

材料化学分析方法

(一)

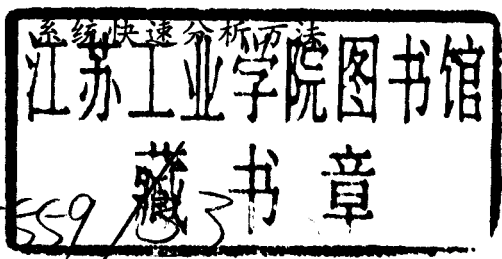
系统快速分析方法

第一机械工业部材料研究所编印

54.6
566
1:1

材料化学分析方法

(一)



26559/114

第一机械工业部材料研究所编印

529

材料化学分析方法(1)

系 统 快 速 分 析 方 法

修 订 重 版 内 部 发 行

第 一 机 械 工 业 部 材 料 研 究 所 编 印

上 海 东 长 治 路 999 号

印 数 : 1971-1-40000 工 本 费 : 0.35 元

毛主席语录

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。

毛主席语录

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。

重 版 说 明

在毛主席关于“抓革命、促生产、促工作、促战备”的伟大方针指引下，随着斗、批、改群众运动的深入发展，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，技术革新也正在蓬勃开展。

为了适应工业跃进的新形势，确保原材料质量的检验，进一步做好化验工作，必须彻底摧毁过去沿用苏修40年代的方法对我们的束缚，采用适合国内新钢种需要，适应性较强，灵敏度较高的方法，为此，根据我所十余年来实践经验的积累，对原由中国工业出版社出版的《材料化学分析方法》一书作了第三次增添和修改，并分册出版，内部发行，以广泛征求意见。

本书是《材料化学分析方法》的第一部分，我们热诚地欢迎各行业有关本专业的同志，在采用过程中发现问题，提出批评，不断提高化学分析水平，共同为多快好省地建设我们伟大的社会主义祖国作出贡献。下面七点是对本书方法中的一些问题作些必要的说明，供同志们在操作使用时掌握或参考。

1. 系统分析方法中使用的是蒲氏光度计，也可使用其他类型的比色计，例如 72 型分光光度计。滤光片号即为相应的波

长，例如 S_{66} ， S_{53} 滤光片即相当 660，530 毫微米波长。

2. 在比色分析中，除根据试样中被测元素的含量选择方法，使能兼顾测定范围及误差外，还可以改变称样重量、分液体积、比色皿大小、稀释体积及滤光片波长来调整灵敏度。原则上滤光片应选择对显色液吸收最大的波长，但是有时为了达到某一目的，也可以改变。例如生铁中硅含量高，为了适应测定范围，选用了灵敏度比 S_{72} 滤光片低的 S_{66} 。又如镍的测定，为了避免柠檬酸铁黄色的吸收干扰，选用了灵敏度比 S_{47} 滤光片低的 S_{53} 。当然滤光片的改变只能在波长靠近的范围内变动，不能任意更改。

3. 用标准溶液绘制工作曲线，计算时应该考虑试样重量。标准溶液浓度不变，而称样重量改变（或分液的体积不同），则相当的百分浓度也随之改变。

4. 工作曲线是不是成一直线，这要根据被测元素的显色溶液是否符合比耳定律，另外是比色计的性能。一般用光电池的光电比色计，由于灵敏度低，选用的滤光片的波长幅都是比较宽的（用目测的现象是波长幅宽的滤光片色泽浅，波长幅狭的滤光片色泽深。一般玻璃滤光片的半波宽可达 100 毫微米，蒲氏光度计用的胶贴合型滤光片半波宽为 20~40 毫微米，干涉滤光片的半波宽可以达 5 毫微米，分光光度计的半波宽在 1~3 毫微米），不能符合单色光线或接近单色光线的要求（而朗伯脱—比耳定律必须在单色光线的条件下才成立），因此绘制的工作曲线除蓝色溶液（用红色或橙色滤光片）外，绘制的曲线在含量较高的部分都不成直线（曲线向浓度轴偏转）。如 58—I 型、71 型、朗格型、 $\Phi\text{ЭК-М}$ 型等都是如此。72 型分光光度计由于单光电池结构有些工作曲线也不能成直线。这一点在日常工作中必须注意，不要把应该绘成曲线的工作曲线勉强地绘成直线。这样就容易造成分析结果的错误，特别是当被测

元素超出工作曲线范围，从直线的延长部分上查对结果，误差就更大。正确的方法应该是按标准点的曲度绘成工作曲线。在含量高曲线偏转大的部分可以舍弃不用，以免使用时误差大。

另外，工作曲线不是直线，空白溶液的吸光度如果相差悬殊时，则工作曲线不相同，因此不能用同一曲线查对空白相差多的试样，例如高合金钢及普通钢中锰的比色测定。

5. 蒲氏光度计的滤光片接近单色光线，绘制的工作曲线除显色液本身不符合比耳定律者外均为直线。

6. 校验比色计及滤光片在使用时是否能绘制成直线，可按下述方法：取0.01N左右的高锰酸钾溶液 1、2、3……毫升，各于量瓶中稀释至50毫升，用绿色滤光片（520~540毫微米波长）测读吸光度，观察吸光度是否成等比例增加。同样用 0.1N 左右重铬酸钾溶液 1、2、3……毫升，各加 1:1 硫酸 2 毫升，于量瓶中稀释至50毫升，校对蓝色滤光片（420~480毫微米波长）。用 2% 左右硫酸铜溶液 1、2、3……毫升，各加 1:2 三乙醇胺 2 毫升，于量瓶中稀释至50毫升，校对红色及橙色滤光片（620~700毫微米波长）。

7. 用标准样与试样同时操作，再按公式计算结果的方法，必须具备下述两条件：（1）必须符合比耳定律，如绘制工作曲线应该是直线；（2）工作曲线必须从原点开始。否则容易造成错误，特别是标准样与试样的元素含量相差多时。关于（1），除了少数元素本身不能符合比耳定律外，也有比色计引起的。关于（2），某些元素由于试剂，其他元素存在等原因，工作曲线不通过原点，例如钒钼黄法测磷，钼蓝法测硅等，这点可以计算时校正。但用比色法分析时，以绘制工作曲线的方法较好。操作时带标准样是用来检查分析过程、试剂等是否正常，而不作为计算标准。

毛主席语录

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

目 录

不锈钢系统快速分析·····	(1)
普通钢系统快速分析·····	(18)
生铁系统快速分析·····	(28)
铬钢系统快速分析·····	(43)
钨钢系统快速分析·····	(59)
高速钢系统快速分析·····	(71)
钢样半微量分析·····	(80)

33149

不锈钢系统快速分析

一、磷

溶解试样于硝酸或王水中，加高氯酸冒烟使磷氧化，加钼酸铵使磷转化为磷钼络离子。利用氟离子以避免铁离子的影响并阻止硝酸之电离。经还原所得之钼蓝色泽与钢铁中磷含量成比例。

I 试 剂

1. 混合酸：盐酸 2 分，硝酸 1 分混合。
2. 高氯酸。
3. 亚硫酸钠溶液：10%。
4. 钼酸铵溶液：5%。
5. 氟化钠—氯化亚锡溶液：称取氟化钠24克溶解于 1 升水中，加入氯化亚锡 2 克，必要时可过滤。试剂配制后当天使用。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。
6. 磷标准溶液：溶解磷酸二氢钾0.878克于水中，加入1:1硫酸10毫升，于量瓶中稀释至 1 升（每毫升含磷0.2毫克）。取溶液 50 毫升于量瓶中稀释至 200 毫升。每毫升标准溶液含磷 0.05毫克。

II 分析方法

称取试样 0.5 克置于 150 毫升锥形瓶中（注 1），加混合

酸 8~10 毫升，加热溶解，加高氯酸 5 毫升，加热蒸发至冒白烟并维持约 1 分钟，至铬氧化为高价。冷却，用少量水溶解盐类，移至 50 毫升量瓶中，以水稀释至刻度。

吸取溶液 10 毫升置于 150 毫升锥形瓶中，加浓硝酸 1 毫升，亚硫酸钠溶液 2 毫升，煮沸 30~40 秒钟驱除氧化氮（注 2），离火，立刻加钼酸铵溶液 5 毫升（注 3），摇匀，迅速倾入氟化钠—氯化亚锡溶液 20 毫升，流水冷却，稀释至 50 毫升。用 S_{66} 滤光片，2 厘米比色皿测定吸光度，用水作比较液（注 4）。由于试样含铬高，须减去校正值，可以做出空白液（单加氟化钠溶液，不加钼酸铵溶液）与水比较。一般含铬 18% 减去磷 0.003% 的校正值。

III 标准曲线的绘制

用标准普通钢样按方法操作，测定吸光度后绘制曲线。或按下述方法：称取已知含低磷的钢样 0.5 克者数份，按方法溶解，冒烟，分别加入磷标准溶液 1、2、……10 毫升，于量瓶中稀释至 50 毫升。然后吸取溶液 10 毫升。按方法显色，测定吸光度。每毫升溶液相当于磷含量 0.01%。

注：1. 测定磷时所用锥形瓶（包括溶样时），必须专用而不接触磷酸，因为磷酸在高温时（100~150°C，通常为硫磷酸冒烟处理），能侵蚀玻璃而形成 $SiO_2 \cdot P_2O_5$ 或是 $SiO(PO_3)_2$ ，用水及清洁剂都洗不净，致使在测定磷时引入干扰。

不做全分析时可以称取 0.25 克试样，加高氯酸 3 毫升冒烟，稀释至 25 毫升。

2. 氧化氮将使显色液色泽不稳定，必须驱尽。
3. 用小量杯加钼酸铵及氟化钠溶液，一次迅速倾入。用移液管加试剂速度慢反使结果再现性差，造成误差。
4. 稀土不干扰测定。

二、锰

于硝酸银存在时，用高硫酸铵氧化锰使成高锰酸，然后测定溶液吸光度。

I 试 剂

1. 混合酸：硝酸银 1 克溶解于 500 毫升水中，加硫酸 25 毫升，磷酸 30 毫升，硝酸 30 毫升，用水稀释至 1 升。

2. 高硫酸铵溶液：15%，配置勿超过 2 ~ 3 日。

3. 高锰酸钾标准溶液：0.1N，溶解高锰酸钾 3.2 克于 1 升水中，煮沸约半小时（补充蒸发失去的水），冷却，用玻璃砂芯漏斗过滤，溶液贮于棕色瓶中。当量浓度可用烘干的草酸钠标定，方法如下：称取草酸钠 0.3000 克置于 400 毫升烧杯内，加水 75 毫升，加热溶解，然后加 1:1 硫酸 15 毫升，加热至 70 ~ 80°C，用高锰酸钾标准溶液滴定至溶液呈稳定之微红色。

$$N = \frac{4.477}{V}$$

式中 V 为滴定所用毫升数。

高锰酸钾标准溶液：0.01N，吸取 0.1N 溶液 25 毫升于量瓶中稀释至 250 毫升。每毫升溶液含锰 0.11 毫克。

4. EDTA 溶液：5%。

II 分析方法

用移液管吸取试样溶液 5 毫升置于 150 毫升锥形瓶中，加锰混合酸 20 毫升（注 1），加热至近沸，加入高硫酸铵溶液 5 毫升，煮沸约 1 分钟，冷却。于量瓶中稀释至 50 毫升。将溶

液倒入 2 厘米比色皿中，于剩余溶液中加 EDTA 溶液 1~2 滴，摇匀，使高锰酸色泽褪去(注 2)，以此作为空白溶液。用 S_{53} 滤光片测定吸光度。

Ⅲ 标准曲线的绘制

用标准钢样按方法操作，测定吸光度后绘制曲线。或按下述方法：取高锰酸钾标准溶液 (0.01N) 1、3……10 毫升置于 50 毫升量瓶中，用水稀释至刻度，以水为比较，测定吸光度。每毫升标准溶液相当于锰 0.22%。

- 注：1. 试剂有时含锰，在此情况下，测定吸光度时应做试剂空白：可取定锰混合酸 20 毫升，加水约 10 毫升，高硫酸铵溶液 5 毫升，煮沸显色，测定吸光度后自结果中减去。
2. 室温高时褪色快，室温低时褪色较慢。

三、镍

当氧化剂存在时，在碱性溶液中镍离子与丁二酮肟形成酒红色络合物，借此作为镍的比色测定。

I 试 剂

1. 柠檬酸铵溶液：50%。
2. 碘溶液：0.1N，称取碘 12.7 克，碘化钾 25 克，加入少量水溶解，稀释至 1 升。
3. 氨性丁二酮肟溶液：溶解丁二酮肟 1 克于 500 毫升浓氨水中，以水稀释至 1 升。
4. 纯镍溶液：溶解纯镍 0.1000 克于少量稀硝酸中，于量瓶中稀释至 1 升。每毫升溶液含镍 0.1 毫克。
5. 氨水：1:1。

II 分析方法

吸取试样溶液 5 毫升于量瓶中稀释至 50 毫升（注 1）。吸取此稀释溶液 10 毫升者 2 份置于 100 毫升量瓶中。

空白液：加水约 50 毫升，柠檬酸铵溶液 10 毫升，碘溶液 5 毫升，摇匀。然后加 1:1 氨水 20 毫升，以水稀释至刻度。

显色液：加水约 50 毫升，柠檬酸铵溶液 10 毫升，碘溶液 5 毫升（注 2），摇匀，然后加氨性丁二酮肟溶液 20 毫升，以水稀释至刻度。用 0.5~1 厘米比色皿， S_{53} 滤光片，空白为比较液测定吸光度（注 3）。

III 标准曲线的绘制

用标准溶液绘制曲线。称取已知含低镍的钢样 0.25 克，加 1:3 硝酸 10 毫升溶解，稀释至 250 毫升。吸取溶液 10 毫升者数份，分别置于 100 毫升量瓶中，加镍标准溶液 5、10……20 毫升。然后按上述方法显色，测定吸光度。每毫升标准溶液相当于镍含量 1%。

- 注：1. 含镍低的 (< 2%) 可直接吸取试样溶液 2 毫升置于 50 毫升量瓶中显色。试剂加入量减半。
2. 用碘为氧化剂显色快，不受铬的干扰，但显色液的稳定性较差，稳定约 10 分钟，室温高时，稳定性比室温低时差。
3. 锰影响镍结果偏高，而镍含量 < 0.1% 时锰 (含 3% 以上) 又阻碍了显色。按上述操作，10% 锰含量使镍结果偏高 0.06% (不用空白溶液而用水为比较时，结果偏高 0.09%)，可在结果中减去校正。同样，测定低镍时，1% 锰含量使结果偏高 0.0055%。

四、钛

在微酸性溶液中，钛与变色酸生成红褐色络合物，借此作

钛的比色测定。

I 试 剂

1. 变色酸: 3%, 称取变色酸 3 克, 加少量水调成糊状, 加水稀释至 100 毫升, 加 3 克亚硫酸钠。需要时可过滤, 贮于棕色瓶中。溶液可使用 1~2 个月。不同批号的变色酸需校正曲线。

2. 氟化铵溶液: 35%, 贮于塑料滴瓶中。

3. 乙酸溶液: 50%, 冰乙酸与水等量混合。

4. 盐酸: 1:1。

5. 氨水: 1:4。

6. 抗坏血酸溶液: 1%, 当天配置。

7. 溴酚蓝指示剂: 0.1%, 指示剂 0.1 克溶解于 0.1N 氢氧化钠溶液 1.50 毫升中, 稀释至 100 毫升。

8. 钛标准溶液: 称取二氧化钛 0.1668 克 (含量不足时按比例多称), 加焦硫酸钾 3~4 克, 于瓷坩埚中熔融, 冷却, 用 5:95 硫酸浸出, 于量瓶中用 5:95 硫酸稀释至 500 毫升。每毫升溶液含钛 0.2 毫克。吸取此溶液 20 毫升, 用 2:98 硫酸于量瓶中稀释至 200 毫升。每毫升溶液含钛 0.02 毫克。

II 分析方法

吸取试样溶液 2 毫升 (注 1) 置于 50 毫升量瓶中, 加水约 30 毫升, 抗坏血酸溶液 5 毫升, 溴酚蓝指示剂 1 滴。用 1:4 氨水调节至指示剂恰好呈蓝色 (注 2), 再用 1:1 盐酸调节至呈黄色并过量 1 滴, 加 1:1 乙酸溶液 6 毫升, 摇匀 (此时 pH 约 2.5)。用移液管加变色酸溶液 2 毫升, 用水稀释至刻度 (注 3)。将显色溶液倒入 1, 2 或 5 厘米比色皿中 (注 4), 于剩余溶液中加入氟化铵溶液 2~3 滴, 使钛的色泽褪去, 以此为比较溶

液。用 S_{50} 滤光片测定吸光度(注 5)。

III 标准曲线的绘制

取标准溶液 0.5、1……10 毫升(相当于 0.02 克试样的 0.05~1%)置于 50 毫升量瓶中,加水约 30 毫升,然后加抗坏血酸,指示剂,按上述方法显色,测定吸光度后绘制曲线。

注: 1. 钛含量低于 0.05% 时可吸取试样溶液 5 毫升,加抗坏血酸溶液 15 毫升显色。标准曲线不必另绘,因为小于 50 毫克铁对显色干扰很小(0.04 毫克钛,不含铁时吸光度为 0.962,含铁 20 毫克为 0.96,含铁 50 毫克为 0.94,含铁 100 毫克为 0.90。抗坏血酸加入量都为 25 毫升。5 厘米比色皿)。

2. 中和时氨水不要过量,否则钛能与抗坏血酸络合,再酸化时结果仍会偏低。

3. 显色时应逐只试样进行。如果抗坏血酸加入后放置长时间再加变色酸显色,结果将偏低。已显色的溶液色泽稳定,测读吸光度时可以成批进行。

4. 根据钛含量选用比色皿。1 厘米比色皿可测至 1% 钛;2 厘米比色皿可测至 0.6% 钛;5 厘米比色皿可测至 0.25% 钛。

5. 钒、钼、铌等元素无干扰;钨成钨酸沉淀,使钛部分共沉淀,因此钨酸滤出后用氨水溶液处理,过滤,沉淀用焦硫酸钾熔融,5:95 硫酸浸出,并入主液中显色。少量硝酸,高氯酸无干扰。磷酸干扰,铁 20 毫克无影响,50 毫克以上时(抗坏血酸量相应增加)吸光度稍降低。

五、钒

在酸性溶液中,高价钒氧化二苯胺磷酸钠使显紫色,借此作钒的比色测定。

I 试剂

1. 硫酸: 1:1。

2. 尿素：固体或 10% 溶液。
3. 高锰酸钾溶液：0.3%。
4. 亚硝酸钠溶液：0.3%。
5. 亚砷酸钠溶液：0.1N，于 100 毫升水中加入碳酸钠 1 克，亚砷酸 0.5 克，加热溶解。或称取亚砷酸钠 0.65 克溶解于 100 毫升水中。
6. 磷酸。
7. 二苯胺磺酸钠溶液：0.05%。
8. 硫酸亚铁铵溶液：6%，100 毫升溶液中加入硫酸 3 滴。
9. 亚硫酸钠溶液：10%。
10. 钒标准溶液：称取偏钒酸铵 1.1483 克溶解于热水中，冷却后加 1:1 硫酸 50 毫升，于量瓶中稀释至 500 毫升。一般不用标定，如欲标定可按下述方法：吸取溶液 50 毫升，加水 40 毫升，1:1 硫酸 20 毫升，磷酸 3~4 毫升，滴加高锰酸钾使溶液呈微红色，1 分钟后，加尿素约 1 克，滴加亚硝酸钠溶液至红色褪去。放置 1 分钟，加苯代邻氨基苯甲酸指示剂 1~2 滴，以 0.02N 硫酸亚铁铵标准溶液滴定至樱桃红色转为亮绿色终点。每毫升钒标准溶液含钒 1 毫克。使用时取出部分溶液再稀释 50 倍，每毫升溶液含钒 0.02 毫克。

II 分析方法

吸取试样溶液 2 毫升置于 150 毫升锥形瓶（注 1）中，加 1:1 硫酸 10 毫升，水约 10 毫升，亚硫酸钠溶液 1 毫升以还原高价铬，煮沸，冷却。移至 50 毫升量瓶中，再加 1:1 硫酸 10 毫升，尿素溶液 5 毫升（或固体 0.5 克），滴加高锰酸钾至呈微红色，放置 1 分钟。滴加亚硝酸钠溶液至红色褪去，加亚砷酸钠溶液 2 毫升（注 2），再加亚硝酸钠溶液 1~2 滴，放置

半分钟。加浓磷酸（注3）8毫升，冷却，用水稀释至刻度（注4），摇匀。用刻度移液管加二苯胺磺酸钠溶液1.0毫升，摇匀。将显色液倒入2或5厘米比色皿中，于剩余溶液中加入硫酸亚铁铵溶液1~2滴使色泽褪去，以此作为空白比较液， S_{53} 滤光片测定吸光度（注5）。

Ⅲ 标准曲线的绘制

称取不含钒的钢样按方法溶解，取溶液2毫升数份，各置于50毫升量瓶中，加钒标准溶液（每毫升含钒0.02毫克）0、1、2……6毫升，加1:1硫酸20毫升，尿素，滴加高锰酸钾氧化，按方法显色测定吸光度。每毫升标准溶液相当于钒含量0.1%。

铁略有影响，例如取2毫升试样溶液（20毫克铁），蒲氏光度计， S_{53} 滤光片，5厘米比色皿，不含钒时吸光度为0.07。取5毫升试样溶液，吸光度为0.09，取10毫升试样溶液吸光度为0.11。因此测定低含量钒（ $<0.1\%$ ）吸取5或10毫升试样溶液显色时，须同样含铁量绘制曲线或加以校正（例如吸10毫升试样溶液可以在测得的吸光度中减去0.04，然后查对2毫升试样溶液绘制的曲线）。含量 $>0.6\%$ 时，曲线不符合皮尔定律，可取1毫升显色。

- 注：1. 为了减少转移手续，也可以将试样溶液置于量瓶中进行煮沸还原，但须自然冷却，否则流水冷却时量瓶会碎裂。或用烧量瓶煮沸。
2. 加亚砷酸钠系选择性地还原可能被高锰酸钾所氧化的铬，由于诱导反应，铬还原时形成锰（Ⅲ），再加1~2滴亚硝酸钠使还原。为了避免高锰酸钾可能沾在瓶壁，可沿瓶口壁加入亚砷酸钠溶液。
3. 磷酸中应不含还原性物质，否则降低吸光度。
4. 加二苯胺磺酸钠溶液时的酸度影响吸光度，所以先稀释至刻度，使酸度一致，然后加显色剂。
5. 铁含量少，室温高时稳定性较差，显色后时间不要搁置太长。