

热 处 理 盐 浴 及 有 关 介 质 化 学 分 析 法

机械工业部武汉材料保护研究所

王 庆 驹 编

本书旨在介绍热处理盐浴及有关介质的化学分析方法。全书包括常用盐浴及有关介质和化学热处理盐浴及有关介质两大部分的化学分析方法七十余种。其中包括近年来我所研究的化学热处理盐浴（例如低温电解渗硫、硼盐中渗硼、渗铬、渗钒等）的若干分析方法。

所列入的方法都通过验证并简要地叙述了反应原理，且附有参考文献。本书可供从事该项化验工作的同志和有关热处理人员使用和参考。

热处理盐浴及有关介质化学分析法

机械工业部武汉材料保护研究所 王庆驹

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业登记证出字第 117 号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $3^{1/2}$ · 字数 74 千字

1984 年 12 月北京第一版 · 1984 年 12 月北京第一次印刷

印数 0,001—5,900 · 定价 0.53 元

*

统一书号：15033 · 5703

前 言

机械制造工艺过程中，加热、冷却和化学热处理，经常使用盐浴，其成分对热处理质量常有很大影响。为了适时调整盐浴的成分，控制产品质量，则热处理盐浴的化学分析显然是重要的。然而，目前国内还没有见到这方面的化学分析专著。有关的方法，只零星地见于有关杂志，部分地分散在行业内部的专业技术会议文献上。有的尚无分析方法。

目前四化建设方殷，各业都重视产品质量，加强理化检验。为此我们汇集、整理并编写了《热处理盐浴及有关介质化学分析法》一书，供从事热处理盐浴化验工作的人员和有关的热处理人员应用与参考。此书所载方法的来源有三：

(1) 是我所二十多年来使用的有效方法；(2) 是从各类资料中收集的方法，并经过了验证；(3) 是结合我所的热处理工艺所需，由我们自己研究成功的新方法。本书包括热处理常用盐浴及有关介质的化学分析与化学热处理盐浴及有关介质的化学分析两大部分。

热处理常用的盐浴，特别是渗金属盐浴，配方繁多，限于条件，本书汇集与研究的方法还不够全面。由于编者水平有限，对这本小册子出现的缺点和错误，希读者多加指正，以期提高质量。

书稿承我所李光萃高级工程师、胡以正工程师多次审阅；我所理化室、热处理室殊多同志亦曾提出不少宝贵意见，并由欧阳可运同志译述了俄文资料若干篇做参考，在此表示衷心感谢。

王庆驹 谨识

38360

目 录

第一章 常用盐浴的化学分析法	1
第一节 低温盐浴的分析	1
甲、 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{BaCl}_2$ 三元系盐浴的分析	1
一、氯化钾的测定	1
二、氯化钡的测定	5
三、氯化钠的测定	7
乙、 $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2-\text{CaCl}_2$ 三元系盐浴的分析	11
一、氯化钙的测定	11
二、氯化钡的测定	12
三、氯化钠的测定	12
丙、 $\text{NaNO}_2-\text{KNO}_3$ 二元系硝盐盐浴的分析	13
一、亚硝酸钠的测定	13
二、硝酸钾的测定	14
第二节 中温盐浴分析法	16
一、可溶性氧化物的测定	16
二、氯化钡的测定	17
三、氯化钠的测定	18
四、附注	18
第三节 高温盐浴中氧化物的测定	19
第二章 碱浴及盐碱混合浴分析法	20
第一节 碱浴的分析	20
一、氢氧化钾和碳酸钠的测定	20
二、亚硝酸钠的测定	21
三、总氯根的测定	22
四、水分的快速测定	23

VI

第二节 碱和盐混合浴的分析	24
一、氢氧化钠的测定	24
二、亚硝酸钠的测定	25
三、亚铁氰化钾的测定	26
第三章 其它几种淬火介质的分析法	28
第一节 水玻璃淬火剂的分析	28
一、氧化物、碳酸钠和二氧化硅的快速测定	28
二、模数的计算	30
第二节 聚乙烯醇的光度测定法	31
第四章 渗碳与软氮化盐浴的分析法	33
第一节 配方为 $\text{KCl} + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{木炭粉}$ 的 渗碳盐浴的分析	33
一、碳的测定	33
二、碳酸钠的测定	33
三、氯化钾的测定	34
四、氯化钠的测定	34
第二节 含氰化物的盐浴的分析	34
一、氰化钠的测定	34
二、碳酸钠的测定	37
三、碳酸钡的测定	39
四、氯化钡的测定	41
五、氯化钠的测定	43
六、氰酸钠的测定	46
第三节 无毒原料软氮化盐浴的分析	47
一、氰酸钠的测定	47
二、氰化钠的测定	48
三、碳酸钠的测定	48
四、氯化钠的测定	49

第五章 渗硫盐浴及槽液的分析法	50
第一节 电解型低温渗硫盐浴的分析	50
一、硫氰酸根的测定	50
二、硫离子的测定	52
三、碳酸根的测定	58
四、氯化物的测定	60
五、亚铁氰根的测定	62
第二节 非电解型渗硫盐浴的分析	64
一、硫的测定	64
二、总硫氰酸根的测定	65
三、硫氰酸钾的测定	66
四、硫氰酸铵的测定	67
五、硫脲的测定	67
第三节 低温渗硫槽液中硫代硫酸钠的测定	68
第六章 无毒原料硫氮共渗盐浴的分析法	69
第一节 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{KCl}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ $-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 体系的盐浴分析	69
一、硫离子的测定	69
二、氰根的测定	70
三、氰酸根的测定	71
四、碳酸根的测定	72
五、硫酸根的测定	73
第二节 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{S}$ 体系盐浴的 分析	74
一、硫的测定	74
二、氰酸根的测定	77
第七章 渗硼及硼砂为基的渗金属盐浴的分析法	79
第一节 硼砂渗硼盐浴中硼的测定	79

VII

第二节 硼砂为基的渗铬盐浴的分析	81
一、铬的测定	81
二、三氧化二铬的测定	83
第三节 硼砂为基的渗钒盐浴的分析	84
一、五氧化二钒的测定	84
二、钒的测定	85
第八章 渗锌及渗铬介质的分析法	88
第一节 粉末渗锌介质的分析	88
一、锌的测定	88
二、氧化锌的测定	89
第二节 真空密封渗铬介质的分析	91
一、铬的测定	91
二、铁的测定	92
附录	94
试剂配制法	94
参考文献	104

第一章 常用盐浴的化学分析法

第一节 低温盐浴的分析

甲、 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{BaCl}_2$ 三元系盐浴的分析

一、氯化钾的测定

(一) 过氯酸钾重量法^[1]

I. 方法摘要

过氯酸钾不溶于无水乙醇、丁醇等极性有机溶剂，而其它碱金属 Na 、 Cs 、 Li 、 Rb 及碱土金属 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 等的过氯酸盐则可溶。根据这一特性，可将氯化钾转化成过氯酸钾后从中分离，进行测定。

氯离子不影响本法的测定结果，但 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 有干扰。

II. 试剂

1. 过氯酸 70%。

2. 乙醇溶解液 98毫升无水乙醇加入过氯酸 2 毫升。

III. 操作步骤

称取干燥试样 2 克于烧杯中，以 100 毫升水溶解后，倾入 250 毫升容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，干纸过滤（A 液）。

移取 A 液 25 毫升（相当 0.2 克试样）置于有柄瓷蒸发皿或玻璃杯中，加过氯酸 5 毫升，置于电热板上，低温蒸发近干。稍冷后以少量水冲洗皿壁，再加过氯酸 2 毫升，再行蒸发至干。冷却后加乙醇溶解液 20~30 毫升，搅拌，将 KClO_4 沉淀移入已知重量的 3 号玻璃砂芯漏斗中，并用无水乙醇洗

涤沉淀物 3~4 次。将漏斗放入烘箱中，于 110℃ 烘 30 分钟，再放入马弗炉中于 310℃ 烘至恒重。以下式计算 KCl 含量：

$$\text{KCl}\% = \frac{G_1 \times 0.5381}{G} \times 100$$

式中 G_1 ——为进氯酸钾沉淀重；

G ——为试样重；

$$0.5381 \text{——} \text{KCl/KClO}_4 = \frac{74.56}{138.56}。$$

IV. 附注

1. 过氯酸钾在无水乙醇中的溶解度小到可以忽略不计。

2. 过氯酸钾沉淀在 250℃ 烘干 2 小时后仍含有 1% 的过氯酸，必须在 300℃ 以上烧 20~30 分钟始能除尽。

3. 3 号或 2 号玻璃砂蕊漏斗可用水泵抽滤。

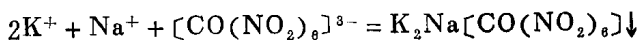
4. 砂蕊漏斗可置于 310℃ 的马弗炉中灼烧。

5. 乙醇溶解液加入后，用玻璃棒仔细将沉淀物捣碎，使过氯酸钠及过氯酸钡全部溶解，而过氯酸钾不溶。

(二) 钴盐沉淀——EDTA 容量法〔2〕

I. 方法摘要：

在中性或弱酸性溶液中，亚硝酸钴钠与 K^+ 定量地反应，生成亮黄色沉淀。滤出以盐酸溶解，调整试液的 pH 值在 5~6，以二甲苯酚橙指示，用 EDTA 标准溶液滴定钴离子。由钴离子与钾离子的当量关系得出钾量。



II. 试剂

1. 亚硝酸钴钠沉淀剂的配制

(1) 硝酸钴 溶解分析纯试剂 28.60 克于 50 毫升冰醋酸中，溶完后用水稀至 500 毫升。

(2) 亚硝酸钠 36% 水溶液。

(1)、(2) 两液使用前等体积混合。本试剂最多放置四天，应随用随配，若有沉淀析出，应过滤除去。

2. 盐酸 1:1。

3. 氢氧化钠 25%。

4. 醋酸 10%。

5. 六次甲基四胺 30%。

6. 二甲苯酚橙 0.5%。

7. EDTA 标准溶液 (见试剂 3)。

Ⅲ. 操作步骤

取盐样 2 克于 200 毫升烧杯中，加水 100 毫升煮沸溶解，冷却后过滤于 250 毫升容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

吸取试样 25 毫升于 250 毫升烧杯中，加亚硝酸钴钠沉淀剂 25 毫升，搅拌 5 分钟，静置 2 小时，用 4 号玻璃砂蕊漏斗抽滤，用醋酸 10% 液洗涤 3~5 次，弃去滤液。沉淀加盐酸 20 毫升溶解 (见附注 1)，水洗涤数次，然后转入 250 毫升锥形瓶中，煮沸 2 分钟，以除尽氮氧化物，取下冷却，加氢氧化钠溶液 15 毫升，用六次甲基四胺溶液调整试液的 pH 值至刚果红试纸由蓝变红，滴加二甲苯酚橙二滴 (附注 2)，用 EDTA 标准溶液滴至黄色为终点。依下式计算 KCl 含量：

$$\text{KCl}\% = V \cdot M \times 2 \times 0.0745 \times 100 / G$$

式中 M 、 V ——分别为 EDTA 标准溶液的克分子浓度和滴定消耗毫升数，

0.0745 $\frac{\text{KCl}}{1000}$, 为KCl的毫克分子量。

IV. 附注

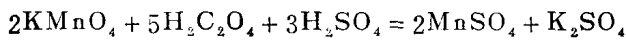
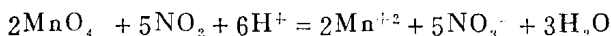
1. 也可用盐酸从滤纸上溶下沉淀, 用水洗净滤纸, 再行滴定。

2. 也可用孔雀绿与二甲苯酚橙混合指示剂指示。

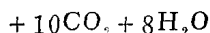
(三) 钴盐沉淀——高锰酸钾容量法

I. 方法摘要

将亚硝酸钴钠钾沉淀以酸溶解, 加过量的高锰酸钾氧化沉淀中的 NO_2^- 。过量的高锰酸钾, 用标准草酸回滴, 由耗用的高锰酸钾计算氯化钾的含量。



(过量的)



II. 试剂

1. 硫酸 1:4。

2. 草酸 0.1N。称取分析纯草酸 6.3 克, 溶于 1 升水中, 用高锰酸钾标准溶液按常法标定。

3. 高锰酸钾标准溶液 0.1N。见附录中试剂(19)。

III. 操作步骤

将前述(二)法所得到的砂蕊漏斗上的亚硝酸钴钠钾沉淀用硫酸(1:4)10毫升溶解, 以原烧杯盛接滤液。溶完后, 用30毫升水洗涤砂蕊漏斗, 将试液加热至约90℃, 用标准高锰酸钾溶液滴至稳定的红色为终点。过量5~10毫升, 以标准草酸溶液滴至红色消失为终点。依下式计算KCl含量:

$$\text{KCl}\% = \frac{(V_1 - V_2K)N \times 0.01243}{G} \times 100$$

式中 N 、 V_1 ——分别为高锰酸钾溶液的当量浓度及消耗毫升数；

V_2 ——草酸标准溶液回滴时消耗的毫升数；

G ——试样重；

$K = \frac{\text{高锰酸钾液毫升数}}{\text{草酸液毫升数}}$ (取高锰酸钾标准溶液10

毫升二份，加水30毫升，加硫酸(1:4)10毫升，加热至约90℃，用标准草酸溶液滴至红色消失，记取草酸液消耗毫升数)；

$$0.01243 - \frac{\text{KCl}}{6000} = \frac{74.56}{6000} \circ$$

二、氯化钡的测定

(一) EDTA容量法

I. 方法摘要

在强氨性溶液中，加入过量的络合剂 EDTA，以络合 Ba^{2+} 离子，以 EBT 为指示剂，用标准氯化镁液回滴过量的 EDTA，由前后所用去的 EDTA 溶液之差计算 BaCl_2 含量。

II. 试剂

1. EDTA 标准溶液 0.05M。见附录中试剂(3)。
2. 氯化镁标准溶液 0.05M。见附录中试剂(11)。
3. pH10 缓冲溶液 见附录中试剂(1)。
4. 络里 T 指示剂 (简称 EBT) 见附录中试剂(2)。

III. 操作步骤

准确移取 A 液 25 毫升 (相当于 0.2 克试样) 于 250 毫升锥形瓶中，加水 25 毫升，准确加入 0.05M EDTA 标准溶液 25 毫升、浓氨水 10 毫升、pH10 缓冲溶液 5 毫升和 EBT 指示剂 3 滴，摇匀。用 0.05M 的氯化镁标准溶液滴至试液由蓝变

成紫红色为终点。依下式计算 BaCl_2 含量:

$$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \% = \frac{(V_1 M_1 - V_2 M_2) \times 0.2443}{G} \times 100$$

式中 V_1 、 M_1 ——分别为 EDTA 标准溶液的消耗毫升数和克分子浓度;

V_2 、 M_2 ——分别为氯化镁标准溶液的消耗毫升数及其克分子浓度;

$$0.2443 = \frac{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1000} = \frac{244.28}{1000},$$

G ——试样重。

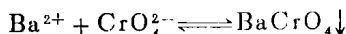
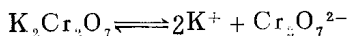
IV. 附注

若试样中含有 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、……等二价干扰离子, 致使终点不清楚时, 可加少许 KCN 溶液和三乙醇胺溶液, 进行掩蔽。

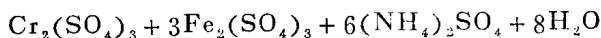
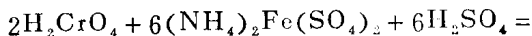
(二) 铬酸钾沉淀——亚铁容量法^[3]

I. 方法摘要

在弱酸性溶液中, 加入过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液, 与 Ba^{2+} 生成 BaCrO_4 沉淀。其反应为:



过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 以硫酸亚铁铵标准溶液回滴, 以苯基代邻氨基苯甲酸 (即铬钒指示剂) 为指示剂。其反应为:



由 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液前后消耗之差计算 BaCl_2 含量。

II. 试剂

1. 重铬酸钾标准溶液 0.1N。见附录中试剂(4)。
2. 硫酸亚铁铵标准溶液 0.1N。见附录中试剂(5)。
3. 硫酸 1:1。
4. 磷酸 浓。
5. 醋酸铵 15%。
6. 铬钒指示剂 见附录中试剂(6)。

Ⅲ. 操作步骤

准确移取 A 液 25 毫升于烧杯中。加水 75 毫升，醋酸铵溶液 2 毫升，加热至 50~60℃，准确加入重铬酸钾标准溶液 15~20 毫升，充分搅拌。放置 20 分钟或更长时间，然后以紧密滤纸过滤。用含有 0.5% 醋酸铵的水洗涤沉淀 5~6 次，至洗水不呈现黄色为止。

滤液中加入硫酸 12 毫升，磷酸 2 毫升，铬钒指示剂 3 滴，以硫酸亚铁铵标准溶液滴定至试液由紫红色变绿色为终点。依下式计算 BaCl_2 含量：

$$\text{BaCl}_2\% = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times 0.0694}{G} \times 100$$

式中 N_1 、 V_1 ——分别为标准重铬酸钾溶液的当量浓度与耗用的毫升数；

N_2 、 V_2 ——分别为硫酸亚铁铵标准溶液的当量浓度与耗用毫升数；

G ——试样重；

$$0.06944 \frac{2\text{BaCl}_2}{6000} = \frac{416.64}{6000}^\circ$$

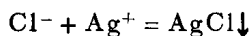
三、氯化钠的测定

(一) 硝酸银滴定—减差法

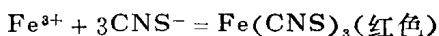
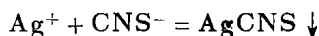
1. 方法摘要

在硝酸酸性溶液中，加入过量的 AgNO_3 ，使与 BaCl_2 、 KCl 、 NaCl 中之 Cl^- 生成白色 AgCl 沉淀。

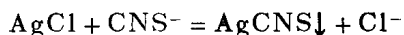
其反应为：



过量的 Ag^+ ，用 KCNS 标准溶液回滴，并以硫酸高铁铵作指示剂。开始生成红色 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 为终点。



溶度积 $K_{\text{sp}}\text{AgCl} = 1.2 \times 10^{-10}$ ， $K_{\text{sp}}\text{AgCNS} = 7.1 \times 10^{-13}$ ，所以到达终点以后，过量的 CNS^- 离子将与 AgCl 起作用，其反应为：



而影响终点的正确显示，对此应在滴定前加入硝基苯，经摇动后，溶液中的 AgCl 沉淀溶于硝基苯中，以排除后反应对终点显示的干扰。

II. 试剂

1. 硝酸银标准溶液 0.1N。见附录中试剂(7)。
2. 硫氰酸钾标准溶液 0.1N。见附录中试剂(9)。
3. 铁铵钒指示剂 见附录中试剂(10)。
4. 硝酸 1:2。
5. 硝基苯 A·R. 级。

III. 操作步骤

准确吸取 A 液 25 毫升（相当于 0.2 克试样），置于锥形瓶中。加硝酸 5 毫升，硝酸银溶液 25~30 毫升。再加入硝基苯 3 毫升，硫酸高铁铵溶液 1 毫升，激烈振荡 1 分钟，用硫氰酸钾标准溶液滴定至溶液呈现红色为终点。依下式计算 NaCl 含量：

NaCl%

$$= \frac{\left(V_1 - V_2 K - \frac{G \text{KCl}\%}{0.00746} - \frac{G \text{BaCl}_2\%}{0.01042} \right) N \times 0.05845}{G}$$

 $\times 100$ 式中 V_1 ——滴定总 Cl^- 所消耗的 AgNO_3 毫升数； V_2 ——加入硫氰酸钾标准溶液毫升数； $K = \frac{\text{AgNO}_3(\text{ml})}{\text{KCNS}(\text{ml})}$ ，即 1 毫升硫氰酸钾标准液相当标准

硝酸银溶液的毫升数；

$$0.00746 = \frac{\text{KCl}}{1000 \times 10} = \frac{74.6}{10000}, \text{即 } 0.1\text{N 的 } \text{AgNO}_3 \text{ 1 毫升,}$$

相当于 0.00746 克 KCl ， G ——试样重；

$$0.01042 = \frac{\frac{1}{2} \text{BaCl}_2}{1000 \times 10}, \text{即 } 0.1\text{N 的 } \text{AgNO}_3 \text{ 1 毫升,}$$

相当于 0.01042 克 BaCl_2 ； N —— AgNO_3 的当量浓度；

$$0.05845 = \frac{\text{NaCl}}{1000}。$$

IV. 附注

1. 若 0.1N 的 AgNO_3 加入量不足，则用硫氰酸钾标准溶液回滴时，1 滴即呈血红色。此时必须再加入 0.1N 的 AgNO_3 若干毫升。

2. $\text{KCl}\%$ 、 $\text{BaCl}_2\%$ ，系指前面一、二项所测得的结果。（ $\text{KCl}\%$ 为用过氯酸钾重量法的结果）。

(二) 醋酸铀酰锌重量法

1. 方法摘要

在中性或醋酸弱酸性溶液中，钠和醋酸铀酰锌生成六水醋酸氧铀锌钠黄色沉淀物，即 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。过滤、洗涤、烘干、称重。钾的含量 1 毫升试液中超过 25 毫克时有干扰。钡、钙无干扰。

II. 试剂

1. 醋酸氧铀锌溶液

(A) 称 10 克醋酸铀酰(A·R·级或C·P·级) $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 于小烧杯中，用 30% 的冰醋酸 6 毫升，加水 50 毫升，温热溶解。

(B) 称 30 克醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 于小烧杯中，用 30% 的冰醋酸 3 毫升，水 50 毫升温热溶解。将上液等体积混合，加上 1~2 滴饱和氯化钠液，放置 24 小时以上，过滤所得醋酸铀锌钠沉淀，供作洗液之用。黄色滤液供沉淀钠用。

2. 乙醇的醋酸氧铀锌钠饱和洗液

无水乙醇 100 毫升，加入上项所得的醋酸铀锌钠，晃动，饱和后过滤。滤液即为洗涤液。

III. 操作步骤

将(一)法过滤了过氯酸钾的滤液，于有柄瓷蒸发皿或烧杯中低温小心地蒸干，再升高温度蒸至白烟冒尽，以除尽残余的过氯酸。取下，冷却，以少量水溶解，小心地移入 50 毫升高型小烧杯中，在水浴上蒸干，冷却。加水 1 毫升以溶解白色物，加醋酸铀锌液 10 毫升，放置 1 小时以上，搅拌几次。用预先已称好重量的 G-4 砂芯坩埚过滤（水泵抽滤）。先用沉淀剂洗烧杯，沉淀 5 次，每次用沉淀剂 2 毫升，再用