



高速分析 及其应用

吴 诚 主编 田英炎 副主编

冶金工业出版社

高速分析及其应用

主 编 吴 诚
副主编 田英炎
主 审 方禹之 李昌厚 李茂山

北 京
冶金工业出版社
2000

内 容 简 介

高速分析是一种与工业生产紧密联系的分析方法,有很强的实用性。本书共3篇、11章,对高速分析做了较全面系统的阐述,其内容主要包括高速分析的提出和发展、高速分析的内涵及特点、高速分析仪器以及针对不同被测材料的湿式高速分析方法等。

本书可供从事分析化学工作的科技人员使用,也可供大专院校分析化学专业的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高速分析及其应用/吴诚主编. —北京:冶金工业出版社, 2000.4

ISBN 7-5024-2540-3

I. 高… II. 吴… III. 工程材料-分析(力学)
IV. TB301

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第14364号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 张卫 李培禄 王雪涛 美术编辑 王耀忠 责任校对 刘倩 责任印制 牛晓波

北京源海印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2000年4月第1版,2000年4月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 21.75印张; 525千字; 328页; 1-4500册

35.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64044283

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

第 1 篇 高速分析导论

第 1 章 高速分析概观

1.1 高速分析的历史

从总体上看,分析化学是获得物质的化学组成和结构信息的科学。服务于不同领域的分析化学,由于分析对象的不同,带来了具体分析要求的差异,于是产生了具有各自特征的工业分析化学、农业分析化学、临床分析化学等许多分支。而生产技术的发展对分析化学的要求也不断地变化和提高。作为服务于工业生产的分析化学——工业分析化学的重要性主要表现在对产品的质量的控制。20 世纪 50 年代初,我国大力发展钢铁工业,为了配合冶炼工艺和保证钢铁产品的质量,要求解决炉前快速分析问题。上海材料研究所早在 1954 年就确定以解决这一问题作为研究工作的主要方向,并取得了积极的成果。

1.1.1 特快分析的产生和应用

50 年代国外的一些大型钢铁厂已应用包括光电直读光谱仪在内的一些先进的干式分析方法解决冶炼过程中的炉前分析问题。然而,从当时的国际政治环境以及我国国情的实际情况出发,我国把研究、创新和提高湿式分析方法作为解决炉前快速分析问题的途径。经过大量的实践探索和归纳总结,在 1954~1959 年期间由上海材料研究所先后完成了一系列被命名为“特快分析方法”的新方法的研究^[1],见表 1-1-1^[2,3,4]。特快分析方法具有以下特点:

(1) 分析速度快。经过深入系统的研究建立了新的反应条件和方法,剔除了湿法分析中的一些冗长操作程序,采用了一些独创的定量器皿,使分析速度大大提高。一件试样的分析时间一般不超过 20min。

(2) 分析方法的成套系统性。结合生产实际的需要,特快分析方法把一种试样的常规必检元素结合在一个分析流程体系中,这样在一份母液中可以同时进行多元的系统测定。

(3) 方法比较简便,易于掌握,便于推广。特快分析方法提出后很快在冶金和机械系统的工厂推广应用,取得了分析速度大大提高、分析成本明显下降的效果。这些方法在应用的过程中还得到不断的改进、提高和补充,且至今仍被广泛应用^[5,6]。在研究特快分析方法的同时,上海材料研究所还对湿式分析中的一些基本问题如溶样、分离、电解等进行了研究,获得了超速溶样、超速熔融、超速汞阴极电解及快速电解^[3,7]等研究成果。

1.1.2 湿法分析的高速化和自动化

特快分析方法之所以能在 20min 以内完成一件试样的全分析,是由于实施了技术改进和协同操作的工作方式。所谓协同操作即是由两位分析人员以最合理的分工和协作来完成一件试样中各元素的测定。但这种工作方式在实践中却反映出两方面的缺点,其一是连续工作的劳动强度较高,其二是人工操作不可避免地带来个人的误差因素。于是设想了湿式分析自动化的方案,并在 1958 年 9 月研制成功第一台自动特快化学分析仪-I 型,它可在

4min 内完成普通钢中锰、硅、磷三元素分析流程中的 80 道分析工序^[3]。当年，捷克化学家、极谱学创始人、诺贝尔奖金获得者 J. Heyrovsky 博士到上海材料研究所参观时，对此成果深感兴趣和赞赏。特快化学分析仪- I 型的研制成功，也为以后高速分析的自动化创造了条件并提供了经验。

表 1-1-1 1959 年之前特快分析方法的研究成果

试样类别	测定元素	分析时间/min
不锈钢	Cr、Mn、Ni、Si、Ti、V、Mo	20
普通钢	Mn、Si、P、Ni、Cr、Cu	10
生铁	Mn、Si、P、Ni、Cr、Cu、Mo	15
铝合金	Si、Fe、Cu、Mn、Ni、Zn、Mg	13~15
纯铝	Si、Fe、Cu	10
纯锌	Pb、Cd、Fe、Cu	9~12
镁合金	Al、Mn、Cu、Fe、Si、Zn	10~15
铜合金	Cu、Pb、Zn、Sn、Fe、Ni、Mn、P、Si、Al	16~20
锌合金	Al、Cu、Fe、Pb、Cd	20
铅基合金 锡基合金	Sn、Pb、Sb、Cu	20
铍青铜	Cu、Be、Fe、Ni、Co、Si	20
铬钢	Mn、Cr、V、Mo、Cu、Ni、Si	16~18
钼钢、镍钢	Mn、Si、Ni、Cr、Cu、P、Mo	15
高速钢	Mn、W、Cr、V、Mo、Co、Ni	20

当时转炉炼钢的吹炼时间仅为 10 多分钟，亟需更快的炉前分析方法与之配合。研究工作围绕实现“更快”两字上下功夫。于 1959 年创造了 25s 内测定普通钢中单元素的湿式高速分析方法。针对转炉炼钢的需要，完成了炉前硫、磷的高速分析和转炉成品五元素高速分析方法。硫、磷高速分析方法，从收到样块到报出分析结果仅需 25~30s，有效地配合了冶炼工艺，降低了吹损，提高了钢材质量，节约了原材料并延长了炉龄。在大量实践的基础上，周宗祥先生和他的同事们提出了高速分析的 6 条形成因素，进一步推动了全国范围内高速分析的研究、扩展和应用^[8]。从 20 世纪 60 年代初以后的 30 多年中出现了许多高速分析的新成果，见表 1-1-2。该表中所列举的方法单元素分析时间最多不超过 3min，大部分在 25~120s 之间。在所引述的这些成果中，由齐齐哈尔车辆厂首创的电弧引燃燃烧炉对碳、硫的高速分析具有十分重要的意义。电弧炉与常用的管式炉和高频炉不同，它是以电弧点火为条件，钢铁试样自身氧化放热为主要热源，在特定的供氧方式下，可在几秒钟内产生高达 1500~1700℃ 的高温，可使钢铁试样迅速燃烧。但随时间的延长，其温度又很快下降。电弧炉的优点是结构简单，操作方便，节省能源及材料消耗。这一成果发表后，深受分析工作者的欢迎并迅速得到推广应用，而且在推广应用过程中得到不断的改进和提高。目前它已成为钢铁中碳、硫高速分析的一个重要方法。

与此同时，高速分析还实现了从手工操作向仪器化和自动化方向的发展。1964 年研制

成功第一台湿式高速自动三元素分析仪(定名为材研V型),操作时从溶样到分析完毕仅需60s。该仪器于1965年曾送往日本展览。

鉴于高速分析的创立及其在工业中应用所取得的显著效果,1965年国家对此项研究成果颁发了国家发明奖^[136]。

表 1-1-2 近 30 年来湿式高速分析方法的部分研究成果

测定元素	试样类别	参考文献
P	含钨钢、碳钢、生铁、铸铁、钒铁、硅铁、锰铁、钼铁、锡青铜、磷铜合金、黄铜	[9]、[10]、[11]、[12]、[13]、[14]、[15]、[16]、[17]、[18]、[19]、[21]、[22]、[23]、[8]、[20]、[24]、[25]
C	生铁、硅钢	[26]、[103]
Si	高钨钢、钼铁、钒铁、钛铁、硅铁、低硅钢、纯铝、合金钢、铝合金、硅合金	[27]、[28]、[29]、[104]、[113]、[30]、[31]、[32]、[8]、[118]
Mn	铸铁、铸铝合金、硅铁、锰铁、金属锰、磷铁、稀土硅镁合金、钛铁	[33]、[34]、[132]、[35]、[36]、[37]
Cu	钢、钼铁、黄铜、硅铁	[38]、[39]、[8]、[117]
Ni	不锈钢、合金钢、铜合金、铝合金	[40]、[41]、[42]、[43]
Mg	球墨铸铁	[44]、[45]、[46]、[47]、[48]
Mo	铸铁、碳钢、低合金钢、高合金钢	[49]、[50]、[51]、[52]、[53]、[54]
V	合金钢、钒铁	[55]、[56]
W	合金钢、高速钢	[53]、[120]、[121]
Ti	铝合金、合金钢	[57]、[58]
B	硼钢、合金钢、铸铁、铝合金	[59]、[109]
Zr	低合金钢、锆青铜、铝锆合金	[60]、[116]、[124]
Cr	硅铁、钢铁、石墨	[61]、[105]
ΣRE	球铁、普通钢、铜合金、合金钢、铝合金	[62]、[67]、[68]、[69]、[70]、[71]、[63]、[64]、[65]、[66]
Fe	锡基合金、铜合金、铝合金、镍铁合金	[72]、[79]、[80]、[81]、[82]、[83]、[84]、[127]
Pb	锡青铜、黄铜、水	[73]、[74]、[128]
Zn	锡青铜、硅黄铜、镁合金	[75]、[76]、[77]
Sb	铝合金	[78]
C、S	纯铜、铜合金、钢铁、氧化钼	[8]、[85]、[112]、[119]
P、Si	特殊钢	[86]
Cr、Cu	碳钢、低合金钢	[87]
ΣRE、Mg	稀土硅镁合金	[88]、[107]、[108]
Al、Be	镁合金	[89]
Si、Fe、Cu	铝锭	[90]

续表 1-1-2

测定元素	试样类别	参考文献
Ni、Cr、Cu	碳钢	[91]
Mg、Si、Fe、Cu	铝镁合金	[92]
Cu、Sn、Pb、Zn	锡青铜	[93]
FeO、P ₂ O ₅ 、SiO ₂ 、 CaO	转炉炉渣	[8]
C、S、P、Mn、Si	转炉钢、生铁、硅钢、高锰钢	[8]、[94]
Cr、Ni、Mo、V、Cu	低合金钢	[95]
Si、Fe、Cu、Mn、Mg	铸铝合金	[96]、[114]、[115]、[125]、[135]
W、Cr、Mn、Mo、V、 Ni、C、S	高速钢	[8]、[131]、[135]
Cr、Mo、Ni、V、Mn、 C、S、Co	高碳高铬钢	[8]
Cr、Ni、Mo、V、Si、 Mn、P、S	铬钢、铬镍钢、铬钒钢、铬钼钢	[8]
Cr、Ni、Mo、Mn、Si、 P、C、S	不锈钢	[8]、[97]
游离酸	酸洗液	[98]
NaOH	去油溶液	[98]
CrO ₃ 、Cr ₂ O ₃ 、 Fe(Ⅲ)、SO ₄ ²⁻	镀铬溶液	[98]、[99]、[100]
H ₂ SiF ₆	镀铬溶液	[101]
P ₂ O ₅ 、Fe(Ⅰ)、Zn、 Mn、NO ₃ ⁻ 游离酸总酸	磷化液	[102]
Fe ₂ O ₃	石灰石	[106]
Sn	镀锌液、铝锡合金	[110]、[111]
Cl	石墨	[123]
Bi	纯铜	[126]
As	钢	[130]
SO ₃	玻璃、水泥	[134]

1.1.3 高速分析的形成

周宗祥先生于1960年提出了高速分析的6条形成因素，其内容为：(1) 溶样快速化；(2) 反应与作用快速化；(3) 取消与合并操作工序；(4) 新的快速分析体系；(5) 快速的终点测定；(6) 控制秒钟化。

周先生及其他多位高速分析工作者曾在各自的论文^[8]或专著^[13,138]中对上述 6 条形成因素作了详细的阐述。之后,在 6 条形成因素的启示下,研究成功了许多高速分析方法(参见表 1-1-2)。以下将列举 6 条形成因素在实现湿式分析高速化的研究工作中所起的促进作用和所取得的一些主要成果:

(1) 为达到快速取样的目的,设计并制造了适合于普通钢和部分非铁合金的专用样模^[8]。这种样模应用于炉前取样,可缩短红样冷却时间,易于脱模且便于钻取细薄样品。钻样时建议采用 4~5mm 钻头,以保证获得细薄样品。

(2) 试验成功炉前快速取片样的方法,即用一把烘热的铁铲快速地从横向掠过从样勺中倒下的细流钢液,从而形成薄片试样。冷却后取其中部分用剪样机切成碎屑^[139]。

(3) 为实现溶样快速化的另一措施是减少称样量。在保证试样代表性的前提下,对用光度法测定时,可根据被测元素的含量称取 5mg 或 10mg 试样^[8]。

(4) 提出用精密扭力天平配合少量试样的称取,以保证称量的准确性。例如用万分之一精度的分析天平称取 5mg 试样时,其称量误差可达 4%,而用载荷范围为 0~5mg 的扭力天平称量时,其误差仅为 0.1%,而且操作十分简便,可于数秒钟内完成称样手续。

(5) 根据样品性质的不同,研究采用不同浓度、不同配比的溶解酸并在不同的条件下使样品“高速溶解”。例如溶解高镍铬不锈钢时,将称得的试样投入加热至冒烟的 1mL 高氯酸中并滴加氢氟酸助溶;炉前测定钢中硅时,可用盐酸加过氧化氢作溶剂;盐酸加过氧化氢也可用于溶解铜合金;测定炉渣中硅时,将试样直接投入沸腾中的盐酸,实现了炉渣的高速溶解。诸如此类的实例不胜枚举^[8]。

(6) 把常规分析中的卧式管式高温燃烧炉改成立式炉并改用有底瓷管,提高了分析速度。在此基础上解决了转炉炼钢中硫的高速分析和终点碳的高速分析问题^[8]。终点碳的测定采用了电导法。

(7) 用 EDTA 滴定法和三氯化钛滴定法解决了转炉炉渣中氧化铁的高速分析^[8]。

(8) 研究了硅钼杂多酸的反应条件,提出了加热 30s 使反应迅速完成的条件^[2]。研究并发展了新的光度显色剂,得以实现球墨铸铁中镁及稀土总量的高速测定。

(9) 为适应高速分析的需要,研制了不少专用的工具和器皿,如剪样机、电磁吸样棒、定量加液器、定容球、两用烧瓶、快慢双速滴定管等^[139]。

(10) 为实现快速的终点检测,设计制成了高速比色计,如三元素比色计、高含量比色计等^[137]。

正如周宗祥先生在 1980 年的一篇文章中所述“……6 条形成因素尽管还不完善,但毕竟对高速分析的建立及其领域的扩大起着积极的作用。”

1965 年高速分析研究成果荣获国家发明奖以及大量高速分析新方法的出现和应用,表明高速分析作为一种新颖的工业分析方法已被承认和接受。

高速分析是为了适应我国工业生产发展的需要而创立的一种新型的工业分析方法,它是以“高速”为其特征,同时具有“准、简、廉”的优点。它是在分析化学的大量成就的基础上发展、改进和创新而形成的。通过大量实践和积累,有关高速分析的一些基本概念逐渐形成,其中比较重要且对高速分析的发展具有指导意义的有以下几条:

(1) 高速分析是工业生产发展的产物,它与工业生产过程紧密结合,及时地为生产过程提供分析数据,在生产质量保证体系中发挥重要作用。

(2) 采用或创造各种技术措施实现最快的分析速度,是高速分析追求的目标,而且要在“快”的前提下达到“准、简、廉”,实现4个方面的辩证统一。

(3) 高速分析的目标是解决生产过程中的分析测试问题。任何类型的测试方法经过改进、提高,使之达到高速化的要求,均能成为高速分析的分析方法。

(4) 自动化和仪器智能化是高速分析发展的必然趋势和结果。

(5) 高速分析在其发展中应充分应用相关学科的新理论、新方法和新技术,从而向更高的水平发展。

(6) 高速分析的应用将涉及工业生产的各个领域。

(7) 高速分析的研究和应用需要采用多种技术和多方面科技人员的共同努力。今后这种协同和合作还要巩固并发展。

1.2 高速分析的现状

1.2.1 高速分析在国内外研究的进展概况

由于高速分析来自于生产的急需,因此它在生产中的推广应用是极为迅速的。而且,根据当时我国的工业发展状况,高速分析的研究工作主要涉及金属材料的检测,其研究成果在冶金、机械等工业系统的应用取得很好的效果并受到炉前分析工作者的欢迎。

在国内广大分析工作者的直接参与下,高速分析所涉及的分析对象日益扩大,自动化的分析仪器也有许多创造、改进和提高。80年代以前这方面的情况在文献中已有报道^[140~142],这里不再详述。80年代后继续对以湿式方法为基础的自动分析仪如钢铁中锰、硅、磷3元素自动分析仪有所改进和提高。而且还发展了不少新的元素成分自动分析仪,例如钢铁分析方面的镍、铬、钼、铜4元素分析仪,稀土总量、镁分析仪,铝合金中硅、铁、铜、镁、钛分析仪,水泥中硅、钙、镁、铁、铝分析仪等。从发展的动态看,高速自动分析仪的分析对象已经从钢铁材料向非铁合金和非金属材料延伸,在测定组分的含量方面也正在向两端(高含量和痕量)发展,所采用的测试方法也在向多样化的方面发展。

国外在50~60年代尚未见到有关湿式分析高速化和自动化方面的报道。日本从20世纪70年代起开展了这方面的研究工作,1971年10月提出了钢铁化学分析自动化研究的第一篇论文^[143,144],并对钢铁中铝、锰、磷、硅、硼等元素的自动分析进行了研究^[145~151]。1974年日本国际电气与国际电子工业公司生产了几种型号的硅、锰、磷3元素自动分析仪和碳、硫自动分析仪。在此之后未见有新的发展。英国的P. H. Scholes等人研究钢铁中锰、硅、磷3元素的分析装置,均用光度法检测,适用于批量试样的分析,每小时可分析20~40个试样^[152]。R. R. Willis、C. A. Calpham等还分别研制了钢中酸溶铝的自动分析仪、硼(质量分数小于0.01%)的自动分析仪和钢铁中氮的分析仪等^[153,154]。在碳、硫测定方面,美、德、日等国采用了高频炉燃烧,测定方法先后采用了电导法、热导法、库仑法、气相色谱法、红外吸收光谱法及测压法等,并具有数据处理和直读功能。进入70年代以后,测定碳、硫的红外吸收光谱法已占主要地位,碳、硫两元素的测定时间已不超过90s。

还应当提到的是美国Technicon公司在60年代初开始研制的多种型号的自动分析仪。此类仪器是为了满足医学临床分析的需要而开发的。与以往的模拟烧杯中的反应条件为基础的自动分析仪不同,Technicon自动分析仪把反应工学中的管型反应器的方式应用于自动分析仪中。在管道的反应中为了避免相邻试样在通过分析管道时的相互混合,采用了空气

间隔的方法。基于这种设计制成了测定血液中的葡萄糖和尿素的 Technicon 自动分析仪并开始投放市场。1975 年 J. Ruzicka 及 E. H. Hansen 等有意识地应用非空气隔断流体系的性质,以细管作为管型反应器提出了具有新概念的快速连续流动分析法^[155],并命名为流动注射分析法,简称为 FIA。作为一种湿式化学分析快速化、连续化和自动化的又一种途径,FIA 分析技术在近 20 多年中发展十分迅速。它对高速分析的发展有重要参考价值,特别是它与其他分析方法联用,在过程分析化学中有广阔的应用前景^[156]。

1.2.2 高速分析从科研走向生产及其近年的学术活动

高速分析方法与自动化分析仪器的推广应用,提出了有关高速分析仪器的生产问题。我国最早生产自动分析仪的工厂是创造仪器厂(上海分析仪器总厂的前身),该厂曾生产过 9 元素特快自动分析仪、512 型高速比色计和 520 型 3 元素比色计。另外,上海新光仪器厂也曾生产过 3 元素高速自动分析仪等。以后由于多种原因自动分析仪的生产在 70 年代中后期暂时停顿了。

周宗祥先生等人于 1979 年和 1980 年先后发表了两篇论文^[140,141],对高速分析 20 多年的发展作了总结,并对其应用和今后的发展提出了建议和展望。上海材料研究所重新组建了高速分析研究课题小组。中国机械工程学会理化检验分会专门设立了高速分析专业组,从而使有关高速分析的学术交流活动得到恢复。这一切表明高速分析的研究进入了一个新的发展阶段。

1983 年在周宗祥先生和广大高速分析专家的支持下,中国人民解放军 83118 部队委任沈乐安同志在江苏省无锡市建立了无锡市高速分析仪器厂,专门从事高速分析仪器的研制生产。之后在上海、成都等地又有多家高速分析仪器厂建立。至今,我国高速分析仪器的生产厂家已有近 10 家。

无锡市高速分析仪器厂的成立在高速分析发展历史上具有重要意义。它不仅为高速分析科研成果转化为生产力提供了基地,而且为高速分析的进一步发展创造了条件。1986 年该厂在发展生产的同时,提出“力争用 10 年左右的时间把工厂建成在高速分析领域内集科研、生产、学术、信息、培训五位一体的中心”的奋斗目标。10 多年来,在领导和全厂职工共同努力下,在众多技术专家的大力支持下,上述 5 个中心建设的目标已基本实现。在厂内成立了高速分析技术研究所,委请吴诚教授任所长,为高速分析的发展制订规划,对新的发展方向组织力量立题进行研究。在 1985 年和 1987 年先后成立了中国人民解放军 83118 部队高速分析技术研究会和中国兵工学会金属材料学会高速分析专业委员会,在 1993 年又成立了江苏省无锡市高速分析学会,这为建立学术中心奠定了基础。高速分析领域内的学术交流活动也十分活跃,已连续组织召开了 7 届全国性的学术年会和 4 届“高速杯”有奖征文交流活动。该厂在生产方面重视新产品的开发,做到年年有新产品问世,使高速分析技术更好地为工业生产服务。为宣传和交流高速分析经验和开通高速分析的信息渠道,该厂还编辑出版了“高速分析通讯”刊物,已连续发行了 50 多期。此外,多年来工厂先后举办了 200 多期学习班,使 1 万多名学员学习掌握了高速分析技术。该厂近期有望通过 ISO9001 质量体系认证。由此可见无锡市高速分析仪器厂为高速分析技术的发展做出了重大贡献。

此外,在 1986 年由中国机械工程学会理化检验学会主编出版了高速分析的第一本专著《金属材料高速分析》,由机械工业出版社印刷出版。1987 年由河南科技出版社出版了任继

平、杨重光编著的《高速分析》，1989年华东师范大学出版社出版了潘教麦、陈兴埤、严恒太、刘子阳编著的《高速分析及其自动化》。如同一个人的成长，高速分析经过40年的发展历程已更趋成熟，步入了不惑之年。在21世纪即将到来和面临科学技术飞速发展的今天，摆在高速分析科技人员面前的任务是在新时期高速分析应如何发展，如何使高速分析更好地与现代化的工业生产相结合，更好地为它服务。

1.3 高速分析的展望

1.3.1 现代工业生产对高速分析的新要求

高速分析应用于生产所取得的成果在上文已作详述。进入20世纪80年代以来，工业生产技术的发展十分迅速，要求在生产过程中不仅是保证产品质量的稳定提高，而且要做到不污染或最大程度上减少对环境的污染。这就是说产品质量的保证和提高，除了在生产中要采用新技术、新工艺和新方法之外，在分析测试方面则要求做到根据分析所获得的信息及时地反馈，使生产过程得以控制或调整，使能量、时间和原材料的消耗达到最优化。生产过程的及时控制和调整可以使生产过程始终处于正常状态，从而做到不产出废品。分析测试要满足这样的要求具有很高的难度。从50年代中期开始应用高速分析于钢铁生产，进入80年代后对分析的要求更日益提高。在冶炼中为了节约原材料，降低成本，常采用“临界控制”的方法，即将冶炼钢种的成分控制在下限，这就要求高速、及时地反映冶炼过程的变化，而且还要能准确地判断冶炼终点。和以往的炉前分析不同，现今分析数据的反馈不是简单地罗列测定数据，而是要根据分析数据进行一系列的综合平衡计算，对冶炼过程中的吹炼、加料、出钢等工序的实施进行直接指导，这就要求生产控制分析与生产过程的一体化。此外，缩短分析时间就可提高生产率，大大提高经济效益，于是又提出了直接测定钢液中成分的在线分析问题。在保证更优质的钢材生产方面，不仅要求高精确度地控制合金成分的范围，而且要求严格控制氧、硫及夹杂物这3项质量特征指标，要求控制碳、氮、氧、氢、磷、硫总量在 $100\mu\text{g/g}$ 甚至 $50\mu\text{g/g}$ 以下。日本计划到2000年，上述元素的残余量达到更低的水平，具体上限数据为($\mu\text{g/g}$)：碳6，硫0.4，磷2，氧5，氮14，氢0.2。因此控制分析还要解决痕量分析问题。在其他一些工业生产领域，如高级工程塑料、陶瓷材料及复合材料等新材料的研制和生产，化学工业中的生物加工，电子工业特需的超纯和超细化学品的制造等，也都要求对其生产过程实行监控或测试，而且这些测试工作都具有一定的复杂性。

就高速分析的现状而言，要解决现代工业生产中的一些新问题尚存在相当的困难，这就要求高速分析继续发展并探求解决新问题的途径。

1.3.2 高速分析的发展方向

从高速分析的现状出发，以我国工业发展的实际情况及其对分析检验的需要为依据，对今后高速分析的发展提出如下建议：

(1) 继续开展湿式高速分析方法的研究，做到测定方法多样化、应用范围扩大化。现行的湿式高速分析方法中90%是光度法，许多具有高速化因素的测定方法尚未研究发展，即使是光度法，其中的一些新方法也尚未应用。如果能设计制造一种较简易的具有双波长、导数测试功能的光度计，就能使这两种新的光度方法应用于高速分析。另外，有机显色剂的新成果已为铋、铅、铜、锌、钡、钙等许多元素的高速光度测定创造了条件。在痕量组

分的测定方面,化学发光法、荧光光度法、催化动力学法将是高速化的有效途径。在扩大高速分析的应用范围方面,除了金属分析中还有不少未解决的高速分析项目外,在环境分析、临床医疗检验、食品卫生监测等许多方面都有高速分析的需要。可以说湿式高速分析的研究和应用大有可为。

(2) 研究和发展干式高速分析方法。上文中已提到现代工业生产对分析检验的一些新要求,其中有些问题的解决单靠湿式方法恐难实现,钢液成分的直接测定即为一例,因此必须研究干式方法的高速化。在多年的湿式高速分析的研究中我们体会到,一项高速分析方法的完成不是简单地把现成的方法搬过来,而是要经过对方法的研究、改进和提高才能做到的。干式方法的高速化也一样,必须要对所应用的方法进行改进,使它不仅在测试条件而且在仪器设备的结构等方面都能适应生产的需要。例如要解决钢板表面镀层的分析可以用X射线荧光光谱法,但是不能简单地把一台大型的实验室用的X射线荧光光谱仪搬到生产现场去,而是要设计制造一台测试性能能满足要求的小型仪器,放在生产现场配合生产检测。在这一领域我们过去做的工作不多,也尚未在应用上取得经验,需要我们花较大力量去探求和开发。

(3) 高速分析自动化和仪器智能化的发展应结合生产过程控制的实际需要,努力做到专用化、小型化、简易化和牢固化。由于高速自动分析仪是为生产流程的状态进行监控测试的,因此它必须具有这种测试所要求的功能,但并不要求具备这种测试方法的所有功能。这一点是区别于通用性分析仪器的一个特征。而且要能在生产流程中或在生产现场操作,仪器的小型化和简易化是必要的。生产过程的连续性就要求测试连续性,它不允许与之相配合的自动分析仪有较频繁的检修或保养,因此仪器的稳定、牢固就成为一项重要的指标。

(4) 高速分析(包括湿式的和干式的)的研究必须充分地注意吸收新技术、新方法和新理论中的有益成分,达到加快发展、提高水平的目的,更有效地为生产服务。进入21世纪的高速分析,作为一种现代的工业分析方法,必然是多学科(化学、物理学、数学、电子学、生物学)的沟通和汇合的结果。以自动分析仪的设计和制造而言,它涉及到光学、电学、微电子学、精密机械加工、传感技术及计算机科学等多种学科和技术。此外,现代工业生产对分析测试的要求已不再仅仅停留在获得分析数据,而是要从中最大限度地提取有用的信息以解决生产中的有关问题。因此,数据处理和信息提取便成为分析测试中的首要问题。在金属材料的分析中,如何能直接地根据其成分的测定数据解释材料的性质就是一个具体实例。此类问题的解决就得运用数学、统计学以及计算机科学等方法。现代工业生产还提出了不接触样品的分析问题,在这方面遥感技术的应用就显得十分重要。最近已有人在配合电炉炼钢时采用了遥感分析^[158]。总之,应当充分吸收相关学科的新成果为高速分析的发展创造很好的条件。

(5) 高速分析的发展还需要建立一支包括各方面专业技术人员的技术队伍。这不仅是高速分析几十年发展中的一项基本经验,而且是今后发展的一项重要因素,因为这样的技术人才组合和协作形式,保证了在研究发展高速分析中多种学科和技术的沟通和运用,加快了研究进程,缩短了研究周期。还应指出,在高速分析的推广应用过程中也同样需要这样的组合和协作。

(6) 加强调查研究,及时掌握工业生产的发展动态及其对分析检验的要求,以便确定高速分析近期和远期的研究规划和目标。同时,也要及时了解掌握国内外工业分析的发展

状况, 为高速分析的发展提供参考和借鉴。

1.3.3 高速分析与过程分析化学

创立于 20 世纪 50 年代中、后期的高速分析(包括特快分析), 在基本概念、研究思想及方法等方面, 与国际上近 10 多年才被接受并成为分析化学的一个分支的过程分析化学有着十分相似之处^[159]。只是由于高速分析产生的年代较早, 并有它自己的存在环境, 当时还局限在湿法分析的范围内, 尚没有条件运用以后才发展起来的许多新的科技成果。此外也由于我国工业发展道路的不同, 高速分析是以与冶金及材料工业相结合为起点的。时至今日, 高速分析的应用范围已有所扩大, 但尚未应用到许多现代的工业领域中。

我们认为高速分析与过程分析化学的相似之处, 正说明了分析化学与工业生产相结合的必然趋势和客观规律, 也是科学技术发展的一种必然性。而这两种分析在今后的发展中必然会互相取长补短, 共同进步, 为工业生产的创新做出贡献。

1.3.4 高速分析的效益初评

高速化学分析技术目前已成功地应用于我国的钢铁、铁合金和有色金属冶炼、金属材料表面处理、电镀、金属材料气体分析等多种行业。据初步统计, 80 年代中期全国冶金、机械行业一万二千多个企业通过推广应用高速化学分析新技术, 在缩短冶炼时间、节约能源、提高产品质量方面, 每年可增加收入近十亿元。近年来, 随着经济建设的需要, 高速分析技术又有新发展, 经济效益又上新台阶, 这从以下几个例子可见一斑:

(1) 辽宁凌源钢铁公司中央试验室, 1997 年从无锡市高速分析仪器厂购进 HIR-944 高频红外 CS 分析仪一台, 用于配合 5 台电炉炼钢中碳、硫两元素的同步质量控制分析, 每天三班, 工作量约 300 只样品, 按分析两元素 100 元的收费标准计算, 一年可创经济价值约 1000 万元, 而炼钢质量提高所取的间接效益则更大。在未使用该仪器前, 使用经典的气体容量法定碳定硫仪 3 套, 操作人员 10 人, 每年 3 台管式炉的耗电量为 52560 kW·h。使用红外碳、硫分析仪后, 操作人员由原来的 10 人减为 3 人, 每年仪器的耗电仅为 4000kW·h 左右, 同老仪器相比单降低能耗一项, 一年可达近 10 万元, 且大大提高了分析精度, 减轻了分析人员的劳动强度。需要特别说明的是投产以来每月抽查的合格率都是 100%。

(2) 上海钢铁研究所分析试验室 1994 年上半年接受上海某公司一批进口废钢样品的检测任务, 数量是 1200 只, 要求在 2 个月内完成, 时间紧迫, 分析成分是 C、S、Mn、P、Si 五元素, 由于使用了无锡市高速分析仪器厂生产的高速分析仪, 实行 3 班 24 小时工作, 人停机不停, 结果只用了 40 多天, 就将这批样品分析任务完成, 创产值约 300 万元。

(3) 河南焦作钢铁公司新厂和老厂使用无锡市高速分析仪器厂生产的 HV-4B 碳、硫分析仪和 HCA-3C 锰、磷、硅分析仪 6 套, 配合 10 台电炉的炼钢, 按过去经典手工方法, 实行 3 班工作制, 按分析 C、S、Mn、P、Si 五元素计算, 最少需要分析人员 70 多人; 而使用高速分析仪器后, 实际使用 36 人, 每天每台仪器的工作量约 200 只样品, 年产值约 1500 万元。另外, 原 12 台老仪器一年的耗电量约 20 万 kW·h, 耗瓷舟、瓷管、硅碳棒等材料一年 15 万元左右, 而使用高速分析仪一年 6 台仪器的总耗电不到 1 万 kW·h, 耗材料费用不到老仪器的 1/3, 同老仪器相比, 节电节材和少用 30 多名分析人员的工资, 一年为企业节约开支约 50 万元。

(4) 广东(蛇口)华美钢铁有限公司试验室 1993 年购进无锡市高速分析仪器厂生产的 HCA-3B 型数显 Mn、P、Si 三元素分析仪 1 台, HV-4B 型微机 C、S 自动分析仪 1 套及 1 套

溶样加热设备。检测速度由每天的 40 个试样增加到 130 个，大大地提高了工作效率。1994 年又从无锡市高速分析仪器厂购进 HCA-3D 型数显 Cu、Ni、Cr 三元素分析仪 1 台及 HV-4B 型电脑数显 C、S 自动分析仪 1 台。不仅满足了厂内需要，又拓展了试验室的对外检测业务，为公司创造了可观的利润，一年约 60 万元左右。

(5) 广东惠东县水泥二厂 1993 年购进无锡高速分析仪器厂生产的三氧化硫自动分析仪，分析时间 75s，用于控制出磨水泥，大大提高了出磨水泥三氧化硫的合格率，尤其是早期强度，使水泥的质量大为提高，深受用户欢迎。由于水泥质量提高，与其他牌号相比，每吨水泥价提高 30 元，按该厂本牌号水泥年产 20 万 t 计，每年可创经济效益 600 万元。

随着现代科学技术的发展，电子计算机、探测传感器等综合技术的应用，高速分析从理论、仪器、方法诸方面又有新的发展和突破。如无锡市高速分析仪器厂生产的高速分析仪器就有 10 大系列，40 多个品种。在全国的用户多达 13000 多家，遍布全国 32 个省市自治区，远销东南亚、中东、南美市场。该厂制造的仪器广泛应用于冶金、铸造、机械、环保、化工、医疗、生物工程、航空航天、兵工、有色金属、地质、水泥、商检等领域，创造的经济价值和社会效益，可能是数十亿元或百亿元。

1.3.5 增强创新意识全面提高分析水平

高速分析作为一种新型的工业分析方法非常强调分析速度并以此为基本特征，这是由生产技术的发展所决定的。现代的工业分析已经提出在线或原位分析以及不接触样品的分析等问题，这些都反映了对分析速度的要求。追求“快”或“高速”始终是分析化学的一个奋斗目标，而在与生产密切结合的工业分析中这一点尤为突出。自从进入 20 世纪 70 年代末以来，工业分析化学作为分析化学的一个分支，也面临着以计算机应用为主要标志的信息时代的挑战。现代科学技术的发展已为包括高速分析在内的分析化学吸取当代科学技术的最新成就创造了条件，可以利用物质的有关特性，建立表征测量的新方法、新技术或新领域。当今，已有许多分析仪器能在数秒钟时间内完成一系列组分的测定并输出其数据。运用化学计量学又可帮助我们对所获得的分析数据进行处理、分类、解析和预测。在工业生产中，自动分析仪所获得的测试数据可转换成直接控制生产过程的参数，使生产过程得到稳定的控制或及时的调整，使生产过程达到最优化。在这里，分析测试已成为生产过程中的一个重要环节而与生产过程融汇一体。由此可以看出其分析速度的“高速”和“实时”(real-time)。

回顾高速分析的发展历程，高速分析创立的本身，就是一项重大的技术创新；高速分析 40 年的发展实践，更是充满了不断创新的活动（包括理论创新、方法创新和仪器创新等）。高速分析的生命力和源泉就在于不断创新，没有创新，就没有高速分析今天的大好形势，就不会取得显著的经济效益和社会效益，更不可能有高速分析今后更大的发展。我们要在高速分析领域内进一步增强创新意识，努力提高创新能力，要拥有一批具有自主知识产权的科技成果，并使其尽快转化为现实生产力。我们深信，在现代科学技术的推动下，在广大高速分析工作者的共同努力下，高速分析必将取得新的进展，更好地与工业生产紧密结合并为之服务，从而创造出更大的效益。

参考文献

- 1 上海材料研究所·工厂试验室(中), 1958(5): 161

- 2 上海材料研究所. 金属的特快分析法, 第一辑. 北京: 冶金工业出版社, 1957
- 3 上海材料研究所. 金属的特快分析法, 第二辑. 北京: 冶金工业出版社, 1959
- 4 上海材料研究所. 材料化学分析方法 (一). 上海: 上海材料研究所编印, 1971 年重印
- 5 上海材料研究所. 金属材料化学分析方法, 第二分册. 北京: 机械工业出版社, 1982
- 6 吴诚. 机械工程材料测试手册, 化学卷. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1996
- 7 王宗祥等. 工厂试验室 (中), 1958 (2): 24
- 8 周宗祥等. 高速分析论文汇编. 上海: 上海材料研究所编印, 1963, 1966
- 9 齐齐哈尔钢厂. 理化检验 (化), 1973 (5): 43
- 10 赵景周. 理化检验 (化), 1978 (5): 5
- 11 黄祖贤. 分析化学, 1979 (30): 200
- 12 刘绍璞. 理化检验 (化), 1974 (5): 7
- 13 方景胜. 分析化学, 1979 (1): 25
- 14 王正之等. 理化检验 (化), 1978 (5): 封 2
- 15 前进机器厂. 理化检验 (化), 1978 (5): 3
- 16 孙学铭. 中国兵工学会首次高速分析学术会议论文资料, 1985
- 17 吴继祖. 理化检验 (化), 1976 (4~5): 55
- 18 王正之等. 分析化学, 1978 (2): 83
- 19 周士勇. 第二届全国高速分析学术交流会论文集, 1984: 201
- 20 周宗祥等. 理化检验通讯, 1963 (8): 2
- 21 韩金生. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 22 胡均国. 高速分析, 1986 (3): 2
- 23 任继平等. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 24 王国钧. 第二届我国高速分析学术交流会论文集, 1984
- 25 任继平. 中国兵工学会首次高速分析学术会议论文资料, 1985
- 26 鞍钢质量服务处中心化验室. 理化检验 (化), 1967 (3): 39
- 27 长城钢厂一分厂中试室化学组. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 28 任继平. 第二届全国高速分析学术交流会论文集, 1984
- 29 任继平. 高速分析, 1986 (3): 2
- 30 何飞箕. 第二届全国高速分析学术交流会论文集, 1984: 307
- 31 任继平, 杨重光. 高速分析. 郑州: 河南科学技术出版社, 1987
- 32 赵景周. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 33 厉庆照. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 34 段中前. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 35 杨重光等. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 36 任继平. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 37 任继平. 第二届全国高速分析学术交流会论文集, 1984
- 38 王志儒等. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 39 任继平. 第二届全国高速分析学术交流会论文集, 1984
- 40 董炎仁. 第二届全国高速分析学术交流会论文集, 1984
- 41 衡兴国等. 中国兵工学会首次高速分析学术会议论文资料, 1985
- 42 彭元和. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 43 李龙生. 第二届全国高速分析学术交流会论文集, 1984
- 44 萧满田. 理化检验 (化), 1979 (3): 7
- 45 顾元等. 理化检验 (化), 1979 (2): 26
- 46 邹荣炳等. 理化检验 (化), 1982 (3): 封 3
- 47 萧满田等. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980

- 48 董建中等. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 49 冯难虎编. 钢的快速分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1979: 109
- 50 沈阳重型机器厂炼钢厂化验室. 第二届全国高速分析学术交流会议论文集, 1984: 200
- 51 杜耀亮. 第二届全国高速分析学术交流会议论文集, 1984: 302
- 52 文伯霞. 中国机械工程学会理化检验学会第三次年会论文集, 1984: 232
- 53 上钢五厂一车间化验室. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 54 汤仲禧. 中国兵工学会首次高速分析学术会议论文资料, 1985
- 55 厉溪岳. 高速分析, 1986 (3): 4
- 56 任继平. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 57 丁关森. 中国机械工程学会理化检验学会第三次年会论文集, 1984: 216
- 58 沈雪明. 江苏冶金, 1984 (2): 52~57
- 59 鞍钢技监处中试室. 理化检验 (化), 1966 (4): 54
- 60 文伯霞. 第二届全国高速分析学术交流会议论文集, 1984: 362
- 61 董建中等. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 62 周宗祥等. 理化检验 (化), 1966 (1): 37
- 63 吴诚. 理化检验 (化), 1966 (2): 39
- 64 吴继祖等. 理化检验 (化), 1966 (5): 1
- 65 杨前等. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 66 张自强. 高速分析, 1986 (3): 3
- 67 王天明等. 理化检验 (化), 1979 (1): 23
- 68 华东师范大学有机合成研究室. 理化检验 (化), 1979 (6): 封 2
- 69 张传隆. 理化检验 (化), 1981 (6): 29
- 70 赵景周. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 71 凌树荣等. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 72 徐州机械研究所. 理化检验 (化), 1972 (3): 1
- 73 萧满田. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 74 赵景周. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 75 萧满田等. 理化检验 (化), 1983 (1): 9
- 76 左芳娥. 第二届全国高速分析学术交流会议论文集, 1984: 214
- 77 钱平天. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 78 陈伯泉. 高速分析通讯, 1986 (1): 2
- 79 陈必友. 高速分析, 1985 (2): 3
- 80 张加发. 第二届全国高速分析学术交流会议论文集, 1984: 201
- 81 徐州机械研究所. 理化检验 (化), 1972 (3): 2
- 82 吴相华. 第二届全国高速分析学术交流会议论文集, 1984: 201
- 83 马士炎等. 中国兵工学会首次高速分析学术会议论文资料, 1985
- 84 陆凤萍等. 高速分析通讯, 1997 (4): 2
- 85 齐齐哈尔机车车辆厂. 理化检验 (化), 1971 (1): 13
- 86 抚顺钢厂研究所. 特殊钢中磷、硅的高速分析, 1964
- 87 冯难虎. 第二届全国高速分析学术交流会议论文集, 1984: 87
- 88 萧满田等. 高速分析, 1984 (1): 3
- 89 钱平天. 中国机械工程学会理化检验学会第三次年会论文集, 1984: 221
- 90 北京人民手术器械厂. 理化检验 (化), 1973 (4): 35
- 91 赵国城. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 92 上海材料研究所等. 导线用铝镁合金的高速分析, 1965
- 93 王志芬. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980

- 94 马鞍山钢铁公司第二炼钢厂. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 95 马鞍山钢铁公司第二炼钢厂. 全国高速分析及其自动化学术交流会论文资料, 1980
- 96 李龙生. 第二届全国高速分析学术交流会论文集, 1984: 244
- 97 上钢五厂. 高速分析工作总结, 冶金部高速分析会议, 1964
- 98 梅开运. 中国兵工学会首次高速分析学术会议论文资料, 1985
- 99 上海缝纫机三厂化验室. 中国机械工程学会理化检验学会第三次年会论文集, 1984: 248
- 100 萧满田. 高速分析通讯, 1986 (1): 1
- 101 萧满田. 高速分析, 1985 (2): 2
- 102 康厚林. 理化检验 (化), 1982 (5): 41
- 103 严恒太. 第四届全国高速分析学术交流会, 1992: 32
- 104 任继平. 第四届全国高速分析学术交流会, 1992: 44
- 105 庄明福. 第四届全国高速分析学术交流会, 1992: 62
- 106 任继平. 第四届全国高速分析学术交流会, 1992: 76
- 107 潘教麦. 第四届全国高速分析学术交流会, 1992: 80
- 108 荆银芳. 第四届全国高速分析学术交流会, 1992: 94
- 109 陈伯泉. 第四届全国高速分析学术交流会, 1992: 132
- 110 李永固. 第四届全国高速分析学术交流会, 1992: 100
- 111 朱光明. 第四届全国高速分析学术交流会, 1992: 120
- 112 田英炎. 第五届全国高速分析学术交流会论文集, 1994: 9
- 113 李启华. 第五届全国高速分析学术交流会论文集, 1994: 46
- 114 刘明备. 第五届全国高速分析学术交流会论文集, 1994: 66
- 115 吕龙虎. 第五届全国高速分析学术交流会论文集, 1994: 77
- 116 姚洁等. 第五届全国高速分析学术交流会论文集, 1994: 80
- 117 李保仁. 第五届全国高速分析学术交流会论文集, 1994: 129
- 118 杨鑫泉. 第五届全国高速分析学术交流会论文集, 1994: 105
- 119 汪本林. 第五届全国高速分析学术交流会论文集, 1994: 160
- 120 简宏颖. 第五届全国高速分析学术交流会论文集, 1994: 169
- 121 徐向群等. 第六届全国高速分析学术交流会论文集, 1996: 113
- 122 胡凤荣等. 第六届全国高速分析学术交流会论文集, 1996: 120
- 123 付利涛. 第六届全国高速分析学术交流会论文集, 1996: 122
- 124 郝廷潘. 第六届全国高速分析学术交流会论文集, 1996: 159
- 125 王锋等. 第六届全国高速分析学术交流会论文集, 1996: 160
- 126 陆凤萍等. 第六届全国高速分析学术交流会论文集, 1996: 161
- 127 马士炎等. 第六届全国高速分析学术交流会论文集, 1996: 162
- 128 王敏修. 中国机械工程学会理化检验分会 1997 年学术年会论文集: 92
- 129 何荣光. 中国机械工程学会理化检验分会 1997 年学术年会论文集: 97
- 130 武登高. 中国机械工程学会理化检验分会 1997 年学术年会论文集: 99
- 131 伞桂英等. 中国兵工学会第 11 个学会第 2 届全国理化检验学术年会, 1993: 161
- 132 夏凤兰. 中国兵工学会第 11 个学会第 2 届全国理化检验学术年会, 1993: 164
- 133 郝廷潘. 高速杯入选论文集 (二): 50
- 134 杨文安等. 高速杯入选论文集 (三): 21: 49
- 135 罗守宽. 高速杯入选论文集 (三): 64
- 136 周宗祥, 王宗祥, 李宏嘉. 中华人民共和国国家科学技术委员会发明证书 000040 号, 1965
- 137 任继平, 杨重光. 高速分析. 郑州: 河南科学技术出版社, 1987
- 138 潘教麦, 陈兴坪, 严恒太等. 高速分析及其自动化. 上海: 华东师范大学出版社, 1989
- 139 中国机械工程学会理化检验学会. 金属材料高速分析. 北京: 机械工业出版社, 1986