

金属化学分析 概论与应用

刘绍璞 朱鹏鸣 张国轩 杨崇德 编著



四川科学技术出版社

金属化学分析 概论与应用

刘绍璞 夫鸣鸣 张国轩 杨崇德 编著

四川科学技术出版社

责任编辑：崔泽海 洪荣泽

封面设计：张 苏

金属化学分析概论与应用 刘绍璞 等著

四川科学技术出版社出版 重庆新华印刷厂印刷
新华书店重庆发行所发行

开本850×1168毫米 1/32 印张32 插页4 字数803千
1985年7月第一版 1985年7月第1次印刷
印数：1—6,640册

书号：15298·55

定价：8.10元

内 容 提 要

本书以金属原材料中常见的三十个元素为对象，每个元素自成一章，每章均分为概述、方法综述、分析应用三节。内容以元素分析化学特性为基础，介绍了常用的分离富集手段，论述了重量法、滴定法、光度法等各类方法，对其原理、特点、现状、发展前景，及相互间联系进行了系统讨论，推荐出在不同材料中有代表性的、先进的分析方法。由此给读者以化学分析较为完整的概貌，并提供了一批实用的分析方法。本书可供地质、冶金、机械、矿山、环保、铁道、电子等部门的分析人员及高等院校有关专业的师生参考。

前 言

“化学分析”作为分析化学的一翼,无论对于基础科学的研究,或者对于工业生产均有重要意义。特别是对于发展材料科学,推行现代化科学管理,保证和提高产品质量,节约能源,降低成本等方面,更显示出举足轻重的作用。因此,化学分析技术在近年得以飞速发展,乃是客观事物发展的必然趋势。有关化学分析的新作如林,生动地反映了我国科学技术和出版事业的兴旺发达,开创着欣欣向荣的新局面。

《金属化学分析概论与应用》的出版是值得庆贺的。对于从事金属化学分析的工厂试验室分析人员、大专院校和科研单位的有关专业人员来说,这是一本值得一读的参考书。为了能将好的作品奉献读者,本书作者广泛收集了国内外的最新成果和资料,结合自己长期从事专业实践的经验和科研成果,取百家之长,积三十年之经验,较全面系统地论述了工厂常用金属原材料中三十种元素的化学分析方法,既有理论,又有实践,既兼顾了普及,也注意了提高,在技术上反映了先进水平,在某些方面具有其独到之处。

这是一本编、著并重的专业书。它既综合整理了元素的化学分析文献,选出具有一定应用价值的分析实例,而且能有机融合作者多年的科研成果。其中以“分析方法综述”部分更具有特色,对读者在复杂的任务中,拟定分析方案时将能有所裨益。此外,对于分析专业培训,本书也不失为一本好的参考材料。

为了使本书臻臻完善,省学会曾召集有工厂、大专院校和科

研单位的文伯霞、王和悦、王善言、刘立尧、刘毅、肖承祥、吴其前、张治安、杨家诚、周志光、罗登志、段士斌、姚廷伸、费焕采、贺廷春、袁文禧、顾永祚、黄国泰、赖瑞周、詹才清、潘文华等同志,参加的审稿会。省内分析界学者和科技人员,曾为之贡献了许多宝贵意见。我们谨对各方人士对学会工作的热诚支持深表谢忱!我们相信,本书的出版将有助于促进分析界的学术交流和提高。

在写作过程中,作者除收集了国内外书籍、期刊发表的文献外,还参阅了国内一些兄弟单位的交流资料、操作规程或讲义等,充实和丰富了本书的内容。但凡不属正式出版物者,未在参考资料中列出,在此谨向这些单位和个人表示衷心的感谢!对于作者本人的工作,除与他人合作者外,也未在参考资料中列出。

愿《金属化学分析概论与应用》在为四化建设服务中,做出积极的贡献。

四川省机械工程学会 谭 独

1983年10月

凡 例

1. 书中所列分析方法，其原理及重要条件在“方法综述”部分均有阐述，使用时应予参阅。

2. 称取试样一般采用分度值为万分之一克的分析天平，精确至0.0001克。例如称取试样0.5克，系指0.5000克。方法中称样量只规定范围者，例如称样0.1~0.5克，其含义是根据待测元素含量高低，选取适当称样量。

3. 重量法计算公式中的换算系数、滴定法标准溶液浓度或滴定度，均应采用四位有效数字。

4. 显色剂和萃取溶剂的加入，通常需精确至0.1毫升。例如：加入偶氮胂Ⅱ溶液2毫升，系指2.0毫升；加入苯10毫升，系指10.0毫升。分取试液应精确至0.01毫升。例如：分取试液5毫升，系指5.00毫升。

5. 所用试剂除特殊注明者外，均为分析试剂。

6. 所用之水，均为蒸馏水或去离子水。所配溶液除注明者外，均为水溶液。

7. 方法中未经注明浓度的酸均为浓酸。例如：加盐酸5毫升，系指比重1.19的浓盐酸。未经注明的氨水，系指比重0.90的浓氨水。

8. 由固体试剂配制的溶液，其浓度均以100毫升溶液中所含试剂的克数表示。例如：5%氯化钠溶液，系指100毫升溶液中含5克氯化钠。

9. 由液体试剂配制的溶液，其浓度一般以该试剂与水的体

积比表示。例如：硫酸(1:3)，系指 1 体积的硫酸(比重1.84)与3 体积的水混合配制而成。

10. “灼烧或烘干至恒重”，一般系指连续两次灼烧或烘干后的称量差不超过0.3毫克。

11. 所谓“干滤”，系指将溶液用干滤纸、干燥漏斗过滤于干燥的容器中。

12. 操作中每加一种试剂，均应摇匀；于容量瓶中稀释至刻度后，应充分摇匀。

13. 光度分析中的“试剂空白”，系指不含样品成分的空白；“试样空白”系指不含被测成分(或将被测成分掩蔽)的空白。二者均需与样品分析同时平行制作。

14. 方法中的测定范围，可通过改变试样称量，稀释体积，分取量，比色皿厚度等予以改变，以适应多品种试样的分析需要。

15. 在分离和测定方法中，未标明元素的氧化态者，系指在一般条件下元素只以一种氧化态存在，或该元素的不同氧化态具有相同的分析行为。

16. 光度法中标准(工作)曲线的绘制，一般均以纯金属溶液或标准样品按分析方法进行绘制，正文中从略。

绪 论

分析化学是化学学科的重要分支，是研究物质化学组成和结构的科学，是人类认识客观世界的有力武器。几乎所有科学：包括物理学、生物学、医学、考古学、地质学、海洋学、天文学、环境科学以及化学本身的发展都与分析化学密切相关；而分析化学在工农业生产中，更显示出举足轻重的作用，被誉为“生产的眼睛”。

分析化学中关于分析方法的分类，目前尚无定见。若按方法所依据的原理，可分为物理分析法，化学分析法和物理化学分析法。有人将物理分析与物理化学分析统称为仪器分析，因为这两类方法都必须借助专门的仪器。但这种分类易给人以化学分析似乎不需要仪器的错觉。事实上，所有分析方法都离不开仪器，区别仅在于复杂程度的不同。因此，近年来有人主张将所有分析方法分为物理分析与化学分析两大类。前者以物质的物理性质为基础，包括各种光谱分析（如原子发射光谱、原子吸收光谱、原子荧光光谱、X射线荧光光谱等）、质谱分析、色谱分析、磁式分析（如核磁共振、电子顺磁性共振等）、活化分析等；后者以物质的化学性质为主要依据，包括重量分析、滴定分析、光度分析及各种电化学分析方法（极谱、库仑、电位、电导、离子选择电极等方法）等。

化学分析是分析化学的基础，历史悠久，设备简易，精确度高，适应性强，因此得到了广泛的应用。尽管近年来物理分析技术发展很快，但化学分析仍占有非常重要的地位。由于具体情况的不同，近年来国内外有关化学分析的研究，也各有侧重。在国外，高度自动化的仪器分析广为采用，物理分析方法已成为日常分析检验的主要手段，因而对化学分析的研究，主要是提高方法

的准确度与可靠性，而对分析速度的要求，已不是其主要目标。国内情况则不然，由于物理分析仪器短缺，化学分析仍是日常检验的主要方法，而且在今后较长一段时期尚不能改变这一现状。这就要求化学分析提供的方法，既准确可靠，又简便快速。

金属是国民经济中应用最广泛的材料。金属材料的性能，从根本上说是由化学成分决定的。金属化学分析就是用化学的方法进行金属成分的测定，从而确保金属材料具有优异的性能。在金属化学分析中，目前国内应用较多的是重量法、滴定法和光度法。

重量法是最古老的分析方法，操作较为繁琐。但由于方法可靠、准确度高，在标准分析、仲裁分析中占有重要地位，因而仍为人们所采用。近年来，许多有机沉淀剂以及“均相沉淀”理论的应用，无论在改善沉淀条件、简化操作手续、提高方法的选择性和准确度等方面，都使重量分析方法面貌一新。

滴定法亦属经典分析方法，但较重量法简便，且具较高的准确度，是目前金属分析中测定常量组分的主要方法。经分离富集或采用“倍增反应”后，也可用于微量组分的测定。滴定法发展较为迅速，除经典的酸碱滴定、氧化—还原滴定外，又相继出现了络合滴定，非水滴定等重要分支，一些电化学滴定方法也得到了较快的发展。由于络合滴定的应用，使得一些有色合金及中间合金常量元素的分析方法变得非常简便，非水滴定主要是在非水介质中进行酸碱滴定，其中最具有代表性的是碳的非水滴定法。

光度法具有灵敏、准确、简便、快速的优点，适于少量及痕量组分的测定，当采用差示光度法时，也可用于常量组分的测定。由于仪器价廉、方法适应性强，因而在金属分析中占有突出的地位，是目前国内使用最广的一种化学分析方法。

光度法是近年来发展最快的分析方法之一，其主要原因是：

1. 新的高灵敏度，高选择性的试剂的合成和应用，特别是某些变色酸偶氮化合物，杂环偶氮化合物、大环化合物(卟啉类、王

冠醚类)的合成和应用,使这一方法无论从测定范围、灵敏度、选择性、准确度、分析速度等都达到了新的水平;2.多元络合物的研究和应用,大大提高了显色反应的灵敏度,对比度和选择性,给光度法的发展以新的动力。目前多元络合物在金属分析中应用日广,已显示出越来越多的优越性;3.随着科学技术的发展,给光度法提供了一系列新型的仪器,如双波长分光光度计、导数分光光度计,快速扫描分光光度计等,并且由于电子计算机的应用,大大提高分析测试的自动化程度。随着这类仪器的逐渐推广使用,必将使光度法呈现崭新的面貌;4.催化动力学和“倍增反应”的利用,也将使光度法的灵敏度大幅度提高。

随着我国四化建设的飞速发展,金属材料品种日益增多,对金属分析的要求也越来越高。无论在测定项目,含量范围,准确度和分析速度等方面均提出了不少新的课题,这就要求金属化学分析以更快的速度向前发展。为此,必须加强以下几个方面的工作:

1. 加强化学分析基础理论的研究:化学分析虽为实践性很强的一门学科,但丝毫不意味着可以忽视理论研究。相反,只有在正确的理论指导下,才能减少实践的盲目性,从而快出成果,多出成果。近年来,这方面的工作正在得到加强,许多分析工作者在研究分析方法的同时也注意到反应机理的研究。长期以来某些理论所存在的错误或片面性,正在得到纠正或完善。但理论研究落后于实践需要的矛盾仍较突出,因此必须把化学分析基础理论研究提高到一个新的水平。

2. 研究新试剂,建立新方法:在化学分析中,试剂的研究是极为重要的,一类新试剂的出现常常会促进一些新方法的建立或发展。如四十年代氨羧络合剂在分析化学中的应用,导致了络合滴定法的创立;五十年代以后有机显色剂的大量采用,使光度法得以迅猛发展;六十年代以后表面活性剂的利用,为多元络合物的分析应用开辟了新途径。因此寻求新的沉淀剂、滴定剂、指

示剂、显色剂、掩蔽剂及其他试剂,研究新的化学反应体系,建立新的高灵敏、高选择性的方法,应该引起我们的进一步重视。

3. 运用已有成果,改进和完善现有方法:目前的分析方法,是在长期的实践中逐渐形成的,一般较为成熟和可靠。但是无可讳言,这些方法并不都很理想,一些方法不论从灵敏度、选择性、分析速度,准确度方面都存在不同程度的缺点,有的方法手续繁冗,难于掌握。因此不断改进和完善现有分析方法仍是我们今后工作的重要方面。近年来,我国分析工作者在这方面曾作了大量的工作,取得了可喜的成绩,建立了一系列独具特色的快速分析方法,为丰富和发展金属化学分析工作,做出了贡献。但是存在问题不少,有待进一步研究解决,因此加强这方面工作也是大有可为的。

4. 提高分析速度,逐步实现化学分析的高速化、自动化和计算机化:经典的化学分析,其速度是以“天”为单位进行计算的。其后又经历了“小时”和“分钟”两个发展阶段,这说明化学分析的速度是不断提高的。但是和某些物理分析方法相比,化学分析的速度仍然是落后的。因而有人曾对化学分析速度的提高持怀疑态度。事实表明,这种怀疑是不必要的。早在五十年代末期,由我国分析工作者创立的“高速分析”,就已将化学分析速度提高到“秒钟”领域,并在金属分析中得到应用。

六十年代以后国内研制的“硅锰磷自动分析仪”、“碳硫自动分析仪”等,虽然尚不够完善,但对于如何实现化学分析的自动化,促进化学分析的发展,却是有益的尝试。近年来这方面又有了新的进展,国外也出现了一些化学分析自动化的仪器。但是,由于化学分析涉及到试样分解,溶液的分取,加液放液,终点检测等一系列复杂程序,所以要达到物理分析那样的速度和自动化水平,尚需时日。但是只要分析工作者和仪器工作者密切合作,经过长期的不懈努力,实现化学分析的高速化、自动化和计算机化,是完全可能的。

目 录

凡 例	绪 论	
第 一 章	碳	(1)
第 二 章	硫	(35)
第 三 章	磷	(65)
第 四 章	硅	(104)
第 五 章	锰	(140)
第 六 章	铬	(177)
第 七 章	镍	(211)
第 八 章	钼	(246)
第 九 章	钨	(286)
第 十 章	钒	(327)
第 十 一 章	钛	(364)
第 十 二 章	铝	(404)
第 十 三 章	铜	(448)
第 十 四 章	稀土元素	(490)
第 十 五 章	镁	(532)
第 十 六 章	钴	(566)
第 十 七 章	硼	(604)
第 十 八 章	铌	(636)
第 十 九 章	钽	(665)
第 二 十 章	锆	(684)

第二十一章	铅	(711)
第二十二章	锌	(740)
第二十三章	锡	(772)
第二十四章	锑	(799)
第二十五章	镉	(835)
第二十六章	铋	(866)
第二十七章	铁	(901)
第二十八章	钙	(930)
第二十九章	砷	(958)
第三十章	氮	(990)

第一章 碳

第一节 概 述

碳是早为人们熟悉的非金属元素，约占地壳总量的0.032%。但碳在自然界的存在却极为广泛。单质碳为无色到黑色的固体，熔点3500℃左右，沸点4200℃。碳的高熔点是由于固体碳的原子以共价键连接的缘故。碳在自由状态时有三种变体，即金刚石、石墨和无定形碳。单质碳不论是何种形式，都非常难熔和难挥发，是一种惰性大的物质。它不溶于一般溶剂，但溶于熔融的金属，如铁、钴、镍等。冷却后，又以石墨的形式分离出来。

碳是钢铁中一个十分重要的组分。铁与钢主要是以碳含量的高低来区分。通常认为，铁的含碳量在1.7%以上，而钢的含碳量在0.05~1.7%。钢的品种也与碳含量有关。所以在钢铁生产中，对于碳含量的控制与分析，具有十分重要的意义。

钢铁中的碳以两种形式存在。一类是碳化物称为化合碳；另一类是无定形碳、退火碳、结晶形碳或石墨碳，统称为游离碳。化合碳与游离碳之和，称为总碳量。

碳对钢的性能的影响，取决于碳的含量和碳的存在形式、形状、大小、分布状态等。钢中的碳主要以碳化物的形式存在。在石墨钢和退火高碳钢中，部分碳以石墨状态存在。当钢中碳的含量增加时，其强度和硬度也随之增加，所以碳可作为钢的加强剂

和硬化剂。但碳的含量增加,也将使钢的塑性和延展性下降,使钢变脆且难于加工。反之,随着碳含量的减少,钢的韧性得到增强。所以,不锈钢中碳含量一般均很低。碳对钢的影响还表现在通过热处理改善钢的机械性能上。

碳对生铁性能的影响,主要是由存在形态来决定的。炼钢生铁中的碳大多以化合态的 Fe_3C 存在,此类生铁质硬而脆。由于断面呈灰白色,故又叫“白口铁”。铸造生铁中的碳大多以游离态的石墨存在,具有良好的铸造性能,质软易于切削加工。由于断面呈灰色,所以也称“灰口铁”。

如果将熔化后的铸铁用镁和稀土处理,则其中的片状石墨即转化为球状石墨,称之为球墨铸铁。

一、分析化学特性

碳,原子序数6,原子量12.01,电子结构式为 $2\text{S}^22\text{P}^2$ 。常温时,化学性质不活泼,只有在高温时,才与氢、氧、硫、硅、硼以及许多金属化合。

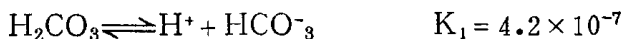
(一) 氧化物

碳与氧生成两种氧化物,完全氧化时生成二氧化碳,不完全氧化时则形成一氧化碳。二氧化碳在分析中具有较特殊的地位。

二氧化碳是无色、无味的气体,比空气重1.5倍,为直线型对称结构的非极性分子。有较低的液化点(-78°C),因而不易为其它物质所吸附。此外,由于 $\text{C}=\text{O}$ 键很强,分子本身有很高的热稳定性,在 2000°C 时,也只有1.8%分解。二氧化碳的这些特性,为二氧化碳的测定带来了方便。

(二) 酸碱性质

二氧化碳溶于水生成碳酸,故二氧化碳是碳酐。碳酸是一个二元弱酸,在水溶液中分步电离。



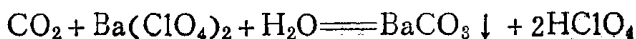
二氧化碳在水中的溶解度并不大，在一个大气压，20℃时，1体积的水只能溶解0.88体积的CO₂。室温下碳酸饱和溶液的浓度也只有0.04M。可见，如果要在水溶液中直接滴定二氧化碳，是较为困难的。再加上碳酸盐的强烈水解，形成缓冲体系，使滴定反应不能进行到底。

滴定二氧化碳的有效途径，是采用非水介质予以强化，这对碳的测定具有十分重要的意义。由于它是一个酸性氧化物，所以容易与碱作用生成碳酸盐。这一反应是重量法和气体容积法测定碳的理论基础。

(三) 沉淀反应

在碳酸盐中，除碱金属盐类外，其它碳酸盐大都不溶于水。例如，在氢氧化钡溶液中通以二氧化碳，就可生成碳酸钡沉淀。分析上常利用此反应来进行微量碳的电导测定。

同样，如果以饱和的高氯酸钡溶液吸收二氧化碳，也能生成碳酸钡沉淀，是库仑定碳的主要反应。



二、分离与富集

迄今为止，对于碳的分析，通常都是采用转化为二氧化碳的方式进行分离和富集的。对于金属中碳的测定，也不例外。只有在测定钢铁中游离碳(石墨碳)时，才采用酸分解的方式。由于石墨碳不溶于酸，而与化合碳及其它元素得到分离。