



中华人民共和国国家标准

GB/T 20975.12—2008

代替 GB/T 6987.12—2001, GB/T 6987.31—2001

铝及铝合金化学分析方法 第 12 部分：钛含量的测定

Methods for chemical analysis of aluminium and aluminium alloys—
Part 12: Determination of titanium content

MAGCY INSTRUMENT
专业光设计采列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686



2008-03-31 发布

2008-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布



前 言

GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》是对 GB/T 6987—2001《铝及铝合金化学分析方法》的修订,本次修订将原标准号 GB/T 6987 改为 GB/T 20975。

GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》分为 25 个部分:

- 第 1 部分:汞含量的测定 冷原子吸收光谱法
- 第 2 部分:砷含量的测定 钼蓝分光光度法
- 第 3 部分:铜含量的测定
- 第 4 部分:铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法
- 第 5 部分:硅含量的测定
- 第 6 部分:镉含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 7 部分:锰含量的测定 高碘酸钾分光光度法
- 第 8 部分:锌含量的测定
- 第 9 部分:锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 10 部分:锡含量的测定 苯基荧光酮分光光度法
- 第 11 部分:铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 12 部分:钛含量的测定
- 第 13 部分:钒含量的测定 苯甲酰苯胺分光光度法
- 第 14 部分:镍含量的测定
- 第 15 部分:硼含量的测定 离子选择电极法
- 第 16 部分:镁含量的测定
- 第 17 部分:锶含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 18 部分:铬含量的测定
- 第 19 部分:锆含量的测定 二甲酚橙分光光度法
- 第 20 部分:镓含量的测定 丁基罗丹明 B 分光光度法
- 第 21 部分:钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 22 部分:铍含量的测定 依莱铬氰兰 R 分光光度法
- 第 23 部分:铈含量的测定 碘化钾分光光度法
- 第 24 部分:稀土总含量的测定
- 第 25 部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法

本部分为第 12 部分。对应于 ISO 6827:1981《铝及铝合金——钛含量的测定——二安替吡啶甲烷光度法》和 ISO 1118:1978《铝及铝合金——钛含量的测定——铬变酸分光光度法》,一致性程度分别为修改采用和等同采用。

本部分“方法一”修改采用国际标准 ISO 6827:1981《铝及铝合金——钛含量的测定——二安替吡啶甲烷光度法》。“方法一”在资料性附录 A 中列出了本部分章条和对应的国际标准章条的对照一览表;在资料性附 B 中列出了本部分和对应的国际标准技术性差异。

本部分代替 GB/T 6987.12—2001《铝及铝合金化学分析方法 二安替吡啶甲烷分光光度法测定钛量》和 GB/T 6987.31—2001《铝及铝合金化学分析方法 过氧化氢分光光度法测定钛量》。本次修订将 GB/T 6987.31—2001 的有关内容纳入本部分。

本部分与 GB/T 6987.12—2001 相比主要变化如下:

- 增加了“方法二：过氧化氢分光光度法”和“方法三：铬变酸分光光度法”；
 - 增加了“重复性”和“质量保证与控制”条款；
 - 将钛标准贮存溶液配制方法中删除草酸钛钾改由二氧化钛配制；
 - 根据重复性限值对其原允许差范围进行了修改，使二者数值相互匹配。
- 本部分的附录 C 为规范性附录，附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本部分的“方法一：二安替吡啉甲烷分光光度法”为钛含量在 0.001 0%~0.50% (含 0.50%) 的铝及铝合金仲裁方法，“方法二：过氧化氢分光光度法”为钛含量在 0.50%~7.0% (不含 0.50%) 的铝及铝合金仲裁方法。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本部分由东北轻合金有限责任公司、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分方法一、方法三起草单位：中国铝业股份有限公司西北铝加工分公司。

本部分方法二起草单位：中国铝业股份有限公司河南分公司研究所。

本部分方法一主要起草人：王俊峰、姚文殊、田永红、席欢、马存真、朱玉华。

本部分方法二主要起草人：梁倩、王新亮、董良、王书勤、席欢、葛立新、范顺科。

本部分方法三主要起草人：姚文殊、田永红、席欢、葛立新、马存真。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 6987.12—1986、GB/T 6987.12—2001；

——GB/T 6987.31—2001。

MACY INSTRUMENT
美析仪器
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

铝及铝合金化学分析方法

第 12 部分：钛含量的测定

方法一：二安替吡啉甲烷分光光度法

1 范围

本部分规定了铝及铝合金中钛含量的测定方法。

本部分适用于铝及铝合金中钛含量的测定。测定范围：0.001 0% ~ 0.50%。

2 方法提要

试料以盐酸溶解，在硫酸铜存在下，用抗坏血酸还原 Fe^{3+} 和 V^{5+} 等干扰离子。在硫酸介质中，加入二安替吡啉甲烷溶液显色，于分光光度计波长 400 nm 处测量其吸光度。

3 试剂

3.1 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。

3.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.3 氢氟酸(ρ 1.14 g/mL)。

3.4 过氧化氢(ρ 1.10 g/mL)。

3.5 硫酸溶液(1+1)。

3.6 盐酸溶液(1+1)。

3.7 硫酸铜溶液(50 g/L)。

3.8 抗坏血酸溶液(20 g/L, 用时现配)。

3.9 铝溶液(20 mg/mL): 称取 20.00 g 纯铝(纯度 \geq 99.99%, 不含钛)置于 2 000 mL 烧杯中, 盖上表面皿。分次加入总量为 600 mL 盐酸溶液(3.6), 缓慢加热至铝完全溶解。取下, 冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。

3.10 二安替吡啉甲烷溶液(50 g/L 的 1 mol/L 盐酸溶液): 在约 17 mL 盐酸溶液(3.6)和 70 mL 水的溶液中, 溶解 5 g 二安替吡啉甲烷, 以水稀释至 100 mL 并混匀。

3.11 钛标准贮存溶液(0.1 mg/mL): 按以下两种方法配制。

3.11.1 称取 0.10 g 金属钛(纯度大于 99.6%), 精确至 0.000 1 g, 于 300 mL 烧杯中, 加入 50 mL 硫酸溶液(3.5)和 10 mL 盐酸溶液(3.6), 加热分解后再加入 1 mL 硝酸溶液(1+1), 加热至钛溶解完全并加热蒸发至刚冒白烟, 取下, 冷却, 小心加入约 10 mL 水, 溶解可溶性盐类, 冷却至室温, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 钛。

3.11.2 称取 0.166 8 g 二氧化钛(光谱纯, 事先于 1 000 $^{\circ}$ C 马弗炉内灼烧 10 min, 置于干燥器中冷却 60 min 后称量), 精确至 0.000 1 g, 于 500 mL 锥形烧杯中, 加入 50 mL 硫酸(3.1)和 10 g 硫酸铵, 高温加热使二氧化钛完全溶解, 取下, 冷却。缓慢倒入盛有 600 mL 水的烧杯中, 将溶液过滤于 1 000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 钛。

使用光谱纯二氧化钛试样配制的钛标准贮存溶液不必进行标定。

3.12 钛标准溶液(0.01 mg/mL):

移取 50.00 mL 钛标准贮存溶液(3.11.1)或(3.11.2)于 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 0.01 mg 钛(用时现配)。

4 仪器

分光光度计。

5 试样

将试样加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

6 分析步骤

6.1 试料

称取 1.00 g 试样,精确至 0.000 1 g。

6.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

6.3 测定

6.3.1 将试料(6.1)置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 30 mL 水,分次加入总量为 30 mL 的盐酸溶液(3.6),滴加 3 mL 过氧化氢(3.4)或 1 mL 硝酸(3.2),微热使试料溶解完全,煮沸约 10 min,用温水冲洗表皿及杯壁,取下,冷却。如有不溶物(硅等)则需过滤,将沉淀连同滤纸置于铂坩埚中,炭化(勿使滤纸燃着),于 550℃ 灼烧 30 min,取出,冷却。加入 2 mL 硫酸(3.1),5 mL 氢氟酸(3.3),滴加硝酸(3.2)至试液清亮,蒸发至干,于 700℃ 灼烧数分钟,取出,冷却。用少量盐酸溶液(3.6)溶解残渣(如浑浊应过滤),合并于滤液中,加热蒸发至体积不大于 50 mL,取下,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

6.3.2 根据试料含钛量,按表 1 分取两份试料溶液(6.3.1),分别置于两个 100 mL 容量瓶中,并按表 1 补加相应体积的铝溶液(3.9),以下按 6.3.3 进行操作。但其中一份不加二安替吡啶甲烷溶液(3.10),以此补偿溶液为参比溶液。

表 1

钛的质量分数/%	分取试液(6.3.1)体积	补加铝溶液(3.9)体积	吸收池厚度/cm
	mL		
0.001 0~0.010	50.00	0	3
>0.005 0~0.030	50.00	0	1
>0.03 0~0.080	20.00	15.00	1
>0.08 0~0.50	3.00	23.50	1

6.3.3 加入 25.0 mL 硫酸溶液(3.5),加水至 60 mL~70 mL,加入 2 滴硫酸铜溶液(3.7)、2.0 mL 抗坏血酸溶液(3.8),混匀,加入 10.0 mL 二安替吡啶甲烷溶液(3.10),以水稀释至刻度,混匀。放置 30 min。

6.3.4 将部分试液(6.3.3)移入表 1 所规定的吸收池中,以补偿溶液(6.3.2)为参比,于分光光度计波长 400 nm 处测量其吸光度。从工作曲线上查处相应的钛量。

注: 锌含量高的铝合金,试液(6.3.3)中如产生沉淀,应在测量吸光度前干过滤。

6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 钛的质量分数为 0.001 0%~0.010% 范围的工作曲线绘制:移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、3.00 mL、5.00 mL 钛标准溶液(3.12)于一组 100 mL 容量瓶中,各加入 25.0 mL 铝溶液(3.9),以下按 6.3.3 步骤进行操作。

6.4.2 钛的质量分数为 >0.005 0%~0.50% 范围的工作曲线绘制:移取 0 mL、1.50 mL、3.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL 钛标准溶液(3.12)于一组 100 mL 容量瓶中,各加入

25.0 mL 铝溶液(3.9),以下按 6.3.3 步骤进行操作。

6.4.3 将部分系列标准溶液(6.4.1 或 6.4.2)移入表 1 所规定的吸收池中,以试剂空白溶液(未加钛标准溶液者)为参比,于分光光度计波长 400 nm 处测量其吸光度。以钛量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按式(1)计算钛的质量分数(%):

$$w(\text{Ti}) = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m_0 \times \frac{V_1}{V_0}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的钛量,单位为毫克(mg);

m_0 ——称取试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——如表 1 中的分取试液体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——试液体积(6.3.1),单位为毫升(mL)。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按以下数据采用线性内插法求得。

钛的质量分数/%: 0.000 98 0.009 8 0.100 0.533

重复性限 r /%: 0.000 20 0.000 46 0.013 0.021

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列的允许差。

表 2

钛的质量分数/%	允许差/%
0.001 0~0.002 5	0.000 25
>0.002 5~0.005 0	0.000 5
>0.005 0~0.010 0	0.001 0
>0.010 0~0.030 0	0.003 0
>0.030~0.100	0.010
>0.100~0.300	0.030
>0.300~0.500	0.050

9 质量控制与保证

分析时,用标准样品或控制样品进行校核,或每年至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时,应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。

方法二：过氧化氢分光光度法

10 范围

本部分规定了铝及铝合金中钛含量的测定方法。

本部分适用于钒的质量分数小于 0.12% 的铝及铝合金中钛含量的测定。测定范围：0.5%~7.0%。

11 方法提要

试料用氢氧化钠溶液溶解，用硫酸和硝酸的混合酸中和至酸性，加入过氧化氢使其显色，于分光光度计波长 410 nm 处，测量溶液的吸光度。

12 试剂

12.1 氢氧化钠溶液(400 g/L,保存于聚乙烯瓶中)。

12.2 硝酸(1+1)。

12.3 硫酸(1+1)。

12.4 混合酸:500 mL 水中加入 160 mL 硫酸(1+1)和 340 mL 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

12.5 过氧化氢(1+9)。

12.6 钛标准溶液:称取 0.100 0 g 金属钛($\geq 99.9\%$)于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 硫酸(12.3)和 10 mL 盐酸(1+1),加热分解后再加入 1 mL 硝酸(12.2),加热蒸发使之冒白烟。冷却后,小心加入约 10 mL 水,冷却至室温后,移入 100.0 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 钛。

13 仪器

分光光度计。

14 试样

将试样加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

15 分析步骤

15.1 试料

称取 0.50 g 试样,精确至 0.000 1 g。

15.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

15.3 测定

15.3.1 将试料(15.1)置于 300 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 10 mL 氢氧化钠溶液(12.1),待剧烈反应停止后,加热至完全溶解。冷却后,用少量水冲洗表皿及杯壁,边搅拌边加入 50 mL 混合酸(12.4),加热溶解盐类,再煮沸驱除氮的氧化物,冷却至室温。移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

15.3.2 根据试料中钛含量,按表 3 移取试液(15.3.1)两份,分别置于 50 mL 容量瓶中,加入 15 mL 混合酸(12.4),其中一份加 5 mL 过氧化氢(12.5),另一份不加过氧化氢(12.5),此溶液为补偿溶液;以水稀释至刻度,混匀。以水为参比,用 2 cm 吸收池,于分光光度计 410 nm 处测定吸光度,减去补偿溶液的吸光度后,从工作曲线上查得相应的钛量。

表 3

钛的质量分数/%	移取试液的体积/mL
0.5~4.0	10.00
>4.0~7.0	5.00

15.4 工作曲线的绘制

移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 钛标准溶液(12.6),分别置于 7 个 50 mL 容量瓶中,分别加入 15 mL 混合酸(12.4),5 mL 过氧化氢(12.5),以水稀释至刻度,混匀。移取系列标准溶液于 2 cm 吸收池中,于分光光度计波长 410 nm 处,以水为参比,测量其吸光度。以钛量为横坐标,以减去试剂空白溶液的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

16 分析结果的计算

按式(2)计算钛的质量分数(%):

$$w(\text{Ti}) = \frac{m_1}{m_0 \times 10^3} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的钛量,单位为毫克(mg);

m_0 ——移取试料溶液中所相当的试料的质量,单位为克(g)。

17 精密度

17.1 重复性

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按以下数据采用线性内插法求得。

钛的质量分数/%:	0.84	2.11	3.15
重复性限 r /%:	0.019 1	0.031 9	0.044 5

17.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4

钛的质量分数/%	允许差/%
0.50~1.00	0.08
>1.00~3.00	0.15
>3.00~7.00	0.25

18 质量控制与保证

分析时,用标准样品或控制样品进行校核,或每年至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时,应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。

方法三：铬变酸分光光度法

19 适用范围

本方法规定以一般分光光度法测定铝及铝合金中的钛。

本方法适用于测定 0.005%~0.3% (质量分数) 的钛。

本方法对含硅量大于 1% (质量分数) 的合金不完全适用, 此时需按附录 C 所述进行修改。

20 方法原理

用氢氧化钠溶解试样, 用硝酸和硫酸酸化碱性溶液。用抗坏血酸还原铁(Fe^{3+}), 在 pH2~pH2.50 之间选定一个 pH 值, 控制在 $\text{pH} \pm 0.05$ 范围内生成钛—铬变酸性络合物。于波长约 470 nm 进行分光光度测定带色的络合物。

21 试剂

分析过程一律用认可的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

21.1 氢氧化钠溶液(200 g/L 或约 5 mol/L): 将 200 g 的氢氧化钠置于镍皿中用水溶解。冷却后, 稀释至 1 000 mL, 混匀。将溶液直接移入塑料容器中。

21.2 氢氧化钠溶液(80 g/L 或约 2 mol/L): 将 80 g 的氢氧化钠置于镍皿中用水溶解。冷却后稀释至 1 000 mL, 混匀。

21.3 硝酸溶液(ρ 1.40 g/mL, 约 15 mol/L)。

21.4 硫酸溶液(ρ 1.48 g/mL, 约 9 mol/L): 小心将 500 mL 硫酸溶液(ρ 1.84 g/mL, 约 18 mol/L) 缓慢加入到 400 mL 水中。冷却后, 稀释至 1 000 mL, 混匀。

21.5 硫酸溶液(ρ 1.21 g/mL, 约 3.5 mol/L): 小心将 200 mL 硫酸溶液(ρ 1.84 g/mL, 约 18 mol/L) 缓慢加入到 700 mL 水中。冷却后, 稀释至 1 000 mL, 混匀。

21.6 硫酸溶液(ρ 1.06 g/mL, 约 1 mol/L): 小心将 60 mL 硫酸溶液(ρ 1.84 g/mL, 约 18 mol/L) 缓慢加入到 500 mL 水中。冷却后, 稀释至 1 000 mL, 混匀。

21.7 亚硫酸(H_2SO_3) 室温饱和溶液。

21.8 亚硫酸钠溶液(20 g/L): 溶 2 g 亚硫酸钠(Na_2SO_3) 于水中, 并稀释至 100 mL。(用前现配)

21.9 高锰酸钾溶液(1 g/L): 溶 0.1 g 高锰酸钾于水中并稀释至 100 mL。

21.10 缓冲溶液(pH 约 2.9): 溶 189 g 一氯化醋酸(CH_2ClCOOH) 于约 150 mL 水中, 加入约 100 mL 水(预先溶解有 40 g 氢氧化钠), 仔细混匀, 冷却至室温。必要时, 用中速滤纸过滤, 收集滤液于 500 mL 容量瓶中, 用水洗涤, 稀释至刻度并混匀。要用新配制的溶液(最多不超过一个星期)。

21.11 抗坏血酸溶液(40 g/L): 溶解 1 g 抗坏血酸于 25 mL 水中。(用前直接配制)

21.12 铬变酸溶液(20 g/L)

溶解 2 g 铬变酸(1,8-二羟萘-3,6-二磺酸)于 70 mL 含有 0.75 mL 冰醋酸(ρ 1.05 g/L, 约 18 mol/L) 溶液的水中。

加入 0.2 g 焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 摇动至溶解完全。必要时用微密纸过滤, 收集滤液于 100 mL 容量瓶中, 用水洗涤, 稀释至刻度, 混匀。

21.13 混合试剂(pH 约 0.50): 在 1 000 mL 的容量瓶中放入约 300 mL 水, 加入 250.0 mL 的氢氧化钠溶液(21.1), 100.0 mL 硫酸溶液(21.4) 和 18.0 mL 的硝酸溶液(21.3), 混匀, 稀释至刻度, 混匀。

21.14 钛标准溶液(0.5 mg/mL)

按下述的方法之一制备溶液:

21.14.1 称 0.500 g 纯钛(纯度大于 99.5%) 称准至 0.000 1 g, 放入一个适当体积(例如 600 mL) 的烧

杯中,用 125 mL 的硫酸溶液(21.5)溶解并加入几滴硝酸使之氧化。慢慢煮沸溶液直至硝酸烟冒完。冷却,适当稀释,与洗液一起移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀。此标准溶液 1 mL 含 0.5 mg 的钛。

21.14.2 称 1.848 5 g 二水合草酸钛钾 $[\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,称准至 0.000 1 g,置于约 100 mL 的长颈烧瓶(Kjeldahl)中,加入 1.8 g 硫酸铵和 15 mL 硫酸溶液($\rho=1.84 \text{ g/mL}$,约 18 mol/L),小心加热直至反应停止,慢慢煮沸 10 min。冷溶液和洗液移入 250 mL 盛有 100 mL 水的烧杯中。加几滴高锰酸钾溶液(21.9)直至得到不变的粉红色。移溶液和洗液于 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度并混匀。

此标准溶液 1 mL 含 0.5 mg 的钛。

21.15 钛标准溶液(0.025 mg/mL):取 50.0 mL 的钛标准溶液(21.14)放入 1 000 mL 的容量瓶中,稀释至刻度混匀。此标准溶液 1 mL 含 0.025 mg 的钛。(用前直接配制)

21.16 钛标准溶液(0.015 mg/mL):取 30.0 mL 的钛标准溶液(21.14),放入 1 000 mL 的容量瓶中,加入 2.0 mL 的硫酸溶液(21.5),稀释至刻度并混匀。此标准溶液 1 mL 含 0.015 mg 的钛。(用前直接配制)

21.17 钛标准溶液(0.002 5 mg/mL):取 50.0 mL 钛标准溶液(21.15),放入 500 mL 的容量瓶中,加入 2.50 mL 的硫酸溶液(21.5),稀释至刻度并混匀。此标准溶液 1 mL 含 0.002 5 mg 的钛。(用前直接配制)

22 仪器

22.1 pH 计,精确度至少在 0.02 pH 之内,并装有玻璃电极。

22.2 分光光度计。

23 试样

23.1 实验室样品。

23.2 试验样品

用铣或钻得到厚度不大于 1 mm 的碎屑。

24 分析步骤

24.1 对显色的最佳 pH 值的测定

如果显色反应在一个完全由实验测定的 pH 值进行,即对给出定量的钛的吸收值总是不变的。因此,需要预先用特殊的仪器—控制 pH 在 2~2.50 之间并采用给出定量(例如 8.0 mL)的钛标准溶液(21.17)一间隔单位为 $\pm 0.05 \text{ pH}$,按 24.2.1、24.2.2 和 24.2.3 的规定操作的吸收值保证不变。

其次,此 pH 值还用于标准曲线的绘制和测定。

24.2 标准曲线的绘制

24.2.1 钛含量在 0.005%~0.03%之间。

24.2.1.1 为调节 pH 值的预先试验:

在 6 个 100 mL 的烧杯中,放入 10.0 mL 的混合试剂溶液(21.13)并分别加入 0(补偿溶液)、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、8.0 mL、12.0 mL 钛标准溶液(21.17),然后给每个烧杯滴加高锰酸钾溶液(21.9)直至获得不变的浅粉红色。

用稍稍过量的亚硫酸钠溶液(21.8)除去过量的高锰酸钾,加 10.0 mL 的缓冲溶液(21.10),1.0 mL 的抗坏血酸溶液(21.11),5.0 mL 的铬变酸溶液,稀释至约 45 mL 并混匀。

用带刻度的移液管或滴管,在用 pH 计(22.1)检查的同时,向每种溶液加入氢氧化钠溶液(21.2)或硫酸溶液(21.6),同时搅拌,加入足够数量以得出相当于 24.1 中测定的最佳 pH 值。

注:标准 pH 值,不必完全采用本方法规定浓度的碱或酸溶液。约 2 mol/L 即可,较稀或较浓的也可用,只要校准

pH 值所需的碱和酸溶液的量不超过约 2 mL 即可,考虑到为显色而加入的试剂量和最终体积(50.0 mL),这是为了不要过大地增加溶液的体积。

记录用于调节 pH 值的氢氧化钠和硫酸溶液的体积,并弃去这些溶液。

24.2.1.2 标准溶液的配制,用 4 cm 或 5 cm 的比色皿进行分光光度测量。

于 6 个 50 mL 的容量瓶中,加入 10.0 mL 的混合试剂溶液(21.13)并加入表 5 所示体积的钛标准溶液(21.17)。

表 5

钛标准溶液的体积(21.17)/mL	相应的钛量/mg
0 (补偿溶液)	0
1.0	0.002 5
2.0	0.005
4.0	0.010
8.0	0.020
12.0	0.030

然后于每个瓶中,加入用作调节与钛浓度相应的 pH 值的预先试验(见 24.2.1.1)所需量的氢氧化钠溶液(21.2)或硫酸溶液(21.6)并混匀。

24.2.2 钛含量为 0.03%~0.3% 之间。

24.2.2.1 为调节 pH 值的预先试验:

于 7 个 100 mL 的烧杯中,放入 10.0 mL 的混合试剂溶液(21.13)并分别加入 0(补偿溶液)、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、12.0 mL 的钛标准溶液(21.16),然后给每个烧杯中滴加高锰酸钾溶液(21.9)直至得到不变的浅粉红色。

继续按 24.2.1.1 第二段起规定的分析步骤进行操作。

24.2.2.2 标准溶液的配制,用 1 cm 的比色皿进行分光光度测量。

于 7 个 50 mL 的容量瓶中放入 10.0 mL 的混合试剂溶液(21.13),并加入表 6 所示体积的钛标准溶液(21.16)。

表 6

钛标准溶液的体积(3.16)/mL	相应的钛量/mg
0 (补偿溶液)	0
1.0	0.015
2.0	0.030
4.0	0.060
6.0	0.090
8.0	0.120
12.0	0.180

然后于每个瓶中,加入用作调节与钛浓度相应的 pH 值的预先试验所需量的氢氧化钠溶液(21.2)或硫酸溶液(21.6)并混匀。

24.2.3 显色

于每个瓶中滴加高锰酸钾溶液(21.9)直至获得不变的浅粉红色。

用稍稍过量的亚硫酸钠溶液(21.8)除去过量的高锰酸钾,加入 10.0 mL 的缓冲溶液(21.10),1.0 mL 的抗坏血酸溶液(21.11)和 5.0 mL 的铬变酸溶液(21.12)。每加一种试剂后都需摇动。稀释至

刻度并混匀。

24.2.4 分光光度的测定

以补偿溶液作参比,调节仪器的吸光度为零,再加入铬变酸溶液(21.12)之后的 15 min 以后且 40 min 内用分光光度计于最大吸收峰(波长约 470 nm)进行分光光度测定。

24.2.5 曲线的绘制

根据给出的,例如 50 mL 的标准溶液中的含钛量为横坐标,其值以毫克表示,以相应的吸收值为纵坐标,绘制两条曲线。

24.3 测定

24.3.1 称样

称取 1.00 g 的试样,称准至 0.000 1 g。

24.3.2 空白试验

在分析的同时,用分析所用的同量的全部试剂,按下述相同的分析步骤进行室内实验,但是用于酸化碱性溶样溶液(见 24.3.3)的硫酸溶液(21.4)的量减至 10.0 mL。

24.3.3 溶样

将试样(24.3.1)放入 250 mL 烧杯中,加入 25.0 mL 的氢氧化钠溶液(21.1),盖上玻璃表皿,必要时,慢慢加热至反应开始。

一旦溶解完全,就用少量温水冲洗玻璃表皿和烧杯壁。然后煮沸几分钟。随后冷却,稀释至约 60 mL,加入 1.80 mL 的硝酸溶液(21.3)和 16.50 mL 硫酸溶液(21.4)。

混匀并煮沸至盐类完全溶解,如有二氧化锰析出,则加几滴亚硫酸溶液(21.7)并煮沸几分钟。冷却至室温。

24.3.4 试验溶液的制备

将溶液(24.3.3)移入 100 mL 容量瓶中。用水洗涤,稀释至刻度并混匀。

注:为了避免溶液中钛的水解,在这一点上,不间断的测定是适宜的。

必要时,将溶液(或部分溶液)通过干的微密滤纸过滤,收集滤液于干的容器中。

24.3.5 调节 pH 值的预先试验

于 100 mL 的烧杯中,放入分取试液(24.3.4)(钛含量小于 0.15% 时,放入分取试液 10.0 mL;钛含量大于 0.15% 时,分取 5.0 mL 试液再加 50.0 mL 的空白试验溶液)。

滴加高锰酸钾溶液(21.9)直至获得不变的浅粉红色,按 24.2.1.1 的第二段开始规定的分析步骤继续进行操作。

24.3.6 显色

将分取试液(24.3.4)和所需的附加的空白试验溶液(24.3.2)与用于调节 pH 值相同的体积,一起放入 50 mL 的容量瓶中。加入用于调节 pH 值(见 24.3.5)的氢氧化钠溶液或硫酸溶液的量。

滴加高锰酸钾溶液(21.9)直至获得不变的浅粉红色。继续按 24.2.3 第二段规定的分析步骤进行操作。

24.3.7 试液颜色(本色)

如果试验的合金在溶液中含有形成带颜色离子的元素(例如铬),则从试液中分取 3 份等量的用于分析的试液,将分取试液放入 50 mL 的容量瓶中,除加铬变酸溶液(21.12)外,其余按 24.3.6 中规定的步骤进行显色。

24.3.8 分光光度的测定

以水作参比,调节仪器的吸光度为零,再加入铬变酸溶液(21.12)15 min 后,40 min 内用分光光度计(22.2)于最大吸收峰(波长约 470 nm)进行分光光度的测定。

假设

A_0 ——表示分取试液测定的吸光值。

A_1 ——表示相应的分取试液本色的吸光值。

A_2 ——表示相应的分取空白试液(24.3.2)测定的吸光值。

25 分析结果的计算

试验溶液,钛-铬变酸络合物的吸光度为 $[A_0 - (A_1 + A_2)]$ 。

相应于上述不同的钛量,由标准曲线(见 24.2.5)方法算出。

由式(3)计算钛(Ti)的质量百分数(%):

$$w(\text{Ti}) = \frac{m_1 \times D}{10 m_0} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_0 ——试样称量(24.3.1),单位为克(g);

m_1 ——分取试液(24.3.4)中测得的钛量,单位为毫克(mg);

D ——试液与分取试液体积之比。

26 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 试样号;
- b) 所用方法的标准号;
- c) 结果及所用的计算方法;
- d) 测定过程中注意到的任何异常现象;
- e) 本国际标准中未规定的或任选的可能影响结果的操作方法。



附录 A
(资料性附录)

本部分章条编号与 ISO 6827:1981 章条编号对照

表 A.1 给出了本部分章条编号与 ISO 6827:1981 章条编号对照一览表。

表 A.1 本部分章条编号与 ISO 6827:1981 章条编号对照

本部分章条编号	对应的国际标准章条编号
3.1	3.2
3.2	3.4
3.3	3.6
3.5	3.3
3.6	3.1
3.7	3.8
3.8	3.9
3.9	3.11
3.11	3.12
3.12	3.13
6.4	6.2

附 录 B
(资料性附录)

本部分与 ISO 6827:1981 技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本部分与 ISO 6827:1981 的技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本部分与 ISO 6827:1981 技术性差异及其原因

本部分的章条编号	技术性差异	原 因
1	本标准钛测定范围:0.001 0% ~ 0.50% ISO 钛测定范围: 0.003%~ 0.30 %	在 GB/T 6987.12—2001 版本中进行的修订扩限
3.9	本标准中铝溶液浓度为 20 mg/mL ISO 3.11 铝溶液浓度为 10 mg/mL	浓度增加 1 倍,补加铝溶液(表 1)时减少 1 倍,与 ISO 加入量一致
3.11	本标准钛标准贮存溶液 0.1 mg/mL ISO 3.12 钛标准贮存溶液 0.5 mg/mL	贮存溶液浓度大小不影响 3.12 钛标准溶液的配制,此处作技术性处理
3.11.2	本标准使用二氧化钛配制钛标准贮存溶液,ISO 3.11.2 用二水合草酸氧钛钾配制钛标准贮存溶液	二氧化钛配制钛标准贮存溶液较二水和草酸氧钛钾配制更容易,并且在市面上容易采购到
3.10	本标准二安替吡啉甲烷溶液为 50 g/L 的 1 mol/L 盐酸溶液,而 ISO 中为 50 g/L 的 0.1 mol/L 盐酸溶液	经计算 ISO 此处为错误浓度
6.3.1	第二段中加热蒸发至体积不大于 50 mL, ISO 表述为加热蒸发至体积不大于 5 mL	此处为 ISO 标准印刷出现的错误

HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

附录 C

(规范性附录)

铝合金中硅含量大于 1%(质量分数)的特殊情况

C.1 原理

对于含硅量较高的合金,为了保证硅的溶解完全,需将蒸发试样碱性溶液至糖浆状。然后按一般方法进行测定。

C.2 一般方法的修改

C.2.1 用下面所述代替 24.3.2“空白试验”。

此特殊情况按下述操作进行,即在分析的同时,用与分析时所用的同量的所有试剂进行空白试验,但用于酸化碱性溶样溶液(见 C.2.2)的硫酸溶液(21.4)的量缩减至 10.0 mL。

C.2.2 用下面所述代替 24.3.3“溶样”。

将试样放入适当体积的铂容器(例如:约 200 mL 的坩埚或皿)中,加入 25.0 mL 的氢氧化钠溶液(21.1),盖上铂盖,必要时缓慢加热至反应开始。当溶解完全后,用温水洗涤铂盖和铂容器壁,蒸发溶液至糖浆状,务必避免飞溅。冷却后,溶于约 40 mL 的温水中,缓慢加热至完全溶解,然后煮沸几分钟。冷却,稀释至约 60 mL,加入 1.80 mL 硝酸溶液(21.3)和 16.50 mL 的硫酸溶液(21.4)。

混匀并煮沸至盐分溶解完毕。如有二氧化锰析出,则加几滴亚硫酸溶液(21.7)并煮沸几分钟。