

浅谈HPTA法测定高温合金中的硼

一七〇厂 李 林

高温合金中硼的测定,常用姜黄素光度法、次甲基兰光度法和离子选择电极法等,而HPTA法,使用并不普遍,究其主要原因,在于该法不稳定,重复性差,酸度影响大。因此,虽然方法自1974年国内就有介绍,但是用于高温合金中硼的测定,则很少。几年来,我们针对HPTA法测定高温合金中的硼存在的问题,进行了一些工作,现提出一点粗浅看法。

HPTA(全称1-羟基-4-对甲苯胺基-萘醌)测定合金中的硼,摩尔吸光系数为 $9.0 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^4$,特效性好,在常见合金元素中,除铬(VI)、钒(V)有干扰,可加亚铁消除,其它元素,均无干扰,测定范围宽广(0.001~0.05%),实践证明:只要控制好酸度(采用1.25+1的硫酸作补加酸),并消除硝酸根的影响,HPTA法测定高温合金中的硼可以获得满意的结果,而且分析程序简单、快速。

一、验试方法

1. 主要试剂

硫酸:密度1.84及1.25+1的溶液。

硫酸亚铁铵溶液:6%(现配)。

HPTA溶液:0.015%,称取HPTA试剂0.075g,溶于50mL浓硫酸中,加(1.25+1)的硫酸450mL,摇匀。

2. 分析程序

称取试样0.2000~0.5000g,置于带磁盖(反盖)的100mL的石英烧杯中,加硝、盐混酸15~20mL,低温下使试样溶解。加磷酸10mL,继续加热冒烟,稍冷,以少量水洗盖,继续加热,第二次冒烟,取下,加入(1.25+1)硫酸5mL、6%硫酸亚铁铵溶液3mL,摇匀,

溶解盐类。移入25mL容量瓶中,冷却,以水稀释至刻度,摇匀备用。

着色溶液:分取试液5mL置于50mL两用瓶中,加浓硫酸20mL,摇匀,加HPTA5mL,静置30min,用2cm比色皿以试剂空白为参比溶液,在600nm波长处测其吸光度,减去试样空白吸光度,用工作曲线或标钢计算硼的含量。

试样空白:分取试液5mL置于50mL两用瓶中,加浓硫酸20mL,(1.25+1)硫酸5mL,摇匀,静置30min,以水为参比液,用2cm比色皿于600nm波长处测其吸光度。

注:(1)硫酸应准确加入;

(2)50mL两用瓶应烘干使用,如第一次用,应先用硫酸浸泡以后,再洗涤烘干;

(3)磷酸冒烟应仔细观察(稍大一点好),过大,盐类难溶;

(4)操作应尽量保持一致。

二、试验与讨论

1. 显色酸度

这是影响该法测定的最重要原因之一。

HPTA的显色酸度为28~29N,酸度对显色的影响,见表1和图1。

试验结果表明:显色的酸度范围比较窄,在实际分析中,显色液的酸度在28至29N。因此,如何控制好酸度,非常重要。

选择好补加酸,这是控制实际酸度的重要手段之一。显色液的实际酸度,应避免在允许酸度范围的两端,这样,酸度的影响,相对来说,就要小些。我们按照分析程序,选用(1.25+1)和(1+1)的硫酸作补加酸(包括配HPTA),则酸度计算比较如表2。

表 1 HPTA在不同酸度下形成显色液的吸光度

显色液中酸量 mL*	20.828	21.328	21.828	22.328	22.828	23.328	23.828	24.328	24.828
酸 度	25N	25.6N	26.2N	26.8N	27.4N	28.0N	28.6N	29.2N	29.8N
吸光度	0.172	0.178	0.184	0.188	0.190	0.193	0.192	0.193	0.191

* 显色液中的硫酸量 = 分取试液中的酸量 + 显色剂中的酸量 + 加显色液的硫酸量。

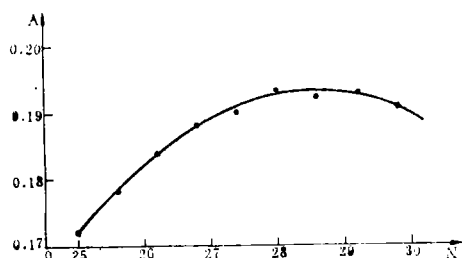


图 1 酸度—吸收曲线

表 2 采用(1.25+1)硫酸和(1+1)硫酸对显色液酸度的影响

酸来源 \ 显色液酸量	(1.25+1)硫酸作补加酸*	(1+1)硫酸作补加酸**
5 mL 试液中所含 H ₂ SO ₄ (mL)	0.605	0.543
显色前加进的 H ₂ SO ₄ (mL)	20	20
5 mL HPTA 中所含 H ₂ SO ₄ (mL)	3.223	2.944
显色液中总硫酸量 (mL)	23.828	23.478
显色液酸度(N)	约28.59	约28.17

* 为250mL H₂SO₄+200mL H₂O混合；

** 为200mL H₂SO₄+200mL H₂O混合。

表2数据说明，无论是用(1.25+1)或(1+1)硫酸作补加酸，其显色液的酸度，虽然都在28~29N之间，但是，一个在28~29N的中间，一个则处于28N附近。这样，相对说来，前者受酸度变化的影响，就要少些，而后者，不稳定程度则必然要大些。因此我们采用(1.25+1)的硫酸作补加酸。

由于各种溶液的密度不同，混合后所形成的混合溶液的密度也必然不同。因此，当等体

积的硫酸和水混合后，绝不能简单地按1+1=2来计算体积。200mL硫酸和200mL水混合后，它们的实际体积不是400mL，而是370mL左右。我们应该根据混合溶液实际体积来计算溶液的酸度，从而可以避免因酸度误差而给测定带来的影响。这一点往往容易被忽视。

2. 阴离子的影响 (对Cl⁻和NO₃⁻的试验)

取M17试样10份，试样分解冒烟后，分别加入不同量的Cl⁻和NO₃⁻，然后按分析程序进行测定，结果见表3和表4。

表 3 Cl⁻的影响

[Cl ⁻]	元	2× 10 ⁻⁷ M	2× 10 ⁻⁶ M	2× 10 ⁻⁵ M	2× 10 ⁻⁴ M
吸光度	0.345	0.335	0.342	0.335	0.348

表 4 NO₃⁻的影响

[NO ₃ ⁻]	元	2× 10 ⁻⁶ M	2× 10 ⁻⁵ M	2× 10 ⁻⁴ M	2× 10 ⁻³ M
吸光度	0.336	0.378	0.671	出现紫红色	

试验表明，显色液中[Cl⁻]高达2×10⁻⁴M对测定结果无影响，[NO₃⁻]即使2×10⁻⁶M也会使吸光度显著增高；[NO₃⁻]越大，增高越明显，最后破坏了HPTA和钼的显色。因此，NO₃⁻是造成结果不稳、不准的另一重要原因。为了消除NO₃⁻的影响，我们采用磁坩埚盖(翻过来)代替表面皿，盖住石英烧杯进行操作(防止烧杯和盖相接处残留硝酸)，同时采用两次冒烟的办法。

几年来，生产实践证明：HPTA法，如果控制好酸度，又避免硝酸根离子的干扰，该法不但简单、快速，而且稳定和准确。