**金镍铬铁硅硼合金化学分析方法**

**第1部分：金含量的测定**

**硫酸亚铁电位滴定法**

试验报告

（预审稿)

**贵研铂业股份有限公司**

二O一九年六月

**金镍铬铁硅硼合金化学分析方法**

**第1部分：金含量的测定**

**硫酸亚铁电位滴定法**

金娅秋 曾荷峰 XXX

（贵研铂业股份有限公司稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室，昆明 650106）

**1．前言**

金镍铬铁硅硼合金主要应用于工业上，由于此合金强度高、耐腐性好、蒸气压低，是优良的钎焊材料，因此常用于电真空器件与航空发动机钎焊,然而为控制好合金粉的成分含量和成分之间的配比，准确、快速的分析其成分含量显得尤为重要，本方法操作易于掌握，准确性和重现性好。

**2. 实验部分**

**2.1 试剂**

 除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和一次蒸馏水。

2.1.1 盐酸（ρl .19 g/mL）。

2.1.2 硝酸（ρl .42 g/mL）。

2.1.3 硫酸（ρl .84 g/mL）。

2.1.4 磷酸（ρl .70 g/mL）。

2.1.5 硫酸与磷酸混合酸（1+1）。

2.1.6 硫酸溶液（4+96）

2.1.7 氯化钠溶液（250 g/L）。

2.1.8 硫酸亚铁标准滴定溶液

2.1.8.1 配制：称取10.5 g硫酸亚铁(FeSO4•7H2O)固体，溶于盛有5000 mL硫酸溶液（2.1.6）的玻璃瓶中，混匀，放置七天以上标定。

2.1.8.2 标定：标定与试料的测定平行进行。

移取10.00 mL金标准溶液（2.1.9）置于100 mL烧杯中，加入0.5 mL氯化钠溶液（2.1.7），水浴上蒸至湿盐状，取下。加5 mL硫酸与磷酸混合酸（2.1.5），加水至40 mL体积。于溶液中插入铂指示电极和饱和氯化钾甘汞参比电极，调节电位计至电位档，于电磁搅拌下，用硫酸亚铁标准滴定溶液滴定至电位值突跃最大为终点。平行标定三份，所消耗硫酸亚铁标准滴定溶液（2.1.8）滴定至近终点时，再用微量滴定管滴定至电位值突跃最大为终点。

平行标定三份，所消耗硫酸亚铁标准滴定溶液体积的极差不应超过0.02mL，取其平均值。

按式(1)计算硫酸亚铁标准滴定溶液的实际浓度：

*c*=……………………………（1）

式中：

*c*—— 硫酸亚铁标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*c0*——移取金标准溶液的浓度，单位为毫克每毫升（mg /mL）；

*V1*——移取金标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V2*——标定中所消耗的硫酸亚铁标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

196.966——金的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/ mol）。

2.1.9 金标准溶液：称取0.50 g金属金（质量分数不小于99.99 %），精确至0.0001 g。置于400 mL烧杯中，加12 mL盐酸（2.1.1）、3mL硝酸（2.1.2），盖上表面皿，水浴加热至完全溶解，取下。用少量水冲洗表面皿及烧杯壁，加5.0 mL氯化钠溶液（2.1.7），水浴蒸至湿盐状，取下。加4 mL盐酸（2.1.1），用少量水冲洗烧杯壁，水浴蒸至湿盐状。如此反复3次～4次，取下。加100 mL盐酸（2.1.1），转入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度。混匀。此溶液1 mL含1 mg金。

**2.2 仪器**

2.2.1 电位计，最小电位检出精确度不大于1mV。

2.2.2 磁力搅拌器。

2.2.3 指示电极：铂电极。

2.2.4 参比电极：饱和氯化钾甘汞电极。

2.2.5 微量滴定管，最小刻度0.0050 mL。

**3 实验方法**

 移取10.00 mg金标准溶液置于100 mL烧杯中，加入0.5 mL氯化钠溶液（2.1.7），水浴上蒸至湿盐状，取下。加5 mL硫酸与磷酸混合酸（2.1.5），加水至40 mL体积。于溶液中插入铂指示电极和饱和氯化钾甘汞参比电极，调节酸度计至电位档，于电磁搅拌下，用硫酸亚铁标准滴定溶液（2.1.8）滴定至近终点时，再用微量滴定管滴定至电位值突跃最大为终点。

**4 结果与讨论**

**4.1 硝酸对金的影响**

 取10.00 mg金标准溶液，按实验方法处理好后，加入一定量的硝酸，进行测定，观察金的突跃情况。

 **表1硝酸对金的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入硝酸的量/mL | 测定Au量/mg | 突跃情况 |
| 0 | 10.0210.02 | 终点突跃明显 |
| 0.05 | 10.2410.11 | 终点有延迟现象 |
| 0.5 | / | 突跃不明显 |
| 1.0 | / | 突跃不明显 |
| 2.0 | / | 突跃不明显 |

 由表1知，因电位滴定法测定金量是还原反应，硝酸的存在严重影响金（Ⅲ）还原为金（0），所以，在滴定前一定将硝酸除尽。

**4.2 赶硝酸根试验**

 因金较易被还原，在处理试液时，为避免蒸干，加入适量的氯化钠能起到保护的作用，采用盐酸进行赶硝，能确保Au为三价。

 取10.00 mg金标准溶液，于100 mL烧杯中，加1.0 mLHNO3，加1.0mL氯化钠溶液（2.1.7），置于水浴上蒸至湿盐状，加4 mL盐酸（2.1.1），用少量水冲洗烧杯壁，水浴蒸至湿盐状 。赶硝酸根的情况见表2。

 **表2赶硝酸根次数试验**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 赶硝次数/次 | 测定Au量/mg | 突跃情况 |
| 0 | / | 终点突跃不明显 |
| 1 | 10.0810.06 | 终点突跃幅度达不到70mV, 有延迟现象 |
| 2 | 10.0510.05 | 终点突跃幅度达不到70mV, 有延迟现象 |
| 3 | 10.009.98 | 突跃明显, 幅度达到150mV |
| 4 | 9.9910.00 | 突跃明显,幅度达到200mV以上 |

 由表2看出，用盐酸进行赶硝，赶硝次数不少于3次。

4.3 测定酸度的确定

取10.00 mg金标准溶液进行试验，硫酸与磷酸混合酸加入一定量试验结果见表3。结果表明，加入硫酸与磷酸混合酸1mL～10 mL不影响测定结果，我们选择加入量为5mL。

 **表3测定酸度的选择**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硫酸与磷酸混合酸（mL） | 测定Au量/mg | 回收率/% |
| 1 | 10.009.98 | 100 .0099.80 |
| 3 | 9.999.98 | 99.9099.80 |
| 5 | 10.0210.00 | 100.20100.00 |
| 7 | 10.0110.03 | 100.10100.30 |
| 10 | 9.999.97 | 99.9099.70 |

**4.5 共存元素的影响**

 实验中金量为10.00 mg, 加入不同共存元素，按实验方法做, 结果见表4。

 **表4 共存元素的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Au量 /mg | 加入元素 | 测得Au量/mg | 回收率（%） |
| Ni+/mg | Fe3+ /mg | B5+/mg | Si4+/mg | Cr6+/mg |
| 10.00 | 20.0 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 3 | 9.979.9710.01 | 99.7099.70100.10 |
| 40.0 | 2.0 | 2.0 | 4 | 6 | 10.029.9610.01 | 100.2099.60100.10 |

由表4知，测定10.00 mg金时溶液中存在40 mg Ni+、2 mg Fe3+、2 mg B5+、4 mg Si4+、6 mg Cr6+均不影响测定结果，回收率为99.60%～100.20%。

**5. 样品分析**

**5.1 分析步骤**

 称取试样0.20g置于200 mL烧杯中，以少许水润湿，加15 mL盐酸（2.1.1）、5 mL硝酸（2.1.2），盖上表皿，低温加热溶解至不溶渣为白色。取下，冷却至室温，将试液转入50mL容量瓶中。移取10.00 mL试液于100 mL烧杯中，加1.0mL氯化钠溶液（2.1.7），置于水浴上蒸至湿盐状，加4 mL盐酸（2.1.1），用少量水冲洗烧杯壁，水浴蒸至湿盐状，如此反复3次～4次，取下。

加5 mL硫酸与磷酸混合酸（2.1.5），加水至40 mL体积。于试液中插入铂指示电极和饱和氯化钾甘汞参比电极，调节电位计至电位档，于电磁搅拌下，用硫酸亚铁标准滴定溶液（2.1.8）滴定至近终点时，再用微量滴定管滴定至电位值突跃最大为终点。

**5.2样品精密度实验**

 称取0.2g合金样品11份，精确至0.0001 g,按分析步骤进行独立溶样测定，结果见表5。

**表5 样品精密度**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 测得Au量 /% | 平均测定Au量 /% | RSD /% |
| AuNiCrSiFeB合金 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 20.43  | 20.43  | 20.50  |
| 20.48  | 20.41  | 20.43  |
| 20.50  | 20.47  | 20.46  |
| 20.49  | 20.48  |  |

 | 20.46 | 0.156 |

5.3 方法的对照试验

 将本方法与火试金进行对比，由表6可知，火试金重量法本方法测定值基本一致。

**表6方法对照试验结果**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定方法 | 称取试料质量/g | Au测定结果/% | 平均值/% | 两种方法绝对误差/% |
| 火试金重量法 | 0.25786 | 20.504 | 20.49 | 0.03 |
| 0.26478 | 20.511 |
| 0.24587 | 20.470 |
| 0.27896 | 20.489 |
| 0.31478 | 20.467 |
| 本方法 | / | / | 20.46 |

5.4 样品加标回收率

 按实验步骤进行样品加标回收实验，称取样品后加入一定量的金量，表7看出样品加标回收率在99.50%～100.25%之间。

表7样品加标回收率

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 样重/g | 加入Au量/mg | 试液分取/mL | 样品所含Au量/mg | 回收Au量 /mg | 回收率 /% |
| 1 | 0.21585 | 10.00 | 10.00/50 | 44.16 | 9.95 | 99.50 |
| 2 | 0.20767 | 10.00 | 10.00/50 | 42.49 | 9.97 | 99.70 |
| 3 | 0.20277 | 40.00 | 5.00/50 | 41.49 | 39.90 | 99.75 |
| 4 | 0.21587 | 40.00 | 5.00/50 | 44.17 | 40.05 | 100.12 |
| 5 | 0.10617 | 20.00 | 10.00/50 | 21.72 | 20.05 | 100.25 |
| 6 | 0.10441 | 20.00 | 10.00/50 | 21.36 | 19.96 | 99.80 |

7 结论

 本方法操作简便、快捷，方法准确可靠，方法加标回收率为99.50%～100.25%。