

金屬与合金的 快速半微量分析

Е.И. 尼基琴娜 著

郭培棠 等合譯

冶金工业出版社

金屬与合金的 快速半微量分析

Е. И. 尼基琴娜 著

郭培棠 等譯

姚元愷 总校

冶金工業出版社

本書叙述鋁、鎂、銅及其合金，以及鋼的半微量定性和定量分析。用 0.05~0.1 克試樣可測定金屬及其合金中的主要組份及某些雜質的含量，半微量法具有常量分析同样的准确度，用半微量法能显著加速分析过程，且减少試剂的消耗。

本書可供工厂試驗室和科学研究机关工作人員使用，亦可作为专科及高等学校半微量定性和定量實驗課程的教科書。

Е. И. Пикетина

УСКОРЕННЫЕ ПОЛУМИКРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Теххимиздат (Москва—1956)

郭培棠 等譯 姚元愷 总校

金屬与合金的快速半微量分析

編輯：李建国 設計：魯芝芳 趙荃 校對：郭力生

1958 年 10 月第一版 1958 年 10 月北京第一次印刷 3,500 册

850×1168·1/32·205,000 字·印張 $8\frac{18}{32}$ ·定價 1.30 元

冶金工业出版社印刷厂印

新华書店發行

書号 0373

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲 45 号）

北京市書刊出版業營業許可証出字第 093 号

目 录

序言	7
緒論	8
第一章 微量和半微量定性及定量分析原理	11
微量定性分析操作方法	11
显微結晶分析	11
操作技术	12
点滴分析	16
操作技术	17
仪器	18
半微量定量分析操作法	21
操作技术	23
半微量定量分析的測定誤差	27
取样	34
第二章 原生鋁、鎂及其合金	36
定性分析	36
銅的檢定	37
鎂的檢定	40
鉄的檢定	41
鋅的檢定	43
錳的檢定	44
鎳的檢定	45
鏻的檢定	47
鈦的檢定	48
鉻的檢定	49
鈷的檢定	51
鋁的檢定	52
鉀的檢定	53
鈣的檢定	55
鈉的檢定	55
錫的檢定	56

銻的檢定	57
鉍的檢定	59
鉛的檢定	60
磷的檢定	61
氯化物的檢定	62
定量分析	63
銅的測定	63
鎂的測定	68
鐵的測定	74
鋅的測定	80
錳的測定	89
鎘的測定	92
鎳的測定	94
鉻的測定	97
鉛的測定	99
鉀的測定	106
鈣的測定	107
鈉的測定	113
錫的測定	116
銻的測定	120
硅的測定	125
氯化物的測定	131
第三章 銅合金、金屬復蓋層和貴金屬	134
銅合金的定性分析	134
青銅及黃銅的檢定	134
鐵的檢定	134
錫的檢定	135
鋅的檢定	135
鎳的檢定	135
鉻的檢定	136
鉛的檢定	136
鉍的檢定	136
銻的檢定	136

銅合金的定量分析	136
青銅及黃銅內錫、鉛、銅、鉄及鋅的測定方法	
(由同一試樣)	137
錫的測定 (单独称樣)	142
鎳的測定	144
銅的測定 (单独称樣)	144
銻的測定	145
鉄的測定 (单独称樣)	148
鋁的測定 (单独称樣)	151
錳的測定	152
鉍的測定	152
硅的測定	154
磷的測定	156
金屬复蓋層的分析	159
錫复蓋層の檢定	159
鎳复蓋層の檢定	159
鎳复蓋層の檢定	159
銀复蓋層の檢定	160
含磷复蓋層の檢定	160
含氮复蓋層の檢定	160
鋅复蓋層の檢定	160
一些貴金屬的分析	161
含銀、鉛、鈹合金的分析	161
含金合金的分析	163
第四章 鋼、生鉄及鎳基合金 (尼赫罗姆)	165
定性分析	165
鉻的檢定	165
鎳的檢定	165
錳的檢定	166
鈦的檢定	166
鉬的檢定	166
鎢的檢定	167
釩的檢定	169

銅的檢定	170
鈷的檢定	170
鋁的檢定	170
銻的檢定	171
鉍的檢定	171
鋅的檢定	172
鈣、錫、銻、鉍的檢定	172
定量分析	172
鉻的測定	172
鎳的測定	177
錳的測定	183
鈦的測定	186
鉬的測定	191
鎢的測定	195
釩的測定	199
銅的測定	202
鋁的測定	204
銻的測定	206
鈣的測定	207
銻的測定	208
硅的測定	214
鉄的測定	218
鎂的測定	222
碳的測定	224
磷的測定	232
附 錄	245
I. 滴定溶液的配制	245
II. 在不同溫度和壓力下，每厘米 ³ 二氧化碳氣體內的 含碳百分數	251
参考文献	270

序 言

在生产上常常要求金属与合金的分析要又快、又省、又准确。只有微量分析能满足这些要求，因微量分析除了准确，快速而又操作简单外，在分析物料量非常小的情况下也可以应用。

本书综合了关于有色金属，黑色金属和合金的微量和半微量定性、定量分析的材料。这些材料的大部份都是著者多年来在合金的半微量化学分析领域内的工作成果。

书中先是研究铝、镁以及铝基、镁基合金的分析法，然后是铜合金和金属保护层分析法，最后是钢、生铁和镍基合金的分析法。本书内容如此排列是根据以下几点确定的：1) 铝合金、镁合金的微量和半微量分析方法在现代文献中介绍得很少；2) 著者在自己的研究工作中很详细地研究了铝合金和镁合金的分析并拟制了分析方法；这一点不免也在本书内反映出来。铜合金与黑色合金的分析，著者给予较少的注意，而这部份材料主要是取自期刊杂志。

第三章有一小部份内容叙述了微量的定性化学反应，这是根据著者研究零件上金属保护层及贵金属的分析而推荐的。这些方法对完成类似第三章所述的实际问题可能有所裨益。

著者对化学科学副博士 Н. И. 勃洛克宝贵的指示和意见谨致深刻的谢意。

緒 論

近十年来在各种物料的化学分析領域內，人們注意到以更快速的微量和半微量方法代替一般常量化学分析方法。

微量法在生物学和医学上^[1,2]早已得到公認並且广泛地应用于实际中，而在有机分析上也摺棄了一般常量法^[3-6]。微量和半微量的定性和定量分析法现在广泛应用于盐类、矿物、矿石及气体分析上^[7-24]。在金屬和合金的分析方面，微量法也逐漸开始取得了地位。微量定性分析应用于快速辨别合金^[25-29]及当研究金屬結構时测定其保护层^[30-32]。半微量分析則应用于鋼及貴金屬不取鑽屑的点滴分析方面^[33-37]，也可以用在合金的定量分析上^[38-43, 45-57]。

用0.01克或更少量（至0.00001克）的試料进行測定时，一般屬於微量分析。

取样量0.02—0.1克进行測定时則屬於半微量分析。微量法和半微量法都可以定量地測定物質至十分之几，百分之几、甚至千分之几毫克。由于现代微量分析上所用的試剂灵敏度大，就保證了使用少量原始样品分析时的精确性。

微量法和半微量法与一般常量法比較有一系列的优点。用少量样品操作就显著地减少了药品的消耗，縮減了各种分析操作过程（如蒸发、过滤、洗滌等等）的时间。用微量和半微量分析法，可不破坏制品表面而測定其化学成份；当在原始物料很少而一般常量法不能应用的情况下，可以圓滿地完成分析。从所試驗的零件表面上或合金片上取出几滴溶液就足够进行合金的微量定性分析。此外，半微量分析使用較小尺寸的實驗室玻璃器皿，因此在工厂實驗室內进行分析操作时就只需要較小的工作台面；用半微量法操作使實驗室內有毒气体也减少了。

微量和半微量分析的特点是快速，經濟，並且准确——这是在生产条件上非常重要的。

此外，在近代极力避免使用硫化氢的分析法，且在有其他离子存在时检定一种离子而不必预先分离已成为可能。由于点滴分析法引用到分析实践上^[58-60]，应用最简单的辅助方法而不使用硫化氢已经能快速且足够准确地检出阳离子。

显微结晶分析法也可以在有其他阳离子存在时区别一种阳离子，而不需用硫化氢来分离阳离子。目前已经知道相当多的依据化合物结晶形状来检定许多阳离子的高灵敏性和特效性的反应^[13-15, 17, 19, 20, 22-24]。

定性检定合金组成部份时可以应用已知的点滴分析和显微结晶分析反应。同时最好仅选择不必预先分离其他离子就可以检出未知离子的特效性最大的反应和条件。实践证明，正由于显微结晶反应与点滴法检定元素反应的配合，并对每种情况慎重地选择某种方法就可能快速且易于进行金属与合金的定性全分析以及合金的分类，而不需要使用硫化氢以分离各种成份的复杂操作。

有色金属和黑色金属的半微量定量分析应用的方法也是尽可能在分析操作上省去分离步骤。大多数分析方法是在有其他成份存在时直接测定各个成份。

由于在分析上广泛应用了络合物和有机试剂，就可能在合金和纯金属的少量样品内测定万分之几和十万分之几的任何物质。有机试剂和金属形成的内络合物在一定条件下大部份是有特效性的。

分析化学上应用有机试剂和络合物扩展了许多元素的检出量下限（Нижние границы открытия），提高了反应的灵敏度和检出限量（Открываемый минимум）。现在几乎对每种元素都具有可能检出 10^{-7} 、 10^{-8} 克物质的反应。

使用灵敏的有机试剂及利用微量分析技术（以微量天秤，微量滴定管操作），应用少于 1.0 克的试样可以显著地简化并加速在纯金属与合金内少量杂质的测定。在最终过程时必须量出十分之几或百分之几毫克的物质绝对量，亦即以半微量法可以完全准确测出的量。

分析实验室的一般设备对于合金与金属的半微量定量分析完全适用，不过尺寸要小一些。特殊仪器则需要微量天秤、小尺寸的铂电极及微量滴定管。

在本书所叙述的合金半微量定量分析法中，要求使用微量天秤的情况很少，只是在重量法最后称量化合物时才使用。重量法，容量法以及比色法在称取样品0.1克时都是用普通分析天秤。这样就扩大了在工厂实验室应用迅速、准确而又经济的半微量分析法的可能性。

在这本书里，关于合金中每种成份的定量测定，大多都给出单项的半微量分析法，一个成份的测定和其它成份无关，从而使以小量样品测定的过程更简易也更精确了。

第一章

微量和半微量定性及定量分析原理

微量定性分析操作法

为了定性检定合金的成份及其中的某些杂质，应用显微结晶和显色点滴反应。

显微结晶分析

在显微结晶定性分析上应用的反应系在最后得到具有一定结晶形状的不易溶解的化合物。

用显微镜观察结晶的特殊形状、颜色和大小，对于分析溶液点滴内同时存在的任何离子都能够迅速地做出结论。

应用定性的显微结晶反应时希望所生成的难溶化合物的分子量尽可能大。当某金属成为这种化合物的形式而沉淀，其分子量愈大，则反应灵敏度愈高。反应愈灵敏，则可能检出某离子所需要的溶液限界浓度（Предельная концентрация раствора）愈小。

化学反应的灵敏度表示两个相关的量：检出限量和限界浓度〔13〕。

检出限量为一定条件下以某一反应可以检出的物质最小绝对量。这个数量非常小，在微量分析上检出限量以微克表示。微克为百万分之一克；以希腊字母 γ 表示； $\gamma = 10^{-6}$ 克。许多反应的检出限量等于十分之几，甚至百分之几的微克。

限界浓度或限量浓度（Минимальная концентрация）以某物质（金属）的量对溶液体积的比值表示。

检出限量愈小以及限量浓度或限界浓度愈小则反应愈加灵

敏。

本書提供的反应仅指明检出限量。已知检出限量和进行反应所取溶液的体积，可根据下式計算限量浓度^[13, 15]。

$$c = 1 : \frac{v \times 10^6}{m}$$

式中 c ——限量浓度，克/毫升；

m ——检出限量， μ ；

v ——完成反应的溶液体积，毫升。

若在溶液点滴內某元素的量小于检出限量，或溶液中某离子浓度低于某試剂可以检出的限量浓度，則不能用此反应检定这个离子。因此，順利完成微量定性分析的必要条件之一就是要了解所用反应的灵敏度范围，並在分析时善于利用它。检定元素时，通常使用一滴溶液，因之重要的是要使試样液滴內元素的浓度高于所用反应的灵敏度限度，亦即大于其检出限量。

在分析金屬与合金时，为了保証得到正确的結果，必須使得母液滴內含有不少于1 μ 的未知金屬；同时要考虑到由于大量其他物質存在使灵敏度降低的影响。当检定合金的任一成份，其含量高于0.5%时，取几毫克的小片物料溶解在1毫升溶剂內，或自零件表面取下液滴就已足够。唯在合金內检定某种含量为万分之几的杂质时，所用样品約近于0.1—0.5克。

由于显微結晶反应有高的灵敏度，且应用显微鏡不需要仔細分离所存在的阳离子就可以进行分析。在大多数情况下，同时存在的少量其他物質並不干扰用显微鏡观察的未知化合物所形成的結晶形状。

操作技术

进行显微結晶定性分析的大多数操作，例如：蒸发，沉淀，过滤，洗滌，中和——与一般的所謂常量分析不同。全部分析都是在載片上进行（图1）。

蒸发。試样液滴置于清洁无油脂的載片上並在微量灯（图2）

上用微弱火焰加热。或在小电热板上稍微加热。溶液浓缩也同样进行。

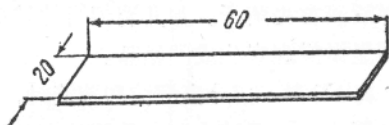


图1 载片

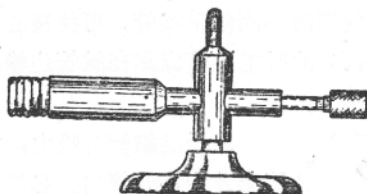


图2 微量灯

沉淀。在大多数情况下，难溶化合物的沉淀系于载片上的试样液滴内加一粒固体试剂而产生。应用液体试剂时，以毛细管（图3）加一滴试剂于试样液滴旁边，然后使两者

混合。若预期有可能形成过饱和溶液，则以玻璃棒摩擦载片使沉淀的结晶更快地析出。结晶的沉淀主要是在擦痕边缘上出现。在此

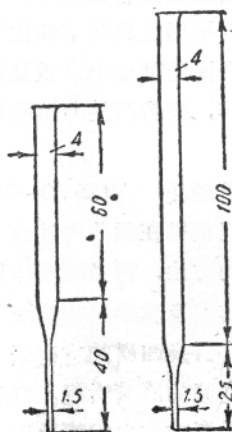


图3 毛细管

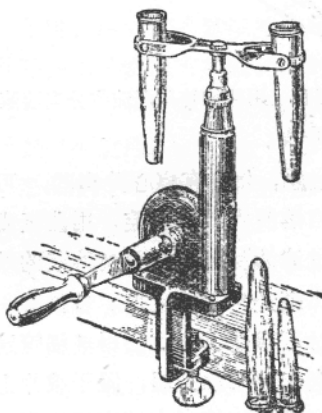


图4 手摇离心机和锥形试管

较浓的溶液内沉淀时，结晶形成很快，使得没有特征的沉淀（变形或树枝状的结晶）大量析出。如在产生反应以前预先稀释试样溶液，则可获得较好的结果。用60—150倍的显微镜观察液滴内所得到的结晶化合物。若沉淀具有很大的溶解度，应使载片上的

試樣液滴首先蒸干。加几滴相当的試剂潤湿干燥残渣，經几分鐘后用显微鏡观察生成的結晶。

离心分离。在分离沉淀和溶液时，最好使用离心机和錐形試管（图4）。經過4—5分鐘的离心分离后，沉淀紧密地集中在錐形試管的狹窄部份，而当溶液直接注入另一試管时沉淀不会被帶去。将毛細移液管浸在溶液內同时逐渐傾斜試管，可使离心分离后得到的透明溶液並沉淀分离；此时毛細管应靠在試管邊緣上如图5所示。

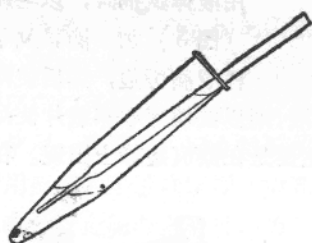


图5 用毛細管从沉淀內分离溶液
全地分离。

由于毛細管的吸力，溶液上升到移液管內。必須注意，毛細管尖端应始終保持在液面之下。当沿毛細管上升的液体停止上升时，用手指按住移液管的上口，从試管內抽出並將溶液傾注于另一个清洁試管中，重复这个操作，使得沉淀与溶液极完全地分离。

过滤。如沒有离心分离器，可用普通漏斗（直径30—50毫米）自溶液內分离沉淀，用滤紙或一块棉花插在漏斗內过滤。

过滤为从沉淀內分离溶液的最完善的方法，但当溶液体积小于是0.1毫升时不能应用。若仅有一二滴溶液及試驗只需溶液不要沉淀时可以按下述方法用毛細管过滤。将折成四层的方滤紙（10×10毫米）用水潤湿，置于載片上所需过滤的液滴附近。取过滤用的厚壁毛細管（末端应仔細磨光）于垂直的方向輕輕地压在滤紙上。这时将滤紙邊緣移向液滴（图6）。透明溶液就沿毛細管上升；有时可用嘴吸毛細管以加强抽吸液体的能力。收集在毛細管內的溶液可供进一步試驗用。

如果进一步的試驗只需要沉淀，借助于接触滤紙条可抽出溶液，但这种方法仅适用于重的、易沉降的沉淀。

当体积有 3—4 滴时，使用馬列諾夫 (Маляров) 过滤移液管^[23] (图 7) 过滤是很方便的。此过滤管由两个玻璃管 1 和 2、夹子 4 及滤纸小圆板 3 组成，这里就用滤纸板作为过滤器。

洗涤沉淀。在所有已叙述过的情况下，洗涤沉淀除去杂质系于载片上或在用水润湿过的滤纸上进行。为了洗涤沉淀，用几滴洗液或水就已足够。

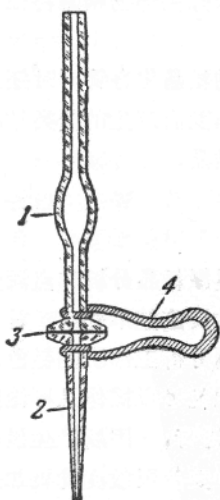


图 7 馬列諾夫微量移液管
1, 2—玻璃管; 3—滤纸小圆板; 4—夹子

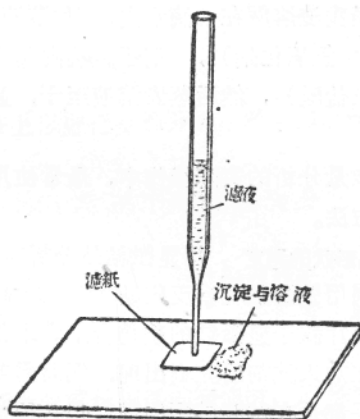


图 6 以毛细管过滤液滴

本书内所叙述的显微结晶反应通常都是在分离所有其他元素的基础上进行的，因此从溶液内分离沉淀的方法就很少使用。

溶液的中和。在微量定性分析上按以下三种方法进行。

1. 用带有细长尖端的玻璃棒蘸一小滴溶液于石蕊试纸上，以放大镜或不用放大镜观察石蕊颜色的变化。然后仍用这细端玻璃棒加入小滴酸或碱以中和试验溶液。

2. 将载片上的酸性或碱性试滴持于盛有容易蒸发的试剂（氨水，硝酸，盐酸等等）的玻璃瓶上方；用放出的试剂蒸汽与溶液产生中和作用。

3. 中和溶液时，蒸发试滴至于

並將干燥残渣溶解在一滴水內。如溶液內含有不揮发的酸或碱（硫酸，氫氧化鈉），則于試滴內加入足够量的易蒸发的試剂（氨水或盐酸），然后蒸发溶液至干，並溶解干燥残渣在一滴水內。

在微量分析的实际操作中，最常使用第二种和第三种中和及酸化的方法。

結晶形狀的測定。用显微結晶分析时，將試剂加入試驗溶液后，立刻用显微鏡观察反应結果。为此，將帶有試液滴及加入試剂的載片置于显微鏡的載物台上。未知化合物結晶的特征形狀多半是在加入試剂后立刻出現，偶而需要經過少許時間。起初的結晶几乎都是在試滴外圈出現。但必須检查整个液滴即中心和外圈。若加入試剂为固体形式的，則首先观察接近試剂的結晶。

当所形成的化合物溶解度很大或未知物質含量很小时，要等待片刻，常在試滴局部干燥后出現結晶。亦可使試滴在空气內完全干燥，然后用水微微潤湿並重新观察未知化合物結晶特征的出現。

有时在檢驗的試滴內，与未知物質的結晶化合物同时还顯出其他結晶，这些結晶是由于試滴的逐漸蒸发而产生的盐类結晶。其存在一般是不干扰鑑別未知化合物的結晶。

点滴分析

为了定性檢定合金成份，同时应用显微結晶分析和点滴分析法，因为对于一些元素的特性結晶沉淀的反应还不知道。首先为塔納納耶夫（Н. А. Тананаев）引用到分析工作上的显色点滴反应具有大的灵敏度；用1—2滴的体积就可以操作且可檢出以微克計的物質。点滴分析反应在滤紙上进行。因所产生显色的反应产物易于在滤紙的白色背景上观察，反应灵敏度就更加提高了，同时也由于滤紙纖維的毛細管性質，在点滴分析上应用滤紙就保證了反应的可靠性及灵敏度。当液体沿滤紙毛細管长久上升时，可使未知物質在毛細管內濃縮得这样强烈；甚至从很稀的溶