

金屬的特快分析法

第一輯

机械科学研究院

上海材料应用科学研究所 編

冶金工业出版社

22

7

75.22
J77

金屬的特快分析法

第一輯

机械科学研究院上海材料应用科学研究所 編



冶金工業出版社

1101084

5172

本書包括七篇有关黑色和有色金屬的特快分析法的論文。

本書介紹的是特快分析不銹鋼中七元素、普通鋼中五元素、生鐵中六元素，鋁合金中七元素、純鋁中三元素、純鋅中四元素和鎂合金中六元素的方法。这一方法的特点，在於分析速度与光譜法相同 或几与光譜法相同；分析的准确度高；所用的設備比較簡單，消耗的藥品少；易於訓練幹部，可以迅速投入生产。

这种特快分析法适用於爐边工作和日常工作。

金屬的特快分析法

机械科学研究所 編
上海材料应用科学研究所
編輯：徐忠本 設計：赵蒼 校对：任瑀
魯芝芳

1957年6月第一版 1958年11月北京第二次印刷 11,000册（累計13,540册）

787×1092·1/32·65,500字·印張3 $\frac{6}{32}$ ·定价(10)0.46元

工人出版社印刷厂印

新华書店發行

書号0644

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版业营业許可証出字第093号

目 录

前 言.....	周宗祥.....	(4)
不銹鋼中七元素的特快分析法	周宗祥, 吳繼祖, 高清华.....	(8)
普通鋼中五元素的特快分析法	周宗祥, 吳繼祖, 高清华.....	(36)
生鉄中六元素的特快分析法	周宗祥, 吳繼祖, 高清华.....	(56)
鋁合金中七元素的特快分析法	周宗祥, 顧里之, 吳誠, 徐克薰, 沈樹亭.....	(76)
純鋁中三元素的特快分析法	周宗祥, 吳誠, 徐克薰.....	(87)
純鋅中四元素的特快分析法	周宗祥, 顧里之, 吳誠, 徐克薰.....	(88)
鎂合金中六元素的特快分析法	周宗祥, 顧里之, 沈樹亭.....	(92)

75.22
578

金屬的特快分析法

第一輯

机械科学研究院上海材料应用科学研究所 編



冶金工業出版社

1101084

5172

本書包括七篇有关黑色和有色金屬的特快分析法的論文。

本書介紹的是特快分析不銹鋼中七元素、普通鋼中五元素、生鐵中六元素，鋁合金中七元素、純鋁中三元素、純鋅中四元素和鎂合金中六元素的方法。这一方法的特点，在於分析速度与光譜法相同 或几与光譜法相同；分析的准确度高；所用的設備比較簡單，消耗的藥品少；易於訓練幹部，可以迅速投入生产。

这种特快分析法适用於爐边工作和日常工作。

金屬的特快分析法

机械科学研究所 編
上海材料应用科学研究所
編輯：徐忠本 設計：赵蒼 校对：任瑀
魯芝芳

1957年6月第一版 1958年11月北京第二次印刷 11,000册（累計13,540册）

787×1092·1/32·65,500字·印張3 $\frac{6}{32}$ ·定价(10)0.46元

工人出版社印刷厂印

新华書店發行

書号0644

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版业营业許可証出字第093号

目 录

前 言.....	周宗祥.....	(4)
不銹鋼中七元素的特快分析法	周宗祥, 吳繼祖, 高清华.....	(8)
普通鋼中五元素的特快分析法	周宗祥, 吳繼祖, 高清华.....	(36)
生鉄中六元素的特快分析法	周宗祥, 吳繼祖, 高清华.....	(56)
鋁合金中七元素的特快分析法	周宗祥, 顧里之, 吳誠, 徐克薰, 沈樹亭.....	(76)
純鋁中三元素的特快分析法	周宗祥, 吳誠, 徐克薰.....	(87)
純鋅中四元素的特快分析法	周宗祥, 顧里之, 吳誠, 徐克薰.....	(88)
鎂合金中六元素的特快分析法	周宗祥, 顧里之, 沈樹亭.....	(92)

前 言

光譜分析在冶金工業中起了特別大的作用，這是最快的分析方法，用光譜法分析普通鋼中的錳、矽、鎳、鉻，只需八分鐘。分析鎳鉻不銹鋼中鉻、錳、矽、鎳、鉬、鈦、鈮七個元素，只需十五分鐘至廿分鐘。但光譜分析由於儀器的複雜性，在訓練人才方面，需用不少的時間（見 Алексеевский 所著定量分析化學中 А.Л. Мусакин 的意見）。

光譜分析法，在中國雖已有多年的歷史，但在各廠建立光譜分析室兩年以來，能掌握分析鋼鐵中元素較多的廠，只有個別的廠。總的說來，光譜分析還是非常年青，正是趨於發展與成長的過程，因此經驗還十分缺乏。客觀生產的迅速發展，光譜工作者已作的一些工作，還不能完全滿足要求，尚存在着許多困難問題（見重工業部鋼鐵管理局鋼鐵工業研究所 1955 年分析簡報創刊號）。

考慮到光譜分析的複雜性，人才訓練和摸索條件的困難，以及光譜儀的高價問題等，我們認為在工廠中或在材料品種很繁複的試驗室中，發揮光譜分析的快速作用，還是一個存在的問題，為支持中小型廠的快速分析，並考慮到試驗幹部的培養問題，我們認為進行成套特快分析方法的研究是有必要的。關於特快分析的要求，是力求制定成套的快速分析方法，其分析的速度，須能達到或接近光譜法，而在準確度方面，亦須能符合工廠對於快速方面的要求。

（一）鋼鐵方面

在鋼鐵方面，我們採取了鎳鉻不銹鋼作為第一個試驗的

1965 8.27

5 —

对象,因为不銹鋼的光譜分析法,也是經過克服若干困难,才能得到解决的。依据工厂實驗室雜誌(Зав.лаб.)十六卷第十期上 1256 頁“高合金鋼的光譜分析”中所述,在高合金鋼的冶煉过程中,应用光譜分析矽、鉻、錳、鎳、鈦、鈮和鉬,碰到一系列的困难。問題的困难是:第一必須保證快速分析——以上七种元素的測定, 應該不超过 15—20 分鐘;第二,在鋼中某些需要測定的元素是高含量的(8—20%鉻, 8—18%鎳)。同时另外的元素含量很低,鈮、鉬 (0.02—0.25%)。這些問題,我們在用比色法时,也同样的碰到,但我們順利地完成了十八分鐘不銹鋼中七个元素的特快分析法,其准确度方面,也合乎一般快速分析的要求。

我們又採取了普通鋼作为鋼鐵方面的第二个試驗对象,完成了其中矽、錳、鉻、鎳、磷五元素的十分鐘分析法。按照一般光譜分析的情况,只分析矽、錳、鎳、鉻、則需时八分鐘,故普通鋼的特快分析法在速度方面,与光譜法同,在准确度方面,亦能符合苏联国定的公差。

在鋼鐵方面,採取了生鉄作为第三个試驗对象,也順利的完成了生鉄中磷、矽、鎳、錳、鉻、鉬六元素的十四分鐘定量法。

(二) 有色金屬方面

由於工業进展的速度很快, 關於有色金屬爐边分析方面,以及有色金屬及其合金成品的快速檢查,都成为今日工業上最迫切的要求。各国文献所載的試驗方法,都是一些个别的不完整的快速方法。對於上列的要求,是未能解决的。我們認為只有成套的特快分析方法,才能在分析工作上起超

1101084

越的作用，並能保證有色金屬分析以極短的時間定額。列寧說過“勞動生產率，歸根到底是保證新社會制度勝利的最重要和最主要的條件”。這指示啓發了我們，我們認為有系統的進行有色金屬特快分析的研究，確是重要的和必須的。

我們在援用特快分析的工作條件下，也順利地完成了四種有色金屬的特快分析法：（一）鋁合金中矽、鐵、銅、錳、鎳、鋅六種元素的測定法，分析所需時間為十三分鐘。設於鋁合金分析方法中，多添一人做鎂，則鋁合金中七個元素的測定，需時十五分鐘。（二）純鋁中矽、鐵、銅三種元素的測定法，分析所需時間為十分鐘。（三）純鋅中鉛、鎘、銅、鐵四種元素的測定法，分析所需時間為九分鐘。（四）鎂合金中矽、鐵、錳、銅、鋅、鋁六種元素的測定法，分析時間為十五分鐘。

結論：上開三種鋼鐵及四種有色金屬的特快分析方法，是順利地完成了的。它所以能夠順利地完成，是靠以下的幾個條件：

（一）一般的特快分析法，都是採取類似光譜分析工作班的辦法。光譜分析工作班，通常是由三至四人所組成的。特快分析工作班亦須由二人或二人以上組成。

（二）工作班成員的分工，其最簡單者為平行方式，例如純鋅中四元素的測定法中，由一人做極譜，另一人做比色。最有效的分工方式，為綜合交錯性的，工作班主要成員，須能掌握很多方法，有時須能掌握各種儀器方法，在操作時不受方法的限制。換言之，就是能融會不同的方法而達到最合理的勞動分工。最明顯的例子，是鋁合金的特快分析法，做比色的人，同時兼做極譜。

(三) 制定方法的原則，是以「成套」及「快速」作為制定方法的基本條件，合理地選用現代化分析方法，不受各種不同方法的限制。特別是關於成套的有色金屬快速分析方法，在文獻中所載不多。這次制定方法時，是力求能在有色金屬方面也製成適用於爐邊的成套分析法或快速的「全分析法」。

(四) 為求達到特快分析的目的，在制定方法時，關於分析技術方面，往往須有一系列的技术改進，才能完成它的。

(五) 有關分析過程中的任何問題，均須加以考慮和注意如何去節約時間。譬如特快分析方法對於樣品的要求；必須是細薄的。這些最平凡的問題，往往也是快速方面的關鍵問題。

特快分析的優點，是所用的儀器價格較廉，方法易於掌握，所用藥品亦少，也符合經濟原則。另有一優點，就是這些方法也都可應用於日常工作中，如果操作放得緩慢些（例如用普通攝影極譜儀以代替自動記錄極譜儀）。但由於我們對於這工作的研究才正開始，還存在一些缺點，譬如有色金屬方面，由於樣品品種缺乏，未能全面測定，只就現有的樣品進行了多次的試驗。對於鎳鉻不銹鋼及鋁合金分析的勞動強度尚大，是不適宜於每天須分析巨量材料的大型工廠試驗室的。關於溶液移轉，冷卻和加熱等操作，都待試驗和加以改進，工作過程尚應改為半自動化及自動化，來減少勞動強度。但總的說來，已為特快分析法奠定了一定的基礎。今後應當繼續研究特快分析法，要擴展它的研究範圍，要追隨光譜法逐套解決的研究方式，逐漸地解決和完成全面的金屬特快分析法。

不銹鋼中七元素的特快分析法

我們採用了工作班的办法，作了不銹鋼中七元素（鉻、錳、鎳、矽、鈦、鈮、鉬）的特快分析法，整個操作過程可在18分鐘內完畢。由於各元素的含量高低懸殊，例如含鉻達20%，鎳達10%，而鉬、鈦、鈮等的含量在0.02—0.7%，如應用光电比色計將遭遇困難，調換濾光片也較不方便，這里我們採用了卜氏光度計（Pulfrich Photometer）。

為了能達到特快分析的目的，我們注意到了以下的技術改進：

1) 溶劑選用了溶解能力最強的王水，但這樣使溶液中引入了 Cl^- 及 NO_3^- ，在過去的工作中我們了解到有些元素的比色測定須避免鹽酸的存在，有些須避免硝酸的存在，為了達到操作迅速，我們改進了試驗法，儘可能避免將溶液蒸發，控制它們的條件，例如鉬的比色，微量硝酸的存在反有助於硫氰酸鉬色澤的穩定。

2) 應用濃王水溶解樣品時，須時5—7分鐘，但這樣使矽的比色成為不可能，如利用稀王水溶解時，則須時十數分鐘，所以這里採用2分試料，1分測定矽用，另一分測定其他六元素。

3) 必不可避免的蒸發手續則採用最少量的溶液來進行，例如錳、鉻之測定。

4) 在鉬的測定中，為了縮短硫氰酸鐵的被還原時間，應用鈦為接觸劑並在加熱的情況下進行，使所須時間由原來的十數分鐘縮短為20秒鐘；矽的顯色也在加熱的條件下進行⁽¹⁴⁾。

5) 样品应为細薄者，由於矽採用稀王水溶解，須时較多，也可应用銼刀取样，如此，取样時間虽多耗2分鐘，而溶解時間則可縮短5—7分鐘。

6) 大部分着色試剂系預置容器中，后加之試剂也分別置小量杯中，俾可能作到方便取用。

7) 在不妨碍准确限度的情形下，应用清水作为比較溶液，例如鎳、矽、鉻。

8) 讀取光度計时，仅讀取一面消光度，並不左右讀取，在讀取前須注意兩光柱的投射强度須相等。（应用其中的一种濾光片校对，例如 S53，換用其他濾光片时不再校对）。

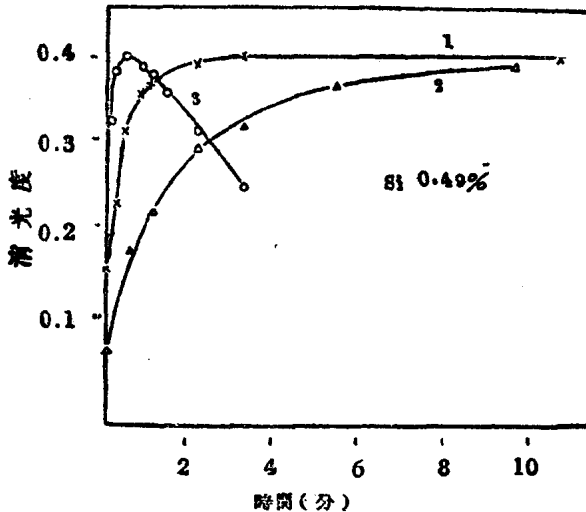


圖 1 矽鋁絡離子的形成与溫度、時間的关系，曲綫 1 於 32°C；曲綫 2 於 10°C；曲綫 3 於沸水中加热

實驗部分及方法

I. 矽

矽酸於微酸性溶液中與鉬酸鉍接合成矽鉬絡離子，然後在草酸的存在下，以硫酸亞鐵鉍使還原成鉬藍⁽³⁾。矽鉬絡離子的形成速度受溫度的影響極大，溫度增高可使速度大為增快⁽¹⁴⁾。我們的試驗結果如圖 1 及 2，於沸水浴中加熱時間以 20—40 秒鐘為適合，過此時間趨於降低。

操作：

1. 儀器：卜氏光度計 (Pulfrich Photometer)。
2. 試劑：1) 混合酸：鹽酸 200 毫升，硝酸 65 毫升，以水稀釋至 1 立升。
2) 草酸溶液：5%。
3) 鉬酸鉍溶液：5%。
4) 硫酸亞鐵鉍溶液：6%，每 100 毫升中加入硫酸 (1:1) 6 滴。

3. 方法：稱取試樣 0.2 克置於 125 毫升錐形瓶中加入預熱的混合酸 25 毫升，加熱溶解，隨時加入水以補充蒸發失去的水，以免矽酸成膠凝體而影響結果，煮沸驅除氮的氧化物，冷卻，於 100 毫升量瓶中稀釋至刻度。

於錐形瓶中預置鉬酸鉍溶液 5 毫升，用移液管吸取溶液 10 毫升加入，並於沸水浴中搖蕩加熱 30 秒鐘。於流水中冷卻(不一定冷卻至室溫)，加入草酸溶液 10 毫升，水 70 毫升，硫酸亞鐵鉍溶液 5 毫升。30 秒鐘後，用 1 公分或 2 公分比色皿和 S72 濾光片，以水為比較液測定溶液的消光度。

在日常工作中，也可在室溫進行着色，即取樣品 0.2 克溶

解於混合酸 20 毫升中，稀釋至 100 毫升。吸取溶液 10 毫升，加入水 25 毫升，鉬酸鉍溶液 5 毫升，放置 5 分鐘（室溫低時放置 15 分鐘以上），加入草酸溶液 10 毫升，硫酸亞鐵鉍溶液 5 毫升；30 秒鐘後，用 1 公分或 2 公分比色皿和 S72 濾光片，以水為比較液測定消光度。

標準曲線以標準鋼樣繪制（普通鋼按方法溶解，過濾應用）（圖 3）。

附註：矽含量超過 1% 時，可稱取 0.2 克試樣，加入混合酸 50 毫升溶解，於量瓶中稀釋至 250 毫升，按上述方法取出 10 毫升顯色，並繪制標準曲線。

測定範圍：0.05—0.8%。

準確限度：±0.03。

I. 鉻

於硝酸銀存在時，用高硫酸鉍氧化試樣溶液，然後測定溶液的消光度⁽⁴⁾，鉻色澤的影響作出空白溶液消除。

操作：

1. 試劑：1) 王水：鹽酸（比重 1.19）2 分，硝酸（比重 1.42）1 分。

2) 硫磷混合酸：水 50 毫升中，加入硫酸（比重 1.84）50 毫升，冷卻後，加入磷酸（比重 1.7）50 毫升。

3) 硝酸銀溶液：每立升溶液中含硝酸 60 毫升，硝酸銀 2 克。

4) 高硫酸鉍溶液：15%，配置勿超過 2—3 日。

5) 尿素溶液：10%，當日配制者。

6) 亞硝酸鈉溶液：2%。

7) 高錳酸鉀標準溶液：0.01 N，將已標定之 0.1 N

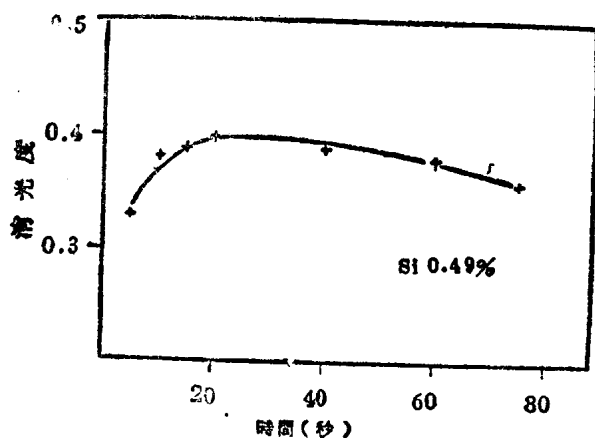


圖 2 矽鉍鉻離子的形成与加热時間的关系

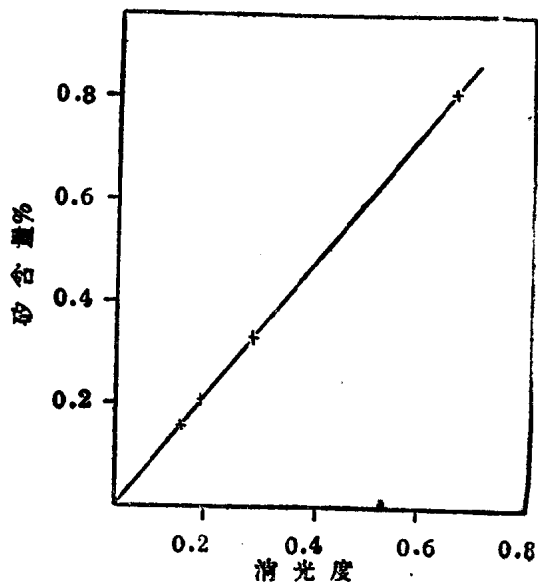


圖 3 矽的标准曲綫

高錳酸鉀溶液稀釋 10 倍制备。

2. 方法：称取試样 1 克于 250 毫升錐形瓶中，加入王水 30 毫升（錐形瓶上加表面皿）徐徐加热溶解之。溶解完畢后，再煮沸約半分鐘，冷却，于 100 毫升量瓶中稀釋至刻度。

于 125 毫升錐形瓶中預置硫磷混合酸 2 毫升，用移液管吸取試样溶液 5 毫升加入，蒸發至生硫酸白烟。冷却加入硝酸銀溶液 20 毫升，高硫酸銨溶液 10 毫升。加热煮沸 2 分鐘，冷却，於 50 毫升量瓶中稀釋至刻度，量瓶中預置尿素溶液 5 毫升或固体 0.5 克。

將溶液傾入 2 公分比色皿中，於一比色皿中預置亞硝酸鈉溶液 1 小滴使高錳酸还原，以此作为比較溶液，用 S53 濾光片測定消光度。

标准曲綫可以标准鋼样按同样操作繪制，或按下述方法繪制：

称取純鉄或已知含低錳的鋼样（即打底鋼样）1 克，按方法溶解，稀釋至 100 毫升。取出 5 毫升溶液者数分，分別加入高錳酸鉀标准溶液 0、1、2、3、4 毫升，加入亞硫酸使还原，然后加硫磷混合酸 2 毫升，蒸至出硫酸白烟，按方法氧化，並測定消光度（圖 4）。

每毫升 0.01N 之高錳酸鉀标准溶液相当於 0.22% 錳含量。

測定範圍 0.05—1.5%。

准确限度 $\pm 0.03\%$ 。

III. 鉻

於硝酸銀存在时，以高硫酸銨將鉻氧化成六价，然后測定