

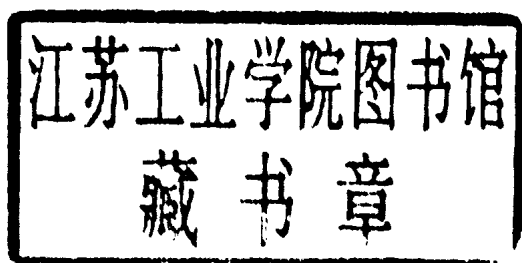
金属化学分析技术指南

JIN SHU
HUA XUE
FEN XI
JI SHU
ZHI NAN

贵州人民出版社

金属化学分析技术指南

艾同娟 李 林 赵守民
许敬英 施咏琴



贵州人民出版社

本书受贵州省科技图书出版基金委员会资助

责任编辑 施福根

封面设计 林发荣

技术设计 夏晓光

金属化学分析技术指南

艾同娟 李 林 赵守民

许敬英 施咏琴

贵州人民出版社出版发行

(贵阳市延安中路9号)

贵州印刷厂印刷 贵州省新华书店经销

787×1092毫米 32开本15,375印张 327千字

1989年8月1版 1989年8月第1次印刷

印数1—2000

SBN7-221-01181-8

TQ·07定价 4.80元

402221

前 言

随着科学技术的不断发展，理化测试技术越来越受到重视。

我们根据二三十年来从事理化测试的实践经验，参考了国内外的有关资料，和目前国内常用分析方法的理论根据和成败关键，写成了本书。

全书共写了19个元素，每个元素列为一章。每章分为概述、分析技术和适用方法，适用方法中又包括快速法及原子吸收法等。其中第一、二、四、十三、十八章由艾同娟执笔；第六、十、十四、十五章由李林执笔；第五、七、九、十一、十九章由赵守民执笔；第三、八、十二、十七章由许敬英执笔；原子吸收部分由施咏琴同志执笔；附录部分由艾同娟、李林、施咏琴三人撰写。全书由艾娟、李林统一整理。

写作过程中，得到焦云飞教授、韩威高级工程师、林璞高级工程师、金昌衡高级工程师的热情关心和指导，得到贵州省科协、贵州省航空学会、贵州省化学化工学会的大力支持，在此深表谢意。

限于编者水平，恐有不少地方，难于满足读者实际需要，谬误之处，也在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编 者

1988.11.

目 录

前 言

第一章	碳	(1)
第二章	硫	(30)
第三章	磷	(44)
第四章	锰	(65)
第五章	硅	(93)
第六章	铬	(111)
第七章	镍	(136)
第八章	铝	(157)
第九章	钛	(179)
第十章	钴	(198)
第十一章	钼	(220)
第十二章	钨	(240)
第十三章	钒	(262)
第十四章	铁	(284)
第十五章	锆	(309)
第十六章	硼	(328)
第十七章	铈	(362)
第十八章	铌	(381)
第十九章	铜	(400)

附 录

一、常见金属(合金)溶剂选择参考	(420)
二、比色计常见故障及排除法	(423)
三、常用氧化还原指示剂(电位 $<0.76\text{V}$)	(436)
四、常用氧化还原指示剂(电位 $\geq 0.76\text{V}$)	(437)
五、混合指示剂	(438)
六、金属氢氧化物沉淀pH值	(441)
七、常用缓冲溶液	(442)
八、原子吸收分析中几种常用火焰特征	(444)
九、常测元素原子吸收分光光度法所用谱线及灵敏度和检出限	(445)
十、标准氧化还原电位	(446)
十一、滴定分析标准溶液的配制及标定	(455)
十二、光度分析标准溶液的配制	(465)
十三、允许误差及数据评价	(474)
十四、金属化学分析结果允许差	(477)

第一章 碳

一、概 述

自然界中单质碳有金刚石和石墨。金刚石比重 3.515，熔点 3570°C ；石墨比重 2.265，熔点 3527°C 。

碳在铁和钢中，以游离态和化合态如 Fe_3C 、 Mn_3C 、 Cr_3C_2 、 VC 、 WC 等状态存在。碳是钢铁中主要的合金元素之一，对钢铁的性能影响极大。含碳量的高低，对钢铁的机械性能也有很大影响。铁和钢中游离碳多，则质软而韧；含化合碳多，则质硬而脆，使钢的延展性和塑性降低。通常含碳量在 1.7% 以上的为铁，而在 1.7% 以下的为钢。由于碳的存在，能将钢进行热处理调节碳的含量，从而调节和改变钢的机械性能。

碳的两种形态，对酸有不同的反应。游离碳不能被酸分解，化合碳能被酸分解。钢中 Mn_3C 易溶于稀酸中， Fe_3C 不溶于冷的和稀的非氧化性酸中，而易溶于氧化性酸中。

碳是非金属元素，其价电子构型为 $2s^2 2p^2$ ，它有 +2 氧化态与 +4 氧化态。一般说来碳都形成共价键。碳在常温下很稳定，在高温下变得活泼，能与氧化合生成一氧化碳和二氧化碳。

二、分析技术

试验室通常测定的是总碳量。游离碳不溶于酸，试样用酸处理后，将不溶的游离碳过滤，在氧气流中燃烧，以测定游离碳。化合碳即为总碳量与游离碳量之差。

碳的测定方法有重量法、气体容量法、非水滴定法、光度法、电导法、库伦法、红外吸收法等。

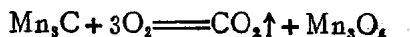
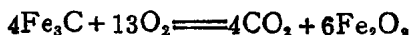
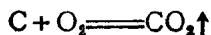
重量法：试样在高温氧气流中，碳燃烧生成二氧化碳，将混合气体除硫后，导入吸收器中，用碱石棉吸收二氧化碳，根据吸收器重量的增加，计算碳的百分含量。

重量法测定碳是经典的方法。由于其操作繁杂，目前，生产中几乎都不采用。但仍作为标准方法之一，进行碳的测定。

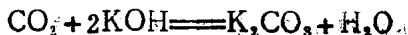
气体容量法：试样在高温氧气流中，碳燃烧生成二氧化碳，将混合气体除硫后，导入量气管中，二氧化碳气体被氢氧化钾溶液吸收，根据吸收前后体积之差（即二氧化碳的体积）换算碳的百分含量。

化学反应式：

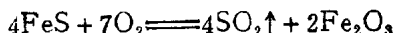
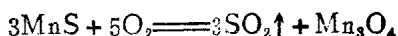
碳燃烧生成二氧化碳



二氧化碳气体被氢氧化钾溶液吸收



硫燃烧生成二氧化硫



二氧化硫气体被氢氧化钾溶液吸收



因二氧化硫也能被氢氧化钾溶液吸收，所以硫对碳的测定有干扰。测定碳时必须将硫除去，否则碳的结果偏高。

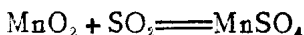
除硫的试剂较多，有粒状活性二氧化锰、钒酸银、高锰酸钾溶液、碘-碘酸钾溶液等，都可起到除硫的效果。一般常用的除硫剂为活性二氧化锰和钒酸银等。二氧化锰虽早已被用为除硫剂，但效果不太理想，而活性二氧化锰，经试验除硫效果却很好，而且适用于各种定碳方法。

用活性二氧化锰除硫的方式有二种。

(1) 加热除硫法：将装有 5 克活性二氧化锰的除硫管安装在过滤管之后，然后将除硫管安置在定碳炉后端有孔的铁罩上（温度大约 120~180℃），这样就可以起到良好的除硫作用。

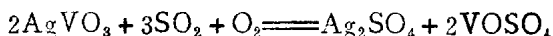
(2) 不加热除硫法：在过滤管后装一个放有 5 克活性二氧化锰的除硫管，除硫效果亦较理想。

化学反应式如下：



用粒状钒酸银吸收二氧化硫效果也较好。

化学反应式如下：



钒酸银试剂的制备方法：

称取钒酸铵 11.7 克，溶于 400 毫升热水中；另取硝酸银 17 克，溶于 200 毫升水中，将上述二溶液混合生成黄色沉

淀。将沉淀过滤，用水洗涤干净，于 110°C 烘干后使用。

气体容量法测定碳，为了控制氧气压力保持稳定，和防止氧气中含有杂质及水分等，在氧气瓶与管式炉中间，应备有缓冲瓶和一套净化装置。在净化装置中的洗气瓶，一个装有浓硫酸吸收水分，一个装有碱石棉或氢氧化钾吸收二氧化碳，从而使纯净的氧气进入管式炉中。氧气瓶不宜放在阳光直射的地方，搬运时不应振动太大，以免引起爆炸。在打开氧气瓶时，避免有机物与氧气接触（如凡士林、乙醚、乙醇等），以免有机物与氧气产生剧烈的氧化作用而爆炸。管式炉的温度，一般控制在 $1100\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 范围内。在管式炉与定碳仪中间应装有滤气管及除硫管，在滤气管中装有干松脱脂棉，将混合气体带来的氧化物粉尘滤掉。混合气体进入除硫管，在除硫管中装有粒状活性二氧化锰，或钒酸银，以吸收试样燃烧生成的二氧化硫。管式炉与定碳仪的间隔，相距应超过300毫米为适宜。管式炉的温度应逐渐升降，升温时， 200°C 以下的升温要缓慢，当炉温升到 200°C 以上，可适当加大电流；关闭电炉时，也应通过调压器，缓慢降压和降温，从而延长碳硅棒寿命。将除硫后的混合气体，进入定碳仪的量气管中，量气管中必须保持清洁，管子内部如挂有水珠，应用铬酸洗液清洗，否则影响待测气体的体积。量气管总容积为250ml，下部刻度圆筒部分的容积为30ml。量气管二重壁中，充以蒸馏水，为保护测量管内气体的温度尽量少受周围环境温度的影响。在量气管中收集的混合气体，导入吸收器中，对二氧化碳进行吸收。

量气管上刻度标尺的计算，通常有二种方法：

（1）根据理想气体方程式和1摩尔任何气体在标准状

况下（温度：0℃，压力：1个大气压），皆占体积22400毫升的原理进行计算：

根据理想气体方程式：

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_{16} V_{16}}{T_{16}}$$

式中： P_0 、 V_0 、 T_0 分别为标准状况下的压强、体积和温度，

P_{16} 、 V_{16} 、 T_{16} 分别为16℃时的压强、体积和温度。

已知： $P_0 = 760$ 毫米汞柱；

$V_0 = 22400$ 毫升；

$T_0 = 273\text{K}$ ；

$P_{16} = (760 - 13.6)$ 毫米汞柱（16℃时水的饱和蒸汽压为13.6毫米汞柱）；

$T_{16} = (273 + 16)\text{K}$ ；

代入理想气体方程式中

$$\frac{760 \times 22400}{273} = \frac{(760 - 13.6) \times V_{16}}{(273 + 16)}$$

$$V_{16} = \frac{760 \times 22400 \times 289}{273 \times 746.4} = 24144.8869 \text{ 毫升}$$

1 摩尔二氧化碳中含碳12克，在压力 760 毫米汞柱，温度16℃时，每毫升二氧化碳气体所含碳的克数为

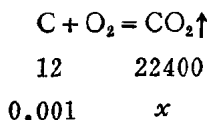
$$\frac{12 \text{ 克}}{24144.8869 \text{ 毫升}} = 0.0005 \text{ 克/毫升}$$

即一克试样在 760 毫米汞柱、16℃时，1 毫升二氧化碳气体相当于0.05%碳。

（2）根据 1 摩尔任何气体在标准状况下皆占体积 22400 毫升，由反应式：

402221

• 5 •



$$12 : 22400 = 0.001 : x \quad x = 1.87 \text{ 毫升。}$$

在 0°C 、760 毫米汞柱时，0.001 克碳的体积为 1.87 毫升。

根据此体积可按照理想气体方程式证明 16°C 、760 毫米汞柱时之体积。

理想气体方程式：

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_{16} V_{16}}{T_{16}}$$

已知： $P_0 = 760$ 毫米汞柱；

$$T_0 = 273\text{K}；$$

$$V_0 = 1.87 \text{ 毫升}；$$

$$P_{16} = (760 - 13.6) \text{ 毫米汞柱}；$$

$$T_{16} = (273 + 16)\text{K}；$$

代入理想气体方程式中：

$$V_{16} = \frac{760 \times 1.87 \times (273 + 16)}{273 \times (760 - 13.6)} = 2 \text{ 毫升。}$$

0.001 克碳，在 16°C 、760 毫米汞柱时，所占体积为 2 毫升。

即 1 克试样，在 16°C 、760 毫米汞柱时，1 毫升二氧化碳气体相当于 0.05% 碳。

温度、压力校正系数的计算方法：

二氧化碳气体的体积随温度、压力的改变而改变。在实际操作中，温度和压力是经常变化的，因而须加以校正。

温度、压力校正系数 f ：任何温度、压力条件下，单位体积二氧化碳，折合为 16°C 、760 毫米汞柱时二氧化碳体积的数值， $f = V_{16}/V_t$ ，

根据理想气体方程式：

$$\frac{P_t \cdot V_t}{T_t} = \frac{P_{16} \cdot V_{16}}{T_{16}}$$

已知： $P_{16} = (760 - 13.6)$ 毫米汞柱

$$T_{16} = (273 + 16) \text{ K},$$

$$P_t = (P - b) \text{ 毫米汞柱}$$

(b 为各种温度下水的饱和蒸汽压)，

$$T_t = (273 + t) \text{ K},$$

$$\frac{V_{16}}{V_t} = \frac{(P - b)(273 + 16)}{(760 - 13.6)(273 + t)}$$

$$= \frac{(P - b) \cdot 289}{746.4(273 + t)}$$

$$= 0.3872 \times \frac{P - b}{273 + t}$$

$$f = \frac{V_{16}}{V_t} = 0.3872 \times \frac{P - b}{273 + t}$$

上式即为温度、压力校正系数的计算公式。

例：在 17°C 、750 毫米汞柱时，其校正系数为多少？
(17°C 时水的饱和蒸汽压为 14.5 毫米汞柱)。

$$f = 0.3872 \times \frac{750 - 14.5}{273 + 17} = 0.9820$$

在 17°C 、750 毫米汞柱时的温度、压力校正系数为 0.9820。

分析碳时，根据温度、压力校正系数，计算碳含量。为

了方便起见，往往汇总在一个表上。

目前，我国许多试验室，使用的大气压力表不相同。有的使用有汞气压计，有的使用无汞气压计。在有汞大气压力计中，其单位有的使用毫米（mm），也有的使用毫巴（mb）。对二者的相互换算，可按下式进行。

$$1 \text{ 毫巴 (mb)} = 0.750069 \text{ 毫米 (mm)}$$

$$1 \text{ 毫米 (mm)} = 1.333224 \text{ 毫巴 (mb)}$$

气体容量法开始工作前，首先应检查仪器的各部分是否严密不漏气，检查方法如下。

（1）管路部分的检查：将仪器各连接部分（如瓷管两端的橡皮塞、玻璃管与橡皮管连接处）连接好，将塞子塞紧后，关闭三通活塞，缓慢通氧一分钟，洗气瓶中无气泡产生，说明管路不漏气，否则说明漏气，须在各连接处分段检查，找出漏气之处，进行检修。

（2）量气管部分的检查：转动三通活塞，使量气管与大气相通，将量气管中充满酸性水，使浮子塞紧管口，关闭三通活塞，液面不下降，则说明这部分不漏气，否则说明量气管部分漏气。

（3）吸收器部分的检查：将三通活塞转到量气管与吸收器接通处，将吸收器内的气体全部排出，浮子紧塞管口，关闭三通活塞，液面不下降，则说明这部分不漏气，如液面下降则漏气。主要检查量气管与吸收器连接处是否漏气。

在检查仪器各部件无漏气之处后，方可开始工作。

气体容量法测定碳，试样在高温氧气流中燃烧，碳氧化生成二氧化碳。其燃烧温度随钢种不同而不同。普通钢、低合金钢及生铁等，应控制在1100~1200℃；不锈钢宜控制在

1200~1300℃；高温合金、钛合金宜控制在1300~1350℃；有些合金需在1350℃以上，方可熔化完全。用管式炉加热，由于使用硅碳棒，温度高，时间长会导致硅碳棒断裂，故加热温度应控制在1350℃以内。

造成硅碳棒断裂的原因有下列几种。

①耐火炉膛周围的石棉粉烧结，影响保温性能，从而须提高硅碳棒电压负荷来保证炉温，影响了硅碳棒的使用寿命。

②耐火炉膛耐火度低，在高温下出现裂纹，影响了保温性能。

③耐火材料的熔融物，沿着炉膛裂缝，掉在硅碳棒上，使硅碳棒局部温度升高，造成硅碳棒断裂。

④瓷舟、瓷管产生裂纹或穿孔，钢水流出滴在硅碳棒上，使局部温度升高而断裂。

⑤硅碳棒的连结片处，连接不牢，出现打火现象，局部电流增大，温度升高。

为了延长硅碳棒的寿命，应注意下列几点：

①定期更换炉膛周围的石棉粉。

②用耐火材料做炉膛，应注意提高其保温性能。

③用调压变压器控制电压变化，来控制温度，温度升至1350℃时，不可使用时间太长。

④瓷管中有熔融物，应用拉钩将熔融物除掉，如熔融物多则及时更换瓷管。

⑤硅碳棒的连接片应固定牢。

试样燃烧时用的瓷管内径一般为18~20毫米，长600毫米。瓷管本身必须严密不漏气，瓷管直径不可太大，管身不

可太长，否则将会使管内遗存部分二氧化碳气体，但如管身太短，管子两端温度高，易使两端的橡皮塞受热烧焦。故应选用直径和长度适宜的瓷管，以免影响碳分析的准确度。

在试验过程中更换瓷管时，应在不断转动下放入管式炉中，以免受热不均而使瓷管炸裂。更换新瓷管后，须分段在高温氧气流中灼烧，再进行试样分析。

瓷舟须在 1200°C 灼烧并保温 2 小时，将灼烧过的瓷舟放在干燥器中，干燥器内勿放干燥剂。干燥器切勿涂抹凡士林油（系碳氢化合物），以免沾污试样，影响碳的准确测定。

分析试样时，为避免油类物质对试样的污染，应先将试样用乙醚洗涤烘干（切勿在烘箱中烘干）后，再进行分析，否则油质的存在，使碳的测定结果偏高和不稳。在用乙醚洗涤试样时，由于乙醚在放置的过程中生成过氧化物，尤其是贮存时间较长的乙醚，过氧化物含量较高，试样被洗涤后，金属表面往往被氧化，造成测定结果偏低。对这种乙醚，可进行如下简易处理：将乙醚倒入 600 毫升烧杯中，在不断搅拌下，加入大约 10 克硫酸亚铁铵，继续搅拌约 5 分钟，待乙醚澄清后，装回原瓶备用，用此法处理乙醚，既简便、快速，且效果良好。

试样燃烧时，加入助熔剂，因与试样熔合生成易熔合金，从而降低了试样的熔点，使试样熔触完全。常用的助熔剂有电解铜、氧化铜、纯锡、纯铁、五氧化二钒等。其中电解铜及五氧化二钒使用比较普遍。助熔剂的含碳量不应超过 0.005 %。如果助熔剂的空白太高，则不宜采用。测定中瓷舟及助熔剂均应做空白试验。

拉钩应由耐热钢丝，或镍铬丝制成，材料必须是含碳量低且能耐高温，用以推进和拉出试样及除去瓷管中的熔渣。

吸收器中的碱液，用氢氧化钾配制而成，一般不用氢氧化钠溶液。二者虽然都能与二氧化碳反应生成碳酸钾或碳酸钠，但碳酸钠比碳酸钾的溶解度小，易析出盐，妨碍吸收瓶的正常工作。

水准瓶用胶皮管与量气管下端相连接。水准瓶的溶液中，应加入几滴浓硫酸及甲基橙指示剂。这样一是易于观察量气管的刻度读数，二是如吸收器中的碱液进入量气管，则溶液的颜色由红变黄能迅速发现。更换水准瓶中的酸性水后，须用高碳钢进行2~3次试验，使酸性水为二氧化碳气体所饱和，以免酸性水吸收分析试样中的部分二氧化碳，导致最初几个试样碳的结果偏低。

测量时，二氧化碳气体体积，系根据碱溶液吸收前后的体积变化，由量气管上的刻度标尺读出。读数时，前后两次的读出时间，应尽量保持一致。这是影响气体容量法测定碳的重要因素之一。

在试验过程中，应经常注意温度和压力的变化，以选择使用适当的温度、压力校正系数，进行碳含量的换算。

测定中，高碳与低碳试样连续测定时，应先测低碳试样，再测定高碳试样。如已测定过高碳试样，则须在无样的条件下，通氧气数次于量气管中进行吸收，再测低碳试样，否则低碳试样分析结果偏高。

气体容量法测定碳是经典的分析方法，所用设备价格低廉，操作简便，易于掌握，故一般中、小型试验室广泛应