

高温形状记忆合金化学分析方法

第 1 部分：铂量的测定

硫脲络合沉淀法

编制说明

(讨论稿)

2022 年 3 月

高温形状记忆合金化学分析方法

第 1 部分：铂量的测定 硫脲络合沉淀法

编制说明（讨论稿）

一、工作简况

1.1 任务来源

为了在国内建立一个统一的、准确的高温形状记忆合金中铂元素含量测定的分析方法标准，国合通用测试评价认证股份公司联合国标（北京）检验认证有限公司、有研亿金新材料有限公司于 2018 年 4 月向全国有色金属标准化技术委员会提出国家标准《高温形状记忆合金化学分析方法 第 1 部分：铂量的测定 硫脲络合沉淀法》的立项申请，并通过立项论证。2020 年 8 月国家标准化技术委员会下达了《2020 年第二批推荐性国家标准计划的通知》（国标委发 2020[37]号）。根据该文件精神国家标准《高温形状记忆合金化学分析方法 第 1 部分：铂量的测定 硫脲络合沉淀法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司和有研亿金新材料有限公司共同牵头起草。该项目计划编号为 20202819-T-610，项目计划周期为 24 个月。

1.2 主要参加单位和工作组成员及其工作

1.2.1 本标准起草单位

本标准起草单位有：国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司、有研亿金新材料有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、北矿检测技术有限公司、有研医疗器械（北京）有限公司、梦金园珠宝首饰有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司。

其中国合通用测试评价认证股份公司和国标（北京）检验认证有限公司负责试验样品的收集和分发，分析方法的实验研究，样品测试结果的收集和处理，标准文本、试验报告和编制说明的撰写等；有研亿金新材料有限公司负责参与试验样品的制备，对试验报告中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见；有研医疗器械（北京）有限公司负责试验样品的成分设计、选材和制备；广东省科学院工业分析检测中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、北矿检测技术有限公司为一验单位，负责对试验报告中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见；梦金园珠宝首饰有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限

公司为二验单位，负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见。

起草单位国合通用测试评价认证股份公司于 2017 年 8 月 17 日成立，注册资金 5 亿元，其实际控制人为有研科技集团有限公司，是我国有色金属行业规模最大的综合性研究开发机构之一。公司自成立以来，承担着“国家新材料测试评价平台-主中心”建设项目，积极整合完善现有测试评价、设计应用、大数据等平台资源，逐步形成立足北京、布点全国、服务全行业的国家新材料测试评价平台。国标（北京）检验认证有限公司作为国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构。国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自 2004 年至今共承担了国家科技支撑计划、国家 863 计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目 40 余项；曾获国家科技进步奖 6 项，国家发明奖 3 项，省部级科技进步一等奖 10 项，二、三等奖 107 项；近 5 年获得国家发明专利 20 余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准 300 余项；国家标准物质/标准样品 120 个，在国内外科技期刊上发表论文 800 余篇，撰写论著 22 部。

1.2.2 本标准起草人员

本标准主要起草人有：陈雄飞、张强、张芳、李娜

各起草人在本标准编制过程中的工作职责见表 1-1 所示：

表 1-1 各起草人及其工作职责

起草人姓名	工作职责
陈雄飞、张强、张芳、李娜	样品收集、起草试验研究，数据处理；标准文本、试验报告和编制说明的撰写
	样品制备、试验方案和试验条件的验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见
	样品成分设计、选材、制备
	试验方案和试验条件的验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见
	提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见

1.3 主要工作过程

起草单位国合通用测试评价认证股份公司和国标（北京）在申请立项之初就组织骨干人员成立了标准编制组，并与有研亿金新材料有限公司和有研医疗器械（北京）有限公司的人员积极沟通，确定了试验样品中铂含量的梯度、选材和制备方案，同时制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

1.3.1 起草阶段

(1) 任务落实:

2020年11月2日~4日全国有色金属标准化技术委员会在浙江省桐乡市召开了全国有色金属标准化技术委员会2020年会。会上对国家标准《高温形状记忆合金化学分析方法 第1部分:铂量的测定 硫脲络合沉淀法》进行了任务落实,确定了由国合通用测试评价认证股份公司、国标(北京)检验认证有限公司和有研亿金新材料有限公司负责起草工作,由有研医疗器械(北京)有限公司负责试验样品的制备,由广东省科学院工业分析检测中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、北矿检测技术有限公司、梦金园珠宝首饰有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司等5家单位协助起草。会上确定采用硫脲络合沉淀法测定高温形状记忆合金中质量分数为30.00%~70.00%的铂含量,同时确定了制订进度计划、各单位联系人等事项,并形成了任务落实会的会议纪要。

(2) 样品收集及试验研究:

2020年12月~2021年3月有研医疗器械(北京)有限公司和有研亿金新材料有限公司开展试验样品的成分设计、选材和制备,共制备铂含量分别约为30%、45%、55%和75%的四种试验样品(对应样品编号1#、2#、3#、4#)。经检验成分均匀,可以作为该标准制订的统一试验样品。

2021年4月~2022年2月本编制组开展了大量试验研究工作,包括溶样条件(溶样酸的用量、加热温度、盐酸赶硝的次数)的考察、硫脲络合沉淀条件(补加硫酸的用量、硫脲加入量、加热时间、沉淀静置时间)的考察,共存元素干扰情况的研究,以及精密度试验和准确度试验,形成了方法研究报告及标准文本和编制说明的讨论稿。

(3) 试验验证:

2022年3月~4月本编制组将标准文本、试验报告随同试验样品寄送给5家参编单位,开展试验验证。

二、标准编制原则

2.1 符合性

本标准严格按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编制。

2.2 适用性和先进性

本标准在充分调研高温形状记忆合金,特别是Ni-Ti-Pt系高温形状记忆合金研发、生产

和应用的实际情况的基础上，确定了铂含量的测定范围，提高了本标准的适用性。通过相关文献资料，结合 Ni-Ti-Pt 系高温形状记忆合金的成分组成和理化特性，确定采用硫脲络合沉淀重量法，有效抑制 Ti^{4+} 的水解，提高了测定结果的准确性和精密度，能够很好地满足行业对高温形状记忆合金中铂含量的分析测试需求，提高了本标准的可操作性和先进性。

三、确定标准主要内容的依据

本标准是首次制定。本标准是在充分调研了 Ni-Ti-Pt 系高温形状记忆合金相关文献资料以及实际生产和应用情况的基础上完成的。

3.1 测定范围的确定

高温形状记忆合金（HTSMA）是指一系列马氏体相变开始温度（ M_s ）高于 100 °C 的形状记忆合金。高温形状记忆合金通常是在普通镍钛形状记忆合金中加入 Au、Pt、Pd、Zr 或 Hf 等元素取代 Ni 元素，以提高合金相变点。目前国内外尚没有针对 Ni-Ti-Pt 系高温形状记忆合金的产品标准，本编制组通过查阅相关文献资料，同时与高温形状记忆合金的研发和生产单位充分交流，最终确定本标准的测定范围为 30.00%~70.00%。

3.2 测定方法的确定

高含量铂元素的测定方法主要有氯铂酸铵重量法、高锰酸钾电流滴定法等。氯铂酸铵重量法主要是利用氯化铵与氯铂酸生成难溶于水和乙醇的氯铂酸铵沉淀的原理。该方法为绝对分析方法，具有准确度高、重现性好等优点，已广泛应用于贵金属及其合金、首饰中高含量铂的定量分析。如 YS/T 1122.1-2016《氯铂酸化学分析方法第 1 部分：铂量的测定 氯化铵沉淀重量法》采用氯铂酸铵重量法分析氯铂酸中质量分数为 37.0%~40.5%的铂含量；GB/T 19720-2005《铂合金首饰 铂、钯含量的测定 氯铂酸铵重量法和丁二酮肟重量法》采用氯铂酸铵重量法测定首饰中质量分数大于 85%的铂含量。然而，对于本标准所分析的对象—镍钛高温形状记忆合金（镍钛铂合金）来说，成分组成较为复杂。本编制组在前期探索过程中，曾研究过采用氯铂酸铵重量法测定镍钛铂合金中的铂含量，但是在试验过程中无法有效抑制 Ti^{4+} 水解。高锰酸钾电流滴定法主要是利用高锰酸钾与二价铂之间能够发生氧化还原反应，从而引起溶液电势电位变化的原理。该方法具有操作简便、分析速度快等优点，也已应用于铂合金、铂化合物中高含量铂的定量测定。如 GB/T 15072.3-2008《贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法》采用高锰酸钾电流滴定法测定 PtIr、PtW、PdAgCuAuPtZn、AuAgPt、AuCuPtAgZn、PtIrRu 合金中质量分数为 5%~95%铂含量；YS/T 646-2007《铂化合物分析方法 铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法》

测定 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 K_2PtCl_4 、 PtCl_4 、 Na_2PtCl_6 、 H_2PtCl_6 等铂化合物中质量分数为 5%~95% 的铂含量。然而，本编制组通过前期探索性试验发现，在试验过程中仍无法有效避免 Ti^{4+} 水解，从而对滴定结果造成干扰。

本编制组通过大量文献资料调研，发现硫脲对贵金属离子具有很高的选择性，在硫酸介质中能够与铂等贵金属离子形成络合物，在高温加热下生成硫化物沉淀。硫脲对贵金属离子的这种选择性络合作用，很早就应用于矿石中贵金属的分离富集。而且本编制组通过进一步研究发现，浓硫酸介质能够有效抑制 Ti^{4+} 水解，从而为本标准的研究提供了必要的前提条件。因此，综合文献调研和前期试验研究结果，本编制组创造性地采用硫脲络合沉淀法作为镍钛高温形状记忆合金中质量分数为 30.00%~70.00% 的铂含量的分析方法。

3.3 溶样方式的确定

传统的镍钛形状记忆合金主要为镍钛二元合金，可以采用硫酸+氢氟酸、硫酸+硝酸或硝酸+氢氟酸溶解样品，然而高温形状记忆合金中含有高含量的铂，单纯采用上述溶样方法无法使样品完全消解，因此本标准采用盐酸+硝酸混合酸消解样品。由于样品中含有高含量的钛，因此在溶样过程中加入一定量的硫酸，以避免 Ti^{4+} 水解。通过改变盐酸-硝酸混合酸不同加入量、加热温度和硫酸（1+1）初始加入量等条件，观察四种高温形状记忆合金样品的溶解情况（溶解完全程度、溶解速率等），确定最佳的溶样方式。

3.3.1 盐酸-硝酸混合酸加入量的考察

相关文献资料表明，在消解含贵金属的合金时，通常采用盐酸、硝酸体积比为 3:1 的混合酸（王水）。本方法采用王水消解样品，考察不同王水加入量对四种不同铂含量样品消解情况的影响，具体实验方法为：称取 0.20 g 样品于一组 500 mL 烧杯中，分别加入体积为 10 mL、20 mL、30 mL 的王水，盖上表面皿，于电热板上 220 °C 左右加热，观察样品的消解速率和消解程度。结果见表 3-1 所示。

表 3-1 盐酸+硝酸混合酸不同加入量对样品消解的影响

加入体积/mL	实验现象			
	1#	2#	3#	4#
10	溶解缓慢	溶解缓慢	溶解缓慢	溶解缓慢
20	溶解较快	溶解较快	溶解较快	溶解较快
30	溶解较快	溶解较快	溶解较快	溶解较快

从表 3-1 结果可以看出，对于 4 种不同 Pt 含量当王水加入量为 10 mL 时，样品溶解速度相对缓慢，而当加入量增加到 20 mL，样品溶解速度相对较快。综合考虑溶样速度、试剂消耗及后续操作等因素，本方法选择加入王水的体积为 20 mL。

3.3.2 溶样加热温度的考察

本方法固定王水加入量，考察不同加热温度对样品消解速率的影响。具体实验方法为：称取 0.20 g 1#样品于一组 500 mL 烧杯中，加入 20 mL 王水，盖上表面皿，分别于电热板上 160 °C、180 °C、200 °C、220 °C、240 °C、260 °C、280 °C 下加热，观察样品消解速率。结果见表 3-2 所示。

表 3-2 不同加热温度对样品消解的影响

加热温度/°C	实验现象
160	溶解较慢、溶解完全
180	溶解较慢、溶解完全
200	溶解相对较快、溶解完全
220	溶解快速、溶解完全
240	溶解快速、溶解完全
260	溶解反应剧烈、溶解完全
280	溶解反应剧烈、溶解完全

从表 3-2 结果可以看出，当加热温度为 160 °C~180 °C 时，样品溶解速度相对较慢，随着加热温度的增加，样品溶解速度逐渐加快；然而当加热温度较高时，样品反应剧烈，且当有硫酸存在时，表面皿冷凝回落的液滴容易造成剧烈迸溅。因此，本方法建议溶样温度在 200 °C~240 °C 之间。

3.3.3 硫酸（1+1）初始加入量的选择

加入硫酸一方面为了抑制溶液中 Ti^{4+} 的水解，以免影响后续硫脲络合沉淀作用。本方法在样品消解过程中选择加入 20 mL 的硫酸（1+1）。若硫酸（1+1）初始加入量过少，对于高含量铂的样品来说，最终硫酸冒烟时体积过小，容易导致溶质析出，甚至 Pt^{4+} 被还原而析出；若硫酸（1+1）初始加入量过多，随着水分的蒸发，溶液迸溅比较严重，而且硫酸（1+1）初始加入量的增加对于抑制溶液中 Ti^{4+} 的水解不会有明显提升。因此，本方法选择硫酸（1+1）初始加入量为 20 mL 即可满足需求。

3.4 络合沉淀条件的确定

硫脲与铂等贵金属离子在硫酸介质中能发生络合作用，在高温加热下（一般为 210 °C~230 °C），硫脲与贵金属离子的络合物会分解形成相应的硫化物沉淀。在此过程中硫酸的浓度、硫脲的加入量、沉淀静置时间等因素都会对络合沉淀的效果产生影响。

3.4.1 盐酸赶硝次数的考察

相关文献资料表明，硝酸能够与硫脲发生化学反应，可能破坏硫脲与 Pt^{4+} 的络合作用。因此，需要在加入硫脲前将溶液中的硝酸除去。一般比较经典的方法是加入盐酸，利用盐酸与硝酸的反应，达到分解硝酸、驱除硝酸的目的。

具体实验方法为：（1）分别移取 15.00 mL 铂标准溶液（10 mg/mL）于一组 500 mL 烧杯中，各加入 20 mL 王水、20 mL 硫酸（1+1）、0.5 mL 氯化钠溶液（100 g/L），于电热板加热至腾起白色浓雾，5 min 后取下、稍冷。重复加入浓盐酸的次数分别为 0 次、1 次、2 次和 3 次，每次浓盐酸加入量为 5 mL，均加热至腾起白色浓雾 5 min 后取下；（2）分别加入 40 mL 硫酸（1+1）、2.0 g 硫脲，加水至溶液体积约为 100 mL，轻轻摇匀，敞口于高温下加热至冒浓硫酸烟，待液面气泡刚刚消失时，取下，冷却至室温；（3）向烧杯中加入温水至溶液体积约为 100 mL，于电热板上加热煮沸，取下，冷却至室温；（4）用中速定量滤纸过滤，用温热的 5% 硫酸溶液反复洗涤烧杯，并洗涤沉淀 6~7 次；（5）将盛有滤液的烧杯置于电热板上加热，待溶液体积蒸发至约 50 mL 时，取下，稍冷，缓慢加入 20 mL 王水，继续加热至溶液体积约为 25 mL，取下，冷却至室温。将溶液移入 250 mL 容量瓶中，以水定容；（6）采用 ICP-OES 于推荐的分析谱线（265.9 nm 或 214.4 nm）处测定滤液中 Pt 的含量，以考察不同盐酸赶硝次数对硫脲络合沉淀效果的影响。结果见表 3-3 所示。

表 3-3 盐酸赶硝次数对硫脲络合沉淀作用的影响

滤液中铂含量	盐酸赶硝次数/次			
	0	1	2	3
Pt 的检出量/mg	0.038	0.038	0.040	0.034
Pt 质量分数/%	0.025	0.025	0.027	0.023

从表 3-3 结果中可以看出，随盐酸赶硝次数的增加滤液中铂含量的变化不太明显。因此，考虑到实验操作的简便性和时间成本，本方法确定在样品消解完全后，不再加入浓盐酸驱除硝酸。

3.4.2 氯化钠溶液加入量的考察

加入一定量的氯化钠可以防止 Pt^{4+} 在样品消解及后续操作过程中被还原而析出。本方法固定王水加入量和加热温度，考察不同氯化钠溶液（100 g/L）加入量对样品消解的影响。

具体实验方法为：移取 15.00 mL 铂标准溶液（10 mg/mL）于一组 500 mL 烧杯中，加入 20 mL 王水、20 mL 硫酸（1+1），分别加入 0.5 mL、1 mL、2 mL、3 mL 氯化钠溶液（100 g/L），继续加热至冒白色浓烟 5 min。接着按照 3.4.1 中步骤（2）~步骤（6）操作，测定滤液中的铂含量。结果见表 3-4 所示。

表 3-4 不同氯化钠溶液（100 g/L）加入量对硫脲络合沉淀作用的影响

滤液中铂含量	氯化钠溶液（100 g/L）加入体积/mL			
	0.5	1.0	2.0	3.0
Pt 的检出量/mg	0.039	0.035	0.034	0.031
Pt 质量分数/%	0.026	0.023	0.023	0.021

通过观察发现刚冒硫酸烟时不同氯化钠溶液（100 g/L）加入量下溶液中均没有出现 Pt^{4+}

被还原而析出现象。滤液中铂含量测定结果表明，氯化钠的加入对硫脲络合沉淀作用没有影响。因此，本方法选择氯化钠溶液（100 g/L）加入体积为 0.5 mL。

3.4.3 硫酸（1+1）补加量的选择

硫脲与 Pt^{4+} 的络合反应需要在一定浓度的硫酸介质中进行，因此当样品完全消解后，需要补加一定体积的硫酸（1+1）。

具体实验方法为：移取 15.00 mL 铂标准溶液（10 mg/mL）于一组 500 mL 烧杯中，加入 20 mL 硫酸（1+1）、5 mL 氯化钠溶液（100 g/L），继续加热至冒白色浓烟 5 min。稍冷后，分别加入 0 mL、20 mL、40 mL、60 mL 和 80 mL 硫酸（1+1），加入 2.0 g 硫脲，加水稀释至约 100 mL（溶液中对应的硫酸浓度为 10%、20%、30%、40% 和 50%），接着按照 3.4.1 中步骤（2）~步骤（6）操作，测定滤液中的铂含量。结果见表 3-5 所示。

表 3-5 硫酸（1+1）补加量的选择

滤液中铂含量	补加硫酸（1+1）的体积/mL				
	0	20	40	60	80
Pt 的检出量/mg	0.790	0.118	0.067	0.050	0.029
Pt 质量分数/%	0.53	0.079	0.045	0.033	0.019

从表 3-5 结果可以看出，随着硫酸（1+1）补加量的增加，滤液中残余铂的含量逐渐降低，这说明溶液中硫酸浓度的增加有利于硫脲与 Pt^{4+} 的络合反应。但是考虑到硫酸浓度越大，给后续滤液补正带来困难，因此综合考虑络合反应的效率、实验操作的简便性及时间成本等因素，本方法选择硫酸（1+1）的补加量为 40 mL。

3.4.4 硫脲加入量的考察

硫脲与 Pt^{4+} 发生的络合反应是本方法的原理基础，硫脲应当加入过量，使得与 Pt^{4+} 络合完全。

具体实验方法为：移取 15.00 mL 铂标准溶液（10 mg/mL）于一组 500 mL 烧杯中，加入 20 mL 硫酸（1+1）、5 mL 氯化钠溶液（100 g/L），继续加热至冒白色浓烟 5 min。稍冷后，加入 40 mL 硫酸（1+1），分别加入 0.5 g、1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g、5.0 g 硫脲，加水稀释至约 100 mL，接着按照 3.4.1 中步骤（2）~步骤（6）操作，测定滤液中的铂含量。结果见表 3-6 所示。

表 3-6 硫脲加入量的选择

滤液中铂含量	硫脲加入量/g					
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Pt 的检出量/mg	0.432	0.104	0.040	0.040	0.046	0.078
Pt 质量分数/%	0.29	0.069	0.027	0.027	0.031	0.052

从表 3-6 结果可以看出，当硫脲加入量为 0.5 g 时，滤液中 Pt 含量较高，表明硫脲与

Pt⁴⁺没有络合完全；逐渐增加硫脲加入量，滤液中铂含量逐渐减少，并趋于恒定。考虑到后期硫脲分解会产生大量的单质硫，造成环境污染，因此，本方法选择硫脲加入量为 2.0 g。

3.4.5 冒硫酸烟时长的确定

根据文献报道在硫酸介质中，当溶液温度上升至在 210 °C~230 °C 下硫脲与 Pt⁴⁺的络合物发生分解生成硫化铂沉淀。由于直接在烧杯中插入温度计实时观察溶液温度的操作不太方便，因此需要通过观察溶液冒硫酸烟时的现象来确定冒烟时长，控制硫化铂沉淀的生成。本试验以 1#样品为研究对象，通过考察不同冒浓硫酸烟阶段（液面沸腾出现大量气泡、液面气泡刚刚消失、液面气泡消失后继续冒烟 5 min、液面气泡消失后继续冒烟 10 min）时硫化铂沉淀状态，来确定冒硫酸烟的时长，试验结果见表 3-7 所示。

表 3-7 冒硫酸烟时长的确定

滤液中铂含量	不同冒硫酸烟阶段			
	液面沸腾出现大量气泡	液面气泡刚刚消失	液面气泡消失后继续冒烟 5 min	液面气泡消失后继续冒烟 10 min
滤液颜色	呈现蓝绿色	呈现蓝绿色	呈现黑褐色	呈现黑褐色
Pt 的检出量/mg	0.38	0.35	4.19	9.37

在冒硫酸烟过程中，液面先是出现大量沸腾的气泡，黑色沉淀逐渐生成，这可能是由于硫脲逐渐分解而生成硫化铂沉淀，随着冒烟时间的增加，液面气泡逐渐消失。从表 3-7 试验结果可以看出，液面气泡消失后，继续加热 5 min 以上硫化铂沉淀会被破坏，而使 Pt 重新溶解到溶液中，造成滤液出现不正常的黑褐色（滤液正常颜色应为 Ni²⁺的蓝绿色）。因此，本方法最终确定冒硫酸烟的时长为当液面气泡刚刚消失时将烧杯立即从电热板上取下、停止加热。

3.4.6 沉淀静置时间的考察

对于络合沉淀过程，一般情况下当沉淀反应完毕后，需要让初生的沉淀与母液一起放置一段时间，即陈化过程，目的是使沉淀进一步聚沉，颗粒变大。同时使沉淀物分子排列紧密。因此，需要考察沉淀静置时间（陈化时间）对试验结果的影响。

具体实验方法为：移取 15.00 mL 铂标准溶液（10 mg/mL）于一组 500 mL 烧杯中，加入 20 mL 硫酸（1+1）、5 mL 氯化钠溶液（100 g/L），继续加热至冒白色浓烟 5 min。稍冷后，加入 40 mL 硫酸（1+1），加入 2.0 g 硫脲，加水稀释至约 100 mL，接着按照 3.4.1 中步骤（3）操作。分别设置沉淀静置时间为 1 h、1.5 h、2 h、4 h、8 h、12 h、24 h 和 48 h，继续按照 3.4.1 中步骤（4）~步骤（6）操作，测定滤液中的铂含量。结果见表 3-8 所示。

表 3-8 沉淀静置时间的考察

滤液中铂含量	沉淀静置时间/h							
	1	1.5	2	4	8	12	24	48

Pt 的检出量/mg	0.030	0.025	0.025	0.034	0.029	0.033	0.050	0.025
Pt 质量分数/%	0.020	0.017	0.017	0.023	0.019	0.022	0.033	0.017

从表 3-8 结果可以看出，硫化铂沉淀生成速度很快且非常稳定，静置时间长短对 Pt 测定结果几乎没有影响。一般情况下溶液从高温冒硫酸烟到停止加热、取下冷却至室温需要消耗近 1 h 时间（夏天可能时间会更长），因此本方法确定溶液取下冷却至室温后即可开始沉淀过滤。

通过上述试验研究，最终确定了本方法样品的前处理及测试步骤为：称取 0.20 g（精确至 0.0001 g）样品于 500 mL 烧杯中，加入 20 mL 王水、20 mL 硫酸（1+1），盖上烧杯盖，置于 200 °C~240 °C 电热板上加热至完全溶解，取下，稍冷，加入 0.5 mL 氯化钠（100 g/L），盖上烧杯盖，置于电热板上继续加热至腾起白色浓雾，5 min 后取下，冷却至室温。加入 40 mL 硫酸（1+1），加入 2 g 硫脲，加水至溶液体积约为 100 mL，轻轻摇匀至硫脲完全溶解。将烧杯敞口置于电热板上加热至微沸，随溶液体积减少逐渐升高温度至 350 °C 以上。待溶液加热至冒浓硫酸烟且液面气泡刚刚消失时，取下，冷却至室温。用温水吹洗烧杯壁，继续加温水至体积约为 100 mL，搅匀，并置于电热板上加热煮沸，取下，冷却至室温。用中速定量滤纸过滤，用温热的 5% 硫酸洗液洗涤烧杯，并洗涤沉淀至少 7 次。将沉淀连同滤纸置于已恒重的 30 mL 瓷坩埚中，灰化，并置于 900 °C 高温炉中灼烧至恒重，称重。

3.5 共存元素干扰情况的考察

根据镍钛合金相关产品标准及高温镍钛合金实际成分组成，样品中与 Pt 共存的元素主要有 Ni、Ti，以及微量/痕量的 Co、Cr、Cu、Fe、Nb 等。因此，需要考察上述共存元素对 Pt 测定结果的影响。

3.5.1 镍元素干扰试验

向不同量的铂标准溶液中加入不同量的镍元素，按照选定的试验步骤操作，考察滤液中铂的残留量。将沉淀用 10 mL 王水溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用水定容，考察沉淀中夹杂的镍元素含量，测定结果见表 3-9 所示。

表 3-9 镍的干扰试验结果

序号	试液中 Pt 量/mg	待测试液中 Ni 量/mg	滤液中测得 Pt 量/mg	沉淀中测得 Ni 量/mg
1	50.00	100	0.022	<0.01
2	50.00	150	0.027	<0.01
3	150.00	30	0.025	<0.01
4	150.00	60	0.029	<0.01

从表 3-9 结果可以看出，样品中的镍对 Pt 含量的测定没有干扰。

3.5.2 钛的干扰试验

向不同量的铂标准溶液中加入不同量的钛元素，按照选定的试验步骤操作，考察滤液中铂的残留量。将沉淀用王水溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用水定容，考察沉淀中夹杂的钛元素含量，测定结果见表 3-10 所示。

表 3-10 钛的干扰试验结果

序号	试液中 Pt 量/mg	待测试液中 Ti 量/mg	滤液中测得 Pt 量/mg	沉淀中测得 Ti 量/mg
1	50.00	40	0.015	<0.01
2	50.00	60	0.017	<0.01
3	50.00	80	0.016	0.012
4	50.00	100	0.016	0.015
5	50.00	120	0.019	0.018
6	50.00	150	0.022	0.032
7	150.00	10	0.035	<0.01
8	150.00	20	0.042	<0.01
9	150.00	30	0.042	<0.01
10	150.00	40	0.047	<0.01
11	150.00	50	0.022	<0.01
12	150.00	60	0.057	<0.01

从表 3-10 结果可以看出，样品中共存的钛元素对 Pt 含量的测定没有干扰。

3.5.3 铜的干扰试验

向铂标准溶液中加入不同量的铜元素，按照选定的试验步骤操作，考察滤液中铂的残留量。将沉淀用王水溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用水定容，考察沉淀中夹杂的铜元素含量，测定结果见表 3-11 所示。

表 3-11 铜的干扰试验结果

序号	试液中 Pt 量/mg	待测试液中 Cu 量/ μ g	滤液中测得 Pt 量/mg	沉淀中测得 Cu 量/ μ g
1	150.00	0	0.022	<10
2	150.00	10	0.029	11
3	150.00	20	0.017	21
4	150.00	50	0.025	52
5	150.00	100	0.023	101
6	150.00	200	0.025	205

从表 3-11 实验结果可以看出，随着铜加入量的增加，络合沉淀物中铜含量逐渐增加，且加入的铜量几乎完全与硫脲发生络合而进入到沉淀物中，这与相关文献报到的硫脲对铜离子具有较高的选择性、能够形成稳定的络合物相吻合。表明溶液中铜离子的存在对 Pt 含量的测定有影响。根据镍钛记忆合金相关产品标准（如 GB 24627-2009《医疗器械和外科植入物用镍-钛形状记忆合金加工材》）及高温形状记忆合金研发和生产的实际情况，一般镍钛记忆合金产品中铜含量不大于 0.010%，该含量水平对 Pt 的测定结果的影响可以忽略。

3.5.4 钴、铬、铁、铌的干扰试验

向铂标准溶液中分别加入不同量的钴、铬、铁、铌元素，按照确定的试验步骤操作，考察滤液中铂的残留量。将沉淀用 10 mL 王水溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用水定容，考察沉淀中夹杂的钴、铬、铁、铌元素含量，测定结果见表 3-12 所示。

表 3-12 钴、铬、铁、铌的干扰试验结果

序号	试液中 Pt 量/mg	共存元素种类	试液中共存元素量/ μg	滤液中测得 Pt 量/mg	沉淀中测得共存元素量/ μg
1	50	Co	200	0.048	<10
2		Cr	100	0.044	<10
3		Fe	200	0.039	<10
4		Nb	100	0.029	<10
5	150	Co	200	0.022	<10
6		Cr	100	0.048	<10
7		Fe	200	0.042	<10
8		Nb	100	0.056	<10

从表 3-12 结果可以看出，样品中共存元素钴、铬、铁、铌对 Pt 的测定没有干扰。

3.5.5 综合干扰试验

根据实际产品中各共存元素的含量比例，向铂标准溶液中同时加入相应量的镍、钛、钴、铬、铁、铌元素，按照确定的试验步骤操作，考察沉淀中铂的回收率及滤液中铂的残留量，测定结果见表 3-13 所示。

表 3-13 共存元素综合干扰试验结果

序号	试液中 Pt 量/mg	加入共存元素量/mg	滤液中测得 Pt 量/mg	测定沉淀质量/mg	Pt 回收率/%
1	50.00	Ni50、Ti100、Co0.2、Cr0.1、Fe0.2、Nb0.1	50.5	0.039	101.0%
2	150.00	Ni20、Ti30、Co0.2、Cr0.1、Fe0.2、Nb0.1	150.9	0.044	100.6%

从综合干扰试验结果可以看出，Ni-Ti-Pt 产品中各主量和微量共存元素对本方法测定 Pt 含量没有明显干扰。

3.6 精密度试验

3.6.1 起草单位的精密度试验

按照选定的试验方法对 4 种高温形状记忆合金样品中的 Pt 含量进行 7 次独立测定，测定结果见表 3-14。

表 3-14 精密度试验结果

样品编号	测定结果/%	平均值/%	标准偏差/%	RSD/%
1#	29%~31%			
2#	45%~46%			

样品 编号	测定结果/%	平均值 /%	标准偏差 /%	RSD /%
3#	54%~56%			
4#	70~71%			

四、标准中涉及的专利情况

本文件不涉及任何专利问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

5.1 标准编写的目的和意义

镍钛形状记忆合金是一种具有良好的形状记忆效应、超弹性和耐磨性的金属智能材料，被广泛应用于航空航天、生物医疗、机械电子、汽车石化及日常生活等领域。传统的镍钛合金（Ni 和 Ti 近等原子比）的相变温度范围是-100℃~100℃，无法满足在极端条件和特定环境中的应用。近些年来，通过在镍钛合金中添加 Pt 元素制备而成的 Ni-Ti-Pt 高温形状记忆合金，能够使传统镍钛合金的马氏体逆转变结束温度最高提高到 150℃以上，是制备航空航天飞行器驱动件和紧固件、外科植入物显影丝及牙齿矫正丝的理想材料。由于镍钛铂合金的理化性能与其化学组成，特别是 Pt 元素的含量有着十分密切的关系，加之 Pt 为稀贵金属，因此准确测定 Ni-Ti-Pt 合金中 Pt 元素的含量对于高温形状记忆合金的研发、生产和应用，以及废料的回收利用起到了十分重要的推动支撑作用。

5.2 标准预期的作用和效益

本文件充分考虑了目前国内高温形状记忆合金生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对高温形状记忆合金中 Pt 含量测定的准确、统一的分析方法标准，对于把控产品质量，改进研发工艺，增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性提供了重要的技术支撑，有利于高温形状记忆合金及其下游产品的应用推广。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件为我国首次制定。经查询，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面，条

款详细，在编制过程中充分借鉴了贵金属元素络合分离的经典操作技术，具有一定的先进性，能够与现行国家标准 GB/T 23614《钛镍形状记忆合金化学分析方法》系列配套使用，完善镍钛形状记忆合金化学分析方法的标准体系，整体达到国内先进水平。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议本标准为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向高温形状记忆合金研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其他应予说明的事项

无。

《高温形状记忆合金化学分析方法
第 1 部分：铂量的测定
硫脲络合沉淀法》编制组
2022 年 3 月 10 日