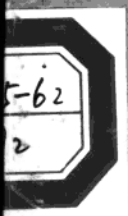


金属制品 常用溶液分析



冶金部金属制品研究院信息中心

1993年4月



前 言

至今,在金属制品生产中还没有一本较完整的溶液分析方法的书供化验人员参考,这就给生产厂的化验分析工作带来了困难,使产品的质量控制和原辅材料的消耗受到影响。近几年,常有人找到我院,探讨溶液分析问题。为了适应新形势下生产厂的质量管理要求,提高化验人员的业务水平,从行业的实际需要出发,我们组织人员编写了这本《金属制品生产常用溶液分析》,供有关人员参考。

本书是介绍溶液分析方法的书,不述及理论,表达通俗易懂,介绍的方法科学可靠,按所述方法操作具有速度快、结果准之优点。

书中所述溶液系指:净化制品表面的清洗液,润滑载体涂层液,镀锌及镀铜液,表面缓蚀处理等生产中的常见溶液。

本书共分十三章,由经验丰富的专业人员编写。参加编写的执笔人有:朱承驻(第一、二章),张俊杰(第三、四、五、六、七、八章),曹瑞(第九、十、十一章),刘美荣(第十二章),卢学勤(第十三章)。全书由高级工程师卢学勤、理化室主任邓庆禄审阅,由《金属制品》编辑部加工定稿。

从第一次出版《金属制品生产常用溶液分析》的意义上讲,本书是新颖的,希望它能对生产厂的化验分析工作有帮助;从分析方法上讲它又不是新的,只不过编写人员精选简单、快速、准确的方法提供给读者。希望本书出版后能得到读者的各种意见,以便寻找更好的分析方法。

金属制品信息中心

1993年1月

一 般 规 定

- 1 分析所用试剂，除注明外，均为分析纯。
- 2 配制试剂溶液，除注明外，溶液均为蒸馏水。
- 3 溶液的浓度分别用 mol/L 、 g/L 、 $\text{m/v}\%$ 、 $V_1 + V_2$ 表示，具体内容见第十章。
- 4 全部采用法定计量单位，不再使用“当量”、“当量浓度”等概念。
- 5 在分析方法的试剂栏中，标液的配制及标定参见第十章，一般试剂配制参照本规定。
- 6 从槽中取样时，一定要在成分均匀后取样。取样使用直径 $\phi 10 \sim 15\text{mm}$ ，长 $60 \sim 80\text{cm}$ 双头口口管，垂直插入槽液中，当插入 $2/3$ 时，堵住上孔，取出，在槽的 $3 \sim 5$ 个部分重复取样，直到取出足够试验量为止。
- 7 分析用的试剂及溶液试样大都有毒性，未经训练的人员不得操作。

目 录

前言

一般规定

第一章 酸、碱洗液的分析..... 1

第一节 硫（盐）酸洗液的分析..... 1

1. 硫（盐）酸的测定..... 1

2. 硫酸亚铁（氯化亚铁）的测定..... 3

第二节 硫酸、盐酸、硝酸混合酸洗液的分析..... 4

1. 总酸度的测定..... 4

2. 硫酸的测定..... 4

3. 盐酸的测定..... 5

4. 硝酸的测定..... 7

5. 铁含量的测定..... 8

第三节 高锰酸钾碱溶液的分析..... 9

1. 高锰酸钾和锰酸钾的测定..... 10

2. 氢氧化钠含量的测定..... 12

第二章 磷化液的分析..... 14

1. 游离酸度的测定..... 14

2. 总酸度的测定..... 15

3. 氧化锌的测定..... 16

4. 硝酸根的测定..... 17

5. 磷酸根的测定..... 18

6. 铁含量的测定..... 19

7. 亚硝酸钠的测定..... 21

第三章 镀锌溶液的分析..... 22

第一节 硫酸盐镀锌溶液的分析..... 23

1.	锌的测定	23
2.	铝的测定	24
3.	氯离子的测定	25
4.	硫脲的测定	27
5.	铁的测定	28
第二节	氯化物镀锌溶液的分析	29
1.	锌的测定	29
2.	氯化铵的测定	30
3.	硼酸的测定	31
4.	硫脲的测定	33
5.	柠檬酸的测定	34
6.	铁的测定	35
第四章	镀铜溶液的分析	37
第一节	硫酸盐镀铜溶液的分析	38
1.	硫酸铜的测定	38
2.	硫酸的测定	40
3.	硫酸亚铁的测定	40
4.	氯离子的测定	40
第二节	焦磷酸盐镀铜溶液的分析	41
1.	Cu^{2+} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 PO_4^{3-} 的连续测定	42
2.	硝酸盐的测定	44
3.	柠檬酸铵的测定	44
第三节	氟硼酸镀铜溶液的分析	45
1.	铜的测定	45
2.	游离氟硼酸的测定	46
3.	硼酸的测定	47
第四节	氰化物镀铜溶液的分析	47

1.	铜的测定	47
2.	游离氰化物的测定	48
3.	氢氧化钠的测定	49
4.	碳酸钠的测定	50
5.	酒石酸钾钠的测定	51
第五章	镀黄铜溶液的分析	54
第一节	焦磷酸盐镀黄铜溶液的分析	55
1.	铜锌联合测定	55
2.	总焦磷酸根及正磷酸根的测定	56
3.	过氧化氢的测定	56
4.	丙三醇的测定	57
第二节	氰化物镀黄铜溶液的分析	58
1.	铜锌的联合测定	59
2.	总氰化物的测定	61
3.	游离氰化物的测定	62
4.	氢氧化钠、碳酸钠的联合测定	63
第六章	镀铜锌合金溶液的分析	65
第一节	焦磷酸盐镀铜锡合金溶液的分析	66
1.	铜的测定	66
2.	二价锡的测定	67
3.	四价锡的测定	68
4.	正磷酸盐的测定	69
5.	总焦磷酸根的测定	70
6.	硝酸盐的测定	71
第二节	氰化物镀铜锡合金溶液的分析	72
1.	铜的测定	73
2.	锡的测定	73

3.	游离氰化物的测定	75
4.	氢氧化钠的测定	75
5.	碳酸钠的测定	76
第三节	化学镀青铜溶液的分析	77
1.	铜的测定	77
2.	锡的测定	78
3.	游离硫酸的测定	79
4.	硫酸亚铁的测定	80
第七章	钝化液的分析	82
第一节	镀锌钝化液的分析	82
1.	铬酐的测定	82
2.	铬酐及三价格的测定	83
3.	硫酸的测定	85
4.	硝酸的测定	86
第二节	镀铜钝化液的分析	88
1.	铬酐的测定	88
2.	硫酸的测定	88
3.	氯化物的测定	88
第八章	脱脂液的分析	90
1.	氢氧化钠和碳酸钠混合液的分析	90
2.	氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠混合液的分析	91
3.	氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠、硅酸钠混合液的分析	93
第九章	镀层厚度的测定	95
第一节	镀锌层厚度的测定	95
第二节	镀铜层厚度的测定	98
第十章	标准溶液的配制和标定	100
第一节	溶液浓度的表示方法	100

第二节	标准溶液的配制和标定方法	103
第三节	常用标准溶液的制备和标定	106
第十一章	CO ₂ 气体保护焊丝中Si、Mn、P、Cu的联测	122
第十二章	分析器皿使用常识	125
第十三章	有效数字和数字修约规则	139
附篇A	常用常数及数据	144
表 1	国际原子量表	144
表 2	常见酸在水中的离解常数	145
表 3	常见碱在水中的离解常数	145
表 4	溶液积常数 (18 ~ 25℃)	146
表 5	金属和氨基酸配和物的稳定常数	147
表 6	常用配合物的稳定常数	149
表 7	标准电极电位	151
表 8	市售酸碱试剂的浓度及比重	152
表 9	指示剂	152
表 10	各种金属离子可供选择的配位剂	153
表 11	电镀常用金属化合物的性质	155
表 12	常用基准物质的干燥条件	158
表 13	锌层平均重要与锌层平均厚度的关系	159
附篇B	溶液中有机物的测定 —— 薄层色谱法介绍	160

第一章 酸碱洗液的分析

酸洗用的酸类主要有硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸等。其中盐酸溶解金属及其氧化物的能力最强；硫酸酸洗时生成氢气产生的机械剥离作用大，且价格便宜，广泛用于钢铁的除锈；硝酸和氢氟酸等用于不锈钢的除锈。

高锰酸钾——碱溶液可用于高碳钢丝、不锈钢丝及合金钢丝等的除锈。

常见酸碱洗液的工艺参数：

表 1—1

含 量 项 目 名 称	酸 (g/L)	亚 铁 (g/L)	温 度 (°C)
硫酸洗液	$H_2SO_4 = 10 \sim 100$	$FeSO_4 \leq 200$	50 ~ 70
盐酸洗液	$HCl = 100 \sim 250$	$FeCl_2 = 350$	室 温
三 酸 洗 液	H_2SO_4 10 % HCl 3 % HNO_3 2 % H_2O 80 % 总酸度 (相当于 H_2SO_4) 190 ~ 220	全铁 ≤ 10	55 ~ 70
高锰酸钾 碱 洗 液	$KMnO_4$ 50 ~ 100 $NaOH$ 50 ~ 100		80 ~ 85

本章着重介绍上述硫 (盐) 酸洗液、三酸洗液及高锰酸钾—碱洗液的分析方法。

第一节 硫 (盐) 酸洗液的分析

1 硫 (盐) 酸的测定

1.1 方法要点

应用酸碱滴定，以甲基红——次甲基蓝为指示剂，碳酸钠标准溶液滴定。

1.2 主要试剂

(1) 碳酸钠标准溶液： $C(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.8157 \text{ mol/L}$

(2) 混合指示剂

0.2%的甲基红乙醇溶液与0.1%的次甲基蓝水溶液等体积混合

1.3 分析步骤

吸取试液2.0ml于250ml锥形瓶中，加水50ml，混合指示剂6~7滴，用碳酸钠标准溶液滴至绿色为终点。

$$\begin{aligned} \rho(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{CV_1 \times (98/2000)}{V_0} \times 1000 \text{ (g/L)} \\ &= \frac{0.8157 \times V \times (98/2000)}{2.0} \times 1000 = 20 V_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho(\text{HCl}) &= \frac{CV_1 \times (36.45/1000)}{V_0} \times 1000 \\ &= \frac{0.8157 \times (36.45/1000) V_1}{2.0} \times 1000 \\ &= 11.87 V_1 \text{ (g/L)} \end{aligned}$$

式中：C——碳酸钠标准溶液浓度，mol/L

V_1 ——消耗碳酸钠标准溶液体积，ml

V_0 ——取样体积，ml

1.4 附注

(1) 如果是盐酸洗液，碳酸钠标准溶液配成 $C(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.5187 \text{ mol/L}$ ，那么：

$$\rho(\text{HCl}) = \frac{CV_1 \times (36.45/1000)}{V_0} \times 1000 = 10 V_1 \text{ (g/L)}$$

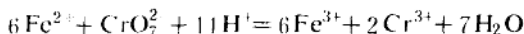
便于计算。

(2) 滴定时应边滴定边摇动, 防止过量。

2 硫酸亚铁 (氯化亚铁) 的测定

2.1 方法要点

应用氧化还原法, 以二苯胺磺酸钠为指示剂, 重铬酸钾标准溶液滴定。



2.2 主要试剂

(1) 重铬酸钾标准溶液: $C(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.06583\text{mol/L}$

(2) 二苯胺磺酸钠: 0.2% 水溶液

(3) 硫磷混酸: 1 + 1 + 15

2.3 分析步骤

吸取试液 1.0ml 于 500ml 锥形瓶中, 加水 100ml, 硫磷混酸 10ml, 二苯胺磺酸钠指示剂 6 ~ 7 滴, 以重铬酸钾标准溶液滴至紫红色为终点。

$$\rho(\text{FeSO}_4) = \frac{CV \times (151.91/1000)}{1.0} \times 1000 = 10V(\text{g/L})$$

$$\rho(\text{FeCl}_2) = \frac{CV \times (126.75/1000)}{1.0} \times 1000 = 8.31V(\text{g/L})$$

式中: C——重铬酸钾标准溶液浓度, mol/L

V——消耗重铬酸钾标准溶液体积, ml

2.4 附注

若是盐酸洗液, 重铬酸钾标准溶液可配成 $C(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.07890\text{mol/L}$, 则

$$\rho(\text{FeCl}_2) = \frac{CV \times (126.75/1000)}{1.0} \times 1000 = 10V(\text{g/L})$$

第二节 硫酸、盐酸、硝酸混合酸洗液的分析

为了去除合金钢的氧化铁皮,通常采用 HNO_3 — H_2SO_4 — HCl 混合酸洗。

1 总酸度的测定

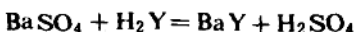
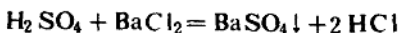
混合酸洗液的总酸度通常用 H_2SO_4 的形式表示,其分析方法同第一节1。

2 硫酸的测定

2.1 方法要点

硫酸根和氯化钡生成难溶于水的硫酸钡沉淀,生成沉淀后经过滤、洗涤使其溶解于氨性的EDTA中,过量的EDTA,用铬黑T为指示剂,标准锌溶液回滴。

主要反应方程式为:



由于钡离子和硫酸根的物质是相同的,所以根据EDTA和锌溶液的用量即可计算出硫酸的含量。

2.2 主要试剂

- (1) 氨水 $d=0.89$
- (2) 氯化钡溶液 10%
- (3) 铬黑T指示剂, 1%, 氯化钠研磨、稀释。
- (4) EDTA标准溶液, $C(\text{EDTA})=0.102\text{mol/L}$
- (5) 锌标准溶液: $C(\text{Zn})=0.102\text{mol/L}$

2.3 分析步骤

吸取试液2.0ml于烧杯中,加水100ml,在不断搅拌下,缓缓加入氯化钡溶液10ml。煮沸1min,置于温热处1h,以慢速滤纸过滤,用经盐酸酸化的热水洗涤沉淀至无 Ba^{2+} , (用

硫酸检验)。

将沉淀及滤纸放入原烧杯中，加水100ml，氨水10ml，用移液管加入50ml EDTA标准溶液，加热至60~70℃使其溶解完全（溶液透明）。冷却后加氨水5ml及少许铬黑T指示剂。用锌标准溶液滴至由蓝色变为红色为终点。

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(C_1 V_1 - C_2 V_2) \times 0.9807}{V_0} \times 1000 \text{ (g/L)}$$

式中： C_1 、 C_2 ——锌及EDTA标准溶液浓度，mol/L

V_1 ——加入EDTA标准溶液体积，ml

V_2 ——滴定消耗Zn标准溶液体积，ml

V_0 ——取样体积，ml

0.9807—— $\text{H}_2\text{SO}_4/1000$

2.4 附注

(1) 取样要适量，硫酸根较高时，要少取试样，否则硫酸钡沉淀多，加入EDTA后难于溶解。

(2) 也可以用重量法测定，即将沉淀洗净后，灰化，于800~900℃灼烧后，干燥器冷却，称量至恒重。

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m \times 0.4202}{2.0} \times 1000 \text{ (g/L)}$$

式中：m——沉淀量，g

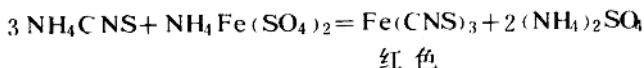
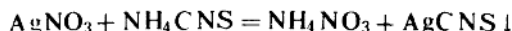
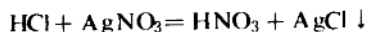
0.4202—— $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{BaSO}_4$

3 盐酸的测定

3.1 方法要点

混合酸洗液中的盐酸，当加入过量的硝酸银标准溶液时，生成氯化银沉淀，过量的硝酸银溶液，以硫酸高铁铵为指示剂，用硫氰酸铵标准溶液滴定。

主要反应方程式：



3.2 主要试剂

(1) 硝酸根标准溶液: $C(\text{AgNO}_3) = 0.2000 \text{ mol/L}$

(2) 硫酸高铁铵溶液, 60g试剂溶于50ml水中, 加75ml硝酸。

(3) 硫氰酸铵标准溶液: $C(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0.2000 \text{ mol/L}$

3.3 分析步骤

吸取2.0ml试液于250ml容量瓶中, 加入50ml H_2O , 50ml硝酸银标准溶液, 以水稀释至刻度, 摇匀, 放置30min后, 干过滤。

吸取滤液25ml于250ml锥形瓶中, 加水50ml, 3~5ml硫酸高铁铵溶液, 用硫氰酸铵标准溶液滴至恰好出现红色为终点。

$$\rho(\text{HCl}) = \frac{(C_1 V_1 - 10 C_2 V_2) \times (36.45/1000)}{V_0} \times 1000 \text{ (g/L)}$$

式中: V_0 ——吸取试液体积, ml

V_1 ——加入硝酸根标准溶液体积, ml

V_2 ——滴定消耗硫氰酸钠标准溶液体积, ml

C_1 ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L

C_2 ——硫氰酸钠标准溶液浓度, mol/L

3.4 附注

(1) 试液的稀释倍数及分取试液量, 可根据盐酸的浓度而定。

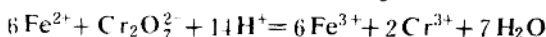
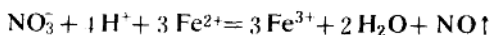
(2) 滴定时要充分摇动。

4 硝酸的测定

4.1 方法要点

硝酸能将二价铁氧化为三价铁，过剩的二价铁，以二苯胺磺酸钠为指示剂，重铬酸钾标准溶液滴定，根据消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数，可得出硝酸的含量。

主要反应方程式



4.2 主要试剂

(1) 硫酸：d=1.84

(2) 二苯胺磺酸钠：0.2%

(3) 重铬酸钾标准溶液：C($\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) = 0.2381 mol/L

(4) 硫酸亚铁铵标准溶液：C[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂]
= 0.2381 mol/L

(5) 磷酸：1 + 1

4.3 分析步骤

吸取5.0ml试液于500ml锥形瓶中，加入硫酸亚铁铵标准溶液50ml，慢慢加入浓硫酸5ml。低温加热煮沸至溶液刚出现淡黄色盐类，取下，流水冷却至室温，加入1 + 1磷酸5ml，二苯胺磺酸钠5 ~ 7滴，以重铬酸钾标准溶液滴至紫红色为终点。

$$\rho(\text{HNO}_3) = \frac{(C_1 V_1 - C_2 V_2) \times 0.02100}{V_0} \times 1000$$
$$= 50 - V_2 \quad (\text{g/L})$$

式中：V₀——取样体积，ml

V₁——加入硫酸亚铁铵标准溶液体积，ml

V₂——滴定消耗重铬酸钾标准溶液体积，ml

C_1 ——硫酸亚铁铵标准溶液浓度, mol/L

C_2 ——重铬酸钾标准溶液浓度, mol/L

0.02100—— $\text{HNO}_3/3000$

4.4 附注

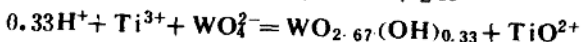
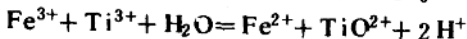
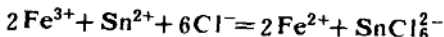
- (1) 浓硫酸加入时应小心缓慢。
- (2) 加热温度要适当, 太高或太低将引起偏差。
- (3) 滴至终点时, 应慢慢地进行。
- (4) 还原性或氧化性的物质对测定有干扰。
- (5) 三价铁、三价铬不干扰测定。

5 铁含量的测定

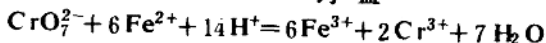
5.1 方法要点

将试液蒸至冒硫酸烟, 将硝酸根除去, 用二氯化锡将大部分三价铁还原, 在钨酸钠存在下, 用三氯化钛溶液将其完全还原至二价, 以二苯胺磺酸钠为指示剂, 重铬酸钾标准溶液滴定。

主要反应方程式:



钨 蓝



5.2 主要试剂

(1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液: $C(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.06583$ mol/L

(2) SnCl_2 溶液: 10%

称取 10g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 ml (1 + 1) 盐酸中 (用时现配)。

(3) Na_2WO_4 溶液: 10%

(4) TiCl_3 溶液: 1.5%

取10ml原装 TiCl_3 用(5+95)盐酸稀至100ml。

(5) 二苯胺磺酸钠指示剂: 0.2%

(6) 硫磷混酸: 1 + 1 + 4.5

(7) 盐酸: 1 + 3

5.3 分析步骤

取10ml试液于500ml锥形瓶中, 加硫酸($d=1.84$) 10ml, 加热煮沸至冒硫酸烟, 加30ml(1+3)盐酸, 煮沸, 趁热滴加10% SnCl_2 溶液至浅黄色, 加入100ml H_2O , 15滴钨酸钠溶液, 再滴加三氯化钛溶液至稳定的蓝色。然后缓慢滴加重铬酸钾标准溶液至蓝色恰好消失, 不计量。立即加入10ml 硫磷混酸, 5~7滴二苯胺磺酸钠指示剂, 用重铬酸钾标准溶液滴至紫红色为终点。

$$\rho(\text{Fe}) = \frac{CV \times 55.85}{V_0} \text{ (g/L)}$$

式中: V_0 ——取样体积, ml

V ——滴定消耗重铬酸钾标准溶液体积, ml

C ——重铬酸钾标准溶液浓度, mol/L

5.4 附注

(1) SnCl_2 不能滴加过量, 否则结果偏高, 如不慎过量, 可滴加2% KMnO_4 溶液至浅黄色。

(2) 在去除过量的还原剂时, “钨蓝”褪色较慢, 故应慢慢滴加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 并充分摇动, 不能过量, 否则结果偏低。此时不计 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的用量。

第三节 高锰酸钾碱溶液的分析

高锰酸钾——碱溶液对于处理碳素、合金钢丝表面的轧