

中华人民共和国第三机械工业部

指导性技术文件

HB / Z 5106-78

铝合金化学氧化(磷酸—铬酸法) 溶液分析方法

溶液成份	含量(克/升)
H_3PO_4	50~60毫升/升
CrO_3	20~25
$(NH_4)_2HPO_4$	2~2.5
NH_4HF_2	3~3.5
H_3BO_3	0.6~1.2
PH值	1.5~2.2
杂质: Al、Cu	

一、 H_3PO_4 的测定

方法 I: 磷酸铵镁沉淀EDTA返滴定法

1. 方法要点:

在氨性溶液中磷酸根与镁离子生成磷酸铵镁沉淀。过量的镁离子以 EDTA 标准溶液返滴定, 根据 EDTA 的消耗量计算磷酸的含量。铝离子的存在对测定有影响, 可用酒石酸隐蔽消除干扰。

2. 试剂

- (1) HNO_3 (1.42)。
- (2) $HClO_4$ (浓)。
- (3) NaCl 固体。
- (4) 10% 酒石酸。
- (5) NH_4OH (0.90)。
- (6) 0.1M 镁铵混合液。
- (7) PH = 10 氨性缓冲溶液。
- (8) 0.5% 络黑 T 指示剂。
- (9) 0.05M EDTA 标准溶液。

3. 分析程序:

准确吸取氧化液 5 毫升于 250 毫升烧杯中, 加 HNO_3 (1.42) 10 毫升, $HClO_4$ 15 毫升, 加热冒烟使铬氧化至六价, 加入约 0.1 克 NaCl 逸出黄烟赶铬。如此反复直至无黄烟逸出为止 (此时电炉温度要高)。冷却, 加水 25 毫升, 加热煮沸溶解盐类。加酒石酸溶液 15 毫升,

冷却后移入100毫升容量瓶中，加水稀至刻度，摇匀。

准确吸取稀释液50毫升于250毫升容量瓶中，投入一小块PH试纸，以氨水中和至PH值为7~8，准确加入镁铵混合液50毫升，加NH₄OH 25毫升，摇5分钟，以水稀至刻度，摇匀。用于法过滤，准确吸取滤液100毫升于300毫升锥形瓶中，加PH=10氨性缓冲溶液15毫升，铬黑T指示剂数滴，以0.05M EDTA标准溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝色为终点（V₂）。

取镁铵混合液20毫升于300毫升锥形瓶中，加PH=10氨性缓冲溶液15毫升，铬黑T指示剂数滴，以0.05M EDTA标准溶液滴定至蓝色为终点（V₁）。

4. 计 算：

$$\text{H}_3\text{PO}_4 (1.70) \text{ 毫升/升} = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 98}{V_0 \times 0.85 \times 1.70}$$

式中：V₁——滴定20毫升镁铵混合液所耗用EDTA标准溶液的毫升数。

V₂——滴定氧化溶液时EDTA耗用的毫升数。

M——EDTA标准溶液的克分子浓度。

V₀——滴定时所取氧化溶液的毫升数。

0.85——H₃PO₄的百分含量（85%）。

1.70——H₃PO₄的比重。

5. 说 明：

凡使用高氯酸冒烟时，切勿接触任何有机物质，以免发生事故。

方法Ⅱ：磷钼钒酸铵比色法

1. 方法要点：

在酸性溶液中，磷酸根与钒酸铵、钼酸铵生成磷钼钒酸铵黄色络合物，比色测得磷酸的含量。

2. 试 剂：

(1) 1:1 HNO₃。

(2) 0.25% 钒酸铵。

(3) 5% 钼酸铵。

(4) 磷酸标准溶液：用滴定管取分析纯H₃PO₄ (1.70) 55 升，置于1000毫升容量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。

3. 分析程序：

准确吸取氧化液5毫升，于250毫升容量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。

准确吸取稀释液2毫升，于100毫升容量瓶中，滴加1:1 HNO₃ 1~2毫升，加0.25%钒酸铵6毫升，5%钼酸铵6毫升，摇匀。加1:1 HNO₃ 10毫升，以水稀至刻度，摇匀，在72型分光光度计上以蓝色滤光片（波长460毫微米）、2厘米比色皿进行比色，测出消光值（E_x）。

用磷酸标准溶液按分析程序进行，测出消光值（E_标）。

空白溶液，标准溶液空白，氧化液空白各按分析程序处理，只是不加钼酸铵。

4. 计 算：

$$\text{H}_3\text{PO}_4 (1.70) \text{ 毫升/升} = \frac{55 \times E_x}{E_{\text{标}}}$$

式中：55——每升 H_3PO_4 标准溶液中含 H_3PO_4 的毫升数。

$E_{\text{标}}$ ——测得 H_3PO_4 标准溶液的消光值。

E_x ——测得氧化溶液的消光值。

二、 CrO_3 及 Cr_2O_3 的测定

见HB/Z5091-78电镀铬溶液分析方法中 CrO_3 和 Cr_2O_3 的测定，取样为2毫升。

三、 H_3BO_3 的测定

1. 方法要点：

在酸性溶液中，硼酸与氢氟酸作用生成硼氟络离子，再与次甲基蓝形成蓝色络合物，而被1,2二氯乙烷——四氯化碳混合溶剂萃取，比色测定硼酸的含量。

2. 试剂：

(1) 混合酸：取 H_2SO_4 (1:1) 70毫升和 HCl (1.19) 105毫升分别注入水中，以水稀至1000毫升，摇匀。

(2) 30% H_2O_2 。

(3) 5% HF 贮藏于塑料瓶中。

(4) 0.001M次甲基蓝溶液：称取次甲基蓝0.38克溶于水中，过滤于1000毫升容量瓶中，加水稀至刻度，摇匀。

(5) 混合溶剂：四氯化碳350毫升及1,2二氯乙烷650毫升混合，摇匀。

(6) 硼酸标准溶液：称取 H_3BO_3 0.1000克溶于水中移至1000毫升容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。此溶液1毫升含硼酸为0.1毫克。

3. 分析程序：

准确吸取氧化溶液10毫升于100毫升容量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。

准确吸取稀释液10毫升于150~200毫升的带盖塑料瓶中。加入混合酸10毫升， H_2O_2 5毫升， HF 5毫升摇匀。旋紧瓶盖放在沸水浴中加热2分钟，取出用流水冷却至室温。旋开瓶盖加入水25毫升，次甲基蓝溶液10毫升，混合溶剂30毫升。旋紧瓶盖激烈摇振2分钟。静置片刻，待液层分清后，小心倾出上层的水溶液。吸取下层的有机溶液于1厘米比色皿中在72型分光光度计上用红色滤光片（波长650毫微米）进行比色。测得的消光值为 E_x 。

空白溶液：同上述操作加入全部试剂，只是不加硼酸标准溶液。

标准溶液：根据氧化液中 H_3BO_3 含量的多少，选取近似含量的 H_3BO_3 标准溶液2份（一般在6~12毫升之间），按试样分析程序进行，测得消光值为 $E_{\text{标}}$ 。

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 克/升} = \frac{0.1 \times V_{\text{标}} \times E_x}{E_{\text{标}} \times V_x}$$

式中： $V_{\text{标}}$ ——所取 H_3BO_3 标准溶液的毫升数。

V_x ——所取氧化溶液的毫升数。

E_x ——测得氧化溶液的消光值。

$E_{\text{标}}$ ——测得 H_3BO_3 标准溶液的消光值。

0.1—— H_3BO_3 标准溶液的浓度（克/升）