

金属的特快分析法

机械制造与工艺科学研究院

材料研究所 著

第二辑

冶金工业出版社

75.251

878

2.4

金屬的特快分析法

第 二 輯

机械制造与工艺材料研究所 著
科学 研 究 院

冶金工业出版社

金屬的特快分析法 (第二輯)

机械制造与工艺材料研究所 著
科学研究所

冶金工业出版社出版 (北京市灯市口甲45号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第093号

冶金工业出版社印刷厂印 新华書店发行

— * —

1959年11月 第一版

1959年11月北京第一次印刷

印数 7,000 册

開本 327×1168·7/32 • 100,000 字 • 印数 1 $\frac{24}{32}$ •

— * —

統一書号 15062 • 1824 定价 0.62 元

前 言

本輯內容包括三个部分：

第一部分为新增添的特快分析方法，即銅合金、鋅合金、鉛基錫基合金、鈹銅合金、鉻鋼、鉬鋼、鎳鋼的特快方法。特快方法，不局限于金屬，其它方面的特快方法，亦均在研究发展中。

第二部分为超速度的化学分析基本处理方法。为了解决更为困难或复杂分析方法的特快分析問題，就必须將現有湿式分析化学中的迟緩基本处理方法予以研究改进，使成为超速化。超速的基本处理方法就成为改变湿式分析迟緩面貌的基本关键問題。本部分介紹有超速汞阴极电解、超速熔溶、超速溶解等。

第三部分为特快分析自动化方法。我所在发表金屬特快分析方法的时候，就曾經注意到它将是快速分析自动化的开端。1956年6月中国金屬学会上海分会筹委会第一次学术报告中曾叙述过这个問題。当时提出的努力方向，终于在1958年9月实现了。本部份即簡介自动特快化学分析仪-1型及其使用方法。采用I型自动分析仪可在四分鐘內完成普通鋼中錳、硅、磷特快分析的80道分析工序。它的研究成功，为創造其它材料的特快分析自动化方法提供了有利条件。

編者

一九五九年五月

出版者的話

本書內容包括銅合金、鋅合金、鉛基錫基合金、鉍銅合金及鉻鋼、鉬鋼、鎳鋼等的特快分析方法，超速度的化学分析基本处理（超速电解、超速熔溶、超速溶解等）方法以及特快分析自动化方法三个部分。

本書着重介紹了材料研究所最近研究成功的自动特快化学分析仪、超速汞阴极电解仪及其使用方法。这种分析仪的出現，表明了我国分析科学工作者所取得的輝煌成就，并为其他材料的特快分析自动化奠定了良好的开端。

本書适合科学研究机关、冶金厂、机械厂的分析化验人員及高等院校的师生使用。

本輯中“有色金属的特快分析方法”为吳誠、李德安、丁順芬、史再新、袁錫軒、周庆銀等同志所写；“黑色金属的特快分析方法”为吳繼祖等同志所写；“鋼鉄中鋳及鈾的快速分析方法”为吳守忠同志所写。第二部分及第三部分为周宗祥、王宗祥、张乃康、张德威等同志所写。

目 录

第一部分 特快分析法

§ 1 銅合金的特快分析法	7
一、硅的測定(硅鉬藍比色法)	7
二、錳的測定(甲醛肼比色法及過錳酸比色法)	11
三、錫的測定(桑色素比色法)	16
四、鉄的測定(硫氰酸盐比色法)	20
五、鎳的測定(二甲基乙二醛肼比色法)	22
六、鋁的測定(鋁試劑比色法)	24
七、鉛的測定(“打薩宗”比色法)	27
八、磷的測定(磷鉬鉬黃比色法)	29
九、銅鉛鋅三元素之連續測定(氨羧絡合劑滴定法)	32
十、鋅的測定(極譜法)	35
§ 2 鋅合金特快分析法	48
一、銅的測定(二乙基代氨基甲硫脲羧酸鈉比色法)	48
二、鉄的測定(硫氰酸盐比色法)	50
三、鋁的測定(鋁試劑比色法)	53
四、鉛鎘的測定(極譜法)	56
§ 3 鉛基及錫基合金的特快分析法	59
一、錫的測定(碘酸鉀滴定法)	59
二、鉛的測定(EDTA 滴定法)	61
三、鉛的測定(“打薩宗”比色法)	62
四、銻的測定(碘化鉀比色法)	64
五、銻的測定(孔雀綠比色法)	66
六、銅的測定(DDTC 比色法)	67
§ 4 鈹銅合金的特快分析法	70

一、銅的測定 (電解法)	70
二、鉍的測定 (Chrome Azurol S 比色法)	71
三、鉄的測定 (硫氰酸鹽比色法)	74
四、鎳的測定 (丁二脲比色法)	74
五、鈷的測定 (亞硝基紅鹽比色法)	75
六、硅的測定	76
§ 5 鉻鋼中七元素的特快分析法	77
一、鉬的測定	78
二、銅的測定	78
三、鈉的測定	79
四、錳的測定	81
五、鉻的測定	82
六、硅的測定	83
七、鎳的測定	84
§ 6 鉬鋼、鎳鋼中七元素的特快分析法	83
一、磷的測定	89
二、鉬的測定	90
三、銅的測定	92
四、錳的測定	94
五、鉻的測定	95
六、硅的測定	96
七、鎳的測定	98

第二部分 超速度的化學分析基本處理方法

§ 1 超速度汞陰極電解法及其應用	103
一、球墨鑄鐵中鎂的快速分析法	107
二、鋼鐵中鉛的快速分析法	109
三、鋼鐵中鈾的快速分析法	116
§ 2 超速熔溶	123

附例：高嶺土中三氧化二鋁、二氧化硅、三氧化二鐵、

二氧化鈦的特快分析法..... 125

§ 3 超速溶解..... 131

第三部分 特快分析自动化方法

§ 1 自动化分析方法的起源及其实質..... 138

§ 2 自动特快化学分析仪的設置要求..... 139

§ 3 自动特快化学分析仪-I型的簡介..... 140

§ 4 自动特快化学分析仪-I型的結構..... 142

§ 5 分析方法及操作..... 148

§ 6 結論..... 150

75.251

878

2:4

金屬的特快分析法

第 二 輯

机械制造与工艺材料研究所 著
科学 研 究 院

冶金工业出版社

出版者的話

本書內容包括銅合金、鋅合金、鉛基錫基合金、鉍銅合金及鉻鋼、鉬鋼、鎳鋼等的特快分析方法，超速度的化學分析基本處理（超速電解、超速熔溶、超速溶解等）方法以及特快分析自動化方法三個部分。

本書着重介紹了材料研究所最近研究成功的自動特快化學分析儀、超速汞陰極電解儀及其使用方法。這種分析儀的出現，表明了我國分析科學工作者所取得的輝煌成就，並為其他材料的特快分析自動化奠定了良好的開端。

本書適合科學研究機關、冶煉廠、機械廠的分析化驗人員及高等院校的師生使用。

本輯中“有色金屬的特快分析方法”為吳誠、李德安、丁順芬、史再新、袁錫軒、周慶銀等同志所寫；“黑色金屬的特快分析方法”為吳繼祖等同志所寫；“鋼鐵中鎳及鈾的快速分析方法”為吳守忠同志所寫。第二部分及第三部分為周宗祥、王宗祥、張乃康、張德威等同志所寫。

前 言

本輯內容包括三个部分：

第一部分为新增添的特快分析方法，即銅合金、鋅合金、鉛基錫基合金、鈹銅合金、鉻鋼、鉬鋼、鎳鋼的特快方法。特快方法，不局限于金屬，其它方面的特快方法，亦均在研究发展中。

第二部分为超速度的化学分析基本处理方法。为了解决更为困难或复杂分析方法的特快分析問題，就必须將現有湿式分析化学中的迟緩基本处理方法予以研究改进，使成为超速化。超速的基本处理方法就成为改变湿式分析迟緩面貌的基本关键問題。本部分介紹有超速汞阴极电解、超速熔溶、超速溶解等。

第三部分为特快分析自动化方法。我所在发表金屬特快分析方法的时候，就曾經注意到它将是快速分析自动化的开端。1956年6月中国金屬学会上海分会筹委会第一次学术报告中曾叙述过这个問題。当时提出的努力方向，终于在1958年9月实现了。本部份即簡介自动特快化学分析仪-1型及其使用方法。采用I型自动分析仪可在四分鐘內完成普通鋼中錳、硅、磷特快分析的80道分析工序。它的研究成功，为創造其它材料的特快分析自动化方法提供了有利条件。

編者

一九五九年五月

(02443

目 录

第一部分 特快分析法

§ 1 銅合金的特快分析法	7
一、硅的測定(硅鉬藍比色法)	7
二、錳的測定(甲醛肼比色法及過錳酸比色法)	11
三、錫的測定(桑色素比色法)	16
四、鉄的測定(硫氰酸盐比色法)	20
五、鎳的測定(二甲基乙二醛肼比色法)	22
六、鋁的測定(鋁試劑比色法)	24
七、鉛的測定(“打薩宗”比色法)	27
八、磷的測定(磷鉬鉬黃比色法)	29
九、銅鉛鋅三元素之連續測定(氨羧絡合劑滴定法)	32
十、鋅的測定(極譜法)	35
§ 2 鋅合金特快分析法	48
一、銅的測定(二乙基代氨基甲硫脲羧酸鈉比色法)	48
二、鉄的測定(硫氰酸盐比色法)	50
三、鋁的測定(鋁試劑比色法)	53
四、鉛鎘的測定(極譜法)	56
§ 3 鉛基及錫基合金的特快分析法	59
一、錫的測定(碘酸鉀滴定法)	59
二、鉛的測定(EDTA 滴定法)	61
三、鉛的測定(“打薩宗”比色法)	62
四、銻的測定(碘化鉀比色法)	64
五、銻的測定(孔雀綠比色法)	66
六、銅的測定(DDTC 比色法)	67
§ 4 鈹銅合金的特快分析法	70

一、銅的測定 (電解法)	70
二、鉍的測定 (Chrome Azurol S 比色法)	71
三、鉄的測定 (硫氰酸鹽比色法)	74
四、鎳的測定 (丁二脲比色法)	74
五、鈷的測定 (亞硝基紅鹽比色法)	75
六、硅的測定	76
§ 5 鉻鋼中七元素的特快分析法	77
一、鉬的測定	78
二、銅的測定	78
三、鈉的測定	79
四、錳的測定	81
五、鉻的測定	82
六、硅的測定	83
七、鎳的測定	84
§ 6 鉬鋼、鎳鋼中七元素的特快分析法	83
一、磷的測定	89
二、鉬的測定	90
三、銅的測定	92
四、錳的測定	94
五、鉻的測定	95
六、硅的測定	96
七、鎳的測定	98

第二部分 超速度的化學分析基本處理方法

§ 1 超速度汞陰極電解法及其應用	103
一、球墨鑄鐵中鎂的快速分析法	107
二、鋼鐵中鉛的快速分析法	109
三、鋼鐵中鈾的快速分析法	116
§ 2 超速熔溶	123

附例：高嶺土中三氧化二鋁、二氧化硅、三氧化二鐵、

二氧化鈦的特快分析法..... 125

§ 3 超速溶解..... 131

第三部分 特快分析自动化方法

§ 1 自动化分析方法的起源及其实質..... 138

§ 2 自动特快化学分析仪的設置要求..... 139

§ 3 自动特快化学分析仪-I型的簡介..... 140

§ 4 自动特快化学分析仪-I型的結構..... 142

§ 5 分析方法及操作..... 148

§ 6 結論..... 150

第一部分 特快分析法

§ 1 銅合金的特快分析法

I、引 言

随着机械制造业和冶金工业的发展，对于金属材料的爐前分析及成品的快速检定已成为当前迫切需要解决的问题。各国文献所载的分析方法都是一些测定个别元素的快速方法，对上述要求不能满足。我所编写的金属的特快分析法（第一輯）〔1〕基本上解决了一部分黑色金属和有色金属的爐边分析和成品快速检定问题。目前的这一工作是上述工作的继续，目的是要扩展有色金属的特快分析，制定适用于铜合金的特快分析方法。

在铜合金方面，文献上的化学分析方法，从分析过程所需时间看来是比较长的，一个试样的分析往往总要化一天甚至于两三天的时间，用这些方法来配合生产是困难的。因此研究和制定铜合金的特快分析方法是十分必要的。

由于铜合金的种类非常多。并且成份相差也颇大，因此用一个操作方法来包括所有各类的铜合金是不可能的。我们目前提出了五个方法适合于五类不同成份的铜合金。制定方法的原则是以“成套”及“快速”作为制定方法的基本条件，合理地综合使用比色、滴定以及极谱方法。援用特快分析工作班的条件，顺利地完成了12—20分鐘的铜合金特快分析方法。

II、实验及讨论

一、硅的测定（硅钼蓝比色法）

铜合金中测定硅到目前为止尚没有一个既准而又快速的方

法。C. L. Luke [2] 曾建議用鉬藍法測定純鎳及銅合金中的硅，在這方法中試樣系用較濃的王水溶解，我們曾用這一方法進行了一些銅合金的分析，發現除了含硅較低的試樣能得到滿意的結果外，一般試樣所得結果均偏低（表 1）。根據實驗，較濃的王水在溶解過程較易使硅生成偏硅酸而不與鉬酸鉍成絡離子。Cenfry [3] 曾用稀王水溶解鋼樣后用鉬藍法測定硅，獲得滿意的結果，但這一溶解方法不能適用於銅合金，因部分以硅化物狀態存在的硅無論是濃或稀王水都不能使它溶解。在我們的方法中採用 HNO_3 及 HF 混合酸溶解試樣，這一溶劑溶解樣品是既迅速又完全的。過量的氫氟酸以硼酸使它轉化成氟硼酸，以免侵蝕玻璃而影響測定。O. P. Case [4] 也曾用同樣的方法溶解試樣，但他最後用鉬黃法測定硅。鉬黃法測定硅的靈敏度是不夠高的，並且銅和鐵的干擾較嚴重 [5、6]。因此我們認為鉬藍法是較為適宜的。

表 1

用王水溶解試樣所測得的結果

標樣編號	硅含量	消光度	測得量
62 b	0.048%	0.072	0.049%
0266	3.69 %	0.900	2.90 %
0347	3.53 %	0.950	3.06 %
0786	3.75 %	0.92	2.95 %

硅鉬絡離子的形成與酸度及溫度有很大關係，最適宜的酸度範圍為 pH 1~2 [7、8、9、10、11、12、13]，溫度增高則能使顯色速度大為增加，同時適用的酸度範圍也擴大很多 [14]，我們獲得的結果也是如此。硅鉬藍絡離子的色澤至少可穩定二小時。

操作：

1. 儀器：

(1) 塑胶烧杯 (带盖), 容量150—200毫升, 也可用容量相同的钼皿代替。

(2) 普氏光度计 [Pulfrich Photometer],

2. 试剂:

(1) 硝酸: 1:2。

(2) 氢氟酸: 48%。

(3) 硼酸饱和溶液: 溶解硼酸60克于1升热水中, 冷却至室温。

(4) 尿素溶液: 10%。

(5) 钼酸铵溶液: 5%, 用紧密滤纸过滤后使用。

(6) 硫酸: 1:3。

(7) 草酸铵溶液: 3%。

(8) 硫酸亚铁铵溶液: 6%, 每100毫升溶液中加入硫酸(1:1)6滴。

(9) 纯铜或不含硅的铜合金。

(10) 硅的标准溶液 (1毫升 $\equiv$ 0.5毫克左右Si)。

(甲) 称取 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 5克, 溶于水中后滤入1000毫升量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀后储存于塑胶瓶中。

该溶液准确含硅量须用重量法标定。

(乙) 将标准溶液 (甲) 稀释十倍后使用。

3. 分析方法:

(1) 含硅0.2—5.00%的分析方法:

称取0.100克试样, 置于200毫升塑胶烧杯 (或用钼皿) 中, 加入 HNO_3 (1:2) 18.0毫升后用内外均涂腊的滴管滴加 HF (48%) 6滴。在沸水浴上加热使试样溶解 (注意: 加热不得超过60°C)。试样全溶后以水冲洗烧杯四壁及盖, 趁热加入尿素溶液10毫升, 振荡溶液, 氮的氧化物分解随即着加入硼酸溶液25毫升, 摇匀后将溶液移入100毫升量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀。吸取该溶液10毫升, 置于另一100毫升量瓶中, 加入钼酸铵