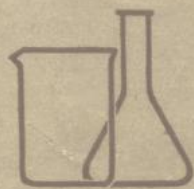


# 铁合金分析

李金城 刘正全 等 编



冶金工业出版社

78-251  
-72

# 铁合金分析

李金城 刘正全 等 编

六号机刘译

冶金工业出版社

## 内 容 提 要

本书共分七章，内容包括元素概述、铁合金产品分析及附录。其中扼要地介绍了铁合金中各元素分析的概况；对当前常用的铁合金产品分析方法作了重点叙述。书中的分析方法均以满足国内铁合金产品分析为前题，并结合现有分析技术条件力求快速可靠。此书适用于有关厂矿企业从事铁合金分析及其他冶金分析人员，并可供有关高校和中技的分析专业师生参考。

## 铁 合 金 分 析

李金城 刘正全 等 编

\*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

850×1168 1/32 印张 11 3/8 插页 1 字数 295 千字

1981年11月第一版 1981年11月第一次印刷

印数 00,001~3,600 册

统一书号：15062·3716 定价 1.45 元

## 前 言

铁合金是炼钢的重要原材料之一。要迅速发展钢铁工业，必须生产各品种的铁合金。建国以来，随着铁合金生产的发展，铁合金分析也逐渐成为冶金工业分析的一个重要分支。

铁合金分析与钢铁分析有许多相同之处，但它也有自己的特点，如铁合金产品中的主要合金元素含量多数在50%以上，一般低的也在5%以上（硼铁中硼含量在5~10%）；另外铁合金分析均在产品出炉后进行，故对分析速度的要求，不象炼钢炉前分析那样急迫。

为了更好地发展铁合金生产，提高产品质量，适应钢铁工业发展需要，我们总结了国内主要铁合金厂长期分析实践的经验，编写了《铁合金分析》一书。书中介绍的分析方法都是目前生产上常用的比较成熟的方法。

本书由上海、辽阳、北京、西北、吉林、南京、峨眉、湖南、锦州，遵义铁合金厂等及新余钢铁厂提供素材，并吸取了其它钢铁厂的先进经验，由陈利锐、王玉生、徐以佼、王正之、刘正全、张家媛和李金城同志共同编写，李金城、刘正全同志审校。由于我们水平有限，实践经验不足，书中谬误之处，欢迎读者批评指正。

## 几点说明

一、分析中所用的水，一般是指蒸馏水、离子交换水或电渗析制水。溶液未说明溶剂者，均为水溶液。

二、所用试剂，凡未注明者均为“分析纯”。

三、所用试剂，凡未指明配制的某浓度，均指试剂出厂时原始浓度。如“加盐酸10毫升”，是指加比重1.18的浓盐酸10毫升；“加氢氟酸5毫升”，是指加40%的氢氟酸5毫升等。

四、试剂配制中常用溶液浓度表示方法：

1. 百分浓度（%）是指试剂溶液浓度以百分数表示，如20%氢氧化钠溶液，是指100毫升该溶液中含有20克氢氧化钠；又如15%盐酸溶液，是指100毫升该溶液中含有比重1.18的浓盐酸15毫升。

2. 体积比或重量比 一般是指一种试剂与另一种试剂（或水）的体积比或重量比，用“1:1、1:2、2:3……”表示。如1:4的硫酸溶液，是指1体积比重为1.84的浓硫酸与4体积水混合后的硫酸溶液；又如过氧化钠：氢氧化钠=2:1的混合熔剂，是指2份重量的过氧化钠与一份重量的氢氧化钠混合而成。

五、在分光光度法中，所采用的波长，仅是本方法中所使用仪器的实际波长，在采用此法时，要根据使用仪器作必要的选择。

六、滴定所用试剂的标准溶液和光度法用的金属离子标准溶液配制方法均在附录中，在试剂中只注明浓度，未列入具体配制方法。

# 目 录

第一章 铁合金元素概述	1
第一节 硅	1
一、重量法	2
二、氟硅酸钾容量法	3
三、硅钼杂多酸光度（或比色）法	5
第二节 锰	7
一、硝酸铵（或高氯酸）氧化一亚铁容量法	9
二、过硫酸铵—银盐法	11
三、高锰酸光度法	12
第三节 铬	13
一、容量法	16
二、光度法	20
第四节 钒	21
一、高锰酸钾室温氧化亚铁容量法	22
二、过硫酸铵加热氧化亚铁容量法	24
第五节 钛	25
一、氧化还原容量法	26
二、光度法	28
第六节 钨	30
一、重量法	32
二、光度法	35
第七节 钼	36
一、钼酸铅重量法	38
二、8-羟基喹啉重量法	39
三、硫氰酸盐光度法	40
第八节 铌和钽	42
一、丹宁酸水解重量法	44
二、8-羟基喹啉重量法	44
三、孔雀绿—苯萃取光度法和结晶紫—苯萃取光度法	45

第九节 硼 .....	45
第十节 锆和铪 .....	49
一、重量法 .....	50
二、EDTA络合滴定法 .....	52
第十一节 磷 .....	53
一、重量法 .....	55
二、容量法 .....	55
三、光度法 .....	58
第十二节 铝 .....	64
一、重量法 .....	67
二、容量法 .....	67
三、光度法 .....	68
第十三节 钙和镁 .....	70
一、钙、镁的络合滴定法 .....	71
二、钙、镁的光度法 .....	73
第十四节 铁 .....	74
一、容量法 .....	75
二、光度法 .....	79
第十五节 稀土 .....	80
第十六节 碳 .....	83
第十七节 硫 .....	88
第十八节 氮、氢、氧 .....	92
<b>第二章 硅合金系统</b> .....	<b>95</b>
第一节 硅铁 .....	95
一、硅的测定 .....	95
二、铬的测定 .....	100
三、锰的测定 .....	102
四、铁的测定 .....	103
五、铝的测定 .....	104
六、钙的测定 .....	106
七、磷的测定 .....	107
八、铬、锰、铝、钙、磷的测定 .....	108
第二节 氮化硅铁 .....	112

一、硅的测定	112
二、氮的测定	113
第三节 稀土硅铁	113
一、硅的测定	113
二、稀土的测定	114
三、钙、镁的测定	115
四、钍的测定	117
第四节 硅钙合金	118
一、硅的测定	118
二、钙的测定	120
三、铁、铝的连续测定	123
四、磷的测定	124
第五节 结晶硅	125
一、铁、铝的连续测定	125
二、钙的测定	127
三、硅的测定	128
<b>第三章 锰合金系统</b>	130
第一节 锰铁—碳素锰铁、中低碳锰铁、氮化锰铁、高磷锰铁	130
一、锰的测定	130
二、硅的测定	132
三、磷的测定	135
四、硅、磷的测定	137
第二节 硅锰合金	139
一、锰的测定	139
二、硅的测定	139
三、磷的测定	141
第三节 金属锰	143
一、锰的测定	143
二、硅的测定	143
三、磷的测定	143
四、铁的测定	143
<b>第四章 铬合金系统</b>	146
第一节 碳素铬铁	146



一、铬的测定	146
二、铬、硅的测定	148
三、磷的测定	150
四、锰的测定	153
第二节 中、低、微碳铬铁	155
一、铬的测定	155
二、硅的测定	158
三、磷的测定	162
四、锰的测定	164
第三节 真空铬铁	165
一、铬的测定	165
二、夹杂物的测定	165
三、夹杂物中铬的测定	166
四、硅的测定	167
五、磷的测定	167
第四节 氮化铬铁	168
一、铬的测定	168
二、氮的测定	169
第五节 硅铬合金	169
一、硅的测定	169
二、铬的测定	169
三、磷的测定	170
第六节 金属铬	171
一、铬的测定	171
二、硅、铁、铝的测定	172
三、铁、铝的连续测定	174
四、铜的测定	176
五、磷的测定	177
六、铅的测定	178
七、铋的测定	180
八、铈的测定	181
九、砷的测定	183
十、锡的测定	185

十一、铅、铋、锡、锑的测定.....	186
十二、铝、铅的测定.....	188
第七节 氧化铬.....	190
一、铁、硅、铅的测定.....	190
<b>第五章 其它合金</b> .....	192
第一节 钨铁.....	192
一、钨的测定.....	192
二、硅的测定.....	196
三、锰的测定.....	197
四、磷的测定.....	198
五、铜的测定.....	202
六、铅的测定.....	203
七、铋的测定.....	205
八、锑的测定.....	207
九、砷的测定.....	208
十、锡的测定.....	210
十一、铅、锡、铋、锑、砷、铜的测定.....	212
第二节 钼铁.....	214
一、钼的测定.....	214
二、硅的测定.....	217
三、磷的测定.....	218
四、铜的测定.....	219
五、铅、锡、铋、锑、砷的测定.....	220
第三节 钒铁.....	221
一、钒的测定.....	221
二、硅的测定.....	224
三、磷的测定.....	225
四、铝的测定.....	225
五、锰的测定.....	227
六、砷的测定.....	228
第四节 高钒铁.....	229
一、钒的测定.....	229
二、硅的测定.....	230

三、磷的测定	230
四、铝的测定	230
第五节 钛铁	231
一、钛的测定	231
二、硅的测定	233
三、铝的测定	234
四、磷的测定	237
五、铜的测定	240
第六节 铌铁	241
一、铌的测定	241
二、钽的测定	244
三、钛的测定	245
四、铜的测定	249
五、硅的测定	250
六、磷的测定	251
七、铝的测定	252
八、锰的测定	254
九、铅、锡、铋、锑、砷的测定	255
第七节 硼铁	257
一、硼的测定	257
二、铝的测定	260
三、硅的测定	261
四、磷的测定	261
第八节 磷铁	262
一、磷的测定	262
二、硅的测定	265
三、锰的测定	265
<b>第六章 复合合金</b>	<b>268</b>
第一节 锆硼钛合金	268
一、锆的测定	268
二、硼的测定	269
三、钛的测定	270
四、铝的测定	271

五、锰的测定	271
六、硅的测定	271
第二节 铝铝合金	271
一、铝的测定	271
二、铝的测定	272
三、铁的测定	275
四、硅的测定	276
五、磷的测定	276
第三节 铝钒合金	277
一、钒的测定	277
二、铝的测定	277
三、铁的测定	278
四、硅的测定	279
<b>第七章 碳、硫、氮、氢、氧</b>	<b>280</b>
第一节 碳、硫	280
一、碳的测定	280
二、硫的测定	287
第二节 氮、氢、氧	292
一、氮的测定	292
二、氢、氧连续测定	297
三、氧的测定	301
<b>附 录</b>	
一、配制标准溶液须知	305
二、容量分析标准溶液的配制	305
三、光度分析标准溶液的配制	307
四、重量分析换算系数	311
五、容积法定碳分析值修正系数	316
六、某些试剂的比重、浓度和沸点	318
七、基准物质及其干燥温度	318
八、使用铂器皿注意事项	320
九、铁合金产品分析试样的制备	320
十、铁合金产品标准	322
十一、氧化—还原标准电位	330

十二、化学元素周期表 .....插页

# 第一章 铁合金元素概述

## 第一节 硅

硅在自然界主要以二氧化硅和硅酸盐状态存在。

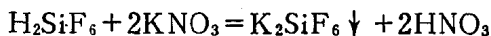
在铁合金产品中，大量的硅存在于硅铁、硅锰、硅钙、硅铬、硅铝、稀土硅铁及其它复合铁合金中，它们主要作为炼钢工业的脱氧剂及合金元素添加剂。炼铸造铸铁时还常常使用硅铁。含硅量达95%以上的结晶硅用于非铁基合金和高纯合金的生产，同时也是电子工业的重要原材料。

硅的化学性质与其晶体大小有关，大晶体的硅很不活泼，而高度分散的硅就比较活泼。例如大晶体的硅几乎不溶于所有的酸（包括氢氟酸），而分散得很细的硅（如金属镁将硅还原出来的细小晶体），却能部分地溶于氢氟酸。

但是硅却极易溶解于硝酸与氢氟酸的混合酸中，硅基合金也与此相同，如硅铁与浓硝酸—氢氟酸的混合酸反应十分剧烈。

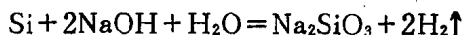


利用此性质可以很容易地溶解硅基合金试样，而所生成的氟硅酸与钾盐作用后，形成溶解度很小的氟硅酸钾沉淀。



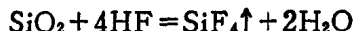
此沉淀常用于容量法测定硅。

硅能溶于碱溶液，生成硅酸盐并放出氢。

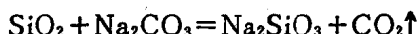


硅在常温下可与气态氟作用，高温时能和氧、氯、溴和硫作用。在更高的温度下，甚至可与碘、氮、碳、硼起反应，它很容易熔于许多熔化的金属中。

二氧化硅是硅和氧最稳定的化合物，其化学性质很不活泼，氢氟酸是唯一可以使其溶解的酸。



二氧化硅在高温下可为强碱或碱金属碳酸盐熔融分解，使难溶性的硅酸盐转化为易溶性的硅酸盐。



易溶性硅酸盐在酸作用下，析出硅酸

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$  (胶溶体的硅酸实际上应为  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ )

胶溶体的硅酸，经脱水 and 高温灼烧，失去水分，成为二氧化硅，常被用于重量法测定硅。

单分子的硅酸在微酸性溶液中，与钼酸铵作用生成黄色硅钼杂多酸。



此黄色杂多酸与其蓝色的还原产物，常用作硅的光度法测定。

近年来，硅的分析方法随着科学技术的提高发展很快，方法种类及其适用范围不断扩大。铁合金中硅的测定除使用发射光谱法外，其它一些物理分析方法还有待于研究。化学分析方面除改进原方法外，也出现了不少新方法。虽然硅的分析方法很多，但目前普遍应用的还是硅酸脱水重量法、氟硅酸钾容量法及硅钼杂多酸光度法等，现在就其一般问题简述如下。

### 一、重量法

盐酸蒸干二次脱水法，系胶溶体的硅酸用盐酸脱水。由于一次脱水只能回收97~99%，因此滤液中的硅酸必须再次脱水回收。为了使脱水完全并提高脱水速度，可用强脱水剂高氯酸，文献介绍高氯酸脱水后的硅酸具有纯净、易洗涤的优点。另外，也有用硫酸或者硫酸—高氯酸脱水的，有的还常用动物胶凝聚硅酸；如果用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 来进行凝聚则比动物胶的效果更好。

硅酸在盐酸中脱水时，共沉淀的有钒(V)、钽(V)、钨(VI)、银、钛(III)、锆(IV)、铪(IV)等，后三种元素在酸度大时不

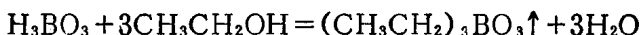
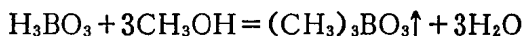
会沉淀，酸度小时被水解为氢氧化物。

硅酸在硫酸中脱水时，铝（Ⅲ）、钨（Ⅵ）、铌（Ⅴ）、钽（Ⅴ）、钡（Ⅱ）等与硅酸同时沉淀，钙（Ⅱ）、锶（Ⅱ）部分沉淀；铬（Ⅲ）、铁（Ⅲ）、镍（Ⅱ）、铝（Ⅲ）在高温或长时间熔融时易生成不溶于稀酸的无水硫酸盐。

硅酸在高氯酸中脱水时，锡（Ⅱ）、铈（Ⅲ）、铌（Ⅴ）、钽（Ⅴ）、钨（Ⅵ）、钛（Ⅲ）等与硅酸同时沉淀。通常一次脱水，除极少量的硅酸外，几乎都能得到回收，此时大多数的金属形成水合物的高氯酸盐，除钾、铷、铯等高氯酸盐外，都较易溶于水或稀酸。

硅酸沉淀虽经洗涤，但仍夹带少量干扰元素玷污沉淀，通常须用氢氟酸、硫酸处理，使硅成四氟化硅挥发，以求得到二氧化硅的实际含量。加入硫酸是为了吸收在反应过程中生成的水，并防止四氟化硅水解成不挥发性的化合物，还能防止杂质中金属氧化物（转变为氟化物时）的损失，从而可以得到准确结果。

氟和硼对重量法测定硅有干扰，如果试样中含有大量氟，则应与硼酸混合进行熔融，使氟呈三氟化硼逸去。硼的影响以甲醇或乙醇处理，使成硼酸甲酯或硼酸乙酯除去。



重量法测定硅的关键在于脱水是否完全。不过为了提高分析速度与准确度，采用综合法测定硅是比较适宜的，通常以盐酸或高氯酸使硅酸脱水一次并以重量法测定，而滤液中残存的硅酸以钼蓝光度法或其它方法测定。但须指出，钼蓝法测定时，滤液中的硅酸应以氟化物解聚为单分子状态后，才能进行光度法测定。

## 二、氟硅酸钾容量法

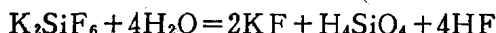
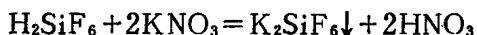
该法已成为测定常量硅的一个快速方法，只要注意操作条件，准确度就可以满足要求。

常用的方法大致分两种：

1) 硅酸与氟、钾离子作用形成氟硅酸钾沉淀，然后将沉淀



溶于热水，水解出氢氟酸，再以氢氧化钠标准溶液滴定水解的氢氟酸，计算出硅含量。



2) 应用硅酸与氟化钾作用生成氟硅酸钾沉淀时所消耗的一定量酸，来计算硅量。



采用1)法时，如试样中含铝，应尽量减少钠盐的引入，否则将有干扰。此外，在沉淀氟硅酸钾时，为了减少干扰元素的影响及降低氟硅酸钾的溶解量，应控制酸度、温度、氟离子浓度及溶液的体积，通常采用的酸度是3~4N硝酸，沉淀时溶液体积为50毫升左右，氟离子浓度按15%的氟化钾溶液10~15毫升加入，为了使氟硅酸钾沉淀完全，溶液中必须加入过量的饱和钾盐，或加入相当于5~10克硝酸钾的硝酸钾饱和溶液。温度则以25°C以下为宜。洗涤时，以5%氯化钾（室温高时采用5%氯化钾—25%乙醇溶液）或10%硝酸钾溶液，洗涤沉淀及烧杯，残存的酸则用氢氧化钠溶液在钾盐—乙醇介质中中和，这不但节省时间而且避免洗涤次数过多，造成沉淀的溶解，在温度为17.5°C时，100毫升水中溶解氟硅酸钾0.2克。

中和残余酸时的介质，采用10%氟化钾—50%乙醇溶液；5%氯化钾—50%乙醇溶液；10%硝酸钾—50%乙醇溶液均能得到准确的结果。

滴定时的指示剂有酚酞、溴麝香草酚蓝或酚红—溴麝香草酚蓝混合指示剂等。但酚酞作为滴定指示剂，终点变化明显，易于观察，优于其它混合指示剂，测定结果表明，酚酞呈微红色时的pH值为7.45~7.5，与氟硅酸钾沉淀水解的滴定曲线的等当点pH7.5一致。

此外，由于氟硅酸钾沉淀水解是吸热反应，故滴定时的温度不能低于70°C。

采用2)法时，以半二甲酚橙—锌盐或酚红为指示剂，中和