

工厂实用化学分析

徐盘明 编著

(下)

江苏省机械工程学会理化检测分会

一九八零年十一月

目 录

第三篇 有色金属分析方法	(1)
第十二章 黄铜的分析方法	(1)
第一节 铜的测定	(1)
一、碘量法	(2)
二、恒电流电解法	(5)
第二节 铅的测定	(8)
一、络合滴定法	(9)
(一) 氰化钾掩蔽法	(9)
(二) 硫酸钾—硫酸铅复盐沉淀分离法	(11)
二、二苯硫脲比色法	(13)
三、重铬酸钾—硝酸铋容量法	(15)
第三节 锌的测定	(16)
一、铬黑T为指示剂络合滴定法	(17)
二、PAN为指示剂络合滴定法	(19)
第四节 铁的测定	(21)
一、EDTA— H_2O_2 比色法	(21)
二、1,10-菲罗啉比色法	(22)
第五节 锰的测定(过硫酸铵银盐比色法)	(23)
第六节 锡的测定	(25)
一、次磷酸钠还原—碘酸钾滴定法	(26)
二、茜素紫比色法	(27)
第七节 镍的测定(丁二酮肟比色法)	(29)
第八节 铝的测定	(31)
一、络合滴定法	(31)
二、铬天青S比色法	(32)
第九节 硅的测定(硅钼兰比色法)	(35)
第十节 锑的测定(孔雀绿—苯萃取比色法)	(37)
第十一节 铋的测定(碘化钾—马钱子碱比色法)	(39)
第十三章 锡青铜的分析方法	(41)
第一节 铜的测定(碘量法)	(41)
第二节 铅及锌的测定	(41)
一、硫氰酸盐沉淀分离铅、锌的连续络合滴定	(41)
二、利用氨羧丙酸铵作掩蔽剂铅、锌的络合滴定	(43)
第三节 锡的测定	(45)
一、络合滴定	(45)

二、次磷酸还原—碘酸钾滴定法	(47)
第四节 磷的测定(钒钼黄比色法)	(48)
第五节 镍的测定	(49)
第六节 铁的测定(乙酰丙酮比色法)	(50)
第七节 硅的测定(正丁醇萃取钼兰比色法)	(51)
第十四章 特殊青铜及白铜的分析方法	(54)
第一节 铜的测定	(54)
一、碘量法	(54)
二、控制阴极电位电解法	(54)
第二节 镍的测定	(56)
一、过硫酸铵氧化碱性丁二酮肟比色法	(56)
二、碘化钾分离—氨性丁二酮肟比色法	(58)
三、丁二酮肟沉淀分离—络合滴定法	(60)
第三节 铝的测定	(62)
一、络合滴定法	(62)
二、铍青铜中杂质铝的测定	(62)
第四节 铁的测定	(63)
一、EDTA— H_2O_2 比色法	(63)
二、硫氰酸盐比色法	(63)
第五节 锰的测定	(64)
一、高锰酸比色法	(64)
二、磷酸—三价锰容量法	(64)
第六节 硅的测定	(66)
一、硅钼兰比色法	(66)
二、正丁醇萃取—硅钼兰比色法	(67)
第七节 铍青铜中铍的测定(铬天青S比色法)	(67)
第八节 铍青铜中钛的测定(变色酸比色法)	(69)
第九节 铬青铜中铬的测定(EDTA比色法)	(70)
第十节 镉青铜中镉的测定(络合滴定法)	(71)
第十一节 铅的测定	(72)
一、铅青铜中铅的测定	(72)
二、特殊青铜及白铜中杂质铅的测定	(72)
第十二节 铋镍青铜中铋的测定	(73)
第十三节 磷及砷的测定	(74)
第十五章 铝合金的分析方法	(76)
第一节 硅的测定(硅钼兰比色法)	(76)
第二节 铁的测定	(79)
一、EDTA— H_2O_2 比色法	(79)
二、邻菲罗啉比色法	(80)
第三节 铜的测定	(81)

一、二乙胺硫代甲酸钠比色法	(81)
二、二环己酮草酰双脲比色法	(83)
第四节 锰的测定(高锰酸比色法)	(85)
第五节 镍的测定(丁二酮肟比色法)	(86)
第六节 钛的测定(变色酸比色法)	(87)
第七节 锌的测定	(88)
一、二安替比林甲烷萃取分离—络合滴定法	(89)
二、三正辛基氧化膦萃取分离—络合滴定法	(90)
第八节 镁的测定	(91)
一、偶氮氯膦 I 直接比色法	(91)
二、氢氧化镁沉淀分离—络合滴定法	(93)
三、直接络合滴定法	(95)
第九节 锡的测定(次磷酸还原—碘酸钾滴定法)	(96)
第十节 钴的测定	(97)
一、偶氮胂 III 比色法	(97)
二、二甲酚橙比色法	(99)
第十一节 稀土总量的测定(偶氮胂 III 比色法)	(100)
第十二节 铬的测定(二苯偕肼比色法)	(102)
第十六章 镁合金的分析方法	(104)
第一节 铝的测定	(104)
一、络合滴定法	(104)
(一) 直接滴定法	(104)
(二) 苯甲酸沉淀分离—络合滴定法	(105)
二、铬天青 S 比色法	(106)
第二节 硅的测定(硅钼兰比色法)	(108)
第三节 锌的测定	(110)
一、极谱法	(111)
二、PAN 比色法	(111)
三、络合滴定法(硫化物沉淀分离—络合滴定法)	(113)
第四节 稀土总量的测定(偶氮胂 III 比色法)	(114)
第五节 钴的测定(偶氮胂 III 比色法)	(115)
第六节 钽的测定(偶氮胂 III 比色法)	(115)
第七节 锰的测定(高锰酸比色法)	(116)
第八节 铜的测定(DDTC 比色法)	(118)
第九节 铁的测定(邻菲罗啉比色法)	(118)
第十节 铍的测定(铍试剂 III 比色法)	(119)
第十七章 锌合金的分析方法	(121)
第一节 铜的测定	(121)
一、二环己酮草酰双脲比色法	(121)
二、二乙胺硫代甲酸钠比色法	(122)

第二节 铝的测定	(123)
一、络合滴定法	(124)
二、铬天青S比色法	(125)
第三节 镁的测定(偶氮氯膦I直接比色法)	(126)
第四节 铁的测定(硫氰酸盐比色法)	(128)
第十八章 钛合金的分析方法	(130)
第一节 铝的测定	(130)
一、铬天青S比色法	(130)
二、氢氧化钠分离—络合滴定法	(131)
第二节 铬、钒的联合测定(硫酸亚铁铵容量法)	(132)
第三节 铁的测定	(134)
一、邻菲罗啉比色法	(134)
二、磺基水杨酸比色法	(135)
第四节 钼的测定(硫氰酸盐比色法)	(136)
第五节 锰的测定	(137)
一、亚砷酸钠—亚硝酸钠容量法	(137)
二、高碘酸盐氧化比色法	(138)
第六节 铜的测定	(139)
一、二环己酮草酰双脲比色法	(140)
二、铜试剂—三氯甲烷萃取比色法	(141)
第七节 锡的测定	(142)
一、碘量法(铁粉还原—碘酸钾滴定法)	(142)
二、碘量法(次磷酸钠还原—碘酸钾滴定法)	(143)
第八节 硅的测定(硅钼兰比色法)	(144)
第九节 锆的测定(络合滴定法)	(145)
第十节 钽的测定(结晶紫—萃取比色法)	(146)
第十一节 氮的测定(蒸馏酸碱滴定法)	(148)
第十二节 金属钛中钛的测定	(151)
第十九章 镍合金的分析方法	(153)
第一节 不含铬的镍合金的分析方法	(153)
一、铜的测定	(153)
甲法: 碘量法	(153)
乙法: 新亚铜灵比色法	(154)
二、铁的测定	(156)
甲法: 硫氰酸盐直接比色法	(156)
乙法: 邻菲罗啉比色法	(157)
三、锰的测定(过硫酸铵—银盐氧化比色法)	(158)
四、硅的测定(硅钼兰比色法)	(159)
五、铝的测定(铬天青S比色法)	(159)
六、镍的测定(丁二酮肟沉淀分离—络合滴定法)	(161)

第二节 镍合金的分析方法	(163)
一、铁的测定	(163)
甲法: 重铬酸钾容量法(氯化亚锡—甲基橙法)	(163)
乙法: 邻菲罗啉比色法	(165)
二、铬的测定(过硫酸铵银盐氧化容量法)	(166)
三、镍的测定(丁二酮肟沉淀分离—络合滴定法)	(167)
四、铝的测定(铬天青S比色法)	(167)
五、锰的测定(高碘酸钾比色法)	(169)
第二十章 铅、锡及其合金的分析方法	(171)
第一节 锡基轴承合金的分析方法	(171)
一、铅的测定	(171)
甲法: 重铬酸钾—硝酸铋容量法	(171)
乙法: 络合滴定法	(173)
丙法: 二苯硫脲比色法	(175)
二、铜的测定	(176)
甲法: 二环己酮草酰双脲比色法	(176)
乙法: 二乙胺硫代甲酸钠比色法	(177)
三、铈的测定	(178)
甲法: 高锰酸钾滴定法	(179)
乙法: 碘化钾比色法	(179)
四、锡的测定	(181)
甲法: 络合滴定法	(181)
乙法: 次磷酸还原—碘酸钾滴定法	(183)
第二节 铅基轴承合金的分析方法	(184)
一、锡的测定	(184)
甲法: 络合滴定法	(184)
乙法: 碘酸钾滴定法	(186)
二、铜的测定	(187)
甲法: 二乙胺硫代甲酸钠比色法	(187)
乙法: 二环己酮草酰双脲比色法	(188)
三、铈的测定	(189)
甲法: 碘化钾比色法	(189)
乙法: 高锰酸钾滴定法	(190)
丙法: 溴酸钾滴定法	(190)
四、铅的测定	(192)
甲法: 络合滴定法(二甲酚橙—次甲基兰指示剂)	(192)
乙法: 络合滴定法(铬黑T指示剂)	(193)
五、砷的测定(钼兰萃取比色法)	(195)
六、镍的测定(丁二酮肟比色法)	(196)
第三节 锡铅焊料的分析方法	(198)

一、锡、铅的测定(络合滴定).....	(198)
二、铈的测定.....	(200)
第四篇 耐火材料及炉渣分析方法	(201)
第二十一章 粘土质耐火材料的分析方法	(203)
第一节 二氧化硅的测定.....	(203)
一、氟硅酸钾容量法.....	(203)
二、混合酸—动物胶—氯化铵重量法.....	(205)
第二节 三氧化二铝的测定.....	(207)
一、络合滴定法(氟化物取代法).....	(208)
二、铁、铝的连续络合滴定法.....	(209)
第三节 三氧化二铁的测定.....	(211)
一、络合滴定法.....	(212)
二、EDTA—H ₂ O ₂ 比色法.....	(213)
第四节 氧化钛的测定(过氧化氢比色法).....	(213)
第五节 氧化钙、氧化镁的测定.....	(214)
一、氧化钙的测定(酸性铬兰K—萘酚绿B指示剂).....	(214)
二、氧化镁的测定(酸性铬兰K—萘酚绿B指示剂).....	(216)
第二十二章 石灰石、白灰及白云石的分析方法	(217)
第一节 硅、铁、铝、钙、镁的联合测定.....	(217)
一、二氧化硅的测定(重量法).....	(217)
二、三氧化二铁的测定(磺基水杨酸为指示剂络合滴定法).....	(219)
三、三氧化二铝的测定(络合滴定法).....	(220)
四、氧化钙、氧化镁的测定(络合滴定法).....	(221)
第二节 快速系统分析法.....	(223)
一、二氧化硅、二、三氧化物(差减重量法).....	(223)
二、氧化钙、氧化镁的测定.....	(225)
第二十三章 硅质耐火材料的分析方法	(227)
第一节 灼烧减量的测定.....	(227)
第二节 二氧化硅的测定(挥发法).....	(228)
第三节 三氧化二铁、三氧化二铝的测定.....	(229)
第四节 氧化钙、氧化镁的测定.....	(230)
第二十四章 镁质耐火材料的分析方法	(233)
第一节 系统分析方法(一).....	(233)
一、试样溶液的制备.....	(233)
二、二氧化硅的测定(硅钼兰比色法).....	(234)
三、三氧化二铁的测定(EDTA—H ₂ O ₂ 比色法).....	(234)
四、三氧化二铝的测定(铝试剂比色法).....	(235)
五、铁、铝的连续络合滴定.....	(236)
六、氧化钙的测定(EGTA滴定法).....	(236)

七、氧化镁的测定	(239)
第二节 系统分析方法 (二)	(239)
一、试样溶液的制备	(239)
二、二氧化硅的测定	(239)
三、三氧化二铁、三氧化二铝连续络合滴定	(239)
四、氧化钙、氧化镁的测定	(240)
第二十五章 炉渣的分析方法	(242)
第一节 碱性炉渣的分析方法	(242)
一、氧化亚铁的测定 (重铬酸钾滴定法)	(242)
二、二氧化硅的测定 (钼兰比色法)	(243)
三、全铁和三氧化二铝的测定	(244)
四、氧化钙、氧化镁的测定	(245)
五、氧化锰的测定	(246)
六、五氧化磷的测定 (钒钼黄比色法)	(246)
第二节 含氟炉渣及难溶渣的分析	(247)
一、二氧化硅的测定 (钼兰比色法)	(247)
二、全铁和三氧化二铝的测定	(248)
三、氧化钙、氧化镁的测定	(248)
第五篇 常用电镀溶液分析方法	(249)
第二十六章 化学镀镍溶液的分析方法	(249)
第一节 次磷酸钠的测定 (硫酸铈滴定法)	(249)
第二节 硫酸镍的测定 (EDTA滴定法)	(250)
第三节 亚磷酸钠的测定 (碘量法)	(251)
第二十七章 镀镍溶液的分析方法	(253)
第一节 硫酸镍和硫酸镁的联合测定 (EDTA滴定法)	(253)
第二节 硫酸钠的测定	(254)
第三节 硼酸的测定	(255)
第四节 氯化物的测定	(256)
第五节 杂质的测定	(257)
一、铜的测定 (新亚铜灵比色法)	(257)
二、铁的测定 (硫氰酸盐比色法)	(258)
三、硝酸根的定性检验	(258)
第二十八章 氰化镀铜溶液的分析方法	(260)
第一节 铜的测定 (EDTA滴定法)	(260)
第二节 游离氰化物的测定	(261)
第三节 氢氧化钠的测定	(262)
第四节 碳酸钠的测定	(262)
第五节 酒石酸钾钠的测定	(263)
一、氧化还原滴定法	(263)

二、醋酸铅滴定法.....	(263)
第二十九章 镀锌溶液的分析方法	(266)
第一节 氰化镀锌溶液的分析方法.....	(266)
一、锌的测定.....	(266)
二、总氰化物的测定.....	(267)
三、氢氧化钠的测定.....	(267)
四、碳酸钠的测定.....	(268)
五、硫化钠的测定.....	(269)
第二节 三乙醇胺—氢氧化钠镀锌溶液的分析方法.....	(270)
一、锌的测定.....	(270)
二、氢氧化钠的测定.....	(270)
三、三乙醇胺的测定(钒酸铵比色法).....	(271)
第三节 氨三乙酸—氯化铵镀锌溶液的分析方法(阳离子交换树脂分离联合测定法).....	(272)
第三十章 镀铬溶液的分析方法	(276)
第一节 铬酐的测定.....	(276)
第二节 三价铬的测定.....	(276)
第三节 硫酸的测定.....	(277)
一、硫酸钡重量法.....	(277)
二、小型 Al_2O_3 柱分离—铅电极法.....	(278)
第三十一章 表面处理溶液的分析方法	(281)
第一节 酸洗溶液的分析方法.....	(281)
一、硫酸(或盐酸)的测定.....	(281)
二、氯化物的测定.....	(281)
第二节 去油溶液的分析方法.....	(282)
一、氢氧化钠和碳酸钠混合液的测定.....	(282)
二、氢氧化钠、碳酸钠和磷酸三钠混合液的测定.....	(283)
三、氢氧化钠、碳酸钠、磷酸三钠和硅酸钠混合液的测定.....	(285)
第三节 锌钝化液的分析方法.....	(285)
一、铬酐及三价铬的测定.....	(285)
二、硫酸的测定.....	(286)
三、硝酸的测定.....	(286)
第四节 钢铁氧化溶液的分析方法.....	(287)
一、氢氧化钠及碳酸钠的测定.....	(287)
二、亚硝酸钠的测定.....	(288)
第五节 磷化溶液的分析方法.....	(289)
一、游离酸度及总酸度的测定.....	(289)
二、锰、锌的联合测定.....	(290)
三、亚硝酸钠的测定.....	(291)
附 录	(292)

第三篇 有色金属分析方法

第十二章 黄铜的分析方法

黄铜是铜和锌的合金。如果合金中只由铜和锌组成,这种黄铜称为普通黄铜,或锌黄铜。为了改善普通黄铜的性能,在铜锌合金中再加入锡、镍、锰、铅、硅、铝、铁等元素,就成了特殊黄铜。如锡黄铜、锰黄铜、硅黄铜、铝黄铜、镍黄铜、铁黄铜等。各种元素对黄铜性能影响如下:

锡能够提高黄铜的强度并能显著提高其对海水的抗蚀性能,故锡黄铜也有海军黄铜之称。镍也能提高强度和抗蚀性,但因镍太贵,所以镍黄铜用的不多。锰能显著提高黄铜的工艺性能、强度和耐蚀性。铅可以改善黄铜的切削性能,但塑性稍有降低。硅能大大地提高黄铜的机械性能、耐蚀性与铸造性能。铝能在很大程度上提高黄铜的强度、改善它们对腐蚀的稳定性,但塑性显著降低。铁阻滞黄铜再结晶并细化其晶粒。可是,当含铁量大于0.03%时,黄铜会有磁性,在加入铁的同时,再添加锰、镍和铝,则它对黄铜的性能产生特别有益的影响,可显著提高黄铜的强度和耐磨、耐蚀性。

本方法适用于以上各种黄铜中主要合金元素及一些杂质元素的分析。

第一节 铜的测定

铜及其合金不溶于盐酸与稀硫酸,但有氧化剂存在下易溶于盐酸。铜及其合金易溶于硝酸、热浓硫酸、盐酸及过氧化氢和王水。铜在化合物中以一价或二价状态存在,二价较稳定,一价铜只有在络离子(如 CuCl_2^-)或不溶化合物(如 Cu_2S , CuI)中才是稳定的。在分析化学上常利用铜的氧化还原性质。

在铜合金中铜的测定最常用的方法是电解重量法和容量法。

电解重量法:电解重量法又可分为恒电流电解法和控制阴极电位电解法。分别利用在一定条件下,进行恒电流电解或控制阴极电位电解,铜析出在铂网电极上,然后用重量法测定。其中控制阴极电位电解法一般情况下可不作任何分离手续而直接进行铜的电解,不但可以达到快速测定的目的,而且也可为测定其它元素提供有效的分离手续。

容量法:常用的容量法是碘量法和EDTA滴定法。

1. 碘量法:在 $\text{PH}3.5\sim4$ 的弱酸性介质中,铜(II)与碘作用生成碘化亚铜沉淀,并析出等当量的碘,以淀粉溶液为指示剂,用硫代硫酸钠溶液滴定析出的碘,以测得铜量。碘化亚铜沉淀吸附微量碘,使测得结果偏低,因此常于近终点时,加入硫氰酸盐,使 Cu_2I_2 沉淀转化为溶解度更小的 $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$ 沉淀。此方法简单、快速、终点敏锐、准确度也高,现今仍为取得精确结果的依据之一,广泛应用。

2. EDTA滴定法:在 $\text{PH}=2.5\sim10$ 范围内 Cu^{2+} 能与EDTA生成稳定的络合物,适于络合滴定,一般用EDTA测定铜有三种方法:

(1) 硫脲差减法：即取两份试样，其中一份加硫脲掩蔽铜，于 $P^H 5 \sim 6$ 时，分别滴定能被 EDTA 络合的金属离子总量，两者之差相当于铜量。汞对测定有干扰。

(2) 硫脲释出法：加入过量的 EDTA，于 $P^H 5 \sim 6$ 溶液中，以锌盐（或铅盐）溶液回滴金属离子总量，然后调节酸度为 $0.2 \sim 0.5M$ ，加入硫脲等使 $Cu-EDTA$ 中的 EDTA 释放出来，再调节 P^H 以锌盐（或铅盐）溶液滴定释出的 EDTA。

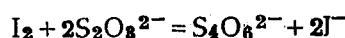
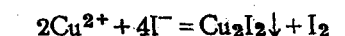
(3) 以硫脲—抗坏血酸—辅助络合剂（氨基硫脲、少量 1, 10—菲罗啉）作掩蔽剂，用 EDTA 滴定铜。即在 $P^H 5 \sim 6$ 溶液中，加入过量的 EDTA，剩余的 EDTA 用二甲酚橙作指示剂，用铅盐溶液进行返滴定，然后用混合掩蔽剂分解 $Cu-EDTA$ 络合物，再以铅溶液返滴定析出的 EDTA。此法 $Ag, As, Pb, Zn, Ni, Sb^{3+}, Bi, Cr^{3+}, Hg$ 和 Al （在室温下），以及少量的 Cd 和适量的 Co 不干扰测定。

由于 $Cu-EDTA$ 的颜色较铜（II）的水溶液的颜色深，所以用 EDTA 测定铜时，其量不能大于 30 毫克，否则终点不明显。

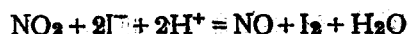
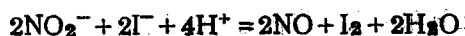
一、碘量法：

基本原理详见第二章第三节有关碘量法部分。

在 $P^H 3 \sim 4$ 的弱酸性介质中，二价铜与碘化物反应生成碘化亚铜沉淀，并析出等当量的碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定所析出的碘，即可计算得铜的含量。其反应式为：



溶液中的 $Fe^{3+}, As^{5+}, Sb^{5+}, V^{5+}, Mo^{6+}$ 等以及 NO_2^- 均能氧化 I^- ，而干扰上述测定。但在铜合金中不含钼、钒、砷、锑，这些元素仅以杂质存在， As^{5+}, Sb^{5+} 的氧化能力随酸度降低而减弱，由于滴定在微酸性溶液中进行，所以可认为砷、锑不干扰测定； Fe^{3+} 的干扰可用氟化物掩蔽消除。 NO_2^- 、 NO_2 的存在将干扰铜的测定，是由于在酸性溶液中发生下列反应：



NO 被空气氧化为 NO_2 ，又能氧化 I^- 为 I_2 ，致使滴定终点不稳定。为此，可在溶介试样时避免使用硝酸，或加硫酸冒烟，加尿素、氨基磺酸等办法以及将试液煮沸除去氮的氧化物。

滴定时溶液的酸度不宜太高，也不宜太低。酸度过高，则高价砷、锑等元素将与碘化物作用而析出碘，干扰测定。而当溶液的酸度太低，如 $P^H > 4$ ，则二价铜与碘化物的反应速度慢且不完全。下述方法中所用的溶液酸度为 $P^H = 3$ 左右。

在碘化亚铜沉淀表面，常有微量的碘被吸附，这样，不但使滴定结果偏低，而且终点也不易观察。为了改善这一情况，可在滴定将近终点时加入硫氰酸盐，使碘化亚铜沉淀转变为溶介度更小的硫氰酸亚铜，从而使吸附在碘化亚铜沉淀表面的碘释出。硫氰酸盐的加入不宜过早，以免有少量碘被硫氰酸盐还原。

1. 试剂：

盐酸：（比重 1.18）。

过氧化氢：（30%）。

氨水：（1+1）。

氟化氢铵：（固体）。

碘化钾溶液：(10%)⁽¹⁾。

淀粉溶液：(1%)，称取可溶性淀粉 0.5 克，放在小量杯中，加少量水调成浆状，倾入 50 毫升沸水中，搅拌煮沸，冷却至室温。此溶液宜当天配制。

硫氰酸铵溶液：(10%)。

硫代硫酸钠标准溶液：⁽²⁾ (0.1N)，取硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 25 克，溶于 1 升新煮沸并冷却的水中，加入碳酸钠约 0.2 克，摇匀，保存在棕色瓶中，一天以后进行标定，使用。此溶液的准确浓度可称取纯铜 (99.9% 以上) 0.3000 克或黄铜标样 0.5000 克，按下述分析方法操作标定。对铜的滴定度 (克/毫升) 按下式计算：

$$T = \frac{A \times g}{V_o \times 100}$$

式中：A——纯铜或标样中铜的百分含量；

V_o ——滴定纯铜或标样时所消耗硫代硫酸钠标准溶液的毫升数；

g——称取纯铜或标样重。

2. 操作步骤：

称取试样 0.5 克，置于 500 毫升锥形瓶中，加盐酸 5 毫升及过氧化氢 3~5 毫升。加热溶解后煮沸，使多余的过氧化氢分解。冷却，滴加氨水 (1+1) 至开始出现沉淀，加入氟化氢铵 3 克左右⁽³⁾。加水约 80 毫升，⁽⁴⁾ 摇匀 (此时沉淀溶介)。加碘化钾溶液 (10%) 25 毫升⁽⁵⁾，摇匀，放置半分钟⁽⁶⁾ 后用硫代硫酸钠标准溶液滴定至碘的棕色褪至淡黄色⁽⁷⁾。加入淀粉溶液 (1%) 5 毫升⁽⁸⁾，继续用硫代硫酸钠标准液滴定至兰色将近消失，再加硫氰酸铵溶液 (10%) 10 毫升，摇匀，继续滴定至兰色恰好消失为止⁽⁹⁾。

结果计算：

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

式中：

V——滴定所消耗硫代硫酸钠标准溶液的毫升数；

T——根据用纯铜或标样按同样操作步骤标定，求得每毫升硫代硫酸钠标准溶液相当于铜的克数；

G——称取试样重 (克)。

或根据浓度按理论计算：

$$\text{Cu}\% = \frac{N \times V \times 0.06354}{G} \times 100$$

式中：

N——硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度；

V——滴定所消耗硫代硫酸钠标准溶液的毫升数；

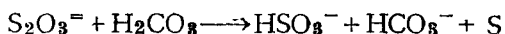
0.06354——铜的毫克当量 (即 $\frac{\text{Cu}}{1000}$)；

G——称取试样重 (克)。

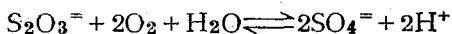
8. 附注：

(1) 配制的碘化钾溶液必须是无色的，如呈黄色或淡黄色，说明有 I_2 存在，此溶液不能使用。或将溶液酸化后加入淀粉，先用硫代硫酸钠溶液滴到无色，然后使用。

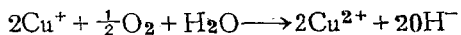
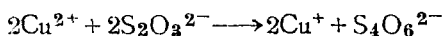
(2) 配制硫代硫酸钠所用的水须经煮沸以除去所含的二氧化碳和杀死细菌，因为水中的二氧化碳会使硫代硫酸钠溶液发生缓慢的分解作用：



此外，细菌的作用也使硫代硫酸钠溶液缓慢地分解，为了抑制细菌的生长，所以通常在每升溶液中加入碳酸钠 0.2 克左右，使溶液在 $\text{pH} 9 \sim 10$ ，使这种分解作用可以抑制到最小。碳酸钠也不能加入过多，因为过量的碳酸钠会加速下列分解反应：



当水中有微量的 Cu^{2+} 或 Fe^{3+} （催化剂）会促使硫代硫酸钠溶液的分解：



所以使用的水必须无上述金属离子。硫代硫酸钠溶液最好用棕色瓶贮藏，于免受光的作用而加速溶液的分解作用。

采取上述措施，配制的硫代硫酸钠标准溶液浓度在 3 周内可保持不变。但为了防止由于偶然现象而使分析产生误差，仍须经常注意校核溶液的浓度。如发现溶液变浑或有硫析出，就应该过滤，重新标定溶液的浓度。标定硫代硫酸钠标准液最好用纯铜或黄铜标样，以抵消滴定系统误差。

(3) 试样中有铁存在时，因为 Fe^{3+} 能氧化 I^- 为 I_2 。干扰铜的测定。加入氟化铵，使 Fe^{3+} 与 F^- 形成稳定的络合物，消除其影响，又可起缓冲作用以控制溶液的酸度。

(4) 加水稀释，既可以降低溶液的酸度，使 I^- 被空气氧化的速度减慢，又可使硫代硫酸钠溶液的分介作用减小。

(5) 碘化钾的作用有三方面：还原剂作用（使 $\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^+$ ），沉淀剂作用（使 $2\text{Cu}^+ + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{Cu}_2\text{I}_2\downarrow$ ），络合剂作用（使 $\text{I}_2 + \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_3^-$ ），为了使反应加速进行，可避免 I_2 的挥发，所以必须加入足量的碘化钾，但也不能过量太多，否则碘和淀粉的变色不明显。一般碘化钾的用量比理论值大 3 倍较合适。

(6) 为了避免 I_2 的挥发，一则加入足量的 KI 使 I_2 与 I^- 结合成 I_3^- ，另外反应最好在 25°C 以下，使用带有玻璃塞的三角瓶（碘量瓶），另外为了避免 I^- 被空气氧化，反应时应避免阳光的照射，析出 I_2 后应及时用硫代硫酸钠滴定。

(7) 滴定时，硫代硫酸钠溶液加入的速度的快慢使滴定所耗的毫升数略有偏差，所以应当在所有滴定操作中保持大致相同的滴定速度。为了避免 I^- 的氧化，滴定速度应适当地快些。

(8) 淀粉溶液应在滴定到接近终点时加入，否则，将会有较多的 I_2 被淀粉胶粒包住，使滴定时兰色褪去很慢，妨碍终点的观察。

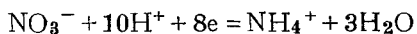
(9) 滴定终点往往不一定呈乳白色，有时呈淡黄色。滴定终点主要根据淀粉指示剂的兰色消色来判断，有时在滴定到终点后又会回复出现兰色，这是由于硫氰酸盐使沉淀表面所吸附的碘游析出所致。在滴入硫代硫酸钠溶液使兰色消失后 10 秒钟内无回复出现兰色时即可判断为终点。

(10) 实验证明，山芋粉、马铃薯粉制作淀粉溶液较好，灵敏度高，同碘获得纯兰色（由于含有较大的直链淀粉），制作方法如下：称取山芋粉 10 克，碘化汞 50 毫克溶于少量冷水中调成糊状。徐徐加入 1 升沸水中，继续煮沸 3~5 分钟，冷却，静置过夜，备用。取上层澄清溶液 200 毫升，以水稀释至 1 升。此溶液可保持较长时间不变质。

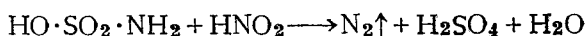
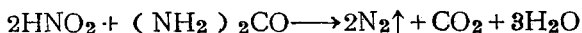
二、恒电流电介法

铜可在酸性或碱性溶液中电解析出，但定量测定通常是在酸性溶液中进行，因此下面只讨论在酸性溶液中进行电解测定的条件

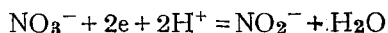
铜的电解可以在硫酸或硝酸溶液中进行，但最好在硫酸—硝酸混合酸溶液中进行，在硫酸溶液中电解时，阴极上有大量氢气产生，使铜的积淀物比较疏松并使电解时间拖长。加入硝酸或硝酸盐可以避免上述现象产生，因硝酸根在阴极上发生下述反应：



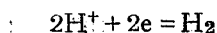
这一反应的电位较在阴极上析出氢气反应的电位低，因此有硝酸根存在时，阴极上就没有大量氢气逸出。这样就可以得到紧密的铜的积淀物，由于这一原因，铜的电解常在硫酸—硝酸混合酸中进行。但对于含锡、锑和铅的试样，为了使锡、锑形成偏锡酸和偏锑酸而与铜分离和避免产生硫酸铅沉淀，则须在硝酸溶液中电解。在硝酸中电解要注意防止产生亚硝酸，因亚硝酸的存在能使已沉积在阴极上的铜重新溶解，从而使电解不能进行。防止产生亚硝酸的方法是在电解开始前加入少量的尿素或胺磺酸使亚硝酸分解：



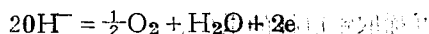
并在电解近完成时也要加少量的尿素或胺磺酸，因在电解过程中会有少量硝酸根在阴极上被还原而产生少量的亚硝酸根：



电解进行时在阴极上分别发生如下反应：



阳极：



电解时溶液的酸度不宜太大，因酸度过大将使铜的析出不完全。但溶液的酸度又不能过低，溶液的酸度太低，则杂质元素容易与铜一起析出。通常采用的酸度为1 N左右。

金、银、汞、铋、砷、锑、锡、钼、硒、碲及铂族元素等对铜的电介有干扰。但铜合金中金、银、汞、钼、硒、碲及铂族元素均不存在，可以不考虑其干扰。在黄铜中铋、砷、锑都是杂质，其含量很低，在采取一定的措施（如适当提高电解溶液的酸度或在电解开始及终了时加入数毫升3% H_2O_2 ，或加入数克硝酸铵或加入适量的磷酸等）后可以防止其干扰。

大量三价铁离子的存在，将促使亚硝酸的生成。这是由于 Fe^{3+} 在阴极上被还原为 Fe^{2+} ，而 Fe^{2+} 在上述的酸度条件下能还原硝酸而生成亚硝酸。

电解可以在搅拌或不搅拌的情况下进行。如不用搅拌，则电解所用电流密度不能过高，通常为0.2~0.5安培/分米²。在搅拌的情况下电解，则可采用0.5~1.5安培/分米²的电流密度。但搅拌速度应控制适当。太快的搅拌速度和过高的电流密度，容易引起电解溶液的溅失和使积淀的铜晶粒较粗，因此使分析结果的误差较大。在分析准确度要求很高时，都采用低的电流密度并不用搅拌。将电解溶液加温至50~60℃进行电解，可加速电解的进程，但分析结果的准确度将降低。在一般操作中都不采用加温电解的方法。

在很好地控制和掌握了铜的电解条件后，就可在阴极上得到纯粹、光滑、紧密和呈粉红色且呈金属光泽的铜的镀层。

1. 试剂：

硫酸—硝酸混合酸：于1700毫升水中加入浓硫酸500毫升，冷却后再加入硝酸300毫升。

硝酸：(1+1)。

过氧化氢：(3%)。

氢氟酸：(40%)。

硝酸铅溶液：(1%)。

尿素：固体。柠檬酸铵溶液°(50%)。

氨水：(1+1)。

中性红指示剂：(0.1%)乙醇溶液。

双环己酮草酰二脒溶液(BCO)：(0.05%)，称取0.5克试剂溶于热乙醇(1+1) 100毫升中，加水至1升

铜标准溶液°称取纯铜0.2000克，溶于硝酸(1+1)5毫升中，煮沸1—2分钟，冷却，移入于200毫升量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。此溶液每毫升含铜1毫克。用移液管吸取此溶液5毫升，置于500毫升量瓶中加水至刻度，摇匀，此溶液每毫升含铜10微克。

2. 操作步骤：

称取试样2.0000克，置于250毫升高型烧杯中，加入硫硝混合酸60毫升，加热溶解，小心煮沸2~3分钟，以驱除氮的氧化物，冷却，用水稀释至约120毫升(溶液能使铂电极的网圆柱部分浸没即可)，加过氧化氢(3%)5毫升，将已称重量的铂电极作为阴极放入溶液中，另取环状铂电极作阳极，并在电解分析仪上进行电解。电流密度为0.3~0.5安倍/分米²。烧杯用二个半片表面皿盖好。电解至溶液转为无色或铜离子的兰色消失后，用水冲洗表面皿及烧杯内壁，直至浸没的电极部分不再出现铜的积淀为止。在不中断电流的情况下迅速取下电极，并一面用水冲洗电极表面，洗液接收于原烧杯中。将镀有铜的阴极放在乙醇中浸渍片刻，取出，用电吹风热风吹干或在烘箱中(110°~120°)烘干，置于干燥器中冷却(约5~10分钟)，再称取铂电极的重量。

按下式计算铜的百分含量：

$$\text{Cu}\% = \frac{\text{电解所得铜的重量(克)}(\text{电解前后阴极重量的差数})}{\text{试样重量(克)}} \times 100$$

3. 附注：

(1) 铅黄铜的测定方法

称取试样2.0000克置于250毫升高型烧杯中，加入硝酸(1+1)25毫升，加热溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却，加尿素少许，加水到约120毫升，按上述方法进行电解。

(2) 硅黄铜的测定方法°

称取试样2.0000克置于250毫升高型烧杯中，加入硝酸25毫升，加热溶解。溶解过程中如有不溶的硅化物存在，可滴加氢氟酸数滴使其溶解。然后在沸水浴上放置一段时间以驱除氮的氧化物，冷却。加硝酸铅溶液(1%)3毫升，加水稀释至约120毫升，按上述方法进行电解。

(3) 锡黄铜的测定方法。

称取试样2.0000克，置于250毫升烧杯中，加入硝酸(1+1)15毫升，盖上表面皿，溶解，煮沸除去氮的氧化物。用水洗涤表面和杯壁，加入热水约50毫升，加硝酸铵3克，盖上表面皿，继续加热煮沸5分钟。移于沸水浴中静置30分钟，用双层紧密滤纸过滤，沉淀用热洗液(100毫升水中含有1克硝酸铵及1毫升硝酸)洗涤4~5次，(洗至无铜离子)。

滤液收集于250毫升高型烧杯中，用水洗至约120毫升，加硫酸(1+1)5毫升，然后

按上法进行电解。

(4) 上述测定, 对一般分析已能满足要求。对于高精度的分析要求, 可将电解溶液中尚有微量的残留铜, 用比色法测定后加入主量中。测定方法如下:

将电解液移于 200 毫升量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀。吸取此溶液 10 毫升 2 份, 分别置于 50 毫升量瓶中。显色液: 加柠檬酸铵溶液 (50%) 2 毫升, 中性红指示剂 1 滴, 用氨水 (1+1) 调节至指示剂由红变黄并过量 2~3 毫升, 加 BCO 试剂溶液 (0.05%) 10 毫升, 以水稀释至刻度, 摇匀。空白液: 除不加 BCO 试剂溶液外, 其他试剂同显色液, 以水稀释至刻度, 摇匀。用 3 厘米比色皿, 于 610nm 波长, 以空白液为参比, 测定吸光度。在校正曲线上查得铜的含量, 换算成百分含量后加到主量中。

校正曲线的绘制: 于 6 只 50 毫升量瓶中, 依次加入铜标准溶液 0、1……5 毫升 (每毫升含铜 10 微克), 各加水至约 10 毫升, 加柠檬酸铵溶液 (50%) 1 毫升, 中性红指示剂 1 滴, 用氨水 (1+1) 调节至指示剂由红变黄并过量 2~3 毫升, 各加 BCO 试剂溶液 10 毫升, 以水稀释至刻度, 摇匀。用 3 厘米比色皿, 于 610 毫微米波长处, 以不加铜标准液的 1 份为参比, 分别测定其吸光度, 并绘制校正曲线。

(5) 对于不含铅的试样用混合酸溶解较好, 对于用硝酸溶解的硅黄铜因有时有不溶的硅化物存在, 故必须加氢氟酸使之转化成溶性的 H_2SiF_6 。但电解时需加入一些硝酸铅, 使阳极上镀上一层氧化铅, 以保护铂阳极, 免受氢氟酸的侵蚀。

(6) 电解前必须使溶液中可能存在的氧化氮驱尽。将溶液加热至 80~90℃ 并在此温度保温一段时间, 即可使氧化氮除去。在溶液中加入尿素或胺磺酸也可使氧化氮分解。

(7) 使用铂电极应注意以下几点:

① 不能用工业用硝酸洗铂电极, 因为工业硝酸有时含有氯离子, 对铂有侵蚀。可以用试剂级的硝酸配成 (1+1) 的溶液洗电极。

② 电极经硝酸洗涤后再用水将酸洗去, 然后放在乙醇中浸一下, 用电风吹干或放在鼓风烘箱 (110℃) 中烘干。一般经 2~3 分钟即可烘干。

③ 操作时不要用手去接触铂网, 因为手上的油垢留在铂网上会使铜镀不上去。

(8) 装置电极时应先将电解仪揩干净, 特别是接阴极和阳极的电极夹要清洁。阳极应放在阴极 (网状电极) 的中央, 成同心位置, 这样可使电极上的电流密度均匀, 积镀的铜也均匀而致密。

(9) 随着溶液中铜离子浓度的逐渐减少, 电解的速度也逐渐减慢。为了缩短电解时间, 在上述方法中可不等铜离子积镀完毕, 而只要看不出溶液中有铜离子的兰色即可取下电极。而后再用比色法测定溶液中的残余铜。

(10) 电解结束取下电极时要注意防止阴极上的铜被氧化, 以免使重量增加。即须做到以下几点:

① 当电极离开溶液时要立即用水冲洗电极表面的酸。

② 阴极一经洗净随即浸入于乙醇中。

③ 阴极自乙醇中取出后要立即烘干。

④ 烘干阴极约需 2~3 分钟。阴极烘干立即放入干燥皿中, 待冷至室温 (约 5~10 分钟) 后即行称重。

(11) 在 P^{H7-9} 的氨性溶液中二价铜离子与 BCO 试剂形成兰色络合物, 借此可进行微量铜的比色测定。氨水的用量对显色有很大的影响, 在 50 毫升体积中应有氨水 (1+1) 2

~3毫升过量, 过多或不足均导致结果偏低。为了避免氨水浓度不足而影响结果, 用新开瓶的氨水配制, 并保持密闭以防止氨挥发而影响其浓度。在室温低于 10°C 时, 显色较慢, 须放置约 10 分钟方能比色。室温高于 20°C 时, 则放置 3 分钟, 显色即完全。一般宜在半小时内比色完毕。

(12) 电解后的试液, 可留作测定其它元素(如锌、铅、锰、铁、铝等)。

第二节 铅的测定

黄铜中的铅作为合金元素其含量一般为 $0.5\sim3.5\%$, 作为杂质含量时一般皆小于 1% 。

对于铜合金中铅的测定至今仍缺乏较为理想的化学分析方法。目前应用较为广泛的分析方法为重量法、容量法和比色法。

重量法: 通常用的重量法有硫酸铅法、铬酸铅法和电解法。对于硫酸铅法基于试样中的铅转化为硫酸铅, 从稀硫酸溶液中将沉淀滤入古氏坩埚中, 在 $500\sim550^{\circ}\text{C}$ 灼烧后以 PbSO_4 状态称重, 此法若控制合适的条件以降低 PbSO_4 的溶解度和消除干扰可以获得较好的分析结果, 铬酸铅法与硫酸铅法相比较, 其优点一是铬酸铅的溶解度比硫酸铅小得多, 二是铬酸铅可以在稀硝酸中沉淀, 因此, 可以使铅与铜、银、镍、钙、钡、铋、锰、镉、铝及铁等元素分离。但此法关于铬酸铅沉淀的组成问题看法是不一致的, 一般采用经验系数 0.6378 进行含量换算; 当含有铅的硝酸溶液进行电解时, 铅即以二氧化铅的形式在阳极上积淀, 该法对于较高含铅量的试样可以得到较为满意的结果, 所以至今仍较广泛的得到应用。

容量法: 铅的容量法有沉淀滴定法、间接氧化还原滴定法和络合滴定法。

沉淀滴定法是在铅离子的溶液中滴入与铅形成沉淀的试剂(如钼酸镁、重铬酸钾、亚铁氰化钾等)的沉淀剂的毫升数来计算试样的铅含量。但这类方法准确度较差。

间接氧化还原法主要是利用铅的沉淀反应进行测定。例如, 在醋酸—醋酸钠溶液中定量地加入重铬酸钾标准溶液在硝酸铋的存在下使铅以 PbCrO_4 沉淀析出, 然后调高酸度, 用硫酸亚铁铵标准液滴定溶液中过量的重铬酸钾。可以间接地测得铅含量。该法选择性较高。

络合滴定法在铅的测定方面具有操作简单、快速和准确度较高等优点。已逐渐获得广泛的应用。

铅(II)与 EDTA 在 $\text{pH}4\sim12$ 的溶液中能形成稳定的络合物 ($\log K_{\text{PbY}} = 18.04$), 因此可用 EDTA 滴定铅。常用的滴定条件有二种, 一种是在微酸性溶液 ($\text{pH}5.5$ 左右) 中滴定, 另一种是在氨性溶液 ($\text{pH}10$ 左右) 中滴定。在氨性溶液中铅将成氢氧化物沉淀而影响络合滴定的进行, 为此应在将溶液碱化前加入酒石酸或三乙醇胺等辅助络合剂使 Pb^{2+} 络合而保持在溶液中。

在微酸性溶液中滴定可用二甲酚橙、PAN、PAR 等作为指示剂, 其中以二甲酚橙的效果较好, 终点变色敏锐。但在微酸性条件下干扰元素较多, 在 $\text{pH}4\sim6$ 的溶液中滴定, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Ni^{2+} 、 Bi^{3+} 等干扰测定。其中少量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Sn^{4+} 可用氟化物掩蔽, 在钾盐存在下加入 NH_4F 可掩蔽大量的铁, 因这时铁以 K_3FeF_6 沉淀状态析出。少量的 Cu 、 Zr 、 Cd 、 Ni 、 Co 、 Mn 可用邻菲罗啉掩蔽。大量铜可用硫脲或硫代硫酸钠掩蔽。通常是作为硫酸铅沉淀与其它金属离子分离后, 将硫酸铅溶于乙酸缓冲溶液中, 在 $\text{pH}5.4\sim5.9$ 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 滴定铅。

在 $\text{pH}10$ 左右的氨性溶液中进行铅的络合滴定, 由于可以同时使用氟化物、酒石酸、三