

辽宁省金属学会

一九六二年年会論文选集

(分析檢驗专业)

辽宁省金属学会

1962. 12. 31

前 言

辽宁省金属学会一九六二年十月在鞍山召开了一九六二年年会，会议期间采矿、选矿、炼铁、炼钢、压力加工、焦化、耐火、有色冶炼，分析检验等九个专业举行了学术报告会，总结了辽宁冶金系统几年来在党的正确领导下，在冶金科学技术方面所取得的主要成就，交流了学术经验，开展了学术讨论，并决定评选优秀论文出版论文选集。

《辽宁省金属学会一九六二年年会论文选集》按专业性质编为六个分册，第一分册（炼铁和焦化专业）、第二分册（炼钢和压力加工专业）委托辽宁人民出版社出版；第三分册（采矿和选矿专业）、第四分册（耐火专业）、第五分册（有色冶炼专业）和第六分册（分析检验专业），委托鞍山市金属学会协助印刷。

选集由内部发行，供有关专业领导干部和工程技术人员参考。由于缺乏编辑经验，论文中不当与错误之处，请读者予以指正。

辽宁省金属学会

一九六三年七月

目 录

分析檢驗組学术會議紀要.....	(1)
鋼鉄定碳的一种新型标度.....	陈兴埤 (3)
Ni_3Al 相中鎳、鈷、鉬的連續測定法.....	白玉文 (10)
关于光譜分析载体分餾法用于鋼鉄及鎳基合金中微量杂质的測定.....	徐升美 (20)
靜汞电极的試制及应用試驗.....	李云陔 (25)
电子控制光源在光卜分析中的应用.....	李文冲 (30)
耐热全會鋼中鋁的測定.....	孙若誠 (41)
偶氮砷試剂比色分析矿石中鈾、鈷、鋳(鉛), 稀土元素应用研究(摘要) ...	王毓岳 (46)
用离子交換法分离后測定金屬鈷中微量鋅及鎳.....	由云霞 (50)

分析檢驗专业組学术會議紀要

(一)

辽宁省金属学会年年会于10月至11月1日在鞍山召开。分析檢驗专业組共收到学术論文和工作报告24篇，在会上宣讀了21篇。約有60余人参加了学术討論。此次提出的論文是各单位近年来的研究成就和生产經驗总结，涉及范围非常广泛。如化学分析有离子交换分离、色层分离等新技术的应用；物化分析有碳的自动測定及其理論探討，靜汞电极的試制；光譜分析既有新型分析方法的採用，也有仪器的改进和革新。显示了辽宁金属分析檢驗力量更加充实，队伍不断长成，技术水平日益提高。

宣讀的論文大体上可分为四类：

第一类是具有創造性的研究工作：如鞍鋼中央試驗室提出的“鋼鉄中碳的自动測定和鋼鉄定碳的一种新型标度”，其中不比讀数标度能在理論上加以探討，对鋼鉄快速分析的自动化有很大的意义。又如金属研究所的“ Ni_3Al 相中鎳、鈷、鉬等的連續測定，研究了 Ni_3Al 相中鎳、鈷、鉬等的連續測定特別对于測定鈷，提出了一个新的比色方法。

第二类：是在前人基础上进一步进行工作取得較好的結果，对生产实践有較大的应用价值的：如冶金研究所的“利用接触反应比色測定超微量鎳”，掌握新技术，获得了較高的精确度和灵敏度。金属研究所的“关于光譜分析载体分溜法在中等揮发性金属中的应用”扩大了载体分溜法的应用范围。“靜汞电极的試制和应用試驗”以及“电子控制光源在光譜分析的应用”分别提高了极譜分析和光譜分析分析的灵敏度。“耐热合金中鋁的測定”研究鉍絡合氟离子获得成效，鞍山冶金地质勘探公司的“应用偶氮腙Ⅲ比色分析鈾、鈷、鋳、稀土”和沈阳冶炼厂的“离子交换法測定鈳中鎳及鋅的試驗总结”等进行了大量工作，並已在生产中受到了考驗，都是可貴的研究成果。

第三类是根据已有的资料进行若干条件試驗的工作总结：如本鋼和鞍鋼中央試驗室的“鋼中稀土元素色层分析”沈阳冶炼厂的“粗鋁中砷銻連續快速測定”，冶金研究所的“鉍銻分光測定”以及401厂的“焙燒矿中鋅化物相分析”，本鋼的“低炭測定”，錦州鉄合金厂的“鉻中磷、銅、硅等杂质分析”等。

第四类是文献总结和綜合評述。有金属研究所提出：近年来无机微量化学分析的发展概况”和“光譜分析蒸溜法文献总结”的报告，大量收集了有关方面的近期资料。加以綜合归納，並指出了今后发展的趋势。

此外，还有鞍鋼中央試驗室关山同志提出“鞍鋼中央試驗室化学分析技术的发展”的报告。总结了鞍鋼中央試驗室十几年来在分析技术上的成就和經驗。根据其特点和任务並提出了今后工作方針。对其他单位有重要的参考价值。

(二)

会上学术討論空气热烈而和諧，如在討論分析鋼中稀土元素的工作时，本鋼採用溶液法。鞍

鋼則用粉末法，究竟那個方法好容易掌握靈敏度較高，許多單位各持論據，各提不同看法，相互爭鳴至於結論性的意見，有待各單位繼續研究。

還有許多做過類似工作的單位圍繞着一篇報告，互相交流心得和經驗，例如偶氮肼的比色分析，交流了試劑合成、性質和應用等方面的經驗；對測定鋼鉄中的低碳，就相互補充酸鹼容量法的操作條件、指示劑選擇、儀器的設計等。較多的情況是有些單位提出新技術的應用或新方法的研究報告以後，另一些單位正準備開展相似的工作而提出許多問題請教由報告人一一解答例如靜汞電極、電子控制光源，載體分離、離子交換，色層分離，接觸比色等。討均

此外，對有些報告提出了許多建設性的意見建議再進一步做些工作如“金屬鉻中硫、磷、銅、硅雜質的化學測定”應適當地採用一些新技術，“高溫焙燒礦中鋅化合物相分析介紹”可以考慮補充物理方法佐證實驗結果：

(三)

1962年分析檢驗學組先後舉行了三次學術活動，都認為收到了相互交流、共同提高的效果，對於明年學組工作也提出以下幾點希望：

- 一、適當加強每次活動的專業性使討論更為深入，但也不應忽視綜合性報告會。
- 二、適當擴大活動地區，例如可以在本溪、大連等地安排學組學術活動。
- 三、多組織一些綜合性的報導、介紹國內外的分析檢驗工作動態。
- 四、多照顧中小型廠礦分析檢驗力量的提高。

學組吸收了這些意見，經過討論，制訂了明年的活動計劃。

這次年會宣讀的報告論文還進行了細致而嚴肅的評論，推選出一批較好的論文。

最後改選出譚炳燮、關山等同志組成下屆學術組組織領導今后的學術活動。

鋼鉄定碳的一种新型标度

鞍山中央試驗室 陈兴斗

在利用奥氏定碳仪进行鋼鉄中碳的气体容量法测定时，需在水准瓶与测量管中的封閉液均保持于同一水平面上的情况下讀数。这种讀取分析結果的方法不仅煩什，並且易因无法保証二液面之間的絕對等高而引入誤差。很容易算出，〔1〕对于总容积为250毫升的测量瓶，当这种不等高差为 ± 0.1 厘米时（这是极易产生的），它将使測得体积产生 ± 0.03 毫升的差誤，即相当于标度指示的 $\pm 0.0015\%$ 碳。显然，这一誤差对于低含量碳的测定是不利的。

本文企图从鞍山鋼鉄公司多年来的定碳实践中，〔2〕提出一种气体容量法定碳的新型标度——所謂“不比讀数标度”。（我們相应地称古典的标度为“比讀数标度”。）目前，本标度不仅在这里，且已在我国許多鋼鉄化驗室获得广泛的应用。由于不比讀数标度在讀数时允許测量管与水准瓶中的封閉液液面不等高，具有操作簡易和客观、准确的优点，在我国各化驗室的日常定碳工作中，現在由本法担負的分析試样每天已超过1000个。

一、不比讀数标度理論公式的导出

1. 不比讀数标度理論公式的导出：如图一中A态，是时， CO_2 已被吸收，所讀取的混合体系体积减少的毫升数 V' 与残存氧气的克分子数 n_{O_2} （ $=N-n_{\text{CO}_2}$ ）之間的关系为

$$(P_0 - P_w)(V_0 - V') = (N - n_{\text{CO}_2}) RT \dots\dots\dots (1)$$

式中， P_0 —大气压强； V_0 —测量瓶的总容积； T —当时的温度（°K） P_w —当时的饱和水蒸汽压强； N —混合体系中 O_2 及 CO_2 的总克分子数； n_{CO_2} 的克分子数； R —气体常数。这里，A态即为“比讀数”时的状态，因而本式可相应地视为“比讀数标度”的表达式。

当令水准瓶下降到規定位置（如图一中的B态），此时系統由原来的“比讀数”过渡到所謂“不比讀数”。为使用 and 推导上的方便，把恰使水准瓶与测量管中的封閉液液面自然平衡于标度零位时，水准瓶所处的位置作为此規定位置。于是有：

$$(P_0 - P_w)(V_0 - V') = [(P_0 - P_w) - \rho g(h + \Delta h)](V_0 - V) \dots\dots\dots (2)$$

式中， ρ —封閉液密度； g —重力加速度； h —从标度的零位到测量管的液面之間的液柱高度； Δh —水准瓶的液面至标度的零位之間的高差； V —测量管中与高度 h 相应的液柱体积。若以 S 和 S' 分别表示测量管和水准瓶的平均横截面积，显而易见：

$$h + \Delta h = V \frac{1}{S} + \frac{1}{S'} \quad \text{令} \quad \frac{1}{S'} + \frac{1}{S} = \alpha$$

則可合併<1>及<2>为

$$[P_0 - P_w - \alpha \rho g V](V_0 - V) = (N - n_{\text{CO}_2}) RT$$

注意到 $(P_0 - P_w) V_0 = NRT$ ，整理下式之后得：

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P_0 - P_w + V_0 \alpha \rho g}{RT} \cdot V - \frac{\alpha \rho g}{RT} \cdot V^2 \dots\dots\dots (3)$$

将<3>式略加配方变换之后得:

$$\left[V - \frac{P_0 - P_w + V_0 \alpha_0 g}{2 \alpha_0 g} \right]^2 = - \frac{RT}{\alpha_0 g} \left[n_{CO_2} - \frac{(P_0 - P_w + V_0 \alpha_0 g)_2}{4 \alpha_0 g RT} \right] \dots\dots (4)$$

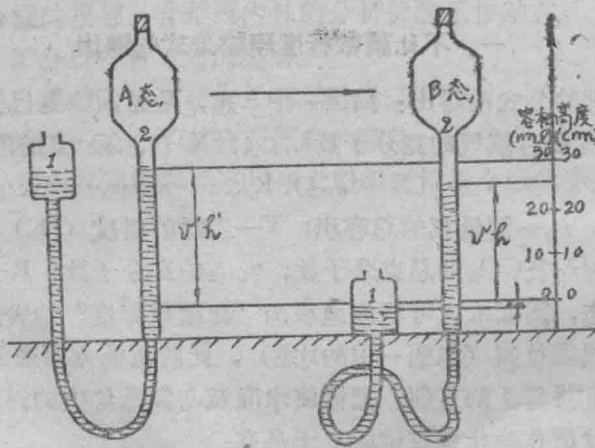
<4>式是一个通过 $V - n_{CO_2}$ 坐标系零点的 $X^2 = -2PY$ 型的抛物线方程。删去其没有物理意义 V 的解之后得

$$V = \frac{P_0 - P_w + V_0 \alpha_0 g}{2 \alpha_0 g} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4 \alpha_0 g RT n_{CO_2}}{(P_0 - P_w + V_0 \alpha_0 g)^2}} \right] \dots\dots\dots (5)$$

让我们注意到: 在一般情况下, 二氧化碳与理想气体已有颇大的偏差, 必须进行修正。[3]。[5]若令此修正系数为 b_0 , (后面将阐明, $b_0 = 0.9943$) 即经过修正后的不比读数标度的基本公式为:

$$V = b_0 \cdot \frac{P_0 - P_w + V_0 \alpha_0 g}{2 \alpha_0 g} \cdot \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4 \alpha_0 g RT n_{CO_2}}{(P_0 - P_w + V_0 \alpha_0 g)^2}} \right] \dots\dots\dots (5)$$

2. 温度压力校正系数基本公式的确定: 如果把公式(3)稍加变换, 并令 $n_{CO_2} = n_0$
 $= \frac{G}{12.011 \cdot 100} \cdot C\%$, 则



图一、在钢铁定碳中二种操作状态的过渡
 A态: 古典的比读数标度在读数时的状态;
 B态: 不比读数标度在读数时的状态;
 1. 水准瓶; 2. 一测量瓶(管)

$$C\% = \left[\frac{P_0 - P_w + (V_0 - V) \alpha_0 g}{GRT} \right] \cdot 1.2011 \cdot 10^3 \cdot V$$

其中, $C\%$ 表示试样中的含碳量; G 为称样重量。若从式<5>中解出 n_0 相当于含碳量 $C\% = 1.5\%$ 时的体积数, (用符号 $U_{1.5\%}$ 表之) 将下式中第一分式的变数 V 用此常数的 $\frac{1}{2}$ 代之, 即可获得其线性近似解:

$$C\% = \left[\frac{P_0 - w + (V_0 - 0.5U_{1.5\%}) \alpha_0 g}{GRT} \right] \cdot 1.2011 \cdot 10^3 \cdot V \dots\dots\dots (6)$$

式(6)可作为计算温度压力校正系数的基本式。例如, 倘在 $t=16^{\circ}\text{C}$, $P_0=76\text{mm.汞柱}$ 时令 $K=1.000$, 即校正系数依下式计算:

$$K = \frac{289.2[(V_0 - 0.5U_{1.5})\alpha_{25} + P_0 - P_w]}{(273.2 + t)[(V_0 - 0.5U_{1.5})\alpha_{25} + \frac{746.4}{760} \cdot 1.013 \cdot 10^6]} \dots\dots\dots (7)$$

显然, 本式只适用于以稀硫酸为封闭液的情况, 对于食盐水或 CaSO_4 溶液为封闭液的情况, 须将与 P_w 有关的数值分别作相应更动。

二、不比讀数标准精確度的評定

不比讀数标度的精确度应包括二部分, 即关于基本公式(5)的精确度和由于引用了近似解(6)而带入公式(7)中去的誤差問題。前者在古典的比讀数标度的場合同样存在, 並以修正系数的不規定性来表徵。由于迄今文献上对于 α 的評述尚不够严密和全面, 本节亦将予討論。

1. 关于修正系数的确定及其精度的討論: 在标准状况下, 理想气体的克分子体积比实际的二氧化碳气体偏高0.67%。[3]、[4]、[5]、[6]、[7]以往有关鋼鉄中碳的气体容量法則定的文献中, 均以此进行修正, [3]、[4]、[5]而完全忽略了由于温度压力的改变所可能引起这一偏高数值的不規定性。不用說, 这是不符合实际的, 不合理的。

从公式(5)看出, 修正系数可用下式表示:

$$b_0 = \frac{\text{在該溫度压力下, 該CO}_2\text{气体的实际体积 (V}_{\text{CO}_2}\text{)}}{\text{在該溫度压力下, 同量的理想气体的体积 (V}_{\text{理想}}\text{)}} = 1 - \left[\frac{V_{\text{理想}} - V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{理想}}} \right]$$

据此, 讓我們首先确定 $P_0=760\text{mm.汞柱}$, $t_0=16^{\circ}\text{C}$ 下的修正系数 b_0 。按照以前的方法, $p_0 = p_0 = 1 - 0.67\% = 0.9933$ [3]、[5]。这一数值是在认为 CO_2 在 0°C — 40°C 其等压膨胀系数均为

$\frac{1}{273.2} = 3.660 \cdot 10^{-3}$ 时获得的。但实际上此时其等压膨胀系数却是 $3.732 \cdot 10^{-3}$ [7] 据此算出, 当

$t=16^{\circ}\text{C}$, $P_0=41\text{atm}$ 时, 理想气体的克分子体积只 CO_2 偏高0.57%, 故 $b_0 = 1 - 0.57\% = 0.9943$ 。可見, 古典法中由于忽略了实际 CO_2 气体与理想气体的等压系数值的偏差, 导致了其修正系数数值的偏低。茲将 b_0 数值代入公式(5) =

$$V = 0.9943 \cdot \frac{P_0 - P_w + V_0 \alpha_{25}}{2 \alpha_{25}} \cdot \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4 \alpha_{25} R T t_0}{(P_0 - P_w + V_0 \alpha_{25})^2}} \right] \dots\dots\dots (8)$$

作为不比讀数标度的基本公式, 本式只对于 $t=16^{\circ}\text{C}$, $P_0=1\text{atm}$ 时才足够精确。若温度压力发生变化, b_0 的数值也将随之波动。这种波动实际上就构成了古典气体容量法定炭中标度方面的理論誤差。

下面, 我們从ICT上記載的等压膨胀系数的数据出发, 用內插法求得定 $P_m=680, 760, 780$ mm汞柱下的等压膨胀系数, 以算出在不同温度压力下 CO_2 气体的克分子体积, 並与理想气体作比較。茲将一般定碳的工作温度压力下所算出的数值列于表一:

不同温度压力下的修正系数的数值

表一

P _{М. нг}	t°C	V (升/克分子)		$\frac{V_{理想} - V_{CO_2}}{V_{理想}} \times 100\%$	b
		CO ₂	理想气体		
0.76	0	22.263	22.414	0.674	0.9933
0.76	10	23.094	23.234	0.602	0.9940
0.76	16	23.592	23.727	0.569	0.9943
0.76	40	25.585	25.696	0.432	0.9957
0.78	10	22.50	22.64	0.61	0.9939
0.78	40	24.93	25.04	0.42	0.9958
0.68	10	25.81	25.97	0.61	0.9939
0.68	40	28.59	28.72	0.45	0.9955

从上表可以看出，系数 b_0 的数值实际上在0.9939—0.9958之間，因而公式(8)的系数应更严格地表示为：

$$b_0 = 0.9943 \begin{matrix} +0.0015 \\ -0.0004 \end{matrix}$$

这就是說，按照本系数所能达到的精密度，它可能导致分析結果产生的最大相对誤差为0.15%。必须指出，前此的文献将系数定为0.9933，这就使这一誤差加大到了0.25%。

2. 关于温度压力校正系数的精确度問題：据以进行本系数計算的基本关系式(7)系从公式(3)的綫性近似解式(6)演化而来。本节只討論由于引用此近似解而給校正系数K带来的誤差。当然，修正系数 b_0 随温度压力波动的誤差也同样是K的誤差的重要组成部分，但由于它已在前面被詳尽地討論过，这里将不予贅述。

比較式(6)与式(3)之后可見，它們之間的最大偏差J是

$$J \leq \pm \frac{0.5U_{1.5} \alpha \rho g}{P_0 - P_w + V_0 \alpha \rho g} = \pm 0.9\%$$

J是一个与含碳量C%有关的量，其次，温度压力的改变，可以引起 $U_{1.5}$ 或V的胀縮，因而也与J的大小发生次要的关系。注意到公式(7)中的系数K已与含碳量无关，因而，其数值的稳定性(不包括所带入的)就只决定于温度压力变化这一次要因素。計算表明，在一般定碳的工作温度和压力的范围内，气体因受到温度压力的影响而发生体积胀縮的相对变化率約为 $\pm 10\%$ 。这就是說，温度压力校正系数K自身的最大誤差(不包括修正系数 b_0 所带入的那一部分)只为公式(6)的偏差的10%，即K的最大偏差为：

$$\pm \left[\frac{0.5U_{1.5} \alpha \rho g}{(P_0 - P_w + V_0 \alpha \rho g)} \cdot (10\%) \right] = \pm 0.1\%$$

我們曾把用公式(7)算出在各种温度压力下的校正系数表去与用公式(5)並在令C%=1.5%条件下所算出的校正系数表加以比較，最后确认，它們之間的相对差誤只在个别場合下才达到 $\pm 0.1\%$ 。这就是說，在不比讀数标度的場合，由于其引起的含碳量与气体容积之間的稍微非綫

性关系，給分析結果造成的相对誤差，只在个别情况下才能达到 ± 0.1 。这样的精度当分析值高达1.500%时，其所造成的差誤才达到 $\pm 0.0015\%$ 碳，与古典法中由于不能保証二液面的高差小于 ± 0.1 厘米的情况相当。由此可見，不比讀数标度不仅以其操作手續上的簡易，且以其更高的精确度显示了比古典的“比讀数标度”具有更大的优越性。

虽然公式(7)中的是一个与仪器有关的参数， g 也与仪器的安装地点有关，但由于这些数值在具体的仪器中已經固定，对于不同的仪器(或安装在不同地点)，其变化率也不大。因此，它对于精度的影响可以略而不計。(同理可以略去的溫度变化率的影响。)据此，在实际使用上完全可以与古典方法类似地去利用同一事先編好。例如可以按公式(7)編制——的溫度压力校正系数表。我們愿意指出：制造出值的相对变化率不大的、可以够精确地去使用同一 K 值表的不比讀数标度定碳仪的工艺問題，已被我国的仪器制造工作者成功地解决。

三、鋼鉄中碳的自动快速測定

目前流行于鋼鉄化驗室中的快速定碳方法——气体容量法，固然准确可靠，方法的普用性也大，但它的操作方面却有严格的要求，且手工劳动的强度較大。定碳的其它方法〔8〕〔9〕〔10〕(指物理法或物理化学法)或多或少地要在准确度、可靠性、分析范围或普用性方面稍逊于气体容量法。按照不比讀数标度的原理制造出来的鋼鉄定碳仪，不仅完全保留了古典气体容量法的精华、由于它大大簡化了讀数操作，这就在設計和制造上給不必实现自动記錄的工序自动化定碳仪創造了极大方便。毫无疑义，由于目前鋼鉄定碳的工作不断大量地被千百个不同技术水平的人重复着，因此，採用带有不比讀数标度的自动定碳仪去代替現行的手工奥氏定碳仪，可以置定碳工作于最严格一致和最有利的条件下进行，从而使每个分析数据更接近客观，这不仅从根本上克服了古典方法的弊病，而且其在經濟上的意义也是不可忽視的。据此，我們設計並試制了一台适于鋼鉄的炉边和定类分析用的定碳工序自动化仪器。仪器中除分析結果的記錄和向燃烧炉装、取分析样品外，其余工作均能連續地按程序地自动进行。其每自动分析二只样品的時間只需三至三分半钟。根据連續进行2100次空白分析的統計，自动分析仪的单次均方誤差为 $\pm 0.0026\%$ 碳。

1. 仪器的簡述：自动定碳仪在設計上系以带有不比讀数标度的古典气体容量法定碳仪为依据。仪器的程序自动控制以自动定时为基础；用專門設計的旋动式自动閥作为仪器的通路自动开关，自动閥的定角誤差(即轉动到規定位置上去的偏差)，不大于 $\pm 1^\circ$ 。吸收操作的推动即以压力为0.2KG的壓縮空气进行。仪器提供了二种可供任意选择的通氧燃烧試样的時間，以滿足高碳試样和低碳試样对于燃烧時間的不同需求。同时，为最有效地利用有限的測量瓶容积和通氧燃烧時間的全程，試样燃烧时氧气的供給量也分別地按不同阶段逐漸增大。为此，流量自动控制組件自动完成如下的流量自动控制：对于中低碳鋼的分析，在試样燃烧全程的60秒中，氧气供給量分二阶段增大；在鉄、高碳鋼和合金鋼鉄試样的分析中，用90秒燃烧，氧气分三段加大。关于上述燃烧試样全程時間，分阶段通氧中各段時間的分配和氧气流量的調协，还可以根据需要进行变更調整。最后，本仪中关于燃烧气体体积的精确量取，乃利用封閉液体在測量瓶与水准瓶所构成的U形管中二液面自然平衡的原理实现。

自动定碳仪的設計，构造及工作，另有专文描述〔11〕。

2. 試样和标准样品的分析：自动定碳仪經過与古典的手工分析方法进行充分的对照分析后，已在生产上应用了一年之久。表二举出数万件生产分析和对照分析中的一少部分代表性数

据。

在对照分析阶段及用于生产后的部分分析结果

表二

記 号	品 名	供 样 单 位	分 析 结 果 (% 碳)		
			供給样品单 位的分析值	自动化分析值	标称值或仲裁 分 析 值
5921	重軌标准鋼样	鞍鋼中央試驗室	0.71	0.71	0.71
—	标准鋼样	上海材料研究所	—	0.64	0.643
61—31	焊 条	鞍鋼焊管制品厂	0.061	0.065	—
2521	鋼 样	鞍鋼西部机修厂	0.32	0.32	—
7—5	鑄造生鉄	鞍鋼鑄管厂	3.74	3.81	3.81
3—175	鋼 样	鞍鋼北部机修厂	1.15	1.19	1.19
5814	炼鋼生鉄	鞍鋼中央試驗室	—	3.48	3.46
5926	标准鋼样 (車軸鋼)	〃	—	0.11	0.11
5927	标准鋼样 (高磷薄板)	〃	—	0.41	0.41
23—298—1	炼鋼炉前試样	鞍鋼第三炼鋼厂	—	1.23	1.24
23—322—2	鋼 錠	〃	—	0.17	0.17
A—60	初軋鋼錠	鞍鋼第一初軋厂	—	0.817	0.81
—	合 金 鉄	—	—	5.74	5.75

必須說明，在数万件利用自动定碳仪完成分析的試样中，最少有佔总量 5% 的試样被抽出进行仲裁分析或用宏碼抽查方式进行分析再現性的考查。作者十分兴奋地指出：迄今已分別使用多种分析方法检查了約1000件用自动定碳仪分析的准确性，結果表明，所有被检查过的数据沒有一件超出冶金工业部部頒的允許公差。可見，自动定碳仪在提高分析結果的实际正确性方面的效能是卓越的。

四、結 論

本文推荐了一种用于鋼鉄中碳的气体容量法測定的新型标度——不比讀数标度。推导出不比讀数标度的基本关系式。确定了在測定条件下用理想气体方程式来描述实际二氧化碳气体时，其修正系数为： $0.9943^{+0.0015}_{-0.0004}$ ，从而修正了古典法中誤差較大的0.9933这一习惯值。

闡述了在使用不比讀数标度中与进行溫度压力校正有关的諸問題。評定了本标度給校正系数

○常来的最大相对误差为 $\pm 0.1\%$ ；指出了编制此校正系数表的基本关系式。

不比读数标度不仅大大改进了古典的气体容量法，使其在操作上简化，分析结果更为客气精确，最有意义的是它给以气体容量法为基础的自动定碳仪提供了设计依据，本文指出并证实了定碳的自动化方法在消除人为错误，保证了分析准确性方面卓越的成效。

致谢及声明：承导师关山，工程师严行建、盛一飞及中国科学院谭炳煜先生等提出许多宝贵意见，作者谨致谢忱。

自动定碳仪系由鞍钢中央试验室与上海分析仪器厂合作试制。参加工作者还有：江左、魏建新、赵烘江、白雨丹、张平、项宏武等同志。一併致谢。

参 考 文 献

1. С. Э. Флиш等：普遍物理，高等教育出版社。1955。
2. 鞍钢中央试验室，定碳仪的改进（内部资料），1956。
3. А. П. Грошев ТЕХИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ГОСХИМИЗДАТ, МОСКВА 1958
4. Е. В. Алексеевский等：定量分析（下册），高等教育出版社。
5. J I S, G 1211. 1958。
6. HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 41 th edition.
7. I C T, II, 1928。
8. К. И. СЕВАСТЬЯНОВА ЗАВ ЛАБ 27, №2, 229, 1961。
9. 安富繁雄等：铁钢；№3, 294. 1961。
10. А. М. ТУРИЧИН ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ НЕЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН; ГОСЭНЕРГИЗДАТ, МОСКВА. 1954。
11. 陈兴坤等：钢铁中碳的快速自动测定，辽宁省金属学会1962年年会论文。

Ni_3Al 相中鎳、鈷、鋁的連續測定法

中国科学院金属研究所 白玉文

Ni_3Al 相是弥散沉淀于鎳基合金的强化相，主要成分为 Ni_3 (Ni , Cr , Co , Fe , Ti , W , Mo)。在进行元素分析前，用磷酸(20%)溶液电解，使与基体合金分离。

由于电解分离的試样量少，而元素含量较高，似乎不便于采取一般合金分析的惯用方法，乃根据相的特点和所含的元素，研究鎳、鈷、鋁的連續測定法。我們发现当沉淀高氯酸化六氨合鎳时，加过氧化氢使鈷氧化为高价鈷氨絡离子，不仅可以防止鈷的共沉淀，而且可能利用这一絡合物的颜色作为较高浓度鎳的一个新的光度測定法。同时也发现在高氯酸氨溶液中加入过氧化氢比一般溶液所得鋁的消光度高，从而也为过氧化鋁的光度測定法提供了新的条件。因此在試样溶解后，如使鎳成高氯酸化六氨合鎳沉淀[4]，以氨羧絡合剂滴定法測定鎳；鎳的滤液不加試剂即直接用光度法測定鈷；測定鈷后的残液，以氢氧化鈉使鈷、鈦等沉淀，最后測定过氧化鋁絡合物的消光度定量鋁。連續測定此三元素只用試样0.1克，全部操作簡便迅速。所用試剂也只是高氯酸，氨水，过氧化氢，氨羧絡合剂等一般試剂，仪器为浦氏光度計，可以获得較滿意的結果。

一、鎳 的 測 定：

在許多測定鎳的方法[1][2][3][4]中我們採用了LuKe[4]在高氯酸溶液中加入过量氨水获得高氯酸化六氨合鎳沉淀的方法，但为了避免用有毒試剂，改以氨羧絡合剂滴定[5]。由于 Ni_3Al 相中含有較多量的鈷、鋁、鋁、鈦、鉻等，特别是鈷易伴隨鎳沉淀，需用較多量的檸檬酸和过氧化氢掩蔽。

(1) 实验操作法

取鎳試液，加高氯酸(60%)約5毫升，蒸发至生高氯酸白煙。稍冷却，加水20毫升，煮沸。加檸檬酸(10%)5毫升，氨水(比重0.9)25毫升，过氧化氢(3%)20毫升，搖均匀后迅速以流水冷却至20℃以下並繼續冷却5—10分钟。用中等滤紙过滤，用洗液(氨水100毫升，水100毫升，高氯酸15毫升，檸檬酸1克)洗滌3—4次。用水将沉淀洗入原烧杯中，加盐酸(1:1)5毫升溶解，用水稀释为100毫升。由其中分取10毫升(鎳含量不宜超过10毫克)稀释至100毫升，加紫尿酸銨指示剂，用0.05M氨羧絡合剂滴定至紫紅色終点。

(2) 測完含量范围及沉淀条件。

文献記載[4]沉淀鎳以水冷却至5℃以下，測定最低含量为10毫克。我們的实验也获得同样的結果。但为了操作簡便不用水改用流水冷却至20℃以下放置5—10分钟，虽然沉淀的效果不如水冷却的条件，但回收率也可达到95%。30毫克以上可得恒定的結果。用純硫酸鎳，按实验操作并試驗結果如图1

沉淀的溶解度除了受溫度的影响外，还要受溶液的稀释度，即也应考虑溶液的体积。根据試驗当加入氨水时試液的量越多，鎳的回收率也相应的降低。故加氨水前溶液的量以25—30毫升，加入氨水后沉淀鎳的总溶溶液量60—70毫升为宜。否則有降低回收率的驅势。

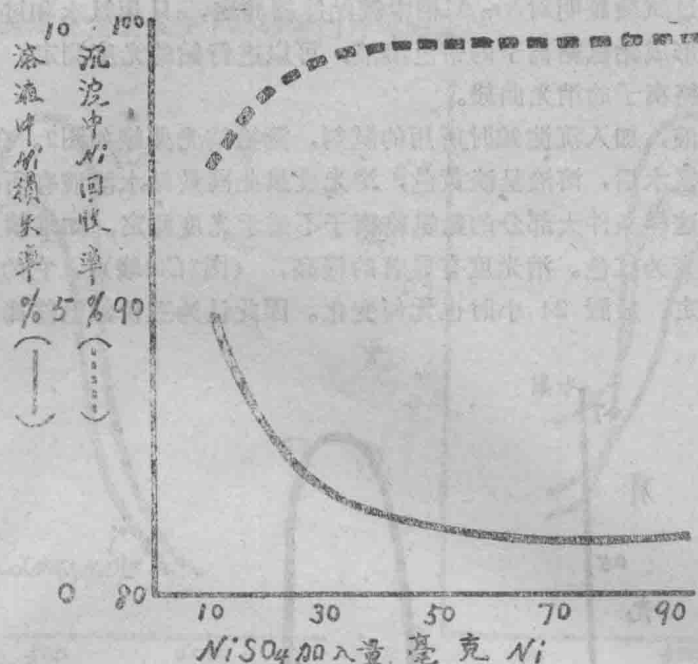


图 2

(3) 氨水的量及沉淀的PH

固定盐酸 (60%) 的量为 5 毫升, 加入不同量的氨水 (比重 0.9) 沉淀镍, 结果发现在 PH 9 左右开始有镍的沉淀, PH 10—11 沉淀较完全。氨水的量中和高氯酸后过量 10—20 毫升可得定量的结果。多量的氨水对沉淀并无何影响。故当溶解试样后高氯酸的量如控制在 5—10 毫升加氨水 25 毫升即可。

(4) 共存元素的影响。

Ni_3Al 份相中主要成分为镍, 铝, 钼, 钛, 铬, 等。其中钴, 铝, 钛等易件随镍共沉淀。LuKo[4]指出钴超过了毫克, 对氰化钾滴定有影响。可是我们采用铬合滴定法也有干扰。为此以 10%, 的柠檬酸 5—10 毫升及 3%, 的过氧化氢 20 毫升作掩蔽剂, 取合镍 100 毫克的溶液分别按试样实际存在的各元素, 加入钴 (10 毫克), 铬 (3 毫克), 钛 (3 毫克), 铝 (6 毫克) 进行试验, 可得镍的回收率为 99—100%。如果柠檬酸及过氧化氢不足, 对镍的影响虽然不很明显, 但对连续测定的其他元素不容忽视。以钴为例 100 毫克镍中加入 10 毫克钴, 加过氧化氢 (3%) 5 毫升, 用亚硝基 R—盐法测[6]定镍溶液中的钴, 只测出 5—9 毫克。过氧化氢的量增至 20—25 毫升可回收 9.5 毫克以上的钴。为考虑共存元素和镍中的回收率, 氨羧络合剂的滴定度宜用类似标钢或配制混合试样标定为宜。

二、钴的测定

为考虑 Ni_3Al 相中钴的连续测定, 未用一般的电位差法[2]和亚硝基 R—盐法[6]。根据二价钴氨络离子易被氧化, 而三价钴络离子有独特的稳定性[4][7][8], 因此设想有可能利用它作为

測定鈷的光度法。經過試驗證明對 Ni_3Al 相中鎳鈷連續測定，只用氨水和过氧化氢一次操作，不僅鎳鈷分離同時也能形成鈷氨絡離子的帶色溶液，可以進行鈷的光度測定。

(1) 高价鈷氨絡離子的消光曲線。

取一定量的鈷溶液，加入沉淀鎳時所用的試劑，測繪消光曲線如圖2。在含有5毫升高氯酸的鈷溶液中加25毫升濃氨水後，溶液呈淡黃色，消光度雖此同量鈷水溶液有所增加（2圖的1綫）。但不明顯，這說明在這樣條件大部分的鈷氨絡離子不適於光度測定。如繼續加过氧化氢使鈷氧化為三價，則溶液迅速變為紅色。消光度有顯著的提高，（圖2的2綫），它的極大峯在500—530 $\text{m}\mu$ 波長之間。且較穩定，放置24小時也無何變化。因此認為三價鈷氨絡離子可以作為光度測定法。

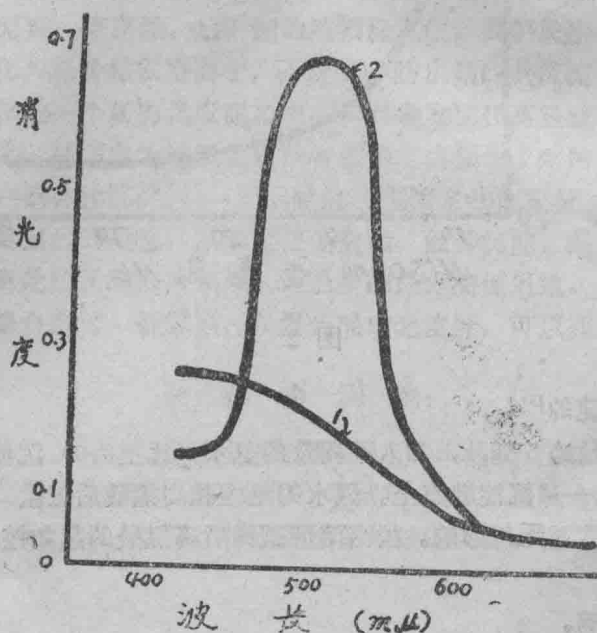


圖 3

(2) 高价鈷氨絡離子的組成

紅色鈷氨絡離子可能有三種〔7〕〔8〕。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$ 紫色 一氯五氨合鈷 (I) Ⅲ 離子

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^+$ 紅色 一水五氨合鈷 (II) 離子

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ 洋紅色 碳酸四氨合鈷 (II) 離子

本試驗無氯離子參加，故第一種形式不存在，後二者的消光曲線如圖3。

碳酸四氨合鈷 (II) 絡離子大於一水合鈷 (II) 絡離子的消光度，因此我們採採用 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ 為比色依據。

a. 氧化劑的選擇

二價鈷鹽可以在含有過量碳酸銨的氨溶液中通入空氣〔7〕〔8〕加过氧化氢〔4〕進行氧化。我們除用过氧化氢外並試驗了高硫酸銨，溴水，过氧化鈉等。結果如圖4。可以看出不僅过氧化氢，而且高硫酸銨，溴水，过氧化鈉等均可使鈷氧化。而以过氧化氢及高硫酸銨效果最好。过氧化鈉氧

化的效果較差。氧化時間在室溫條件下20分鐘內即可完全。

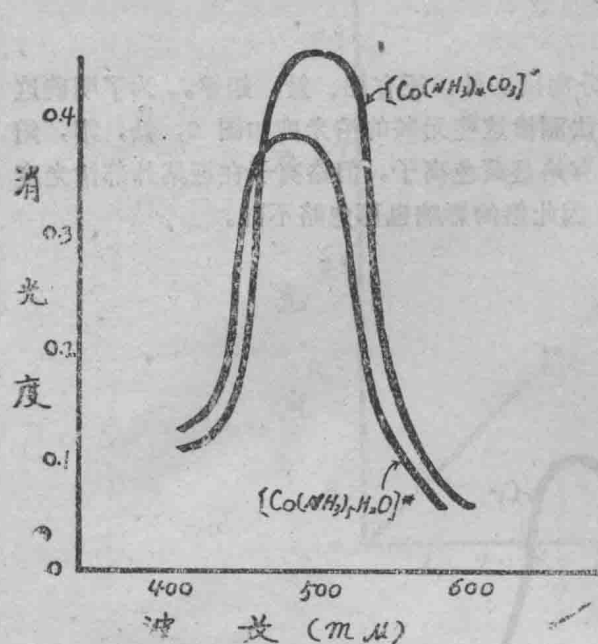


图 4

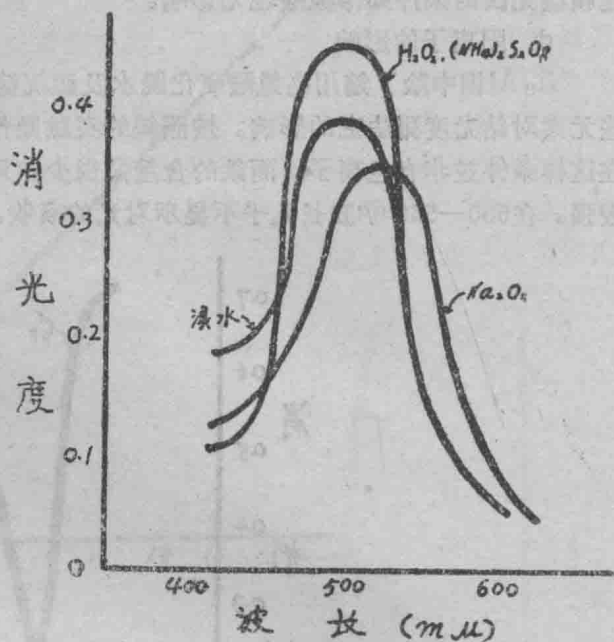


图 5

6. 碳酸銨量对光密度的影响

为了确定形成洋紅色鈷氨絡离子，碳酸銨过量的程度。用0.001M鈷的高氯溶液，加入含有同量的碳酸銨的氨水，然后以过氧化氢氧化，測驗結果如图 5。碳酸离子的量，按克分子量計算，需超过鈷的20倍。而且需加氨和氨水同时加入。先加或后加效果均不明显。

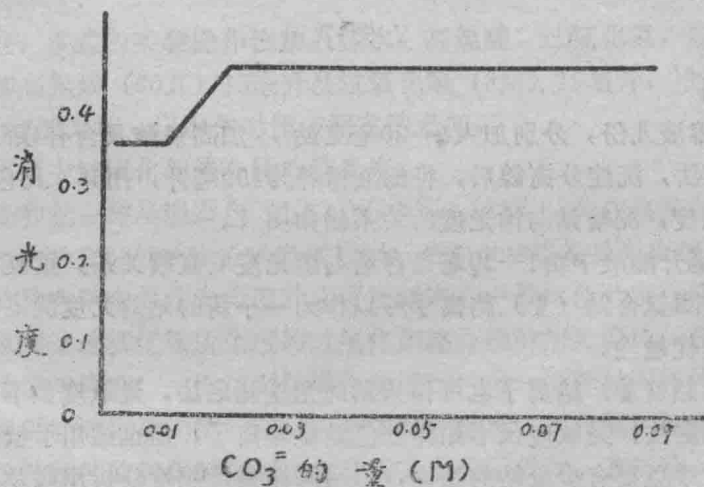


图 6

c. 阴离子的影响

我們采用的鈷氨絡合物的結構为，

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{X}$ ，其中X为存在于“外界”的阴离子，我們曾用硝酸根，硫酸根，氯离

子代替高氯酸盐作比較試驗。均可获得同样結果。但硫酸溶液氧化进行得較緩慢，其他阴离子在連續測定法的条件如檸檬酸也无影响。

d. 阳离子的影响

Ni_3Al 相中除了鎢用高氯酸氧化脫水及鎢沉淀分离出去外，还有鋁、鈦、鉬等。为了明确这些元素对鈷光度測定法的影响。按照鎢的實驗操作法測繪这些元素的消光度如图 6，鈦，鋁，鉬在这样条件並非有色离子。而鉄的含量又很少。只有鉻是黄色离子。但鉻离子在近紫外部消光度較强。在500—530 $\text{m}\mu$ 波长几乎不显示对光的吸收。因此鉻的影响也可忽略不計。

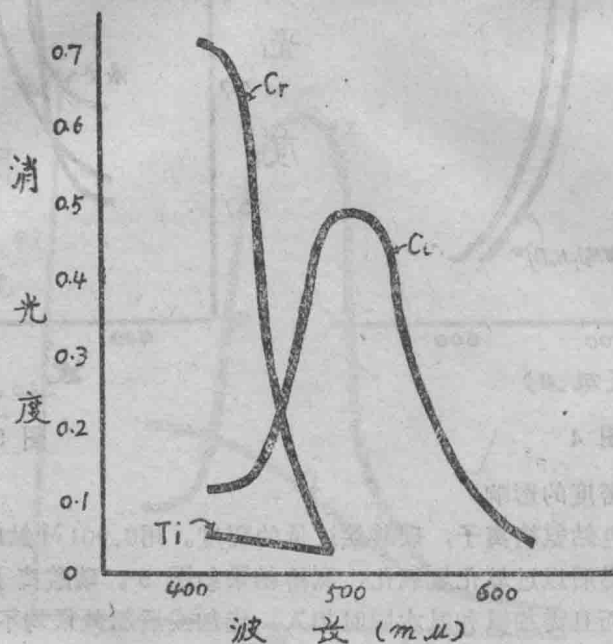


图 7

(4) 分析用綫

取純鎢0.1克的溶液几份，分別加入1—20毫克鈷，加高氯酸及含有碳酸鈷的氨水，过氧化氢，按鎢的實驗操作法，沉淀分离鎢后，将滤液稀释为100毫升，用5 cm 比色槽，553滤光板，以水作对照液測定消光度，測繪鈷与消光度的关系綫如图 7。

鈷的含量在100毫升溶液中由1—20毫克含量与消光度成直綫关系，重复性及稳定性均較好。因此认为洋紅色碳酸四氨合鈷(Ⅲ)絡离子可以作为一个新的鈷的光度測定法，特別对相中鎢，鈷的連續測定更有其优越性。

紅色一水五氨合鈷(Ⅲ)絡离子也可作为鈷的光度測定法，灵敏度虽不如洋紅色鈷氨絡离子也可作为鈷的光度測定法，灵敏度虽不如洋紅色鈷氨絡离子，但也适用于較高含量鈷的試样。

虽然在沉淀鎢时难免要有少量鈷的損失，但用同样条件測繪分析用綫是可以补偿的。我們用10%的檸檬酸溶液5—10毫升及过氧化氢(3%)20毫升，含鈷量至10毫克，回收率也可达95%。