



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104730201 A

(43) 申请公布日 2015.06.24

(21) 申请号 201510096080.X

(22) 申请日 2015.03.04

(71) 申请人 南昌航空大学

地址 330000 江西省南昌市丰和南大道 696 号

(72) 发明人 王春霞 冯长杰 周雅 吴光辉

(74) 专利代理机构 南昌洪达专利事务所 36111

代理人 刘凌峰

(51) Int. Cl.

G01N 31/16(2006.01)

G01N 21/79(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法

(57) 摘要

本发明公开了一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法,钛合金酸洗液主要成分为硝酸、氢氟酸和氟钛酸。本发明采用“酸碱滴定法”测量氟钛酸的含量,采用“氟化钙沉淀法”测量槽液中总氟含量,然后根据总氟量减去氟钛酸中的氟含量,获得溶液中氢氟酸的含量。本发明的优点是:该方法能有效地避免氟钛酸的干扰,利用该方法测得的氢氟酸含量的加标回收率达 95% 以上,满足企业对氢氟酸浓度的测定要求,能确保生产顺利进行。

1. 一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法,其特征在於:先采用酸碱滴定的方法测定氟钛酸的含量,再采用氯化钙沉淀法测定总氟含量,然后根据总氟量减去氟钛酸中的氟含量,便可计算获得溶液中氢氟酸的含量。

2. 根据权利要求 1 所述的一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法,其特征在於所述酸碱滴定法测定氟钛酸含量,其方法为:

(1) 准确移取钛合金酸洗液 5 ml 于 100 ml 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,

(2) 在上述稀释液中移取 5 ml 于 250 ml 锥形瓶中,向锥形瓶中加入 10~20ml 饱和氯化钾溶液,15~30 ml 无水乙醇;

(3) 再向上述试液中加入 1~2 滴酚酞指示剂,滴加 0.1039 mol/L NaOH 标准溶液至试液变粉红为终点;

(4) 将上述试液加热至刚沸腾,继续滴加 0.1039 mol/L NaOH 标准溶液至试液变粉红为终点,记录消耗量  $V_1$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法,其特征在於所述氯化钙沉淀法测定总氟含量,其方法为:

(1) 移取动态的钛合金酸洗液 5 ml 于 100 ml 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,在上述稀释液中移取 5 ml 于 250ml 烧杯中,并加入 10~20 ml 去离子水;

(2) 向烧杯中滴加 2 mol/L NaOH 溶液 3~5 ml,加热至刚沸腾,流动水冷,将冷却后的试液全部转移至抽滤漏斗中,微孔滤膜抽滤得滤液;

(3) 将所得滤液全部转移至 500 ml 锥形瓶中,加入 1~2 滴甲基红指示剂,先滴加 6 mol/L L 盐酸至溶液微红,再滴加 0.1039 mol/L NaOH 标准溶液至试液刚好变黄为终点;

(4) 向上述试液中准确加入 20 ml 氯化钙标准溶液,加热煮沸 5 min,空冷至室温后微孔滤膜抽滤得滤液,将滤液全部转移至 250 ml 锥形瓶中,向上述试液中加入 2mol/L NaOH 溶液,每 10 ml 试液中加入 1.25 ml 的 2 mol/L NaOH 溶液,并加入固体钙指示剂 0.05 g,用 EDTA 标准滴定液滴至溶液由酒红色变为纯蓝色为终点,并记录其消耗量  $V_3$ 。

4. 根据权利要求 1-3 所述的一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法,其特征在於:用测量的总氟含量减去测量的氟钛酸含量中的氟含量,获得钛合金酸洗液中的氢氟酸含量,其具体公式如下:氢氟酸含量按下式计算:

$$C_{\text{HF}} = \frac{[2 \times (C_2 \times V_2 - C_3 \times V_3) - 1.5 \times C_1 \times V_1] \times 20.01}{V_0} \quad (1)$$

5. 根据权利要求 4 所述的一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法,其特征在於:其中(1)式中,  $C_{\text{HF}}$ ——钛合金酸洗液中氢氟酸的浓度, g/L;  $C_1$ ——氢氧化钠标准滴定液的浓度, mol/L;  $V_1$ ——所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, ml;  $C_2$ ——氯化钙标准滴定液的浓度, mol/L;  $V_2$ ——定量加入的氯化钙标准滴定液的体积, ml;  $C_3$ ——EDTA 标准滴定液的浓度, mol/L;  $V_3$ ——所消耗的 EDTA 标准溶液的体积, ml;  $V_0$ ——所取槽液的体积, ml; 20.01——HF 的相对摩尔质量, g/mol。

## 一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种溶液的分析方法,具体涉及一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法。

### 背景技术

[0002] 钛合金因具有优良的耐腐蚀、高比强度、高韧性和可焊接等性能特点,在航空发动机领域有着重要的应用,一些先进航空发动机的钛合金用量已占发动机重量的 25~40%,这就对钛合金零部件的质量提出了更高的要求,而其质量检测手段主要为荧光渗透检测。

[0003] 荧光渗透检测是检验工业零部件表面完整性的重要方法之一。钛合金零部件的荧光渗透检测,是通过某些荧光物质在紫外线照射时的光学特性来检测工件表面的开口缺陷,此法快速、准确。纵观国内外先进发动机零部件检测技术,发动机 90% 以上的零部件需要进行渗透检验,该检测方法已成为保证最终产品质量的关键技术。

[0004] 钛合金进行荧光渗透检测的主要工艺步骤包括:除油、水洗、酸洗、干燥、渗透、乳化、水洗、干燥、显像、干燥、观测、水洗等,其中,酸洗是荧光渗透检测前最重要的步骤,而酸洗液中氢氟酸的含量直接影响钛合金的表面质量,因此,快速准确测定氢氟酸含量,对提高目前钛合金酸洗处理的质量和效率,具有重要的现实意义。同时,高效地氢氟酸检测技术是钛合金酸洗工艺及其机理的深入研究的关键所在。

[0005] 目前,企业主要采用硝酸钍滴定测氢氟酸含量,该法以茜素红 S 指示剂,以一氯乙酸缓冲试液 pH。对于新配槽液,该法较为准确,加标回收率在 97~100%,而对使用时间较长的槽液,由于槽液中杂质的干扰,该法的回收率只有 85%~90%。此外,该法的滴定终点很难判断(渐变而非突变),因此该法难以指导实际生产。

### 发明内容

[0006] 本发明提供一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法,此方法能够满足实际生产的需要,重现性好、准确度高和实用性强的特点。

[0007] 本发明是这样来实现的,一种钛合金酸洗液中氢氟酸含量的测量方法,先采用酸碱滴定的方法测定氟钛酸的含量,再采用氯化钙沉淀法测定总氟含量,然后根据总氟量减去氟钛酸中的氟含量,便可计算获得溶液中氢氟酸的含量。

[0008] (1) 酸碱滴定法测定氟钛酸含量,准确移取钛合金酸洗液 5 ml 于 100 ml 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,在上述稀释液中移取 5 ml 于 250 ml 锥形瓶中,向锥形瓶中加入 10~20ml 饱和氯化钾溶液,15~30 ml 无水乙醇;再向上述试液中加入 1~2 滴酚酞指示剂,滴加 0.1039 mol/L NaOH 标准溶液至试液变粉红为终点;将上述试液加热至刚沸腾,继续滴加 0.1039 mol/L NaOH 标准溶液至试液变粉红为终点,记录消耗量  $V_1$ 。

[0009] (2) 氯化钙沉淀法测定总氟含量,重新移取钛合金酸洗液 5 ml 于 100 ml 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,在上述稀释液中移取 5 ml 于 250ml 烧杯中,并加入 10~20 ml 去离子水;向烧杯中滴加 2 mol/L NaOH 溶液 3~5 ml,加热至刚沸腾,流动水冷;将冷却后的

试液全部转移至抽滤漏斗中,微孔滤膜抽滤得滤液。

[0010] 将所得滤液全部转移至 500 ml 锥形瓶中,加入 1~2 滴甲基红指示剂,先滴加 6 mol/L 盐酸至溶液微红,再滴加 0.1039 mol/L NaOH 标准溶液至试液刚好变黄为终点。

[0011] 向上述试液中准确加入 20 ml 氯化钙标准溶液,加热煮沸 5 min,空冷至室温后微孔滤膜抽滤得滤液。将滤液全部转移至 250 ml 锥形瓶中,向上述试液中加入 2mol/L NaOH 溶液,每 10 ml 试液中加入 1.25 ml 的 2 mol/L NaOH 溶液,并加入固体钙指示剂 0.05 g,用 EDTA 标准滴定液滴至溶液由酒红色变为纯蓝色为终点,并记录其消耗量  $V_3$ 。平行实验三次,同时做空白实验。

[0012] (3) 用测量的总氟含量减去测量的氟钛酸含量中的氟含量,获得钛合金酸洗液中的氢氟酸含量,其具体公式如下:氢氟酸含量按下式计算:

$$C_{\text{HF}} = \frac{[2 \times (C_2 \times V_3 - C_3 \times V_2) - 1.5 \times C_1 \times V_1] \times 20.01}{V_0} \quad (1)$$

式中:  $C_{\text{HF}}$ ——钛合金酸洗液中氢氟酸的浓度, g/L;

$C_1$ ——氢氧化钠标准滴定液的浓度, mol/L;

$V_1$ ——所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, ml;

$C_2$ ——氯化钙标准滴定液的浓度, mol/L;

$V_2$ ——定量加入的氯化钙标准滴定液的体积, ml;

$C_3$ ——EDTA 标准滴定液的浓度, mol/L;

$V_3$ ——所消耗的 EDTA 标准溶液的体积, ml;

$V_0$ ——所取槽液的体积, ml;

20.01——HF 的相对摩尔质量, g/mol。

[0013] 本发明的优点是:(1) 本分析方法采用“氟化钙沉淀+酸碱滴定”测试酸洗液中氢氟酸的含量,加标回收率达高,能达到 95%~105%;(2) 该分析方法准确、有效、成本低,企业生产易掌握;(3) 该分析方法能对工业生产中钛合金酸洗液中的氢氟酸含量进行分析和维护。

### 具体实施方式

[0014] 为检验分析方法的准确性,对某 4 个未知动态酸洗液进行加标回收率试验,加标物为氢氟酸,加标 3 个浓度水平。具体实施方法如下:

原样:取动态酸洗液 50 ml 于 100ml 塑料容量瓶中,加水稀释至刻度线,摇匀。

[0015] 加标样 1:取动态酸洗液 50 ml 于 100ml 塑料容量瓶中,加入浓度为 8.650mol/L 的氢氟酸 20ml,加水稀释至刻度线,摇匀。

[0016] 加标样 2:取动态酸洗液 50 ml 于 100ml 塑料容量瓶中,加入浓度为 8.650mol/L 的氢氟酸 25ml,加水稀释至刻度线,摇匀。

[0017] 加标样 3:取动态酸洗液 50 ml 于 100ml 塑料容量瓶中,加入浓度为 8.650mol/L 的氢氟酸 30ml,加水稀释至刻度线,摇匀。

[0018] 然后按照前述的分析方法对上述样品按照相同的操作步骤进行分析,所得结果见表 1,表 2,表 3,表 4。

[0019] 表 1 动态槽液 1 的加标回收率实验结果

	$V_1$ (ml)	$\bar{v}_1$ (ml)	$V_3$ (ml)	$\bar{v}_3$ (ml)	$C_{HF}$ (g/L)	氢氟酸的回收率 (%)
原样	21.22	21.33	53.21	53.38	42.22	-
	21.28		53.87			
	21.50		53.06			
加标样1	17.05	17.13	40.39	40.45	75.54	96.28
	16.85		40.42			
	17.50		40.55			
加标样2	16.35	16.40	36.50	36.55	85.28	99.52
	16.36		36.70			
	16.50		36.44			
加标样3	15.25	15.43	34.55	33.96	92.02	95.92
	15.55		33.90			
	15.50		33.44			

表 2 动态槽液 2 的加标回收率实验结果

	$V_1$ (ml)	$\bar{v}_1$ (ml)	$V_3$ (ml)	$\bar{v}_3$ (ml)	$C_{HF}$ (g/L)	氢氟酸的回收率 (%)
原样	25.12	25.25	49.21	49.31	49.4	-
	25.38		49.37			
	25.25		49.36			
加标样1	19.26	19.27	36.87	36.85	82.8	96.33
	19.25		36.82			
	19.29		36.85			
加标样2	14.35	14.40	34.51	34.53	91.3	96.81
	14.36		34.63			
	14.50		34.44			
加标样3	12.75	12.74	31.45	31.45	99.7	96.75
	12.75		31.46			
	12.71		31.44			

表 3 动态槽液 3 的加标回收率实验结果

	$V_1$ (ml)	$\bar{V}_1$ (ml)	$V_3$ (ml)	$\bar{V}_3$ (ml)	$C_{HF}$ (g/L)	氢氟酸的回收率 (%)
原样	33.32	33.37	48.31	48.35	46.7	-
	33.34		48.37			
	33.45		48.36			
加标样 1	24.25	24.27	36.66	36.61	80.2	96.94
	24.05		36.52			
	24.50		36.65			
加标样 2	17.35	17.40	33.51	33.49	91.9	104.56
	17.36		33.53			
	17.50		33.44			
加标样 3	15.55	15.57	31.65	31.66	97.4	97.71
	15.65		31.66			
	15.51		31.68			

表 4 动态槽液 4 的加标回收率实验结果

	$V_1$ (ml)	$\bar{V}_1$ (ml)	$V_3$ (ml)	$\bar{V}_3$ (ml)	$C_{HF}$ (g/L)	氢氟酸的回收率 (%)
原样	38.21	38.26	46.29	46.27	48.6	-
	38.23		46.25			
	38.34		46.26			
加标样 1	29.37	29.33	34.76	34.71	81.6	95.40
	29.29		34.62			
	29.32		34.75			
加标样 2	22.33	22.38	31.31	31.30	94.0	105.05
	22.34		31.35			
	22.48		31.24			
加标样 3	20.59	20.61	29.85	29.86	98.5	96.28
	20.69		29.84			
	20.55		29.88			

由上述分析结果可知,本发明的分析方法的加标回收率达到企业规定的要求(95%~105%),满足生产要求。