

金属材料化学分析

操作规程

北京冶金试验厂

说 明

为了适应我国钢铁工业飞速发展的大好形势，遵照毛主席关于“**要认真总结经验**”的教导，现将我室日常化学分析方法整理成册，作为钢铁、精密合金、高温合金等金属材料化学成份分析的操作规程。

本规程主要是依据我室历年来的化学分析生产实践，同时吸收了其它单位的先进经验加以补充而成。规程中除列出每个方法的操作手续及注意事项外，尚列有“备考”一项，系为所收录的方法之有关资料和一些参考方法的附录，以期对所用的方法作一简要说明和补充，如有不当之处，请予以批评指正。

为使规程简明起见，对一般事项作如下规定，规程中将不再重述：

1. 试剂配制及操作时所用之水，除特殊指明者外，均为蒸馏水。
2. 方法中所载之溶液，除注明溶剂者外，均为水溶液。
3. 稀释溶液的体积时，如无特殊说明，则均为以水稀释。
4. 所用试剂，除特殊指明者外，均为“分析纯”。
5. 方法中所载之常用无机酸、氨水等，当注明为“浓”时，系指下列浓度：

(1) 盐酸：	约38%，比重约1.19
(2) 硝酸：	约69%，比重约1.41
(3) 硫酸：	约97%，比重约1.84

- (4)磷酸: 约85%, 比重约1.70
- (5)高氯酸: 约70%, 比重约1.67
- (6)氢氟酸: 约40%, 比重约1.13
- (7)氨水: 约28%, 比重约0.90
- (8)过氧化氢: 约30%

6. 溶液浓度的表示:

(1)方法中所写之试剂溶液的百分比浓度,系指100毫升溶剂中所溶解的溶质的克数。如:5%氯化钠溶液,即称取氯化钠5克,溶解于100毫升水中。

(2)液体试剂所配制之水溶液,其浓度均以该液体试剂与水的体积比表示。如:3:2盐酸溶液,即为3份盐酸与2份水混合之溶液。

7. 试样之称取,若方法中注明“准确”时一般均应准称至0.0001克,测定低含量元素时可酌情处理。

8. 溶液之量取,若方法中注明“准确”时,则应使用移液管或滴定管量取。

9. 比色法中标准曲线的绘制,均以被测元素的百分含量对吸光度值绘制标准曲线。

10. 本规程为适应于日常成批、快速分析,简化分析手续,操作步骤中多采用溶样、稀释两用之钢铁容量瓶,如作仲裁分析或精确分析时,应改用经校准过之容量瓶稀释分析试液,以保证分析精度。

目 录

碳的测定	1
一、燃烧-气体容量法	1
二、非水滴定法	6
三、库仑法	12
硫的测定	15
一、硫酸钡重量法	15
二、燃烧-碘酸钾容量法	21
碳硫联合测定	27
硅的测定	31
一、高氯酸脱水-重量法	31
二、硅氟酸钾容量法	34
三、硅钼兰比色法	39
锰的测定	55
一、过硫酸铵氧化-容量法	55
二、硝酸铵氧化-容量法	61
三、过硫酸铵-银盐氧化-比色法	64
四、高碘酸钾氧化-比色法	68
磷的测定	70
一、正丁醇-三氯甲烷萃取-钼兰比色法	70
二、磷钒钼黄比色法	75
三、乙醚萃取-钼兰比色法	77
四、乙醚萃取-钼兰目视比色法	79

硅锰磷联合测定	82
硅磷联合测定	86
镍的测定	88
一、丁二肟分离-重量法	88
二、EDTA容量法	93
三、过硫酸铵-丁二肟比色法	100
四、碘-丁二肟比色法	103
五、三氯甲烷萃取-丁二肟比色法	105
钴的测定	110
一、电位滴定法	110
二、亚硝基R盐比色法	118
三、氧化锌分离-亚硝基R盐比色法	122
四、钴试剂比色法	124
五、EDTA容量法	127
铬的测定	130
一、过硫酸铵-银盐氧化-容量法	130
二、高氯酸氧化-容量法	135
三、二苯卡巴肼比色法	139
钒的测定	143
一、高锰酸钾氧化-容量法	143
二、过硫酸铵氧化-容量法	147
三、钼试剂-萃取比色法	150
铝的测定	154
一、强碱分离-EDTA容量法	154
二、萃取分离-EDTA容量法	160
三、铜试剂分离-EDTA容量法	166
四、铬天青S比色法	169

五、8-羟基喹啉重量法	173
钨的测定	176
一、硫氰酸盐比色法	176
二、氯化四苯砷-硫氰酸盐-萃取比色法	181
三、对苯二酚比色法	184
四、辛可宁重量法	186
钼的测定	194
一、硫氰酸盐-二氯化锡比色法	194
二、硫氰酸盐-硫尿比色法	197
三、硫氰酸盐萃取比色法	199
钛的测定	204
一、变色酸比色法	204
二、二胺替比林甲烷比色法	209
铜的测定	213
一、碘量法	213
二、铜试剂直接比色法	216
三、铜试剂-三氯甲烷萃取比色法	220
铁的测定	225
一、重铬酸钾容量法	225
二、硫氰酸盐比色法	229
三、萃取-硫氰酸盐比色法	232
四、邻菲罗啉比色法	235
铈的测定	239
一、二甲酚橙比色法	239
二、氯代磺酚 C 比色法	243
钽的测定	247
邻苯三酚比色法	247

锆的测定	250
一、二甲酚橙比色法	250
二、偶氮胂Ⅲ比色法	253
稀土总量的测定	259
一、铜试剂分离-偶氮胂Ⅲ比色法	259
二、氟化物分离-偶氮胂Ⅲ比色法	265
三、EDTA容量法	270
四、氢氧化钠分离-偶氮胂Ⅲ比色法	334
铀的测定	272
一、萃取分离偶氮胂Ⅲ比色法	272
二、容量法	276
硼的测定	279
一、次甲基兰-1,2-二氯乙烷萃取比色法	279
二、酸碱中和容量法	284
三、甲醇蒸馏分离姜黄素比色法	287
四、姜黄素直接比色法	337
氮的测定	291
一、容量法	291
二、奈斯勒试剂比色法	295
附表	
1. 常用酸碱指示剂变色范围	299
2. 常用混合酸碱指示剂变色范围	306
3. 常用金属指示剂	308
4. 常用掩蔽剂	311
5. EDTA络合物的绝对稳定常数	314
6. 常用酸碱的比重和浓度	315
7. 金属氢氧化物沉淀的PH值	316

8.	缓冲溶液的配制及PH标准溶液·····	317
9.	某些元素在高氯酸、硫酸冒烟时加入卤化物的挥发率·····	322
10.	比色分析滤光片选择·····	323
11.	常用熔剂熔融温度及所用器皿·····	324
12.	氧化还原电位表·····	325
13.	国际原子量表·····	332

碳 的 测 定

一、燃烧-气体容量法

测定范围:

本方法适用于碳含量在0.05%以上之试样的测定。

方法要点:

试样在高温氧气流中燃烧，碳完全生成二氧化碳气体，随同氧气流收集于固定容积的量气管中，然后将混合气体通过碱吸收液，将其中的二氧化碳吸收，测出吸收前后所减少的容积，以此求出碳的百分含量。

试 剂:

1. 氢氧化钾: 40%

2. 氯化钠饱和溶液:

每升饱和溶液中约含氯化钠 260g，加数滴浓硫酸和五滴 0.1%甲基橙乙醇溶液，摇匀，溶液呈红色。

3. 铬酸洗液: 4%

取 4 克重铬酸钾溶于少量水中，小心加入浓硫酸 100ml。

4. 碱石灰及变色硅胶

5. 助熔剂: 铜屑、锡粒等。

6. 氧气

测定装置(如图)

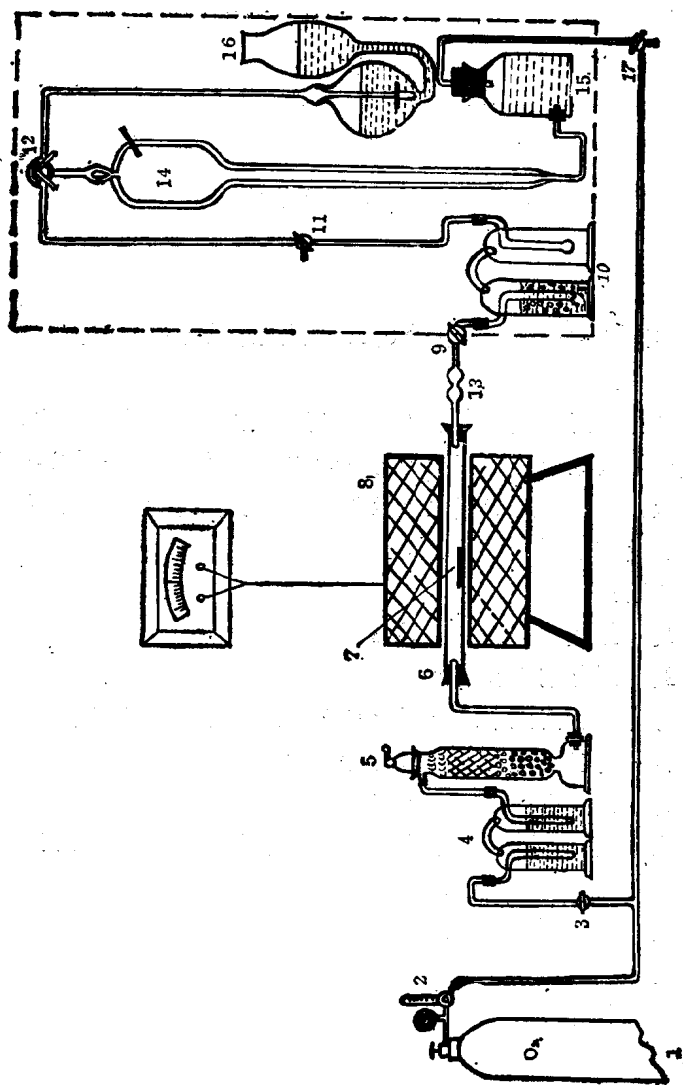


图1 碳的测定装置

1. 氧气瓶；
2. 氧气表(附流量计)；
- 3、9. 三通活塞；
4. 铬酸洗气瓶；内装4%铬酸洗液，上端小管装玻璃棉以除去硫酸雾滴；
5. 干燥塔；内装碱石灰和变色硅胶；
6. 磁管；
7. 磁舟；
8. 管式高温炉(带温度控制器)；
10. 除硫洗气瓶；内装4%铬酸洗液；
- 11、12、17. 三通活塞；
13. 二连球；内装脱脂棉；
14. 量气管；
15. 水准瓶；
16. 碱吸收瓶；内装40%氢氧化钾溶液。

测定装置之定碳仪部分要求安装在远离火源、没有日光直射、室温比较稳定的地方。

操作步骤：

分析前准备工作：

予先将管式高温炉升至1300℃左右，测定装置如图1连接后进行气密性检查，检查确实不漏气之后方可进行实验。

检查方法：转动活塞(17)，于水准瓶中通气，使量气管中充满氯化钠饱和溶液，转动活塞(9)和(11)，使磁管与量气管相通，转动活塞(17)，使水准瓶通大气，观察除硫洗气瓶(10)有无气泡放出，若无气泡放出则证明系统严密不漏气。

在分析每个样品之前，活塞(3)和(9)处于关闭状态，三通活塞(11)和(12)处于使量气管和除硫器相通的状态，量气管充满饱和氯化钠溶液，水准瓶活塞(17)通大气。

操 作：

准确称取试样1g，均匀地置于预先经高温氧气流处理过的磁舟中，加入助熔剂约1g，将磁舟推入磁管高温区，塞上胶塞，予热1~2分钟后，开启活塞(3)和(9)以每分钟约1000ml的速度通氧燃烧，并将燃烧生成的混合气体导入量气管，当量气管中饱和氯化钠溶液下降至接近零点时，转动活塞(11)使量气管与大气相通，关闭活塞(3)和(9)，停止通氧，打开磁管胶塞，用钩子取出磁舟。

当量气管中液面已经平稳并处于刻度“零”处时，转动活

塞(12)使量气管与碱吸收瓶相通，转动三通活塞(17)使水准瓶通氧，压迫瓶内液体上升，驱使量气管中的混合气体均匀通过碱液，以吸收其中之二氧化碳。当饱和氯化钠溶液升至量气管顶端时，转动活塞(17)，使水准瓶通大气，此时液体流回水准瓶，计时30秒后，读取量气管中液面的读数（记为V），按下式计算，求出碳的百分含量。

至此一个流程完毕，转动活塞(12)，(17)将量气管中气体排出，使仪器处于起始状态，再进行下一个样品的分析。

$$C\% = T \cdot V$$

式中：T——为量气管每一刻度相当于碳的百分含量，可由与试样含碳量相近的标钢，按同一操作求出。

V——为量气管的读数。

注意事项：

1. 称样量依样品中碳含量而定，可参照下表。

含 碳 量 (%)	< 1.0	1.0~2.0	> 2.0
称 样 量 (g)	1.0	0.5	0.2

2. 助熔剂一般加0.5~1.0g。根据不同的合金可选用适当的助熔剂，如铜、锡或铜+锡等，以助熔效果好为原则。助熔剂一般均有空白，分析低碳试样时应控制加入量一致，助熔剂空白大于0.005% C时，不宜采用。

3. 通气速度必须适当，以保证试样燃烧完全。速度太快，则燃烧不好，太慢又影响分析速度。最好是当试样燃烧完毕时，量气管中液面下降至量气管的球部约为一半处，然后再稍开大氧气将燃烧管中二氧化碳全部吹进量气管。

样品与标样的通氧速度须保持一致。

4. 每个流程完成后，应观察磁舟中试样是否燃烧完全。若磁舟中呈均匀的熔融状态，即可认为燃烧是完全的；若发现有不熔物或有气泡，则应称样重做。

5. 碳含量小于0.1%时，混合气体吸收一次即可完全。若高于0.1%则应吸收二次再读数。否则结果不稳定。

6. 读数时，液面的平衡静置时间应保持一致，否则，由于静置时间不同而造成读数误差。

7. 本规程为不等压气体容量法，系数是由标钢确定的，所以在分析开始和中间及后期应经常用标钢校正系数，以保证分析的准确性。

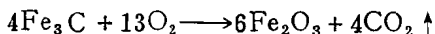
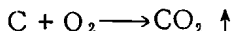
8. 量气管应保持洁净，当内壁附有水珠时，应用铬酸洗液进行清洗。

9. 水准瓶中的溶液应保持澄清，如有结晶析出，则应过滤。

10. 干燥塔中的碱石棉和变色硅胶应及时更换。

备 考：

合金中碳的测定以燃烧法应用最广。因为碳及其金属碳化物可以在高温氧气流中燃烧生成二氧化碳：



气态的二氧化碳很容易与合金基体分离并进行测定。根据测定二氧化碳的方式不同可以有許多方法：用固体碱吸收二氧化碳称其所增加的重量的重量法；用碱溶液吸收后用酸式盐进行滴定的中和法；用碱吸收后测其电导率的变化电导法；用高氯酸钡溶液吸收二氧化碳，根据溶液氢离子浓度的变化进行电量滴定的库伦法；用液态空气冷凝捕集二氧化碳，然后在一定体

积的真空系统中使其气化、测其压力的真空低压法；以及在常压下用碱吸收二氧化碳、根据吸收前后燃烧气体的体积差以求出二氧化碳的浓度的气体容量法等等。

气体容量法是根据在一定温度、压力下，测定燃烧生成的二氧化碳所占的体积或在一定温度下测定燃烧气体中二氧化碳的分压以测定碳含量。前者即为等压法，后者称为不等压法。

本方法系为不等压法，其简要原理如下：试样燃烧后导入量气管的混合气体（ $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ）的总压力与外界大气压相等，当混合气体通过氢氧化钾溶液后，由于二氧化碳气体被吸收，气体的总压力降低，因此量气管（以及吸收瓶上端细管）中的溶液在大气的压迫下上升，而溶液液面上升的高度是与试样中碳的含量成正比的，因此，根据已知碳含量的标准试样所得出的系数，即可测出试样的碳含量。

硫在高温氧气流中燃烧生成二氧化硫气体，同时也可被碱吸收，因此对本方法有干扰，需在进入量气管之前将其除去。硫的除去可用粒状二氧化锰、钒酸银或高锰酸钾溶液、铬酸洗液等，其中以铬酸洗液为佳，尤其适用于高硫。

二、非水滴定法

测定范围：

本方法适用于碳含量在0.005%以上试样的测定。

方法要点：

试样在高温氧气流中进行燃烧，碳完全氧化为二氧化碳，用氢氧化钾的甲醇—丙酮溶液进行吸收并用氢氧化钾的非水溶液进行滴定，以此求出碳的百分含量。

试 剂：

1. 铬酸洗液: 4%

称取重铬酸钾4g, 溶于少量水中, 小心加入100ml浓硫酸, 摇匀, 冷后使用。

2. 碱石灰及变色硅胶

3. 氧气

4. 助熔剂: 锡粒、铜屑。

5. 氢氧化钾的非水溶液: 0.08%

称取0.8g固体氢氧化钾, 溶于400ml甲醇中, 溶完后加600ml丙酮, 并加入0.20g百里酚酞和0.01g百里酚兰作为指示剂, 充分摇匀后, 贮于上口装有碱石灰管的下口瓶中, 以防空气中的二氧化碳进入溶液。

测定装置:

测量装置中的氧气净化和高温炉部分同气体容量法, 滴定装置如图:

操作步骤:

分析前准备工作:

管式炉预先升温至1300℃左右, 仪器依图连接好, 在吸收杯(13)中, 由滴定管(12)放进氢氧化钾非水溶液约30ml, 燃烧一高碳试样(0.5%以上), 当溶液由兰色变成黄色后, 由滴定管滴加氢氧化钾非水溶液, 使吸收杯中的溶液呈浅兰色, 以此作为分析时的滴定终点。

过量的吸收液需放出, 使吸收器中的溶液保持高于挡板上2~3Cm为适宜。

操 作:

准确称取试样1g, 加0.5~1g助熔剂, 置于在高温氧气流中灼烧过的红热磁舟中, 推入磁管高温区, 塞上胶塞, 预热30~60秒钟, 然后以每分钟约1000ml的速度通氧, 当吸收器挡

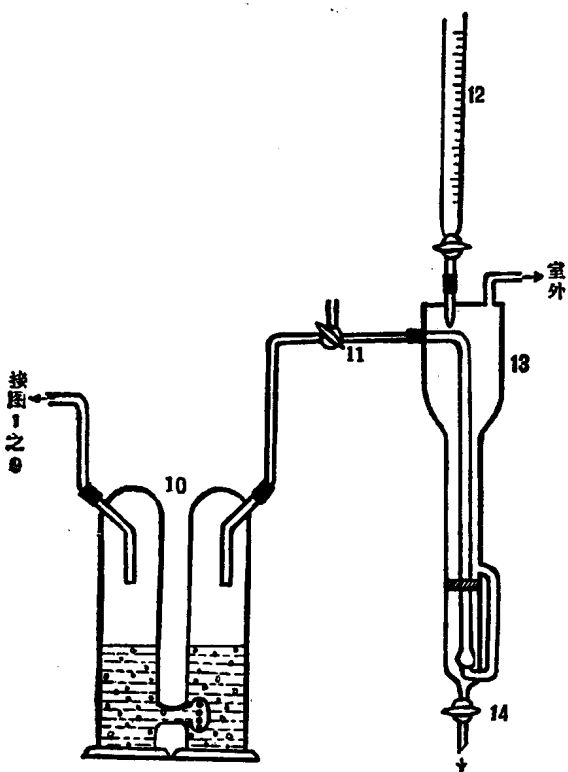


图2 非水定碳滴定装置

10. 除硫瓶； 11. 三通活塞； 12. 自动滴定管；内装
 氢氧化钾非水溶液； 13. 吸收杯； 14. 二通活塞。

板下面的溶液开始变黄时，立即用氢氧化钾非水溶液滴定至整个溶液由苹果绿色变至原来的浅兰色即为终点。记下所消耗的氢氧化钾非水溶液的毫升数。停止通氧，打开胶塞，钩出磁舟，弃去。将吸收器中多余溶液放去，然后进行下一个样品的

分析。按下式求出碳的百分含量。

$$C\% = T \cdot V$$

式中：T——为氢氧化钾非水溶液的滴定度（% C/ml），
可由相近标钢按同操作求出；

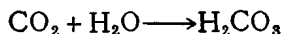
V——为所消耗氢氧化钾非水溶液之毫升数。

注意事项：

1. 本法采用的有机溶剂易燃、有刺激性，应注意防火、防毒，保持系统的严密性，并将废气导出室外。
2. 本法以非水溶剂作滴定介质，故所用仪器应保持干燥无水。
3. 滴定过程中不能让吸收液全部变黄，否则结果偏低。在接近终点时，滴定速度要慢，以防过滴。
4. 若碳含量较高时，可以适当少称样或多取些氢氧化钾配成较浓的溶液，例如：使用0.4%氢氧化钾可以测定0.1~0.5%碳；使用0.8%氢氧化钾可以测定0.5%以上的碳。

备 考：

本法是在非水溶剂中进行的中和滴定法。由于二氧化碳在水中的溶介度小（常温下约为0.04克分子/升），而且生成的碳酸是一种很弱的二元酸：



K_1 为 4.45×10^{-5} ， K_2 为 5.7×10^{-11} （25℃时），所以在水溶液中用酸碱滴定法测定微量的二氧化碳是不可能的。

但在非水溶剂中，如甲醇、乙醇、乙醇胺等介质中，由于二氧化碳与介质反应：