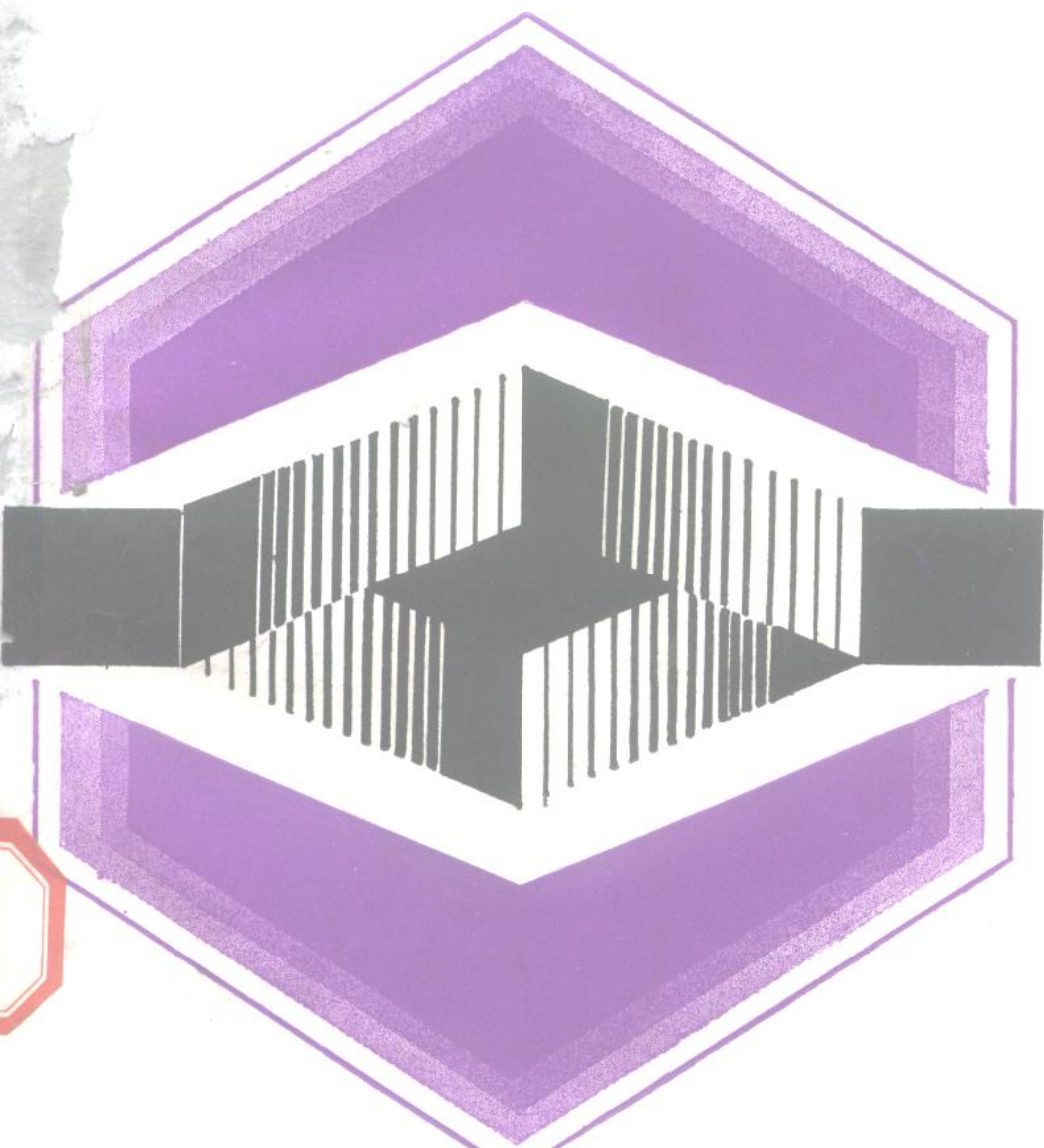


高速分析及其自动化



华东师范大学出版社

高速分析及其自动化

潘教麦 陈兴垚 严恒太 刘子阳 编著

华东师范大学出版社

潘教麦 陈兴垚 严恒太 刘子阳 编著

华东师范大学出版社出版

(上海中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所发行 江苏淮安印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 6.5 字数 170 千字

1989 年 5 月第一版

1989 年 5 月第一次印刷

印数 1-1,5450

ISBN 7-5617-0317-1/T · 003

定价: 1.60 元

代 序

知悉《高速分析及其自动化》一书即将出版,甚感欣慰。

高速分析方法自五十年代末期出现,近三十年来能广泛应用和发展,说明它是有生命力的,是经得起生产实践检验的。

由于高速分析的出现,还带来了湿式分析自动化的研究。目前,这方面也有了許多新的成就。

总之高速分析及其自动化有着广阔的前景,是一项符合国情,且具有高经济效益的实用技术。我愿意和研制、试验以及关心高速分析及其自动化的同志一道努力,共同为四化作出贡献!

周宗祥

1987年4月19日

前 言

高速分析是我国分析化学家周宗祥博士及其同事们在五十年代末创立的一种新的分析技术。30多年来,经广大分析工作者的努力,这一技术已成为许多钢铁厂转炉、电炉、平炉炼钢和铸造行业的化铁炉以及其他熔化炉的炉前分析和炉后分析必不可少的手段,对提高钢铁产量,确保质量,减少分析成本,提高分析效率,降低劳动强度等发挥了重要的作用。目前它的应用范围继续在扩大,逐步扩展到机械、化工、土壤、医学等领域。实践证明,高速化学分析方法设备简单、易于掌握、花钱少,分析速度快,效果好,便于推广,不仅适用于象鞍钢那样的大型联合企业,而且特别适用于中、小型工厂。它是一项适合于我国国情的分析手段之一,是具有发展前途的,有生命力的分析领域。为了集广大高速分析工作者之经验,进一步推广这一技术,使其在国民经济建设中发挥更大的作用,我们结合自己工作中的一些体会,编写了《高速分析及其自动化》一书,奉献给同行们,若对这一技术有所促进的话,我们甚感欣慰。

高速分析是涉及化学、物理、电子等学科的一门技术。因此本书在介绍高速分析方法的同时,较详细的介绍了化学分析自动化方面的一些电学基础知识和有关高速自动化分析仪器;对高速分析中的常用有机显色剂也作了介绍;对化验人员必须掌握的知识——误差及其数据处理,也占有一定的篇幅。

在介绍高速分析方法时,主要对象为钢铁中的一些元素分析。结合我们多年的实践,对每一方法的条件进行了认真的复试,并对形成每一高速方法的主要途径进行探讨,列出有关实验数据,以便化验人员更好的把握方法的实质,正确操作,提高方法的准确性。

本书的出版,得到 83118 部队高速分析研究会、无锡高速分析仪器厂的大力支持。特别是高速分析的创始人周宗祥先生对我们的工作的指导和关心,还为本书作了序。谨在此致以深切的谢意。

限于我们的水平,在编写过程中如有缺点和错误,热情欢迎读者批评指正。

编著者

1987. 7

目 录

第一章 高速分析	1
第一节 高速分析的产生及其发展.....	1
第二节 实现高速化的一些措施.....	4
一、高速制样和称样.....	4
二、溶(熔)样高速化.....	6
三、高速加液及取消、合并操作工序.....	9
四、反应与作用的高速化.....	11
五、终点确定的高速化.....	12
六、控制秒钟化.....	13
第三节 高速分析的应用.....	14
一、亚铁钼蓝法高速测定钢中硅.....	14
二、过硫酸铵银盐法高速测定钢中锰.....	17
三、过硫酸铵银盐法高速测定钢中高锰.....	19
四、抗坏血酸铋磷钼蓝法高速测定钢中磷.....	20
五、氟化钠—氯化亚锡磷钼蓝法高速测定钢中磷.....	23
六、二苯碳酰二肼法高速测定钢中铬.....	25
七、碱性丁二酮肟法高速测定钢中镍.....	30
八、双环己酮草酰二脲法高速测定钢中铜.....	32
九、氯化亚锡硫氰酸盐法高速测定钢中钼.....	34
十、变色酸—二安替吡啉甲烷法高速测定钢中钛.....	36
十一、二苯胺磷酸钠高速测定钢铁中钒.....	39
十二、偶氮氯膦 mK 高速测定铸铁中稀土总量	41
十三、偶氮氯膦 I 高速测定铸铁中镁.....	42
十四、硫氰酸盐高速测定钢铁中钨.....	44

第二章 湿式化学分析自动化	47
第一节 湿式化学分析仪器的电学基础.....	47
一、电路基本元件.....	47
二、分析仪器基本电路.....	79
第二节 湿法自动分析仪基础.....	87
一、光学基本部件.....	87
二、湿式自动分析流程的执行.....	93
第三节 湿式自动分析仪.....	112
一、自动滴定仪.....	112
二、程序式自动分析仪简介.....	113
三、连续流动式自动分析装置简介.....	114
四、流动注射分析仪简介.....	115
第四节 电子计算机在自动分析中的应用.....	116
一、概述.....	116
二、微型电子计算机简介.....	116
三、微型电子计算机应用举例.....	120
第三章 高速分析仪器及其应用	122
第一节 HV—I型高速自动定碳定硫仪	122
一、主要技术参数.....	122
二、结构与原理.....	123
三、试剂.....	126
四、分析前的准备.....	128
五、操作步骤.....	128
六、维护与保护.....	129
七、讨论.....	130
第二节 HV—4B型微机碳硫自动分析仪	131
一、结构和原理.....	131
二、微机各按键开关的作用.....	136

三、仪器使用前的安装	139
四、仪器使用前的调试	141
五、维护保养及注意事项	143
六、讨论	144
第三节 HB—2H 型高速自动引燃炉	144
一、主要技术参数	144
二、结构	147
三、使用方法	149
四、注意事项及保养	150
五、讨论	150
第四节 HVA—3 型锰、磷、硅高速自动分析仪	151
一、主要技术参数	151
二、仪器的结构及工作流程	151
三、仪器的化学流程	155
四、使用方法	159
五、HVA—3 型的维护与保养	160
六、讨论	161
第四章 高速分析中用的有机显色剂	162
第一节 有机显色剂的分析性能	162
一、显色反应的灵敏度	162
二、显色反应的选择性	164
三、显色反应的对比度	164
四、稳定性	165
五、允许的酸碱范围	165
六、显色速度	165
第二节 高速分析中常用的有机显色剂	166
一、变色酸	166
二、铬变酸 2R	167

三、偶氮氯膦 I	169
四、偶氮膦 II	169
五、偶氮氯膦 III	170
六、偶氮氯膦 mK	171
七、二溴硝基偶氮氯膦	172
八、二甲酚橙	172
九、铬天青 S	174
十、丁二酮肟	175
十一、二苯碳酰二肼	176
十二、二苯胺磺酸	177
十三、双环己酮草酰双脲	177
十四、间氯偶氮安替比林	179
十五、TSAB	179

第五章 误差和数据处理

第一节 准确度和精密度	181
第二节 允许差	183
第三节 误差的来源及其减小的方法	184
第四节 分析结果的数据处理	186
第五节 有效数字及其运算	189

附录一、常用的缓冲溶液	191
-------------------	-----

附录二、几种常用的酸碱指示剂	192
----------------------	-----

附录三、常用浓酸、氨水的摩尔浓度	193
------------------------	-----

附录四、分析允许差范围	194
-------------------	-----

附录五、国际原子量表 (1981 年)	196
---------------------------	-----

第一章 高速分析

第一节 高速分析的产生及其发展

高速化学分析(以后简称高速分析)系指化学分析范围内分析时间短暂到以秒钟为单位的分析化学。它超出了经典化学分析中的种种制约,以一系列使之高速化的处理手段,并辅以高速自动化的仪器,在以秒为单位的时间间隔内观察与控制化学反应的变化;可在动态的过程中,摄取足以表征某组分相对含量信息的一种分析技术。它与经典化学分析比较,具有表 1 所列的 8 项基本特点。

表 1—1. 高速分析的基本特点

序号	项 目	常法分析	高速分析
1	观察反应的时间	天、小时	秒钟
2	样品数量	常量	微量、半微量
3	分析过程特征	继续、间歇	连续
4	溶解与反应特征	常态	非常态
5	分析反应平衡程度	平衡	可以不平衡
6	鉴别结果终端测定的状态	静态	以动态为主
7	测定分析结果的时限	较长时间	以秒、分为单位
8	操作特征	手工	自动或手工

高速分析的创立是与工业发展的需要有关,特别是冶金工业中转炉炼钢技术的突破,使冶炼时间从几小时缩短到几十分钟,从而使炉前控制分析提到刻不容缓的议事日程上来。同时鉴于 50 年代末的中国的特定的历史条件下,我国分析化学家在以化学分析方法为基础,扬长避短,力求缩短分析所需要的时间,以满足生产上的需要。早在 1956 年,上海材料所首先提出了金属特快化学

分析,使分析速度接近当时摄影光谱的水平(见表1—2)。不久又试制了自动测定生铁、碳钢和低合金钢中的九元素(Si、Mn、P、Ni、Cr、Cu、Ti、V、Mo)特快自动分析仪。1958年研制了四分钟内同时测定普通钢中Si、Mn、P三元素特快自动分析仪,并展出于莱比锡。为了进一步提高湿式化学分析速度,1959年上海材料研究所周宗祥博士提出了“高速分析”这一新概念,以后创立了一系列在60秒钟内测定普通钢中碳、硫、硅、锰、磷单元素及100秒钟内测定合金钢中镍、铬、铜、钼、钨等元素的高速分析方法。

在仪器方面,自从上海材料所出现第一台湿式自动化学分析仪器以来,高速分析仪器的研制工作在全国许多工厂企业蓬勃地开展起来,其中如上钢一厂、上钢三厂、上海中华冶金厂、上海锅炉厂、鞍山钢铁公司、首钢、太钢、涟钢、齐齐哈尔车辆厂等20多个厂家都从事了碳、硫、硅、磷、锰等元素的高速分析仪器的研制工作,

表1—2. 特快分析项目及时间

类 别	测 定 元 素	分析时间(分)
不 锈 钢	Mn, Si, Ni, Cr, Mo, Cu, V, Ti	20
普 碳 钢	Mn, Si, Ni, Cr, Cu, P	10
生 铁	Mn, Si, Ni, Cr, Cu, P, Mo	15
钼钢、镍钢	Mn, Si, Ni, Cr, Cu, P, Mo	15
高 速 钢	Mn, V, Cr, V, Mo, Co, Ni	20
铬 钢	Mn, Cr, V, Mo, Cu, Ni, Si	16~18
铜 合 金	Cu, Pb, Zn, Sn, Fe, Ni, Mn, P, Si, Al	16~20
铝 合 金	Si, Fe, Cu, Mn, Ni, Zn, Mg	13~15
镁 合 金	Al, Mn, Cu, Fe, Si, Zn	10~15
纯 铝	Si, Fe, Cu	10
纯 锌	Pb, Cd, Fe, Cu	9~12
锌 合 金	Al, Cu, Fe, Cd, Pb	20
铍铜合金	Cu, Fe, Ni, Co, Si, Be	20
铅锡合金	Sn, Cd, Cu, Pb	20

•以上各金属摄影光谱约需10~24分钟。

这为高速分析仪器的成型生产提供了许多宝贵经验。特别在 1982 年之后,开始有了专业生产高速分析仪器的工厂——无锡高速分析仪器厂。这对高速分析来说,是一件有历史意义的事情,因为没有专业厂来集中有水平的化学、物理、机械、电子、计算机、玻璃器皿等各行人才,要设计与制造有水平的分析仪器,推广高速分析是不可能的。目前该厂生产的碳硫高速自动分析仪、锰、硅、磷高速自动分析仪已在全国各地广泛的使用。其中研制投产的 HV—4 型微机碳硫自动分析仪,采用了先进可靠的单片机完成程序控制和模拟滴定分析,并应用了国际型防腐电磁阀作为气路和液路的通道开关,使高速分析仪器提高到一个崭新的水平。

高速分析是一门具有独创性的分析技术,具有快、准、简、廉之特点。目前已进入到上千个冶金、机械、铁路系统的工厂,其中大到象鞍钢那样的联合企业,小至乡镇企业的化验室。经长期工业应用的实践证明,它是一项适合于我国国情的重要分析手段之一,是一项具有发展前途的,有生命力的新技术。

为了进一步开拓这一新技术,今后可从下列三个方面努力:

1. 扩大高速分析的应用范围、加强高速分析理论的研究:

高速分析已经从钢铁扩展到了有色金属、矿石、炉渣分析,看来还有可能渗透到地质、土壤、医化、环境保护等分析领域中去。分析的元素也已从 C、S、Si、P、Mn 五元素,扩大到了 Cr、Ni、Mo、Cu、Ti、V、W、B、Mg、稀土,甚至 N、H、O 等气体成分,经努力将应用于更多元素。

在理论方面,我们应当充分利用现代科学所提供给我们丰富的测试手段,用以记录与探索高速分析过程中的动态变化,以充分的数据,描述高速分析过程的瞬态现象,揭示物质的性质与反应的本质,从而逐渐丰富、发展与健全高速分析理论。

2. 采用与开发新的选择性有机试剂:

随着新有机试剂合成的研究,一些灵敏度高,选择性好,反应速度快的有机试剂相继出现,这将为更多的元素的高速分析提供

基础。

3. 引入各学科的最新先进技术,以提高高速分析仪器的水平。

高速分析是综合化学、物理、电子计算技术等学科的一种新型分析技术,所以只有很好的引入上述最新的技术,才能使高速分析仪器达到应有的水平。特别是计算机技术的引入,将对高速分析仪器的进一步自动化产生很大的影响。

第二节 实现高速化的一些措施

高速分析是一种进入“秒钟”领域的湿法分析方法,其关键是速度问题。要将分析时间缩短而达到高速分析的目的,就必须采取一系列的相应措施。现将有关内容介绍如下。

一、高速制样和称样

制样是实现分析高速化的第一环。如果制样不当,不但影响分析速度,而且分析结果也不能代表试样的真实含量。因此,迅速、正确地制取试样是高速分析的重要操作之一。这对炉前分析来说,尤为重要。

1. 铸模试样及固体试样:

这类试样多数用于成品材料分析。在钻床上用麻花钻头或平钻头钻取,抛弃表面层钻屑。可在钻头开磨槽口或适当提高钻床转速等办法,得到细而薄的钻屑。

2. 薄片试样:

这类试样一般用于冶炼工艺控制(也称作炉前分析),是一种快速而经济的制样办法。取样时,用一把烘热的铁铲快速地横向掠过从样勺中倒下的细钢流,形成薄片试样,取其中部分试样,用剪样机切成碎屑供分析用。所用剪样机是以一件四片 M_2 正齿轮铣刀组成的简单设备(见图 1-1)。剪样机具有三个性能:能剪切韧性大的低碳钢;能剪切硬度甚高的高锰钢;能在剪切同时脱去氧化层。对于微量试样,可直接用镊子夹取。

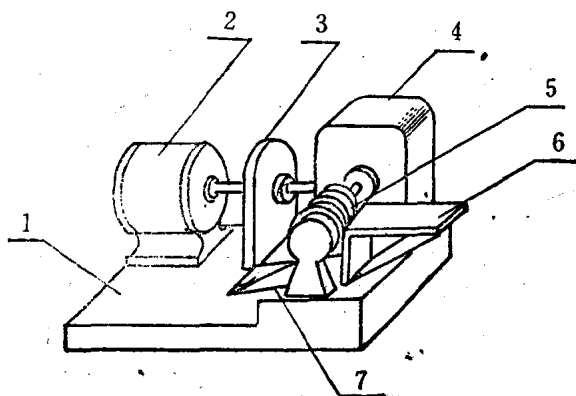


图 1—1. 剪样机

1-底板, 2-电动机, 3-防护罩, 4-涡轮,
5-铣刀片, 6-下模板, 7-出样屑斗

高速称样是指在符合称量精度的前提下,利用扭力天平、电磁吸棒及不固定称样法,达到高速称取试样的一整套操作。

1. 扭力天平:

根据称量要求使用相应规格的扭力天平。扭力天平是一种快速、准确的称量工具,最大称量有 5、10、25、50、100、250、500、1000 及 2500 毫克等多种规格的扭力天平(图 1—2)。如欲称取 10 毫克样品,可选用最大称量为 10 毫克的扭力天平,其最小分度值为 0.02 毫克;绝对称量误差为 0.01 毫克,相对称量误差为 0.1%,能满足定量分析的称量要求。

2. 电磁吸样棒:

利用电磁感应现象,通电

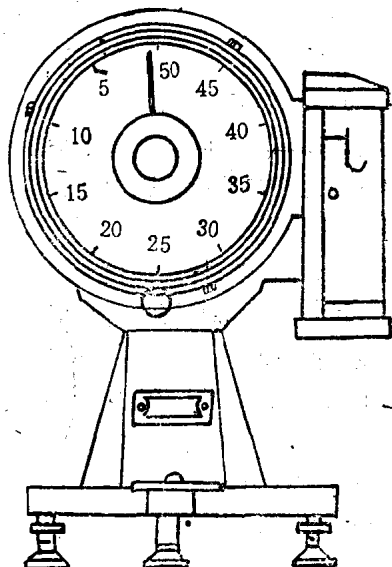


图 1-2. JN-A 型精密扭力天平

吸引或断电放开试样的原理来实现称样时加减试样的目的。与使用镊子加减试样相比，这种吸样棒操作起来快速而方便（见图 1-3）。

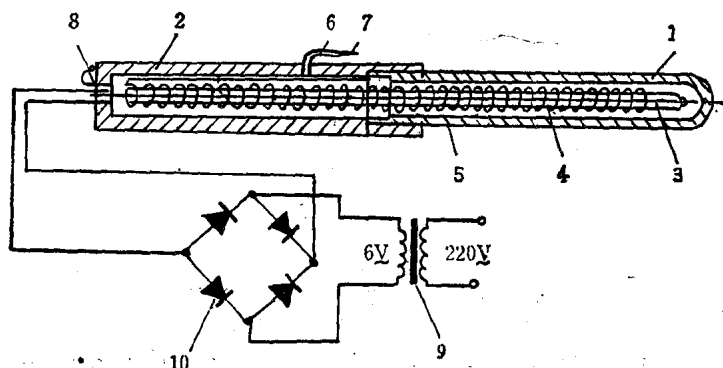


图 1-3. 电磁吸样棒

1.2-前、后铜外套，3-纯铁棒头，4-漆包线，5-纯铁棒，6-塑料皮导线，7-塑料皮导线芯，8-漆包线芯接铜外套，9-电源变压器，10-整流二极管

3. 不固定称量法：

试样量的不固定称取是缩短称样时间的有效措施之一。在分析方法允许的称量范围内任意称量，都能获得符合要求的分析精度。

二、溶(熔)样高速化

试样的溶解是湿法分析中的重要操作之一。高速分析根据其速度方面的特殊要求，一般的溶解方式和溶解速度是不相适应的。为了达到溶解试样的高速化，常采取以下相应的措施。

1. 取样量少，且要求样品的颗粒要足够的小。

在高速分析中，试样用量一般为几十毫克，有些方法用样量甚至少于 10 毫克。此外试样的溶解速度与试样的大小有直接关系，一定量的样品，颗粒度越小，样品与溶剂的接触面越大，反应面积增大，直接加快了样品的溶解速度。所以在高速分析中，迅速、正

确地制取适合高速分析要求的样品是极其重要的。

2. 溶剂的选择。

为了使一个难溶试样转化为可溶性物质, 只有根据物质的内在本质, 即试样的组成状态及特性选择适当的溶剂, 才能达到完全转化的目的。钢铁试样的高速溶解通常采用酸溶法。酸溶解试样过程, 主要是利用各种酸的腐蚀性、氧化还原能力和络合能力, 同时可加入一些辅助试剂(助溶剂)来加强这些作用, 以达到试样的迅速、完全溶解。不同品种的试样, 分解溶剂也有所不同。现将钢铁高速分析中常用的溶剂介绍如下。

(一) 单一的酸:

(1) 硝酸: 硝酸不仅是强酸, 而且是强氧化剂, 不仅能溶解金属活动顺序表中位于氢以前的金属, 对氢以后的除金、铂族以外的绝大多数金属也能溶解。在钢铁高速分析中, 常采用硝酸作为溶剂和分解破坏碳化物。经硝酸分解的金属离子大都被氧化成高价。溶样后的溶液中常含有亚硝酸和氮的其他氧化物, 能破坏有机显色剂和指示剂, 需要把溶液煮沸将其除掉, 或加尿素使其分解除去。根据材料种类和欲测项目通常选用不同浓度的硝酸进行高速溶解, 溶样情况如下:

硝酸(1+1): 用于高锰钢中磷的测定。

硝酸(1+2): 用于碳素钢中镍的测定。

硝酸(1+3): 用于铸铁中锰的测定; 碳钢、低合金钢中磷、铜、钨的测定; 低合金钢、球墨铸铁中稀土的测定。

硝酸(1+4): 用于铸铁中锰的测定; 碳钢、硅钢、低合金钢中硅的测定。

硝酸(1+5): 用于碳钢、低合金钢中硅的测定; 球墨铸铁中稀土、镁的测定。

硝酸(2+5): 用于碳钢、低合金钢中磷、铬、钒的测定。

(2) 高氯酸: 稀的或冷的高氯酸没有氧化性, 仅具有强酸的性质和作用。浓高氯酸在加热的情况下(尤其是接近其沸点时)是一