

## 引言：

钛是近代逐步发展起来的一种结构金属材料，钛合金是以钛为基础元素加入其他元素组成的合金，其具有耐蚀、耐热性能好、强度高和生物相容性好等优点，优异的性能被应用于航空发动机结构件、阻燃钛合金研究、医用金属材料。氧、氮一般固溶于钛合金中，其含量增加会导致钛合金的强度及硬度增加，但是塑性及韧性降低一般被认定为杂质元素，在国标公布的钛合金牌号中均对其含量有一定限制。目前公布的国家及行业标准中对于钛合金中氮含量测试方法有：惰性气体熔融 - 热导法，氢氟酸消解蒸馏分离 - 奈斯勒(纳氏)试剂分光光度法，盐酸和氢氟酸消解水蒸气蒸馏 - 滴定法。本文使用硫酸溶液消解样品后，碱化溶液，通过水蒸气蒸馏分离、收集氨氮，经纳氏试剂显色后，利用紫外 - 可见分光光度计测定氨氮含量，从而计算得到样品中的氮含量。

## 一、实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:UV-1700 紫外可见分光光度计，水蒸气蒸馏装置

试剂:硫酸(GR，广州化学试剂厂)：0.5% 硫酸溶液: 移取 1.276mL 硫酸(GR)缓慢滴加于 100mL 去离子水中，再转移 250mL 玻璃容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。GSB04 - 2832-2011 氨氮标准溶液( 1000  $\mu\text{g/mL}$ ，国家有色金属及电子材料分析测试中心) 氢氧化钠( GR，天津市大茂化学试剂厂)

氢氧化钠溶液: 称取 125 g 氢氧化钠于 200 mL 去离子水中，加入数粒锌粒，加入煮沸 3~5min，取下冷却至室温，将加入的锌粒捞出，用去离子水稀释至 250mL 塑料瓶中，混匀待用。

纳氏试剂: 称取 8.0g 氢氧化钠固体，溶于 25mL 水中待用; 分别称取 3.5g 碘化钾和碘化汞一起溶于水中，并在搅拌中缓慢地加入到配制的氢氧化钠溶液中，用去离子水稀释至 50mL，于棕色瓶中密封保存。(也可用经检验合格的市售纳氏试剂)

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品消解

试样准确称取 0.500g (精确至 0.0001g)(若试样为工业纯钛需加大称样量)，置于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 25mL 硫酸溶液(1+1)，盖上表面皿，加热消解完全，趁热滴加数滴硝酸，继续加热至溶液无色，取下冷却。

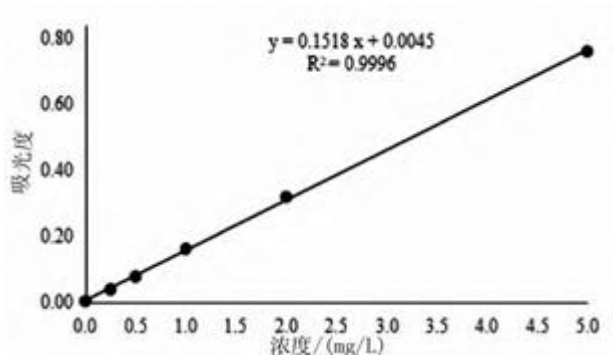
#### 1.2.2 水蒸气蒸馏

于无氨环境下接好水蒸气蒸馏装置，检漏合格后，用去离子水蒸馏冲洗三遍以上。将测试液转入凯氏定氮瓶中，用去离子水冲洗表面皿和杯壁。再依次加入数粒沸石、20mL 氢氧化钠溶液、适量去离子水至总体积约 140mL。加热蒸馏，接收装置为用盛有 5mL 0.5 %硫酸溶液的 100mL 比色管。馏出约 70mL 时，降低比色管，继续蒸馏出约 5mL 后停止，依次加入 3mL 氢氧化钠溶液、2mL 纳氏试剂，稀释至 100mL，摇匀。随同做空白试验。

#### 1.2.3 标准工作曲线配置

取 5mL 氨氮标准溶液，定容稀释至 100mL 玻璃容量瓶中，充分摇匀，得到的即为 100 $\mu\text{g/mL}$  氨氮标准溶液。再取 6 个 100mL 玻璃容量瓶，依次加入配置好的氨氮标准溶液 0,0.25,0.5,2.0,5.0mL，再分别加入 5mL 0.5%硫酸溶液、3mL 氢氧化钠溶液、2mL 纳氏试剂，用去离子水定容、摇匀。得到 0,0.25,0.5,2.0,5.0mg/L 的系列标准工作曲线。通过紫外 - 可见分光光度计在 420nm 波长处测试吸光度; 以氨氮浓度做横坐标，吸光度做纵坐标，绘制标准工作曲线，见图 1。

图 1 氨氮浓度与吸光度曲线



二、结果与讨论

2.1 标准样品测试结果

取实验室标准样品 TC4 (标准物质编号 GBW ( E ) 020034a)，按上述实验方法测试六次，结果如表 1 所示。

表 1 标准样品测试结果	
项目	测试结果 / %
TC4 标准值: N:0.016 %	0.015
	0.017
	0.015
	0.016
	0.017
	0.016
标准偏差 S / %	0.0012
平均值 / %	0.016
标样回收率 / %	93.8 ~ 106.3
RSD	7.38

2.2 加标回收测试结果

称取高纯钛 0.500g( 精确值 0.0001g)，加入氨氮标准溶液，以不加标的试液做空白，按上述测试方法消解并水蒸气蒸馏收集、纳氏试剂显色测试。得到测试结果及回收率见表 2。

表 2 加标回收测试		
加标量 / ( mg/L)	实测浓度 / ( mg/L)	回收率 / %
1.0	0.980	98.0
	0.992	99.2
	1.014	101.4
	1.943	97.1
2.0	2.038	101.9
	1.991	99.6

以表 2 实验结果可知，该方法加标回收率在 97.1 %~101.9% 之间。

2.3 精密度试验

以 2.0 mg/L 加标样作测试样，重复测试 10 次，得到测试精密度，结果见表 3。

表 3 精密度测试				
浓度 / ( mg/L)	精密度数据( n = 10) / ( mg/L)	均值 / ( mg/L)	S / ( mg/L)	RSD / %
2.0	1.986,2.018,1.994,1.984,2.022	1.997	0.016	0.82
	1.988,2.021,1.982,1.993,1.984			

由表 3 知，S=0.016 mg/L，RSD=0.82 %，精密度可满足分析测试要求。

三、结束语

选用硫酸溶液消解钛合金样品后，加氢氧化钠溶液碱化试液，再通过水蒸气蒸馏分离、收集氨氮，碱性条件下纳氏试剂显色后，利用紫外-可见分光光度计测试。测试回收率在 97.1%~101.9%，RSD=0.82%，能够满足产品分析的准确性要求。在实验室在未配备氨氮分析仪或设备故障的情况下，采用该实验方法可以对钛合金中氮含量进行准确测定。