

化学分析操作方法

(有色金属部分)

第一辑

交通部天津机车车辆机械工厂

一九七三年

前 言

伟大领袖毛主席教导我们：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。”

随着无产阶级文化大革命斗、批、改群众运动的深入发展，全国亿万军民在毛主席关于“路线是个纲，纲举目张”的教导下，通过批修整风，路线觉悟普遍提高。狠抓革命，猛促生产，一个伟大的社会主义革命和社会主义建设的新高潮正在兴起，技术革新和技术革命也正在蓬勃开展。

为了适应工业跃进的新形势，确保产品质量的不断提高，切实搞好生产服务工作，我厂试验人员，遵照毛主席“要认真总结经验”的伟大教导，在工厂党委的正确领导下，针对我厂当前生产需要，根据我室历来积累的资料，并参考和吸取了各兄弟单位的先进经验，对我厂原有“化学分析操作规程”进行了修订和补充，并将黑色金属分析、有色金属分析、非金属分析及化学分析手册分为四辑出版。

在编辑本书过程中，我厂试验人员虽做了最大的努力，但由于认真学习毛主席著作不够，加之水平有限，缺点必然不少，希望同志们批评指正。

1973年

一般规定

- 一、有色金属试样应为屑状，必须干净无锈。
- 二、试剂配制和分析所用的水，均为蒸馏水或无离子水。
- 三、试剂一律使用化学纯品，如有怀疑时，应作空白检查。
- 四、方法所载之溶液，除指明溶剂外，均为水溶液。
- 五、试剂配制的表示方法：
 - 1.按体积表示：如 1 : 2 溶液，系指盐酸（比重1.19），硫酸（比重1.84），硝酸（比重1.42），或氨水（比重0.9）一份和水二份之溶液。
 - 2.按百分比表示：如 5 %之NaCl溶液，系指 5 g NaCl 溶解于水中，冲稀至100ml。
- 六、方法中所列之硫酸、硝酸、盐酸及氨水等试剂，未指明浓度者，均为浓溶液，如硫酸为比重1.84。
- 七、方法中所载之温水或温溶液，系指温度在40~50℃，热水或热溶液，系指温度在70~80℃。
- 八、方法中所用之温度，均为摄氏温度。
- 九、蒸发或发生有毒性气体时，必须在良好的通风橱中进行。

毛主席语录

路线是个纲，纲举目张。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

读书是学习，使用也是学习，而且是更重要的学习。从战争学习战争——这是我们的主要方法。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

备战、备荒、为人民。

目 录

铜合金的分析	1
一、高铅青铜合金802轴承的分析	1
(一) 铜的测定 碘量法	1
(二) 锡的测定 硝酸铅——E.D.T.A.络合 滴定法	3
(三) 铅的测定 亚铁滴定法	4
(四) 镍的测定 丁二肟比色法	6
(五) 铁的测定 硫氰酸盐比色法	7
(六) 稀土总量的测定 偶氮胂Ⅲ比色法	8
二、青铜合金的分析	10
(一) 铜的测定 碘量法	10
(二) 锌的测定 E.D.T.A.络合滴定法	12
(三) 铅的测定 E.D.T.A.络合滴定法	14
(四) 锡的测定 硝酸铅——E.D.T.A.络合 滴定法	15
(五) 铁的测定 硫氰酸盐比色法	17
三、黄铜合金的分析	18
(一) 铜的测定 碘量法	18
(二) 锌的测定 E.D.T.A.络合滴定法	20
(三) 硅的测定 硅钼蓝比色法	22
(四) 铁的测定 硫氰酸盐比色法	23
(五) 锰的测定 亚砷酸钠—亚硝酸钠滴定法	25

四、中间合金的分析	27
(一) 硅铜中硅的测定 硅钼蓝比色法	27
(二) 锰铜中锰的测定 亚铁还原滴定法	28
(三) 磷铜中磷的测定 酸碱滴定法	30
铝合金的分析	33
一、铸铝合金的分析	33
(一) 硅的测定 硅钼兰比色法	33
(二) 锰的测定 亚铁还原滴定法	34
(三) 铁的测定 硫氰酸盐比色法	36
(四) 镁的测定 E.D.T.A.络合滴定法	37
(五) 钛的测定 变色酸比色法	39
(六) 稀土总量的测定 偶氮胂Ⅲ比色法	41
(七) 铜的测定 电解法	43
二、中间合金的分析	44
(一) 铝铜合金的分析	44
(甲) 铜的测定 碘量法	44
(乙) 铁的测定 硫氰酸盐比色法	46
(二) 铝锰合金的分析	47
(甲) 锰的测定 亚铁还原滴定法	47
(乙) 铁的测定 硫氰酸盐比色法	49
(三) 铝钛合金的分析	50
(甲) 钛的测定 过氧化氢比色法	50
(乙) 铁的测定 硫氰酸盐比色法	51
白合金的分析	53
一、铅基钙钠轴承合金的分析	53
(一) 钠的测定 中和法	53
(二) 钙镁的测定 E.D.T.A.络合滴定法	55

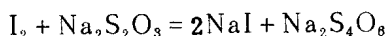
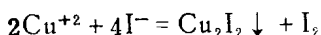
(三) 锡的测定	碘量法	57
(四) 铅的测定	E.D.T.A.络合滴定法	59
(五) 铝的测定	E.D.T.A.络合滴定法	60
二、锡基轴承合金的分析		63
(一) 锡的测定	碘量法	63
(二) 锑的测定	高锰酸钾滴定法	64
(三) 铜的测定	铜试剂比色法	66
(四) 铅的测定	电解法	67
三、铅基合金的分析		69
(一) 铅的测定	铬酸铅重量法	69
(二) 锑的测定	高锰酸钾滴定法	70
(三) 铜的测定	铜试剂比色法	72
(四) 锡的测定	碘量法	73
纯金属的分析		76
一、金属铜中铜的测定	电解法	76
二、金属锌中锌的测定	E.D.T.A.络合滴定法	77
三、金属镁中镁的测定	E.D.T.A.络合滴定法	79
四、金属铅中铅的测定	E.D.T.A.络合滴定法	80
五、金属镍中镍的测定	E.D.T.A.络合滴定法	82
六、金属铝中铝的测定	E.D.T.A.络合滴定法	84
七、金属锡中锡的测定	碘量法	85

铜合金的分析

一、高铅青铜合金802轴承的分析

(一) 铜的测定 碘量法

1. 方法要点：在微酸性溶液中，铜离子和碘化钾定量地反应，生成游离碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标液进行滴定。化学反应如下：



在滴定中加入硫氰酸铵，可以得到敏锐的终点。铁离子的干扰可用氟化氢胺络合掩蔽。

2. 试剂配制：

(1) 氯化钠—硝酸混合液：浓硝酸340ml 加于660ml 水中，加NaCl34.5g，溶解后混匀。

(2) 氟化氢胺：固体

(3) 碘化钾：10%

(4) 淀粉液：1%

(5) 硫氰酸铵：10%

(6) 硫代硫酸钠标液：0.05N 称取硫代硫酸钠12.41g，溶于煮沸过之冷水中，加无水碳酸钠0.1g，稀至1000ml。标定：称取1g标样按分析方法操作，求出硫代硫酸钠标液对铜的滴定度(TCu)。

$$\text{TCu} = \frac{X}{V} \times 100$$

式中：X——标样中 Cu 的含量。

V——用去硫代硫酸钠标液的 ml 数。

3. 分析方法：称取试样 1g 于三角瓶中，加氯化钠—硝酸混合液 30ml，小火加热溶解，煮沸赶尽氧化氮，冷后，移于 250 ml 量瓶中，稀至刻度，混匀。吸取 25ml 于三角瓶中，滴加氨水 (1:1) 至出现兰色的铜氨络离子，再加氟化氢铵 1~2g，充分混合，使完全溶解，加碘化钾 15ml，混匀，用硫代硫酸钠标液滴定至淡黄色，加淀粉液 5 ml，继续滴定至兰紫色近消失时，加硫氰酸铵 10ml，再继续滴定至兰色消失出现淡黄色时为终点。

4. 计算：

$$\text{Cu}\% = \frac{V \times \text{TCu}}{G} \times 100$$

式中：V——滴定用去硫代硫酸钠标液的 ml 数。

TCu——硫代硫酸钠标液对铜的滴定度。

G——试样重 (克)

5. 附注：

(1) 溶样时，先用小火加热，试样全溶后再用大火煮沸，赶尽氮化物。

(2) 淀粉液应当天配制使用，否则结果偏高。

(3) 加氟化氢铵后一定要充分混合，使其溶解后，再加碘化钾，否则结果不稳定。

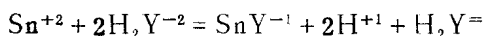
(4) 滴定速度应严格控制，开始时可快一些，近终点时要慢，在加入硫氰酸铵后，每滴一滴后，应充分混匀，再进行滴定，否则易过量。

6. 准确度：

± 允许误差：0.5%

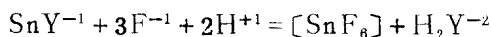
(二) 锡的测定：硝酸铅—EDTA 络合滴定法

1. 方法要点：在酸性溶液中，加入过量的 EDTA，在 pH = 5 ~ 6 时，锡和其他的金属离子与 EDTA 络合。

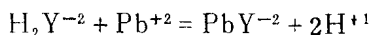


(过量)

过量的 EDTA 以二甲酚橙为指示剂，用硝酸铅返滴，然后用氟化铵破蔽，使 Sn—EDTA 络合物转化为氟化锡的络合物。



释放出来之 EDTA，用硝酸铅标液进行滴定，



(玫红色)

2. 试剂配制：

(1) EDTA：0.05M 19g EDTA 溶于1000ml水中。

(2) 硫脲：10%

(3) 硫代硫酸钠：15%

(4) 六次甲基四胺：30%

(5) 二甲酚橙指示剂：5 : 95之乙醇液

(6) 次甲基蓝指示剂：0.1%之乙醇液

(7) 氟化铵：固体

(8) 硝酸铅标液：0.005M 称取硝酸铅 1.6562g 溶于水，稀至1000ml。

标定：称取标样按分析方法操作，求出硝酸铅标液对锡的滴定度 (TSn)。

$$\text{TSn} = \frac{X}{V} \times 100$$

式中：X——标样中Sn的含量

V——硝酸铅标液的 ml 数

3. 分析方法：吸取测铜的母液 25ml 于三角瓶中，加 EDTA 7 ml，水 20ml，小火加热煮沸一分钟后，流水冷却，加硫脲 15ml，和硫代硫酸钠 2 ml，充分混合，（这时溶液为无色透明），加六次甲基四胺 20ml，二甲酚橙指示剂 3 滴，用硝酸铅标液滴定至玫瑰红色（不记数），不要过量，加氟化铵 2g，放置 10~15 分钟，再继续滴定至玫瑰红色为终点，计下第二次滴定时，用去硝酸铅标液的 ml 数。

4. 计算：

$$\text{Sn}\% = \frac{V \times \text{TSn}}{G} \times 100$$

式中：V —— 第二次滴定用去硝酸铅标液的 ml 数

TSn —— 硝酸铅标液对 Sn 的滴定度

G —— 试样重（克）

5. 附注：

（1）溶液的 pH = 5 ~ 6，应严格控制，过高会析出偏锡酸的沉淀而影响结果。

（2）两次滴定的终点之颜色应一致，以减少误差。

（3）第一次滴定，硝酸铅不可过量，否则会影响结果。

6. 准确度：

± 允许误差：0.05%

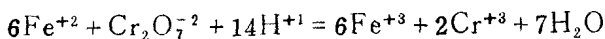
（三）铅的测定：亚铁滴定法

1. 方法要点：试样用酸溶解，在醋酸—醋酸钠的介质中，铅和重铬酸钾生成不溶性的铬酸铅沉淀，过量之重铬酸钾用硫酸亚铁铵滴定，计算出铅的含量。

化学反应如下：



(橙色)



2. 试剂配制:

(1) 混酸: 硫酸150ml, 慢慢加入 700ml 水中, 冷后, 加150ml 磷酸, 混匀。

(2) 苯基代邻位氨基苯甲酸指示剂: 0.2% 0.2g 指示剂溶解于含有0.2g碳酸钠的100ml 水中。

(3) 重铬酸钾标液: 0.1N称取重铬酸钾4.9035g 溶解于水中, 加无水醋酸钠 500g 和冰醋酸 300ml, 稀至 1000ml。

(4) 硫酸亚铁铵标液: 0.1N 称取硫酸亚铁 铵 40g 溶于 5 : 95之硫酸中。

(5) 重铬酸钾标液和硫酸亚铁铵标液的比值的测定: 吸取重铬酸钾标液 25ml, 加水 25ml, 指示剂 1 ~ 3 滴, 用硫酸亚铁铵标液滴定至溶液由樱桃红色转变为亮绿色为终点。

$$\text{比值 } K = \frac{\text{重铬酸钾标液的 ml 数}}{\text{用去硫酸亚铁铵标液的 ml 数}}$$

3. 分析方法: 吸取测铜母液 25ml, 加水 30ml, 用滴定管准确加入 0.1N 重铬酸钾标液25ml, 加热 煮沸 5 ~ 6 分钟, 取下, 流水冷却, 加水80ml, 指示剂 4 ~ 6 滴, 及混酸8ml, 立即用0.1N硫酸亚铁铵标液滴定至亮绿色为终点。

4. 计算:

$$\text{Pb}\% = \frac{(V - V_1 \times K) \times N \times 0.0691}{G} \times 100$$

式中: V —— 加入0.1N重铬酸钾标液的ml数。

V_1 —— 滴定用去硫酸亚铁铵标液的ml数。

K —— 重铬酸钾标液和硫酸亚铁铵标液之比值。

N —— 重铬酸钾标液的当量浓度。

0.0691 —— 铅的毫克当量

G —— 试样重 (克)

5. 附注:

(1) 溶液的酸度和体积应控制一致, pH 在3~4 为宜。

(2) 铬酸铅沉淀应为桔红色。

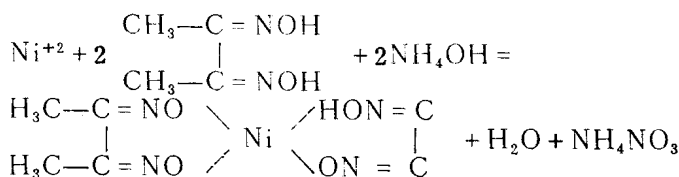
6. 准确度:

± 允许误差: 0.05%

(四) 镍的测定: 丁二肟比色法

1. 方法要点: 在氧化剂存在下, 于碱性溶液中, 丁二肟和镍生成酒红色的络合物, 进行比色。

化学反应如下:



加入柠檬酸铵以络合铁等元素, 消除干扰, 铜的影响用碘化钾沉淀分离。

2. 试剂配制:

① 柠檬酸铵: 50%

② 碘液: 0.05 N 称碘6.5g 及KI20g, 加少量水, 溶解后, 稀至1000ml。

③ 碘化钾: 10%

④ 丁二肟液: 0.1% 0.1g丁二肟溶解于1:1的100ml氨水中。

⑤ 镍标液: 称取纯镍0.5g, 加1:1HNO₃20ml溶解, 稀至1000ml, (1ml=0.5mg镍)。

3. 分析方法：吸取测铜母液 50ml 于三角瓶中，加碘化钾 30ml，充分混合，移 100ml 量瓶中，稀至刻度，混匀后，用双层滤纸过滤，吸取 10ml 于 50ml 量瓶中，加柠檬酸铵 5 ml，混匀后，加碘液 3 ml，和丁二酮液 10ml，稀至刻度，混匀，以水为空白，用 2 cm 比色皿，绿色滤光片（530 毫微米），进行比色。

4. 标准曲线的绘制：吸取镍标液 0、1、2、3、4 及 5 ml，按分析方法操作，测出消光度，绘制曲线。

5. 附注：

① 每加入一种试剂后，应充分混匀。

② 显色液在 1 ~ 2 分钟内可显色完全，在 20 ~ 30 分钟内是稳定的。

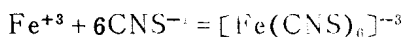
6. 准确度：

± 允许误差：0.03%

（五）铁的测定：硫氰酸盐比色法

1. 方法要点：在酸性液中，在氧化剂存在下，三价铁和硫氰酸盐生成红色络合物，以进行比色。

化学反应如下：



（红色络合物）

2. 试剂配制：

① 氨水：2 % 及比重 0.9

② 硝酸：1 : 3 及 1 : 1

③ 硫氰酸铵：10 %

④ 铁标液：称取硫酸高铁铵 4.317g，溶解于水中，加 1 : 1 盐酸 10ml，移 1000ml 量瓶中，稀至刻度，混匀。（1 ml 等于 0.45mg 铁）

3. 分析方法: 吸取测铜母液25ml于三角瓶中, 滴加浓氨水至蓝色的铜氨络离子出现, 过量2~3ml, 过滤, 用2%氨水洗几次, 洗至无蓝色, 把沉淀及漏斗移另一三角瓶上, 用1:3硝酸5ml和水5ml溶解沉淀, 把三角瓶加热至沸, 过滤于50ml量瓶中, 用水洗几次, 稀至刻度, 混匀, 吸取25ml于50ml量瓶中, 加2ml 1:1硝酸, 及硫氰酸铵20ml, 稀至刻度, 混匀, 以水为空白, 用1cm比色皿, 绿色滤光片(530毫微米), 进行比色。

4. 标准曲线的绘制: 吸取铁标液0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、及3.0ml于六个50ml量瓶中, 各加水稀至25ml, 按分析方法操作, 测出消光度, 绘制曲线。

5. 附注:

①酸度过大时, 在显色后, 稳定性差, 而影响结果。

②不可成批发色, 应发色一个, 即进行比色。

6. 准确度:

含Fe% ± 允许误差%

0.30以下.....0.015

0.31~0.50.....0.020

0.51~0.80.....0.025

0.81~1.50.....0.030

(六) 稀土总量的测定: 偶氮胂Ⅲ比色法

1. 方法要点: 用酸溶介试样, 加锌粉把铜还原, 过滤分离, 而稀土和碱土金属残留于溶液中, 然后加入盐酸羟胺还原少量的铜和铁, 用磺基水杨酸掩蔽钙, 以偶氮胂Ⅲ为显色剂, 进行比色。

2. 试剂配制:

①盐酸: 1:1

②双氧水：30%

③锌粉：

④盐酸羟胺：5%

⑤缓冲液：PH=3称取醋酸钠25g 溶于200ml水中，加冰醋酸280ml，稀至1000ml。

⑥磺基水杨酸：10% 10g 磺基水杨酸溶于30ml水中，加氢氧化钠2.5g，溶介后，稀至100ml。

⑦二甲基黄指示剂：0.05%的无水乙醇溶液。

⑧偶氮胂Ⅲ溶液：0.05克偶氮胂Ⅲ分几次溶介于水中，合并于100ml量瓶中，稀至刻度。

⑨稀土标液：称取硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 或硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 1.55g 于水中，溶介后，移500ml容量瓶中，稀至刻度，混匀。(1ml=1mg Ce 或 La) 标定：吸取50ml于烧杯中，加水至100ml，加热至沸，加麝香草酚兰指示剂4滴，10%热草酸液100ml，(草酸液应先进行过滤)，用氨水调节至黄色，在60℃左右温度下，保温四小时或过夜，使沉淀完全，用定量滤纸过滤，用1%之热草酸铵洗5~6次，用水洗至无酸性，移沉淀于已称重之磁坩埚中，烘干，灰化，在750℃高温中灼烧三十分钟后，冷后取出称重。

$$1\text{ml溶液含Ce或La(mg)} = \frac{\text{氧化物重} \times 0.8141}{50} \times 100$$

绘制曲线时，吸取上溶液10ml，再稀至1000ml，(1ml=10微克稀土)。

3.分析方法：称取试样0.2g于三角瓶中，加盐酸12ml，双氧水1ml，加热溶介，逐步滴入少量之双氧水至全部溶介，煮沸三分钟，冷至室温，加锌粉使铜的颜色完全消失，用定性滤纸过滤于100ml量瓶中，用水洗沉淀2~3次，稀至刻度，混匀

后,吸取5ml于25ml量瓶中,加盐酸羟胺2ml,二甲基黄一滴,滴加氨水(1:1)调节溶液为黄色,加pH=3之缓冲液5ml,和磺基水杨酸2ml,混匀,加偶氮胂Ⅲ液5ml,稀至刻度,混匀后,用1cm比色皿,红色滤光片(660毫微米)以水为空白,进行比色。

4.标准曲线的绘制:称取不含稀土的铜合金0.2g五份于五个三角瓶中,加入1:1盐酸12ml,双氧水1ml,加热溶介,逐步滴加少量的双氧水直至试样全部溶介后,煮沸三分钟,取下,冷至室温,分别加入稀土标液5、10、15、20及25ml,然后按方法操作,测出消光度,绘制曲线。

5.附注:

①偶氮胂Ⅲ规格不同时,应重新校正曲线。

②含量不同的试样,应称取不同含量之铜合金,绘制出不同的标准曲线。

6.准确度:

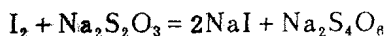
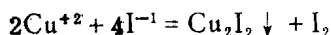
±允许误差:0.03%

二、青铜合金的分析:

(一)铜的测定:碘量法

1.方法要点:在微酸性溶液中,铜离子能与碘化钾定量地反应,生成游离碘,然后以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标液滴定。

化学反应如下:



在滴定中加入硫氰酸铵可以得到敏锐的终点。铁的干扰,加入氟化氢胺络合掩蔽。