鉴定小组对合金的整个研制、生产、使用情况作了实事求是的鉴定, 最后通过了技术鉴定书。

(张绍维)