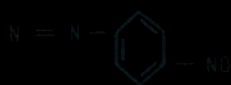
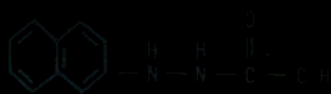
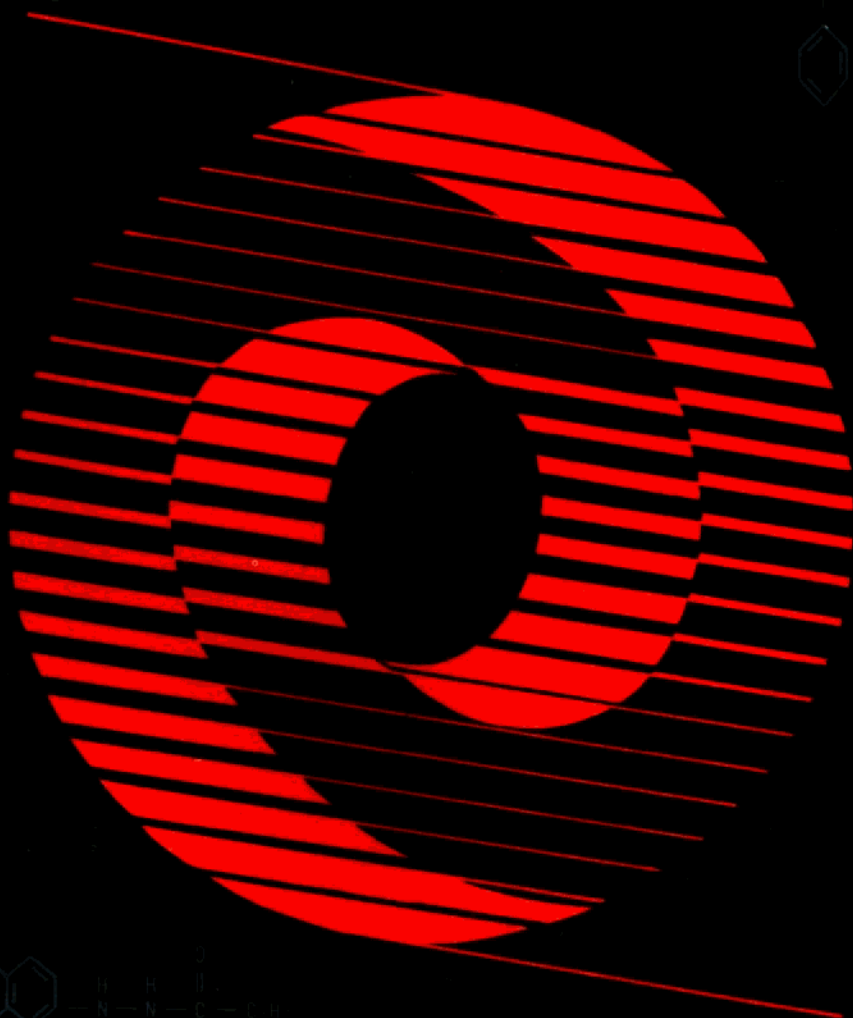
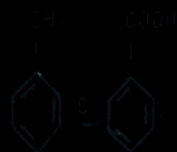
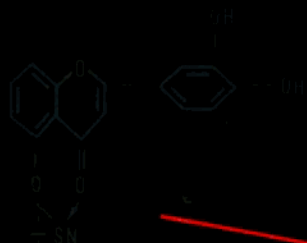


无线电材料 化学分析方法

上册



南京无线电厂检测中心

11
5

前 言

随着电子工业的发展,对材料的质量提出了更高的要求,为了准确地进行无线电材料的化学分析工作,及时提供可靠的分析数据,我们在七二年我厂编印的“无线电材料化学分析方法”的基础上,认真吸取有关资料的优点,结合我们多年的工作实践,修订汇编了“无线电材料化学分析方法”一书,分上、下二册,分期出版。

上册主要是介绍无线电金属材料的化学分析方法,包括:黑色金属和有色金属两大类,分普通钢、合金钢、铝合金、铜合金等十三个部份,附录部份编入了常用标准溶液的配制与标定法,常用指示剂的配制法,金属牌号表等。

下册介绍无线电化工原材料的化学分析方法,包括各种无机化合物,有机试剂,石油产品及绝缘漆类等。

此次修订汇编工作从一般工厂实验室的特点出发,分析手段以化学分析法为主,所用的仪器设备亦是工厂实验室常用的,分析方法力求准确、简便、快速且避免采用剧毒药品与试剂,因而在收录的方法中全都采用无氟分析,这对化学分析人员的健康及环境保护都是有益的。

由于水平有限,错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

南京无线电厂检测中心理化试验室
一九八九年十月

目 录

黑色金属材料

第一部份 普通钢分析

一、碳的测定 (气体容积法)	(1)
二、硫的测定 (燃烧—过氧化氢法)	(3)
三、硅的测定 (硅钼蓝比色法)	(4)
四、磷的测定	(5)
方法一: 磷钒黄比色法	
方法二: 钼蓝法	
五、锰的测定	(7)
方法一: 容量法	
方法二: 高锰酸比色法	

第二部份 低合金结构钢分析

一、碳的测定 (同普通钢)	(9)
二、硫的测定 (同普通钢)	(9)
三、硅的测定	(9)
方法一: 硅钼蓝比色法 (高硅的测定)	
方法二: 重量法	
四、锰的测定	(11)
方法一: 容量法 (同普通钢)	
方法二: 氧化锌分离法	
五、铬的测定	(12)
方法一: 容量法	
方法二: 二苯胺基脲比色法	
六、镍的测定	(14)
方法一: 容量法	
方法二: 丁二肟比色法	
七、铅的测定	(16)
方法一: 铅试剂比色法	
方法二: 铬天菁S比色法	
八、钼的测定 (硫氰酸盐比色法)	(18)
九、铜的测定 (铜试剂比色法及 BCO 比色法)	(19)
十、钒的测定 (二苯胺磺酸钠比色法)	(20)
十一、钛的测定 (变色酸比色法及过氧化氢比色法)	(22)

第三部份 合金工具钢分析

一、碳的测定 (气体容积法)	(24)
二、硅的测定 (硅钼蓝比色法)	(24)
三、锰的测定 (不分离容量法)	(25)
四、铬的测定: (容量法)	(25)
五、钨的测定:	(25)
方法一: 重量法	
方法二: 硫氰酸盐比色法	
六、钒的测定 (容量法)	(27)

第四部份 不锈钢分析

一、碳的测定 (气体容积法)	(28)
二、硅的测定 (硅钼蓝比色法)	(28)
三、锰、铬连续测定 (容量法)	(29)
四、镍的测定	(29)
方法一: 容量法	
方法二: 丁二肟比色法	
五、钛的测定 (过氧化氢比色法)	(30)
六、不锈钢中镍、铬、钛的系统分析	(31)

第五部份 高速工具钢分析

一、碳的测定 (气体容积法)	(34)
二、钨的测定: (对苯二酚比色法)	(34)
三、铬、钒连续测定: (容量法)	(35)
四、锰的测定 (容量法)	(36)

第六部分 其他钢铁材料分析

一、碳的测定 (气体容积法)	(38)
二、硅的测定	(38)
方法一: 硅钼蓝比色法	

方法二: 重量法	
方法三: 高含量比色法	
三、镍的测定	(39)
方法一: 直接络合滴定法	
方法二: 分离铁后络合滴定法	
四、钴的测定	(41)
方法一: 电位滴定法	
方法二: 亚硝基-R 盐法	
五、钼的测定 (比色法)	(43)
六、钛的测定	(44)
方法一: 容量法	
方法二: 过氧化氢比色法	
七、铝的测定	(45)
方法一: 络合滴定法	
方法二: 铬天菁 S 比色法	

第七部份 铁基中间合金分析

一、硅铁中硅测定 (重量法)	(48)
二、铬铁中铬的测定 (容量法)	(48)
三、钛铁中钛的测定 (容量法)	(49)
四、锰铁中锰的测定 (容量法)	(51)
五、钨铁中钨的测定 (重量法)	(52)
六、镍铁镀层系统分析法	(53)

有色金属材料

第一部份 铝合金分析

一、铝合金的系统比色分析	
§ 1、硅的测定 (钼蓝比色法)	(55)
§ 2、铁的测定 (硫氰酸盐比色法)	(56)
§ 3、铜的测定 (BCO 比色法)	(57)
§ 4、锰的测定 (高锰酸比色法)	(57)
§ 5、铬的测定 (二苯胺基脲比色法)	(58)
§ 6、镍的测定 (丁二肟比色法)	(59)
§ 7、锌的测定 (打萨宗比色法)	(59)

§ 8、铋的测定 (碘化钾—硫脲比色法)	(60)
§ 9、钛的测定 (变色酸比色法)	(60)
§ 10、镁的测定 (变色酸 2R 比色法)	(61)
二、硅的测定	(62)
方法一: 动物胶脱水重量法	
方法二: 简易重量法	
三、锰的测定 (容量法)	(64)
四、铜的测定	(65)
方法一: 分离沉淀碘量法	
方法二: 不分离沉淀直接碘量法	
五、铁的测定 (铜试剂分离络合滴定法)	(66)
六、锌的测定 (容量法)	(68)
七、铅的测定 (容量法)	(68)
八、镍的测定 (重量法)	(70)
九、铝、钛中间合金中钛的测定 (过氧化氢法)	(71)
十、有色合金中铜的 BCO 快速分析法	(72)

第二部分 铜合金分析

一、铜的测定: (碘量法)	(73)
二、锌的测定: (络合滴定法)	(74)
三、铅的测定:	(75)
方法一: 电解法	
方法二: 容量法	
四、硅的测定:	(76)
方法一: 动物胶脱水法	
方法二: 硅钼蓝比色法	
五、锰的测定:	(78)
方法一: 容量法甲	
方法二: 容量法乙	
六、铁的测定	(80)
方法一: 重铬酸钾容量法	
方法二: 锌粒还原、重铬酸钾容量法	
七、磷的测定	(83)
方法一: 磷钒黄比色法	
方法二: 高磷含量容量法	
八、铍的测定	(84)
方法一: 重量法	

方法二: 容量法	
方法三: 铬天菁 S 比色法	
九、锡的测定	(87)
方法一: 重量法	
方法二: 络合滴定法	
十、镍的测定	(89)
方法一: 络合滴定法	
方法二: 容量法	
方法三: 比色法	
十一、铝的测定: (络合滴定法)	(92)
十二、镁的测定: (容量法)	(93)
十三、锡、锌、铅青铜之分析	(94)
§ 1、锡的测定	(95)
§ 2、锌的测定	(95)
§ 3、铅的测定	(96)

第三部分 铜镍合金分析

一、镍、钴总量之测定	(97)
方法一: 络合滴定法	
方法二: 重量法	
二、锰的测定: (容量法)	(100)
三、孟奈尔合金之分析	(101)
四、锌之测定	(102)

第四部分 锡铅合金之分析

§ 1、锡的测定:	(104)
方法一: 重量法	
方法二: 络合滴定法	
§ 2、铅的测定:	(106)
方法一: 重量法	
方法二: 络合滴定法	
§ 3、铈的测定 (容量法)	(107)
§ 4、锡铜连续测定	(108)
§ 5、银、锡、铅焊料的系统分析法	(110)
§ 6、铅锡焊料分析	(110)

第五部分 银合金之分析

§ 1. 银的测定 (硫氰酸盐容量法)	(111)
§ 2. 铜的测定:	(112)
方法一: 分离银之容量法	
方法二: 不分离银之快速容量法	
§ 3. 锌的测定 (络合滴定法)	(114)
§ 4. 铂的测定 (重量法)	(115)

附 录

第一部分: 基准物质之处理	(116)
第二部分: 标准浓度的有效日期	(117)
第三部分: 标准溶液的配制与标定	(118)
(一) 氧化还原用标液	(118)
(二) 沉淀滴定用标液	(126)
(三) 中和法用标液	(129)
(四) 络合滴定用标液	(132)
(五) 比色用标液	(135)
第四部分: 指示剂及缓冲溶液的配制	(139)
(一) 常用酸碱指示剂的种类	(139)
(二) 常用混合指示剂的种类	(140)
(三) 氧化还原滴定常用指示剂配制法	(141)
(四) 常用指示剂配制法	(142)
(五) 缓冲溶液的配制法	(144)
第五部分: 金属牌号表	(145)
(一) 黑色金属部分	(145)
§ 1. 生铁及铁合金	(148)
§ 2. 炭素钢及合金钢	(153)
§ 3. 精密合金 (YB658-69) 及其他	(173)
(二) 有色金属部分	(179)
§ 1. 铜及铜合金	(181)
§ 2. 铝及铝合金	(196)
§ 3. 其他有色金属及合金	(201)
§ 4. 焊料	(214)

黑色金属材料

第一部分 普通钢分析

一、碳的测定 (气体容积法)

(一) 方法要点:

试样在高温下 ($1100^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$) 通氧气燃烧, 碳则被氧化生成二氧化碳, 过剩的氧气和产生的二氧化碳气体, 通过浓的氢氧化钾溶液将二氧化碳吸收, 吸收前后体积之差经核算后, 求出碳之百分含量。

(二) 仪器和试剂:

一、仪器:

(1) 氧气瓶。

(2) 减压活门。

(3) 蓄气瓶: 缓和氧气流之用。

(4) 洗气瓶: 内盛氢氧化钾溶液 (30%) 及高锰酸钾溶液 (50%) 的混合液 (以 1:1 混合之) 约 30~40 毫升。

(5) 干燥塔: 上盛无水氯化钙, 下盛苏打石棉, 中隔玻棉, 用橡皮管与散热管相连接。

(6) 散热管: 为双盘式玻管, 各装配在燃烧管两端之橡皮塞上, 以防止橡皮塞燃烧。

(7) 管式炉: 为平卧式, 能供给的温度不低于 1350°C (或高频定碳炉)。

(8) 电阻器: 用以调节电炉之温度。

(9) 安培表: 伏特表, 高温计表。

(10) 热电偶: 一铂铑热偶。

(11) (12) 球形防硫管: 系直径约 1 公分之玻管, 长约 10 公分, 下端塞以玻棉, 内装特制粒状二氧化锰, 上端塞以酸化。二氧化锰不宜受潮或为尘埃所沾污, 当二氧化锰颜色稍褪淡即失去效用, 应重新更换之。

(13) 容量定碳仪其零件如下:

1. 冷凝管: 用以冷却燃烧管中所流出之混合气体 ($\text{O}_2 + \text{CO}_2$)。2. 量气管: 用以测量混合气体之体积用。量气管为细圆柱形之玻璃仪器, 其上部容积为 500 毫升。量气管具有夹层, 夹层间充满以水 (使量气管中气体之温度少受外界之影响)。管子上部膨大部分有温度计, 用以测定气体之温度。量气管之上部管口处配有空气浮标一个, 当量气管中液体充满上部管口时, 该浮标即上升, 将管口堵塞。量气管之下部为细长形刻度玻管 (用以量气体之体积)。

3. 水准瓶: 内盛含有甲基橙之硫酸酸化的氯化钠水溶液。用橡皮管与量气管相连接, 用以将混合气体由量气管中冲压入于吸收器中。

4. 吸收器: 内盛氢氧化钾溶液 (40%)。

5. 二通活塞。

6. 三通活塞。

(14) 燃烧管: 长 600m / m, 内径为 20m / m。使用前应将燃烧管全部灼烧一次, 或于使用前用软铁丝刷擦净之。此外尚应检查是否漏气, 燃烧管二端用大小合适之橡皮塞塞住。于塞孔中插有散热玻管, 管上套以橡皮管使燃烧管与球形管及干燥塔相连接。

(15) 燃烧瓷舟: 系用无釉磁质制成, 根据试样重量之多少而选用不同大小之磁舟(或瓷坩埚用于高频定碳炉)。

一号燃烧舟长 67m / m、宽 7m / m、高 8m / m。

二号燃烧舟长 72m / m、宽 9m / m、高 9m / m。

在使用前需要通氧气燃烧一次, 燃烧的温度应与燃烧分析试样相同。燃烧后瓷舟应放在干燥器中, 干燥器之盖边不得涂以凡士林。

(16) 推入或拉出燃烧舟所用之长钩子系用粗紫铜丝或耐热低碳钢丝制成。

(17) 水银气压表。

二、试剂:

(1) 硫酸: 比重 (1.84)。

(2) 无水氯化钙。

(3) 苏打石棉或苏打石灰。

(4) 水准瓶内所盛溶液: 400~450 毫升之氯化钠 25% 水溶液中滴加浓硫酸 5~6 滴及甲基橙液数滴。

(5) 粒状二氧化锰: 溶硫酸锰 20 克于 500 毫升温水中, 加比重 0.90 氨水 10 毫升。摇匀后加入过硫酸铵 25% 90 毫升, 随加随搅拌煮沸 10 分钟。再加氢氧化铵 (比重 0.88) 1~2 滴静止澄清 (如不清再加过硫酸铵), 用倾洗法, 以稀氢氧化铵洗涤十次, 再用稀硫酸洗涤, 最后用热水洗涤。用抽滤洗至无 SO_4^{2-} 存在为止。将沉淀在 110℃ 烘 3~4 小时后在研钵内磨细后, 筛取 20 网眼细粒备用。

(6) 铁化石棉: 用含有硫酸 50% 之硫酸亚铁铵溶液, 将十分细碎之石棉滤出, 压去过量之液体烘干, 最后在 1000℃ 之温度下灼烧 6~8 小时。

(7) 溶剂: 纯锡、纯铜、纯铅或其氧化物。凡溶剂在使用前检查其含碳量不得超过 0.05%。

(三) 操作步骤:

称样 (含碳量在 0.1% 以下取 1 克, 含碳量在 0.1% 以上至 10% 取 0.5 克, 含碳量在 1% 以上取 0.2 克, 称准至 0.0002 克) 置于瓷舟内 (难溶之钢样须覆以溶剂 0.2 克), 推入 1200~1300℃ 燃烧炉体内 (最灼热处), 立即用橡皮塞塞紧。预热 1 分钟, 将水准瓶于水泥台平面上, 调正活塞 6, 4~5 个 / 秒气流速度通入氧气, 使冷凝器 1 和刻度管 2 相通, 此时混合气体进入刻度管 2 的液面后缓慢下降, 当刻度管液面到刻度管的零点以上时, 停止通入氧气。转动活塞 6 到黑点向左的位置上, 立即从燃烧管中抽出瓷舟 (确证内含物已充分燃烧透), 然后进行混合气体的测量 ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$), 记下第一次刻度管上的读数为 B。调整活塞 5 与 4 相通, 把混合气体从刻度管内移到吸收瓶吸收 (高碳钢吸收二次, 低碳钢吸收一次), 记下第二次吸收的读数为 A。然后利用水准瓶的液体充满刻度管并扭转活塞位置黑点向左方向, 在这时刻度管被隔绝。此后准备下一个样品的燃烧。按表查出当时的温度和压力的补正数 (系数), 根据二次体现之差求出含碳量之百分率。

计算:

$$C\% = \frac{(A - B) \times K \times 0.05}{G}$$

式中:

K: 温度压力校正系数。

A: 第二次读数 (毫升)。

B: 第一次读数 (毫升)。

0.05: 刻度管上 1 毫升体积在室温下相当于碳的百分含量。

G: 为试样重 (克)。

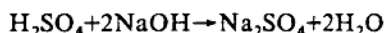
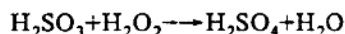
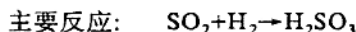
(四) 注意事项:

- (1) 开始分析之前应先检查燃烧炉各线路是否接触良好。
- (2) 开始分析之前要检查好炉子及各接头的严密性保证不漏气。
- (3) 未经处理的样品, 一律先用苯、二甲苯或乙醚洗净至无油污放于空气中晾干后取用。
- (4) 作高碳试验后不能立即作低碳之试验, 一定要用氧气吹洗净瓷管后才能试验之。
- (5) 氧气筒要防止油沾, 防止震动, 防火源。氧气筒用完必须剩下近五个大气压, 不能全部用完一点不剩, 否则充气时发生危险。
- (6) 定碳仪与燃烧炉不得过于靠近, 相距应为 300 毫米, 防光直射, 量气管及吸收管两者之间温度应避免相差。
- (7) 吸收器中之 KOH 溶液及水准瓶中 NaCl 溶液, 根据分析碳次数的多少来决定, 一般定碳 1000 次后需更换一次。
- (8) 通氧气应注意速度, 过快则不能把所有的二氧化碳排入量气管, 过慢则会产生大量气泡, 这两种情况都会使结果偏低。
- (9) 吸收二氧化碳前后, 测量体积的条件应基本一致, 尤其是时间长短, 它会影响测定结果 (由于液体附着于量气管壁所引起的)。
- (10) 在测量刻度管内的液体水平面时要等候 15~20 秒钟, 待残留在刻度管壁上的液体尽可能全部流下来再读取读数。
- (11) 燃烧瓷舟及溶剂均需作空白检定。工作前与中途应用标钢校正之。
- (12) 作碳测定时注意燃烧管中勿留有橡皮塞屑粒, 定要清除干净后才能进行碳之测定。

二、硫的测定 (燃烧—过氧化氢法)

一、方法要点:

试样在高温 (1300℃ 左右) 下通氧燃烧, 硫即生成二氧化硫, 生成的二氧化硫用水吸收生成亚硫酸 (1 体积的水可以吸收 40 体积的 SO₂) 用氢氧化钠溶液滴定, 以溴甲酚绿为指示剂, 终点为紫色到亮绿色。



二、试剂:

- (1) H_2O_2
- (2) 溴甲酚绿 0.2%
- (3) 甲基红 0.2%
- (4) 5% H_2SO_4
- (5) NaOH

吸收液: 于 2 升煮沸过的蒸馏水中, 加入 H_2O_2 20ml, 溴甲酚绿 0.2% 8ml, 甲基红 0.2% 5ml, 5% 硫酸 1 滴, 摇匀备用。

滴定液: 氢氧化钠标准溶液: 于 2 升煮沸过的纯水中加入 NaOH 0.5 克摇匀备用, 此标准溶液对 1g 试样每 ml 约相当于 0.010% 的含硫量。

三、操作步骤:

称取试样 1.000 克置于瓷舟中 (或者坩埚中—高频定碳法), 以长钩送入燃烧管内最明亮之处, 塞紧橡皮塞, 预热 1~1.5 分钟开启活门, 通入氧气。当吸收器中进入气体, 吸收器中溶液即变色, 立即滴加氢氧化钠, 使人成为稳定的亮绿色维持一分钟不变停止通氧。根据消耗的氢氧化钠毫升数, 对照标钢的含硫量, 求出样品含硫量。

四、注意事项:

1. 在做样品前, 需先做空白, 使吸收液呈亮绿色 (以滴定液调节之)。
2. 氧气要充足, 避免结果偏低, 且流速要维持一致。
3. 锰铁不得采用此法测定, 这是由于锰铁燃烧后, 生成大量的氧化锰和氧化铁吸收燃烧后新产生的 SO_2 , 影响测定结果。

三、硅的测定 (硅钼蓝比色法)

(一) 方法要点:

将试样溶解于稀硝酸中, 硅生成硅酸而溶解, 硅酸与钼酸作用生成铬合的硅钼酸。然后在草酸存在下, 用亚铁还原为钼蓝。进行比色。

(二) 仪器及试剂:

一、仪器:

- (1) 71 型分光光度计。

二、试剂:

- (1) 硝酸: (1:3)。
- (2) 过硫酸铵: (15%)。
- (3) 钼酸铵: (5%)。5 克钼酸铵溶解于 100 毫升水中, 有沉淀须过滤。
- (4) 硫酸亚铁铵: (6%)。6 克硫酸亚铁铵溶于 100 毫升水中, 加硫酸 (1:1) 5 滴。
- (5) 草酸液: (5%) 5 克草酸溶于水稀释至 100 毫升。

(三) 操作步骤:

称取试样 0.5000 克, 于 100 毫升烧杯中, 加入硝酸 (1:3) 30 毫升, 加热溶解煮沸驱尽氧化氮后, 加过硫酸铵 10 毫升, 继续煮沸 1~2 分钟。取下冷却至室温, 移入 100 毫升容量瓶中, 稀至刻度摇匀。

用移液管吸取上述溶液 5 毫升，置于事先准备好水 30 毫升钼酸铵 5 毫升的 100 毫升容量瓶中，于沸水浴中摇动，预热 30 秒钟，以流水冷却，加入草酸 10 毫升，水 40 毫升，硫酸亚铁铵 10 毫升，稀至刻度，摇匀，以 1 公分比色皿，660 毫微米滤光片测其消光（标样 0.5000 克和上述同样操作）。

计算：

$$Si\% = \frac{A \times B}{A'}$$

式中：

A：试样测得的消光值。

B：标样中硅的百分含量。

A'：标样测得的消光值。

(四) 注意事项：

(1) 溶解试样时，温度不能太高，时间不宜太长，过分蒸发部分的硅会形成偏硅酸析出，这种硅酸胶体不能与钼酸铵作用，使测定结果偏低。

(2) 钼酸铵用量应准确，用量过多或过少都会影响测定结果的准确度，因为硅钼酸的生成和酸度与加入钼酸铵的量有关。

(3) 试剂溶液如有混浊应过滤。

四、磷的测定（磷钒黄比色法）

(一) 方法要点：

试样以稀硝酸溶解后，以过硫酸铵将磷氧化为正磷酸状态，与钒酸铵，钼酸铵作用，生成磷钒钼酸铵黄色络合物的反应，以此作为钢样中磷的比色测定。

(二) 仪器及试剂：

一、仪器：71 型分光光度计

二、试剂：

(1) 硝酸：(1:3)

(2) 过硫酸铵液 (15%)

(3) 钒酸铵溶液：(0.25%)。2.5 克钒酸铵溶解于 500 毫升水中，加热溶解，冷却后加入浓硝酸 30 毫升稀至 1 升。

(4) 钼酸铵液：(5%)。5 克溶解于 100 毫升水中。

(四) 操作步骤：

称取试样 0.5000 克，于 100 毫升烧杯中，加入硝酸 (1:3) 25 毫升加热溶解，煮沸驱尽氧化氮，加入过硫酸铵液 (15%) 10 毫升继续沸至 3 分钟，冷后移入 50 毫升容量瓶中，稀至刻度摇匀，用移液管吸取溶液 20 毫升二份。

空白溶液：于 100 毫升三角瓶中预置水 9 毫升，然后加入试样液 20 毫升。着色溶液：于 100 毫升三角瓶中预置钒酸铵液 3 毫升，加入试样液 20 毫升，然后加入钼酸铵液 6 毫升摇匀。

以 1 公分比色皿，450 毫微米测其消光值。

以标准钢样同样条件操作，求其消光，按正比例关系求出试样中磷的百分含量。

标准曲线的绘制：可用含磷量不同的标准钢样，按操作方法同样测定，绘制标准曲线。

(五) 注意事项：

(1) 着色溶液最终酸度应为 1~1.3N，酸度小硅有影响，酸度大显色速度慢。硅量较高时放置时间不能过长。着色时温度避免过高 ($<40^{\circ}\text{C}$)。

(2) 钼酸铵必须过量存在，而钼酸铵要适当，最好用滴定管量取试剂加入之。

方法 (二) 磷的测定 (钼蓝法)

适用范围：含磷 0.005~0.08%。

(1) 方法要点：

试样用稀硝酸溶解，并以过硫酸铵作氧化剂，氧化溶液中碳化物及磷，使成为正磷酸，未分解的微量过硫酸铵加入少量亚硫酸钠促使分解，然后加入钼酸铵—酒石酸钾钠溶液与磷酸络合成磷钼络离子，立即加入氟化钠—氯化亚锡溶液还原成钼蓝借此作比色测定。

(2) 试剂：

1. 亚硫酸钠溶液 10% (当天使用)。

2. 钼酸铵—酒石酸钾钠溶液：称取钼酸铵 9 克，酒石酸钾钠 9 克分别溶解于温水中，冷却后混合，稀释至 100 毫升；

3. 氟化钠—氯化亚锡溶液称取氟化钠 24 克溶于 1000 毫升热水中，加入氯化亚锡 2 克摇匀，试剂配制后，当天使用。

(3) 分析方法：

吸取试样溶液 10 毫升，置于 150 克毫升锥形瓶内，加入硝酸 1 毫升，亚硫酸钠溶液 2 毫升，煮沸 40 秒钟，立即随摇随加入钼酸铵—酒石酸钾钠溶液 5 毫升，摇匀，立即迅速加入氟化钠—氯化亚锡溶液 20 毫升，摇匀，流水冷却，移入 50 毫升量瓶中，以水稀至刻度，摇匀，以水为比较溶液，用 2 厘米比色皿波长 660 毫微米，测定吸光度。

标准曲线绘制：可用标准样品，按同样方法溶解，显色，测定吸光度，绘制曲线。

(4) 讨论：

1. 经常使用时，可将氟化钠溶液大量配制，在使用时取部分溶液加入氯化亚锡，单独氟化钠溶液可长时间保存。

2. 加入氟化钠—氯化亚锡溶液时的速度要快，否则再现性不好，但加入的量多少，对结果影响不大。

3. 加钼酸铵及氟化钠溶液时的速度要快，可以使用小量杯，如用移液管时，反使结果不正确。

4. 显色溶液的稳定性比较差，显色后，应立即测定吸光度。

5. 如试样硅含量低的 ($<0.6\%$) 可单加 5% 钼酸铵溶液 5 毫升 (即不要加酒石酸钾钠溶液)，其他按上述操作，加入量要准确。

五、锰的测定（容量法）

（一）方法要点：

（1）试样以硫磷硝混合酸溶解，以硝酸银为接触剂，过硫酸铵为氧化剂，将低价锰氧化成高价锰，冷却后用亚砷酸盐标液滴定至红色消失，根据用量求其锰的百分含量。

（二）试剂：

（1）混合酸：于 525 毫升水中，小心加入浓硫酸 100 毫升，冷后加磷酸 125 毫升及 250 毫升硝酸，混匀备用。

（2）硝酸银溶液：（1.70%），（为使溶液较为安全及避免金属银之析出，可加浓硝酸数滴）。

（3）过硫酸铵溶液：（25%），（一次不得配制四天以上用量）。

（4）稀硫酸：（2：3）。

（5）氯化钠溶液：（1%）。

（6）亚砷酸钠—亚硝酸钠标液。

配法：取 As_2O_3 1.3 克于 600 毫升烧杯中，加氢氧化钠液（15%）25 毫升，温热溶解之，加水至 2000 毫，用稀硫酸（1：1）调整至酸性（以蓝石蕊试纸）多加 2 毫升，用 Na_2CO_3 （15%）水溶液中和，加亚硝酸钠 0.85 克，过滤以水稀至 1 升。

标定方法：用取标样按同上操作方法进行操作。

计算：
$$TMn = \frac{G \times X}{V \times 100}$$

式中：

G：标样之克数。

V：消耗标液的毫升数。

X：标样中锰之百分率。

（三）操作步骤

取样 0.500 克于 250 毫升之三角瓶中，加混合酸 30 毫升溶解后煮沸除去氧化氮，取下加水 70 毫升左右，硝酸银 5 毫升，过硫酸铵 70 毫升，加热至沸（一般冒小气泡 90 秒钟），停止加热，将热溶液取静置 2 分钟，用流水冷至室温，加稀硫酸 5 毫升，氯化钠 5 毫升，立即以亚砷酸盐标液滴至粉红色，突然转为浮有氯化银而呈现白色（如溶液中有铬时则呈黄色）为终点。

计算：

$$Mn\% = \frac{V \times T_{Mn} \times 100}{G}$$

式中：

V：消耗标液的毫升数

T_{Mn} ：1 毫升标液相当于锰量之克数

G：试样重(克)。

（四）注意事项：

（1）发色后煮沸时间不能过长，否则 $HMnO_4$ 会分解，使分析结果偏低。

(2) 滴定速度不能太快 (因亚硝酸钠与 HMnO_4 之间反应, 即使有 Na_3AsO_3 存在亦不是立刻的), 接近终点要慢 (一般滴速每分钟不超过 5~6 毫升)。

(3) 试样溶解和锰的着色, 要避免与盐酸烟雾接触, 否则会影响锰的氧化。

(4) 亚砷酸钠与亚硝酸钠标液成份之经是 1:1, 若 1:2 作用慢, 不能在室温滴定。若比例为 2:1 则有棕色出现, 即有锰的中间氧化物生成, 一般为 0.8:1 及 1.2:1 之间为宜。

方法 (二) 锰的测定 (高锰酸比色法)

适用范围: 含锰量 0.05~1.5%

(1) 方法要点:

在硫酸、磷酸和硝酸的混合液中, 以硝酸银为接触剂, 用过硫酸铵将二价锰氧化成紫红色高锰酸。加入磷酸的目的, 使三价铁离子生成络合物, 避免三价铁离子的黄色影响, 溶液中有磷酸存在, 可以防止氧化过程中产生二氧化锰沉淀, 若无磷酸存在, 只能氧化 0.2 毫克锰, 而有磷酸存在时, 就能氧化 0.5 毫克锰。另一方面有磷酸存在, 还可使锰氧化到最高价, 使高锰颜色稳定。

(2) 试剂:

1、钢样定锰混合酸: 硫酸 25 毫升, 小心倾入于水中, 加入磷酸 30 毫升, 硝酸 30 毫升, 加入含有硝酸银 2 克的水溶液, 以水中稀释至 1000 毫升。

2、过硫酸铵溶液 15%, 夏天当天配制时, 冬天可用 1~2 天。

3、锰标准溶液: 用移液管吸取已标定好的 0.1N 高锰酸钾标准溶液 25 毫升, 置于 250 毫升烧杯中, 加入数滴亚硫酸钠使高锰酸还原、煮沸、冷却, 移入 250 毫升量瓶中, 以水稀释至刻度。

(3) 分析方法:

吸取试样溶液 5 毫升于 50 毫升容量瓶中, 加混合酸 10 毫升, 过硫酸铵溶液 5 毫升, 加热煮沸 1 分钟 (如需测定铬, 煮沸 2 分钟) 冷却, 以水稀释至刻度摇匀, 以水作空白, 用 2 厘米比色皿, 波长 520 毫微米, 测定吸光度。标准曲线绘制: 称取不同含锰的标准钢样数份, 按同样方法操作测定吸光度, 并绘制曲线。或称取已知含低锰的钢样 1 克, 按操作方法溶解, 并稀释至 100 毫升, 吸取溶液 5 毫升数份, 分别加入锰标准溶液 0, 1, 2, 3, 4 及 5 毫升, 加入混合酸 10 毫升, 按上操作 (每毫升 0.01N 的高锰酸钾溶液, 相当于 0.22% 锰含量)。

(4) 讨论:

1、酸度太大使氧化不完全, 适宜酸度为 2N。在高锰酸离子产生后煮沸时间不宜太长, 以免高锰酸被还原。

2、氯离子对锰测定有影响应防止混入。

第二部份 低合金结构钢分析

一、碳的测定

(同于普通钢测定)

二、硫的测定

(同于普通钢测定)

三、硅的测定

方法 (一): 比色法

(同于普通钢测定)

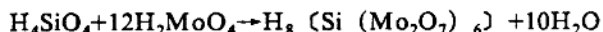
硅的测定方法

60SiO₂ 及钢铁中高硅之测定 (比色法)

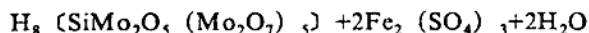
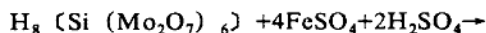
(一) 适用范围: 适用于 Si 含量在 0.9—3% 的钢铁试样, 为生铁, 60SiO₂ 硅锰钢等。

(二) 基本原理:

硅在钢中的固溶体 FeSi, MnSi, FeMnSi 及氧化硅 2FeO · SiO₂, 2MnO, SiO₂, Al₂O₃ · SiO₂ 等形态存在, 当用酸溶解后, 硅生成硅酸, 硅酸与钼酸作用生成硅钼络合物:



然后在 H₂C₂O₄ 存在下用 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 还原成硅钼蓝的络合物。



(三) 试剂:

1. 硫硝混合酸: 将浓 H₂SO₄ 50ml 徐徐注入 940ml 水中, 冷后加入浓 HNO₃ 10ml,
2. (NH₄)₂S₂O₈ 溶液: 15% (新配制的)
3. H₂O₂: 3%
4. 钼酸铵溶液: 5%
5. H₂C₂O₄: 4%
6. (NH₄)₂Fe(SO₄)₂: 6% (100ml 加 1:1H₂SO₄ 6 滴, 贮于棕色瓶中 (使用期不超过五天))。