

偶氮胂DBS分光光度法测定钛合金中铈

许敬英

提 要

本文叙述了用偶氮胂DBS分光光度法直接测定钛合金中铈的方法。该方法可快速、简便而准确地测定含量在0.015~0.030%的铈;若铈和其它稀土共存时,亦可用于稀土的测定。

钛合金中铈含量一般较低,由于基体钛的严重干扰,过去在分析方法中常采用分离后再进行测定,分析过程冗长;而直接在钛合金中测定铈尚未见报道。

偶氮胂DBS〔3-(2-胂酸苯偶氮)-6-(2,6-二溴-4-磺酸苯偶氮)-4,5-二羟基-2,7-二磺酸萘〕是一种新的稀土显色剂,具有准确性、选择性和稳定性好的特点。本文试验了偶氮胂DBS与铈形成有色络合物的条件,提出了在0.32M盐酸介质中采用联合掩蔽剂掩蔽基体钛和测定微量铈的分析方法。该方法可快速、简便、准确地测定含量范围在0.015~0.030%的铈;如铈和其它稀土共存时,也可用于稀土的测定,其回收率在96~103%。

1. 试剂和仪器

(1) 试剂

- 1) 硫酸 1:3 A.R
- 2) 盐酸 4M A.R
- 3) 过氧化氢 30% A.R
- 4) 草酸 10% A.R
- 5) 抗坏血酸 4% A.R
- 6) 偶氮胂DBS 0.05%水溶液
- 7) 铈标准溶液 称取光谱纯二氧化铈0.1228g置于200ml烧杯中,加20ml硫酸,加热溶解,并蒸发至冒硫酸烟,使二氧化铈转为硫酸铈,加水,溶解盐类后,冷却,移于1000ml容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

用移液管吸取上述溶液20ml置于1000ml容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液1ml含铈0.002mg。

(2) 仪器

72型分光光度计

2. 实验方法

取铈标准溶液6ml置于25ml容量瓶中,加入4M盐酸2ml、10%草酸溶液2ml、40%抗坏血酸溶液2.5ml、30%过氧化氢2.5ml,并准确加入偶氮胂DBS 2ml,用水稀释至刻度,摇匀,放置10分钟后,在72型比色计上以试剂空白为参比,在640nm处以3cm比色皿测量吸光度。

3. 实验条件

(1) 络合物吸收曲线

在0.32M盐酸酸度发色,吸收曲线如图1所示。络合物在630~640nm处出现最大吸收,而在640nm处试剂空白吸收较低,故选用640nm处作为测定波长。

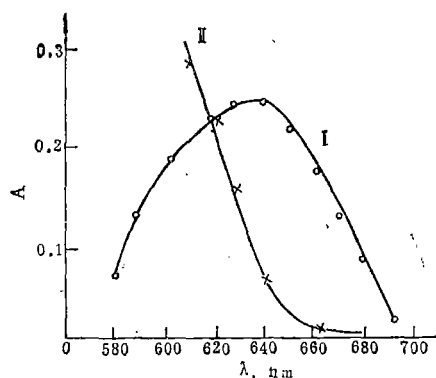


图 1 络合物吸收曲线

I—Ce-偶氮胂DBS (试剂空白参比);

II—试剂空白 (水为参比)。

(2) 酸度实验

取15 μ g铈数份,分别置于若干个25ml容量瓶中,加入不同浓度盐酸2ml,以下按实验方法进行。实验结果表明,在0.25~0.40M盐酸介质中显色液吸光度基本一致。

(3) 工作曲线范围

取铈标准溶液1.0、2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0 μ g (2 μ gCe/ml) 分别置于若干个25ml容量瓶中,用水吹洗杯壁,加入4M盐酸2ml,以下按实验方法进行。

实验结果表明,2.5~30 μ g/25ml浓度范围内的铈符合比耳定律。

(4) 络合物的稳定性

实验表明,铈与偶氮胂DBS的显色反应常温下瞬时完成,并放置7小时,其结果稳定不变。本文放置10分钟后比色。

(5) 显色剂用量

0.05%偶氮胂DBS显色剂不同量,对测定结果影响较大,因此显色剂的加入必须准确。本文加入2ml。

(6) 共存离子的影响

根据各种牌号钛合金中的共存离子,分别加入不同离子,其结果如下。

1) 基体钛的干扰

准确吸取铈标准溶液1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 μ g (2 μ gCe/ml) 各2份,分别置于若干个25ml容量瓶中,其中1份加入5mg钛,以下按实验方法进行。实验结果表明,基体钛对铈测定有严重干扰。

2) 钛干扰的消除

为消除钛对铈的干扰,曾采用过氧化氢掩蔽。实验表明,加入少量过氧化氢,不能完全掩蔽钛的干扰,而量多了又会产生大量小气泡,特别在高温时,使比色无法进行。为此,经对照比较后选用H₂O₂-Vc (1:1) 联合掩蔽,可完全消除基体钛的干扰,其结果见表1。

3) 共存离子的影响

Sn (II)、Al (III) 等离子影响的实验,是在5 μ gCe (III) 中加入不同量共存离子,按

表1 钛影响的消除

元素	吸光度	铈加入量, ml			
		1	2	3	4
Ce		0.120	0.25	0.38	0.50
Ce+5mgTi		0.122	0.254	0.38	0.50

表2 共存阳离子的影响

加入共存离子形式	加入共存离子量, mg	加入铈量 μ g	回收铈量 μ g	偏差 μ g
Al (III)	0.4	5	5.03	+0.03
Mo (VI)	0.2	5	4.97	-0.03
Sn (IV)	0.2	5	4.99	-0.03
Cu (II)	0.2	5	5.0	0
V (V)	0.3	5	5.02	+0.02
Cr (III)	0.4	5	5.03	+0.03
Fe (III)	0.2	5	5.0	0
Zr (IV)	0.4	5	5.0	0
Sm (III)	0.001	5	5.51	+0.51
Pr (III)	0.001	5	5.51	+0.51
Gd (III)	0.001	5	5.51	+0.51
Y (III)	0.001	5	5.0	0

表3 阴离子的影响

加入共存离子形式	加入共存离子量, mg	加入铈量 μ g	回收铈量 μ g	偏差 μ g
NO ₃ ⁻	0.04	5	4.31	-0.69
SO ₄ ²⁻	0.05	5	5.0	0
PO ₄ ³⁻	0.09	5	5.0	0
F ⁻	0.05	5	3.97	-1.13
ClO ₄ ⁻	0.06	5	4.97	-0.03
柠檬酸	1.0	5	4.83	-0.17
酒石酸	1.0	5	4.93	-0.07

实验方法进行比色, 结果见表2和表3。实验表明: ①阳离子除钒大于6%对测定有干扰外, 其他共存离子无干扰; ②轻稀土离子对测定有干扰, 而1μg以下的 钇对测定无干扰; ③阴离子中酸硝、氢氟酸和柠檬酸有严重干扰。对大于6% 钒可在曲线中加入相应量钒消除干扰(钛合金中钒含量一般低于5%); 对有干扰的阴离子, 在实验中应避免引入。

(7) 铈的回收率

取TC9钛合金样品, 分别加入12.5、15.0、25.0、30.0μg铈, 按分析方法进行测定, 在标准曲线上查得结果见表4。

表4 铈回收率

样品	铈加入量 μg	铈回收量 μg	回收率 %	注
TC9	12.5	12.0	96	相当于0.012%
	15.0	15.5	103	相当于0.015%
	25.0	25.3	102	相当于0.025%
	30.0	30.0	100	相当于0.03%

结果表明, 在实验条件下, 钛和共存元素不影响铈的测定, 故工作曲线可直接配制, 铈回收率在96~103%之间。

4. 分析步骤

称取试样0.1000g, 置于150ml烧杯中, 加入10ml 1:3硫酸微加热溶解, 滴加过氧化氢氧化至溶液的紫红色消失, 蒸发至冒浓硫酸烟, 冷却, 用水吹洗表皿, 再冒烟至溶液无色, 冷却, 加水20ml, 加热溶解盐类, 冷却, 移入100ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

分取上述溶液5ml, 置于25ml容量瓶中, 加入2M盐酸2ml、10%草酸2ml、40%抗坏血酸溶液2.5ml、30%过氧化氢2.5ml, 放置5分钟, 加入偶氮胂DBS2ml, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置10分钟, 用试剂空白为参比, 用3cm比色皿在640nm处测量吸光度。

标准曲线的绘制:

于25ml容量瓶中分别加入铈标准溶液

0.5、1.0、2.0、2.5 l, 用水吹洗瓶壁, 加4M盐酸2ml, 以下按分析方法测定吸光度, 并绘制标准曲线。

5. 分析结果的对照

取ZT3钛合金试样, 将本方法测得的结果与ICP光谱分析法进行对照。两种分析方法所得结果基本一致, 见表5。

表5 分析结果的对照

样品	本方法分析 结果, %	ICP光谱分析 结果, %	偏差 %
A3	0.023	0.025	-0.002
B8	0.022	0.022	0
C1	0.024	0.0224	+0.0016
D2	0.023	0.0236	-0.0006
1064	0.024	0.0232	+0.0008

(参考文献略)

... * * * * ...

(上接第26页)

高, 疲劳强度极限也随之提高。由机械加工产生的残余压应力有利于提高疲劳强度, 但由于机加工的不均匀性, 这方面还须要进一步研究。

4. 疲劳强度极限随着试验温度升高(室温~200℃)而降低。

本工作得到 谢济洲高级工程师、刘绍伦、郭洪全等工程师的支持和帮助, 谨此表示衷心感谢。

参考文献

[1] 高镇同主编, 疲劳性能试验, 国防工业出版社, 1980.
[2] Chauvent, Spherial and Practical Astronomy, Vol.II P.588, Lip-pin-coff, Philadelphia, 1980.
[3] Peterson, R.E., Stress Concentration Factors, 1974.