

材料

陶美娟 梅坛 编

化学分析实用手册

Material Chemical Analysis
Practical Manual



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

材料化学分析

实用手册

陶美娟 梅 坛 编
鄢国强 主审



机械工业出版社

本书以现行的标准资料为依据,给出了企业常用材料的化学分析方法,主要包括:实验室用水的要求及溶液的配制、钢铁及铁合金的分析方法、非铁金属及其合金的分析方法、高温合金的化学分析方法、表面处理溶液的化学分析方法、分析结果的数据处理、化验室安全知识。本书还附有材料化学分析经常用到的一些资料和数据。

本书主要供机械、冶金等行业化学分析工作者使用,也可作为化验人员技术资格培训、职业技能鉴定培训的参考资料,还可供科研单位、大中专院校分析化学专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料化学分析实用手册/陶美娟,梅坛编. —北京:机械工业出版社, 2015. 12

ISBN 978-7-111-52079-5

I. ①材… II. ①陶… ②梅… III. ①材料科学—应用化学—化学分析—技术手册 IV. ①TB3—62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 266675 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:王华庆 责任编辑:王华庆

版式设计:霍永明 责任校对:刘怡丹

封面设计:张 静 责任印制:李 洋

北京圣夫亚美印刷有限公司印刷

2016 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

169mm×239mm·31 印张·2 插页·693 千字

0001—3000 册

标准书号:ISBN 978-7-111-52079-5

定价:79.80 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

服务咨询热线:010-88361066

读者购书热线:010-68326294

010-88379203

封面防伪标均为盗版

网络服务

机工官网: www.cmpbook.com

机工官博: weibo.com/cmp1952

金书网: www.golden-book.com

教育服务网: www.cmpedu.com

前 言

分析化学是保证和提高材料质量的重要手段，也是开发新材料的基础技术，许多科学研究项目和工农业生产中的技术改造都离不开分析化学。随着我国产业结构调整的不断深化，社会对质量、安全、健康的要求日益提高，对材料分析技术也提出了更高的要求。

上海材料研究所是全国较早开展理化检测的单位之一，在国内外同行中有着较高的声誉，在为社会提供大量理化检测服务的基础上，率先系统地提出了材料检测方法，涌现出了一批具有较高学术造诣的分析化学专家和具有丰富经验的化学分析工作者。为满足广大材料化学分析工作者日常分析的需要，作者运用在上海材料研究所工作多年的实践经验，结合国家现行的最新标准，编写了本书。

本书从材料化学分析的基础知识入手，着重介绍了生产中常见金属材料 and 表面处理溶液的化学分析方法，并给出了材料化学分析常用到的一些资料和数据。本书内容涉及的材料有钢铁及铁合金、非铁金属及其合金、表面处理溶液等，包括了常规化学分析方法、光谱分析方法、电化学分析方法等，测定范围涉及主量组分到痕量组分。本书以实用性为宗旨，在重点介绍标准分析方法的同时，也介绍了一些实用分析方法和快速分析方法，供不同需要的读者选用。

本书由上海材料研究所陶美娟教授级高级工程师和梅坛工程师编写，由上海科学院鄢国强教授级高级工程师主审。上海材料研究所陈忠颖工程师、朱文中工程师编写了本书第三章中的部分内容，郭颖、洪佳、游武迪在资料整理及书稿校核等方面做了大量工作，在此一并表示衷心的感谢。

在本书的编写过程中，参考了相关文献资料，在此向这些文献资料的作者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在错误和不足之处，敬请广大读者批评指正。

编 者

目 录

前言

第一章 实验室用水的要求及溶液的配制	1
第一节 实验室用水的要求	1
一、规格及技术指标	1
二、制备方法	2
三、试验方法	2
四、纯水的合理选用	3
第二节 溶液含量的表示方法	3
一、比例含量	3
二、百分含量	4
三、物质的量浓度	4
四、滴定度	5
五、质量浓度（质量密度或密度）	5
第三节 溶液的配制及计算	6
一、体积比含量溶液的配制及计算	6
二、质量体积分数溶液的配制及计算	6
三、物质的量浓度溶液的配制及计算	7
四、滴定度溶液的配制及计算	10
五、物质的量浓度与滴定度的相互换算	12
第四节 标准溶液的配制及应用	12
一、配制标准溶液的一般方法及规定	13
二、标准溶液的有效期	15
三、常用标准溶液的配制与标定方法	16
第五节 缓冲溶液的配制及应用	24
一、缓冲溶液及其应用	24
二、缓冲溶液 pH 值的计算	25
三、常用缓冲溶液的配制	25
四、pH 标准溶液	26

第二章 钢铁及铁合金的分析方法	28
第一节 冶金产品化学分析方法的一般规定	28
第二节 钢铁的化学分析方法	29
一、碳的测定	29
二、硫的测定	35
三、氧的测定	39
四、氢的测定	41
五、磷的测定	42
六、硅的测定	47
七、锰的测定	52
八、铬的测定	57
九、钒的测定	62
十、镍的测定	68
十一、钛的测定	75
十二、铜的测定	78
十三、钼的测定	83
十四、钨的测定	88
十五、钴的测定	92
十六、铝的测定	96
十七、稀土总量的测定	102
十八、铌的测定	107
十九、硼的测定	110
二十、砷的测定	117
二十一、镁的测定	120
二十二、氮的测定	122
二十三、铁的测定	124
二十四、系统快速分析方法	127
第三节 钢铁的光谱分析方法	131
一、碳素钢和中低合金钢、不锈钢火花源原子发射光谱分析	131
二、ICP-AES 法测定碳素钢、低合金钢中多元素含量	136
三、火焰原子吸收光谱法测定锰含量	139
四、氢化物发生-原子荧光光谱法测定锑含量	140
第四节 铁合金的化学分析方法	142
一、硅铁合金中硅、磷的测定	142
二、钛铁合金中钛、铝的测定	144
三、锰铁合金中锰、磷的测定	147

四、铬铁合金中铬、磷的测定	149
五、钼铁合金中钼、锰的测定	151
六、钨铁合金中钨、磷的测定	152
七、硅钙钡合金（孕育剂）中钙、钡、硅的测定	154
第五节 铁合金的光谱分析方法	156
一、火焰原子吸收光谱法测定硅铁中铝元素的含量	156
二、火焰原子吸收光谱法测定硅铁中钙元素的含量	159
三、ICP-AES 法测定硅铁中铝、钙、锰、铬、钛、铜、磷和镍的含量	160
四、火焰原子吸收光谱法测定钛铁、钼铁中铜元素的含量	162
五、火焰原子吸收光谱法测定钨铁中铜元素的含量	164
六、火焰原子吸收光谱法测定钨铁中锰元素的含量	165
七、火焰原子吸收光谱法测定钒铁中锰元素的含量	166
八、火焰原子吸收光谱法测定镍铁中钴元素的含量	168
第三章 非铁金属及其合金的分析方法	171
第一节 铜及铜合金的分析方法	171
一、铜的测定	171
二、磷的测定	174
三、铅的测定	179
四、锡的测定	181
五、镍的测定	185
六、铁的测定	189
七、锌的测定	191
八、锰的测定	193
九、铝的测定	195
十、硅的测定	197
十一、火焰原子吸收光谱法测定铜及铜合金中铅、锌、铁、镁、镉、 钴、镍、锰的含量	200
十二、ICP-AES 法测定铜和铜合金中银、铋、锑、砷、铁、镍等元素的 含量	202
第二节 铝及铝合金的分析方法	207
一、硅的测定	207
二、铜的测定	210
三、铁的测定	212
四、锰的测定	213
五、镁的测定	215

六、镍的测定	217
七、钛的测定	218
八、锌的测定	220
九、火焰原子吸收光谱法测定铝及铝合金中铜、铁、镉、铅、锰、锌、 镍、镁的含量	221
十、ICP-AES 法测定铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒等元素的 含量	224
十一、铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法	227
第三节 锌及锌合金的分析方法	230
一、铝的测定	230
二、铜的测定	232
三、镁的测定	233
四、铁的测定	235
五、火焰原子吸收光谱法测定锌及锌合金中铅、镉、铜、铁、镍、锑、 锡的含量	236
六、ICP-AES 法测定锌及锌合金中铅、镉、铁、铜、锡等元素的含量	239
第四节 锡、铅及其合金的分析方法	241
一、锡的测定	241
二、铅的测定	243
三、锑的测定	244
四、铜的测定	245
五、砷的测定	247
六、铝的测定	248
七、ICP-AES 法测定铅、锡及其合金中铜、铁、镉、银、金、砷、锌、 铝、铋和磷的含量	249
第五节 钛及钛合金的分析方法	251
一、铝的测定	252
二、钒的测定	256
三、铬的测定	258
四、钼的测定	260
五、锡的测定	262
六、铜的测定	263
七、锰的测定	265
八、铁的测定	266
九、锆的测定	268
十、硅的测定	271

十一、硼的测定	272
十二、铈的测定	274
十三、钇的测定	275
十四、ICP-AES 法测定钛及钛合金中铝、铬、铜、锰、钼、镍、锡的 含量	276
第六节 镁及镁合金的分析方法	278
一、铝的测定	278
二、锡的测定	285
三、锂的测定	287
四、锰的测定	289
五、银的测定	292
六、锆的测定	293
七、稀土总量的测定	297
八、铈的测定	298
九、铁的测定	299
十、硅的测定	301
十一、铍的测定	303
十二、铜的测定	305
十三、铅的测定	308
十四、镍的测定	309
十五、锌的测定	311
十六、钾和钠的测定	316
十七、氯的测定	317
十八、钛的测定	318
十九、火焰原子吸收光谱法测定镁及镁合金中铜、铁、锰、锌、镍、钙的 含量	319
二十、ICP-AES 法测定镁及镁合金中元素的含量	320
二十一、光电直读原子发射光谱分析方法测定镁及镁合金中元素的 含量	322
第七节 镍及镍基合金粉分析方法	324
一、铁的测定	325
二、铝的测定	328
三、硅的测定	331
四、磷的测定	334
五、硼的测定	336
六、铬的测定	339

七、锰的测定	340
八、钴的测定	341
九、铜的测定	343
十、钼的测定	346
十一、钨的测定	347
十二、火焰原子吸收光谱法测定镍中镉、钴、铜、锰、铅、锌的含量	349
十三、电热原子吸收光谱法测定镍中砷、锑、铋、锡、铅的含量	351
十四、ICP-AES 法测定镍基合金中铝、硼、钙、铜、铁、镁、锰、铌、 磷、钽、锡、钛、钨、钒、锆的含量	353
十五、发射光谱法测定镍中砷、镉、铅、锌、锑、铋、锡、钴、铜、锰、 镁、硅、铝、铁的含量	356
第四章 高温合金的化学分析方法	358
一、磷含量的测定	358
二、硅含量的测定	362
三、锰含量的测定	366
四、铬含量的测定	371
五、钒含量的测定	375
六、钛含量的测定	377
七、铝含量的测定	379
八、钼含量的测定	383
九、镍含量的测定	388
十、钴含量的测定	391
十一、铜含量的测定	395
十二、铁含量的测定	397
十三、钨含量的测定	401
十四、铌含量的测定	405
十五、钽含量的测定	407
十六、锆含量的测定	409
十七、稀土含量的测定	412
十八、硼含量的测定	420
第五章 表面处理溶液的化学分析方法	422
第一节 预处理溶液的化学分析方法	422
一、脱脂溶液中氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠的测定	422
二、脱脂溶液中硅酸钠的测定	424
三、酸洗溶液中硫酸或盐酸的测定	424

四、酸洗溶液中氯化物的测定	425
第二节 镀液的化学分析方法	425
一、化学镀镍溶液中次磷酸钠的测定	425
二、化学镀镍溶液中亚磷酸钠的测定	426
三、化学镀镍溶液中硫酸镍的测定	427
四、酸性镀铜溶液中铜和硫酸的测定	428
五、酸性镀铜溶液中铁的测定	429
六、酸性镀铜溶液中氯离子的测定	429
七、酸性镀锌溶液中锌的测定	429
八、酸性镀锌溶液中硫酸根的测定	430
九、酸性镀锌溶液中氯化物的测定	430
十、镀铬溶液中六价铬及三价铬的测定	431
十一、镀铬溶液中硫酸的测定	432
第三节 钢铁氧化液及磷化液的化学分析方法	432
一、氧化液中氢氧化钠和碳酸钠的测定	432
二、氧化液中亚硝酸钠的测定	433
三、磷化液中游离酸度和总酸度的测定	434
四、磷化液中磷的测定	435
五、磷化液中亚铁离子的测定	435
六、磷化液中锰的测定	435
七、磷化液中锌的测定	436
第六章 分析结果的数据处理	437
第一节 误差的基本知识	437
一、测量基本术语及其概念	437
二、准确度与误差	439
三、精密度与偏差	440
四、正确度、精密度与准确度的关系	442
第二节 数据处理	442
一、有效数字	442
二、有效数字的运算规则	444
三、分析结果的处理	445
第三节 分析结果与测量不确定度	447
第七章 化验室安全知识	451
第一节 化验室的安全操作常识	451
一、概述	451

二、化验室安全守则	451
第二节 贵重器皿的安全使用规则	453
一、铂器皿	453
二、银器皿	453
三、石英器皿	454
四、瓷器皿及刚玉器皿	454
附录	456
附录 A 常用金属材料分析方法标准目录	456
附录 B 指示剂	467
附录 C 微溶化合物的溶度积 ($18 \sim 25^{\circ}\text{C}$, $I=0$)	469
附录 D 元素的相对原子质量和常见化合物的相对分子质量	471
附录 E 络合物的稳定常数 ($18 \sim 25^{\circ}\text{C}$)	474
附录 F 标准电极电势 ($18 \sim 25^{\circ}\text{C}$)	480
参考文献	484

第一章

实验室用水的要求及溶液的配制

第一节 实验室用水的要求

一、规格及技术指标

分析化学试验对水的质量要求较高，既不能直接使用自来水或其他天然水，也不应全部使用高纯水，而应根据实际工作需要合理地选用不同级别的水。分析实验室用水的级别及主要技术指标见表 1-1。

表 1-1 分析实验室用水的级别及主要技术指标

指 标 名 称	一 级	二 级	三 级
pH 值范围 (25℃)	—	—	5.0 ~ 7.5
电导率 (25℃)/(mS/m)	≤0.01	≤0.10	≤0.50
可氧化物质含量 (以 O 计)/(mg/L)	—	<0.08	<0.4
吸光度 (254nm, 1cm 光程)	≤0.001	≤0.01	—
蒸发残渣 (105 ± 2℃)/(mg/L)	—	≤1.0	≤2.0
可溶性硅 (以 SiO ₂ 计)/(mg/L)	<0.01	<0.02	

注：1. 由于在一级水、二级水的纯度下，难于测定其真实的 pH 值，因此，对其 pH 值范围不做规定。

2. 由于在一级水的纯度下，难于测定其可氧化物质和蒸发残渣，因此，对其限量不做规定，可用其他条件和制备方法来保证一级水的质量。

表 1-1 中所列的技术指标可满足通常的各种分析试验的要求。在实际工作中，若有的试验对水还有特殊的要求，则还要检验有关的项目。

电导率是纯水质量的综合指标。一级水和二级水的电导率必须“在线”（即将测量电极安装在制水设备的出水管道内）测量。在纯水储存和与空气接触过程中，容器材料中可溶解成分的引入和吸收空气中的 CO₂ 等杂质，都会引起电导率的改变。水越纯，其影响越显著，一级水必须临用前制备，不宜存放。在实际工作中人们往往习惯于用电阻率衡量水的纯度。若以电阻率来衡量水的纯度，则上述一、二、三级水的电阻率应分别大于或等于 10MΩ·cm、1MΩ·cm、0.2MΩ·cm。

二、制备方法

(1) 一级水 可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后,再经 $0.2\mu\text{m}$ 微孔膜过滤来制取。一级水主要用于有严格要求的分析试验,包括对微粒有要求的试验,如高效液相色谱分析用水。

(2) 二级水 可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。二级水主要用于无机痕量分析试验,如原子吸收光谱分析、电化学分析等。

(3) 三级水 可用蒸馏、去离子(离子交换及电渗析法)或反渗透等方法制取。三级水用于一般化学分析试验。

制备分析实验室用水的原水应当是饮用水或其他适当纯度的水。

三级水是最普遍使用的纯水,一是直接用于某些试验,二是用于制备二级水乃至一级水。纯水过去多采用蒸馏(用铜质或玻璃蒸馏装置)的方法制备,故通常称为蒸馏水。为节约能源和减少污染,目前多改用离子交换法、电渗析法或反渗透法制备纯水。

蒸馏法设备成本低、操作简单,但能耗高、产率低,且只能除掉水中非挥发性杂质。

离子交换法去离子效果好,但不能除掉水中非离子型杂质,从而使去离子水中常含有微量的有机物和有机物离子。

电渗析法是指在直流电场的作用下,利用阴、阳离子交换膜对原水中存在的阴、阳离子选择性渗透的性质除去离子型杂质。与离子交换法相似,电渗析法也不能除掉非离子型杂质,但电渗析器的使用周期比离子交换柱长,再生处理比离子交换柱简单。好的电渗析器所制备的纯水的电阻率可达 $0.20 \sim 0.30\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$,相当于三级水的质量水平。

三、试验方法

1. 测定 pH 值

除有规定外,水的 pH 值应以玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,用 pH 计进行测定。应定期对 pH 计进行检定,使其精密度和准确度符合要求。

量取 100mL 水样,按 GB/T 9724—2007 的规定进行测定。

配置邻苯二甲酸盐标准缓冲溶液和磷酸盐标准缓冲溶液,用上述两种标准缓冲溶液校准 pH 计,用水冲洗电极,测定水样的 pH 值。

2. 测量电导率

测量电导率时应选用适于测定高纯水的电导率仪,其最小量程为 $0.02\mu\text{S}/\text{cm}$ 。测量一、二级水时,配备电极常数为 $0.01 \sim 0.1\text{cm}^{-1}$ 的电导池,进行在线测量;测量三级水时,配备电极常数为 $0.1 \sim 1\text{cm}^{-1}$ 的电导池,用烧杯接取约 400mL 水样,立即进行测定。

3. 去除可氧化物质

量取 1000mL 二级水注入烧杯中,加入 5.0mL 硫酸溶液(20%),混匀,然后量取 200mL 三级水注入烧杯中,加入 1.0mL 硫酸溶液(20%),混匀。在上述已酸化的试液

中分别加入 1.00mL 高锰酸钾标准滴定溶液 $\left[c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)=0.01\text{mol/L}\right]$, 混匀, 盖上表面皿, 加热至沸并保持 5min, 溶液的粉红色不得完全消失。

4. 测量吸光度

将水样分别注入 1cm 及 2cm 的吸收池中, 于 254nm 处, 以 1cm 吸收池中水样为参比, 测定 2cm 吸收池中水样的吸光度。

5. 蒸发残渣

量取 1000mL 二级水 (三级水取 500mL), 将水样分几次加入旋转蒸发器的蒸馏瓶中, 于水浴上减压蒸发 (避免蒸干)。待水样最后蒸至约 50mL 时, 停止加热。将上述预浓集的水样转移至一个已于 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 恒量的蒸发皿中, 并用 5 ~ 10mL 水样分 2 次或 3 次冲洗蒸馏瓶, 将洗液与预浓集水样合并于蒸发皿中, 在水浴上蒸干, 并在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的电烘箱中干燥至恒量。

6. 去除可溶性硅

量取 520mL 一级水 (二级水取 270mL), 注入铂皿中, 在防尘条件下, 亚沸蒸发至约 20mL, 停止加热, 冷却至室温, 加 1.0mL 钼酸铵溶液 (50g/L), 摇匀, 放置 5min 后, 加 1.0mL 草酸溶液 (50g/L), 摇匀, 放置 1min 后, 加 1.0mL 对甲氨基酚硫酸盐溶液 (2g/L), 摇匀, 移入比色管中, 稀释至 25mL, 摇匀, 于 60°C 水浴中保温 10min。溶液所呈蓝色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液的制备方法是: 取 0.50mL 二氧化硅标准溶液 (0.01mg/mL), 用水样稀释至 20mL 后, 与同体积试液同时同样处理。

四、纯水的合理选用

分析试验中所用纯水来之不易, 也较难于存放, 要根据不同的情况选用适当级别的纯水。在保证试验要求的前提下, 注意节约用水。

在定量化学分析试验中, 主要使用三级水, 有时需将三级水加热煮沸后使用, 特殊情况下也使用二级水。仪器分析试验中主要使用二级水, 有的试验还需使用一级水。

试验用水为去离子水, 有两种规格, 即以自来水为原水经电渗析器制备的电渗析水 (其质量相当于三级水) 和以电渗析水为原水再经离子交换树脂混合床提纯的离子交换水 (其质量介于一级水和二级水之间)。鉴于制备过程, 习惯称前一种水为“一次水”, 称后一种水为“二次水”。

第二节 溶液含量的表示方法

在一定质量或一定体积的溶液中, 所含溶质的量, 称为该溶液的含量。表示溶液含量的方法有多种。

一、比例含量

1. 体积比含量 ($v + V$)

体积比含量是指 v 体积液体溶质与 V 体积溶剂相混合时的含量。例如, 日常分析

中常用的盐酸 (1 + 3) 溶液, 即指 1 体积浓盐酸 (密度为 1.19g/mL) 与 3 体积蒸馏水混合物。

2. 质量比含量 ($w + W$)

质量比含量是指固体试剂相互混合时所表示的含量。例如, 络合滴定分析中常用的钙指示剂-氯化钠指示剂 (1 + 100), 即表示 1g 钙指示剂与 100g 氯化钠指示剂的混合物。

二、百分含量

1. 质量分数

质量分数是以 100g 溶液中含有溶质的克数表示的含量, 即

$$\begin{aligned}\text{质量分数} &= \frac{\text{溶质克数}}{\text{溶液克数}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{溶质克数}}{\text{溶质克数} + \text{溶剂克数}} \times 100\%\end{aligned}$$

用质量分数表示溶液含量的优点是不受温度影响, 只表示溶液中溶质与溶剂的相对质量。这种表示方法在工厂化验室中很少采用, 而主要用在工业生产上。市售试剂, 一般都以质量分数表示。例如, 68% HNO_3 溶液, 表示在 100g 浓硝酸中, 含有 68g HNO_3 和 32g H_2O 。

2. 体积分数

体积分数是以 100mL 溶液中含有液体溶质的毫升数表示的含量。例如, 100mL 95% 乙醇溶液, 即表示含有纯乙醇 95mL, 水 5mL。

3. 质量体积分数

质量体积分数是以 100mL 溶液中含有固体溶质的克数表示的含量, 即

$$\text{质量体积分数} = \frac{\text{固体溶质质量(g)}}{\text{溶液体积(mL)}} \times 100\%$$

例如, NaCl 的 5% 溶液, 即表示 5g NaCl 溶解于水, 并用水稀释至 100mL。这种表示溶液含量的方法在工厂化验室的日常化学分析中被广泛采用。

三、物质的量浓度

物质的量浓度 (c_B) 是指单位体积中所含溶质 B 的物质的量, 即以 B 物质的物质的量 n_B 除以溶液体积 V 。

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

式中 c_B ——物质的量浓度 (mol/L);

n_B ——B 物质的物质的量 (mol);

V ——溶液体积 (L)。

应该注意, 凡说到物质的量 n_B 时, 必须用元素符号、化学式, 或相应的粒子符号指明基本单元。当 B 为泛指基本单元, 则标在右下方。当基本单元具体有所指时, 应将代表基本单元的符号置于量的符号齐线的括号内。在表示含有物质的量的所有导出