

化学分析方法

(黑色金属部份)

第一辑

交通部天津机车车辆机械工厂

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，全国亿万军民在伟大领袖毛主席关于“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发展。

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，非金属分析和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。

1972年10月

一 般 规 定

一、钢铁试样应为屑状，必须干净无锈。

二、试剂的配制及分析所用的水均用蒸馏水或无离子水。

三、试剂一般使用化学纯品，如有怀疑时，应作空白试验。

四、方法中所载之溶液，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之溶液，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%NaCl溶液，系指5克NaCl溶于水中，冲稀至100ml。

六、方法中所列 H_2SO_4 ，HCl， HNO_3 ，氨水等未指明浓度者均为浓溶液，如 H_2SO_4 为比重1.84。

七、方法中所载之温度，均指摄氏温度。

八、方法中所载之温水或温溶液系指温度在 $40^{\circ}\sim 50^{\circ}C$ ，热水或热溶液系指温度在 $70\sim 80^{\circ}C$ 。

九、蒸发或发生有毒性气体时必须在良好的通风橱内进行。

目 录

普通碳素钢和低合金钢的分析	1
一、碳的测定 气体容量法	1
二、硅的测定 硅钼兰比色法	3
三、锰的测定 高硫酸铵比色法	5
四、磷的测定 磷钼兰比色法	6
五、硫的测定 燃烧碘量法	8
六、钒的测定 亚钒滴定法	10
七、铬的测定 亚铁滴定法	13
八、钼的测定 硫氰酸盐比色法	15
九、铜的测定 铜试剂比色法	16
十、镍的测定 丁二肟比色法	18
十一、钨的测定 硫氰酸盐比色法	19
十二、铌的测定 二甲酚橙比色法	22
十三、稀土总量的测定	24
(一) 直接偶氮胂Ⅲ快速比色法	24
(二) 铜试剂分离, 偶氮胂Ⅲ比色法	27
十四、硅锰弹簧钢中硅的测定 硅钼兰比色法	29
十五、硅锰弹簧钢中锰的测定 过硫酸铵比色法	31
十六、硼的测定 二氯乙烷, 四氯化碳萃取, 次甲基兰比色法	32

高合金钢的分析	38
一、碳的测定 气体容量法	38
二、硫的测定 燃烧碘量法	38
三、铬钢中硅锰的同溶液测定	38
(一) 硅的测定 硅钼兰比色法	38
(二) 锰的测定 过硫酸铵比色法	40
四、不锈钢中铬的测定 亚铁滴定法	41
五、不锈钢中镍的测定	44
(一) 丁二肟比色法	44
(二) 丁二肟分离, EDTA—Cu反滴定法	45
六、铬钢中磷的测定 正丁醇—氯仿萃取磷钼兰比色法	48
七、高速钢中钨的测定 酸碱滴定法	50
八、硅钢中硅的测定 硅钼兰比色法	52
九、耐热钢 (GH130) 的测定	54
(一) 铬的测定 亚铁滴定法	54
(二) 镍的测定 丁二肟比色法	55
(三) 钨的测定 硫氰酸盐比色法	56
(四) 锰的测定 高硫酸铵比色法	57
(五) 钛的测定 过氧化氢比色法	57
(六) 硅的测定 硅钼兰比色法	58
(七) 铝的测定 EDTA 络合滴定法	59
(八) 硼的测定 二氯乙烷萃取一次甲基兰比色法	60
十、铬锰氮钢的快速分析	63
(一) 硅的测定 硅钼兰比色法	63

(二) 铬的测定 亚铁滴定法	64
(三) 锰的测定 亚铁滴定法	67
(四) 磷的测定 磷钼兰比色法	68
(五) 氮的测定 碱分离—纳氏试剂比色法	69
生铁、铸铁和球墨铸铁的分析	72
一、总碳量的测定 气体容量法	72
二、化合碳的测定 比色法	74
三、石墨碳的测定 气体容量法	75
四、硅锰同溶液测定	76
(一) 硅的测定 硅钼兰比色法	76
(二) 锰的测定 高硫酸铵比色法	77
五、磷的测定 磷钼兰比色法	79
六、硫的测定 燃烧碘量法	81
七、球墨铸铁中镁的测定 EDTA络合滴定法	81
八、铜的测定 铜试剂比色法	83
九、球墨铸铁中稀土总量的测定 铜试剂分离偶氮 肿Ⅱ比色法	85
十、稀土硅镁中间合金的测定	88
(一) 硅的测定 重量法	88
(二) 稀土总量的测定 草酸沉淀法	89
(三) 镁的测定 EDTA 络合滴定法	91
普通碳素钢的炉前快速分析	94
一、碳的测定	94
(一) 气体容量法	94
(二) 非水滴定法	96

二、硅的测定	硅钼兰比色法	99
三、磷的测定	磷钼兰比色法	100
四、锰的测定	高硫酸铵比色法	102
五、硫的测定	燃烧碘量法	104
六、铬的测定	亚铁滴定法	106
合金铸铁的炉前快速分析		109
一、碳的测定	气体容量法	109
二、硅、锰、磷、铬、铜、镍及钼的同溶液测定		111
(一) 铜的测定	铜试剂比色法	111
(二) 锰的测定	高硫酸铵比色法	113
(三) 铬的测定	二苯氨基脲比色法	114
(四) 镍的测定	二甲基乙二醛胍比色法	115
(五) 硅的测定	硅钼兰比色法	116
(六) 磷的测定	磷钼兰比色法	117
(七) 钼的测定	硫氰酸盐比色法	119
三、钛的测定	变色酸比色法	120
四、硫的测定	燃烧碘量法	122
铁合金的分析		125
一、硅铁中硅的测定		125
(一) 氢氟酸挥发法		125
(二) 比重法		126
二、锰铁中锰的测定	亚铁滴定法	127
三、磷铁中磷的测定	酸碱滴定法	128
四、铬铁中铬的测定	亚铁滴定法	132
五、钒铁中钒的测定	亚铁滴定法	135

六、钛铁中钛的测定	高铁滴定法	137
七、钼铁中钼的测定	钼酸铅重量法	139
八、钨铁中钨的测定	硫氰酸盐比色法	141
九、铌铁中铌的测定	二甲酚橙比色法	142
十、硼铁中硼的测定	酸碱滴定法	144
附录一、毫巴·毫米汞柱换算表		148
附录二、硅铁含量与比重的对照表		149

普通碳素钢和低合金钢的分析

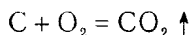
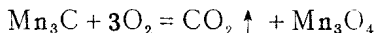
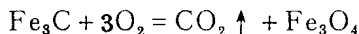
一、碳的测定：气体容量法

1. 方法要点：

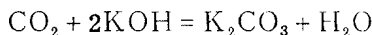
钢中的化合碳和游离碳在高温下，通氧燃烧，碳被氧化生成二氧化碳和氧的混合气体，用氢氧化钾吸收，根据其吸收前后之体积差，便可求出碳的百分含量。

化学反应如下：

燃烧反应：



吸收反应：



2. 试剂配制：

①氢氧化钾溶液：40%

②硫酸：比重1.84

③酸性水：500ml水中，加浓硫酸几滴和甲基红几滴。

④熔剂：粒状纯锡，（使用前应做空白检查）。

3. 仪器装置：钢铁气体容量法定碳仪一套及附件。

4. 分析方法：

①准备工作：首先检查仪器是否漏气，即先把量气管中充

满酸性水，把水准瓶放在低处，用胶塞把磁管塞紧，旋转三通活塞，使和量气管相通，通入氧气，使量气管中的酸性水压入水准瓶中，当量气管中的酸性水降到有刻度部分时，关闭氧气，此时量气管中的酸性水应稳定在一处，如在1~2分钟内不下降则表示不漏气，可以进行操作；如果逐渐下降则表示漏气，必须检查出其漏气部分，调整后再进行检查，直到不漏气为止。

②试样分析：称取钢样0.5g，平铺于磁舟中，加入适量的熔剂，用小钩将磁舟推入燃烧管的中心，（温度最高处），立即用胶塞塞紧燃烧管，预热一分钟，转动三通活塞，并通以氧气，使和量气管相通，直到量气管中的酸性水下降至接近标尺的零位时，关闭氧气，旋转三通活塞，切断和量气管的通路，取出磁舟，旋转三通活塞，提起水准瓶，使量气管和吸收器相通，把混合气体压入吸收器中，这时二氧化碳被氢氧化钾所吸收，然后放下水准瓶，使残留气体回到量气管中，旋转三通活塞使和外部隔绝，待液面稳定后，提起水准瓶，使瓶内的液面和量气管中的液面成一水平，记下标尺上的读数，根据温度、压力的校正系数，计算出碳的百分含量。

5. 计算：

$$C \% = \frac{\text{读数} \times \text{温度和压力的校正系数}}{\text{试样重 (克)}}$$

6. 附注：

①仪器应放在室温正常的地方，避免日光照射，量气管和吸收器之间的温度应一致。

②分析前应先检查仪器各部位，特别是联接处是否漏气。

③球形干燥管中的棉花和玻璃棉不可过紧或过松，应该根据使用情况及时更换，氧化物应及时清除。

- ④磁舟在使用前，应在高温下灼烧除去有机物。
- ⑤通氧速度要严格控制，一般应在每分钟 300~400ml 左右，或氧气流量计每分钟0.9高度左右。
- ⑥氢氧化钾吸收液和酸性水应该根据使用情况进行更换，新的溶液在使用前应做几个非正式的样品分析，以便液体混合均匀和呈饱和状态。
- ⑦在分析中如发现试样没有燃烧完全或有气泡时，应重新称样分析。
- ⑧量气管应保持整洁，经常进行洗涤，如发现溶液流动不畅，或量气管中内壁上附有水滴时，须进行洗涤。

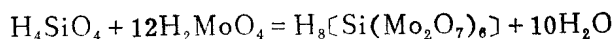
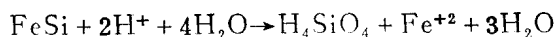
7. 准确度：

含碳%	± 允许误差%
<0.05.....	0.005
0.05~0.10.....	0.010
0.10~0.20.....	0.015
0.20~0.50.....	0.020
0.50~1.00.....	0.025
1.00~2.00.....	0.035

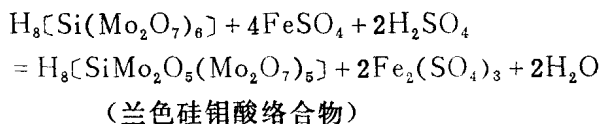
二、硅的测定：硅钼兰比色法

1. 方法要点：在微酸性溶液中，硅和钼酸铵结合成黄色的硅钼酸络合物，加入硫酸亚铁铵将其还原成兰色的硅钼酸络合物，以进行比色。

化学反应如下：



(黄色硅钼酸络合物)



2. 试剂配制:

①硝酸: 1:3

②过硫酸铵: 20% 当天配制

③钼酸铵: 5 %

④草酸: 5 %

⑤硫酸亚铁铵: 6 % 每100ml中加 1:1 H_2SO_4 6 滴。

⑥硫酸: 1:1

⑦硝酸: 1:30

3. 分析方法: 称取试样 0.5 g 于三角瓶中, 加入 1:3 硝酸 25ml, 加热溶解, 煮沸去除氮的氧化物, 加过硫酸铵 10ml 煮沸一分钟, 流水冷却至室温, 移入 50ml 量瓶中, 稀至刻度, 混匀, 吸取 2ml 于预先加有 1:30 硝酸 8ml 的三角瓶中, 加钼酸铵 5ml, 在沸水浴上加热 30 秒钟, 流水冷却, 加草酸 10ml, 水 65ml, 硫酸亚铁铵 10ml, 30 秒钟后用 1 公分比色皿, 红色滤光片 (650 毫微米), 以水为空白进行比色。

4. 标准曲线的绘制: 称取不同含硅量的标样按分析方法操作, 测出消光度, 绘制曲线。

5. 附注:

①溶解试样须赶尽氧化氮, 否则, 会使结果偏低。

②溶样时温度不宜过高, 以免影响结果造成偏差。

6. 准确度:

含硅 %	± 允许误差 %
< 0.10	0.0075
0.10 ~ 0.25	0.017

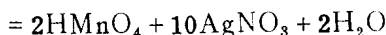
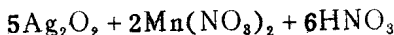
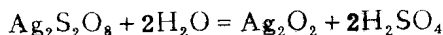
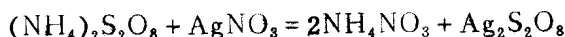
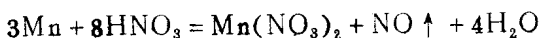
0.25~0.50.....0.023

0.50~1.00.....0.035

三、锰的测定——过硫酸铵比色法

1.方法要点：在硝酸溶液中，以硝酸银为接触剂，用过硫酸铵把钢中的二价锰氧化成紫红色的七价锰，以进行比色。

化学反应如下：



2.试剂配制：

①混合酸：25ml硫酸小心倒入水中，冷后，加磷酸30ml，硝酸30ml和硝酸银2g，以水稀释至1000ml混匀。

②过硫酸铵：20%（当天配制）

3.分析方法：吸取测硅母液5ml于预先加有混合酸20ml的三角瓶中，加过硫酸铵5ml，加热煮沸一分钟，流水冷却，移入50ml量瓶中稀至刻度，混匀，以水为空白，用一分比色皿，绿色滤光片（530毫微米）进行比色。

4.标准曲线绘制：称取不同含锰量的标样按分析方法操作，求出消光度，绘制曲线。

5.附注：

①溶样时须把氧化氮赶走，否则，会使结果偏低。

②过硫酸铵须当天配制。

6.准确度：

含锰%	± 允许误差%
<0.20.....	0.015
0.20~0.50.....	0.020
0.51~1.00.....	0.025
1.10~1.50.....	0.030
1.51~3.00.....	0.040

四、磷的测定——磷钼兰比色法

1. 方法要点：试样溶于硝酸，大部生成正磷酸，小部分的亚磷酸，用高锰酸钾氧化成正磷酸，在一定的酸度下，加入钼酸铵和正磷酸结合成黄色的磷钼黄络合物，加入氯化亚锡把黄色磷钼酸络合物还原成兰色的磷钼酸络合物，以进行比色。

化学反应如下：

用硝酸溶解样时，大部分磷生成正磷酸小部份生成亚磷酸

$$3\text{Fe}_3\text{P} + 12\text{HNO}_3 = 9\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 14\text{NO} \uparrow + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$$

$\text{Fe}_3\text{P} + 13\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_3\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$

加入高锰酸钾把亚磷酸氧化成正磷酸

$$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 6\text{HNO}_3 = 5\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{KNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$$

过量的高锰酸钾在酸性溶液中加热时分解，生成水化二氧化锰或二氧化锰的沉淀。

$$2\text{KMnO}_4 + 21\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KNO}_3 + 2\text{MnO}(\text{OH})_2 + 3\text{O}$$

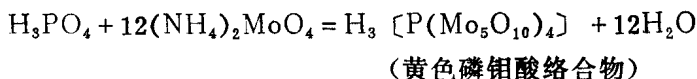
$$2\text{KMnO}_4 + 2\text{HNO}_2 = 2\text{KNO}_3 + 2\text{MnO} \downarrow + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$

用亚硝酸钠还原

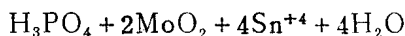
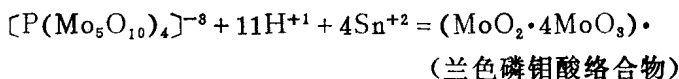
$$\text{NaNO}_2 + 2\text{HNO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{NaNO}_3 + 2\text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$$

在一定酸度下，加入钼酸铵，使磷生成黄色的磷钼酸络合

物。



加入氯化亚锡，将黄色磷钼酸络合物还原成兰色的磷钼酸络合物：



2. 试剂配制：

①硝酸：3:5

②高锰酸钾：2.5%

③亚硝酸钠：10%

④钼酸铵：8%

⑤氟化钠——氯化亚锡：称取氟化钠2.4g和氯化亚锡0.2g于100ml水中溶介后过滤使用。

3. 分析方法：称样0.2g于烧杯中，加硝酸10ml，加热溶介，赶尽氧化氮，补充少量水，加高锰酸钾2ml，煮沸2.5分钟，滴加亚硝酸钠还原过量的高锰酸钾，煮沸一分钟，流水冷却，移于100ml量瓶中，稀释至刻度，混匀，吸20ml于三角瓶中，加氟化钠——氯化亚锡16ml，钼酸铵4ml，在沸水浴上加热2.5分钟，流水冷却后，用2cm比色皿，红色滤光片（650微米）以水为空白，进行比色。

4. 标准曲线：称取不同含磷量的标样，按分析方法操作，求出消光值，绘制曲线。

5. 附注：

①氧化和还原时所用试剂和煮沸时间要准确控制。

②溶介试样时，须赶尽氧化氮黄烟。

③氯化钠——氯化亚锡溶液应当天配制。

④配制钼酸铵时，温度不应超过40℃。

⑤在沸水浴中加热时应均匀摇动，试液温度须控制在91～93℃之间。

⑥本法适用于含磷量在0.1%以下之样品，如超过0.1%时应酌量少吸取试样溶液，加辅助酸再按本法进行操作。

6. 准确度：

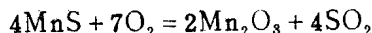
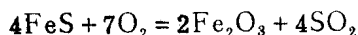
含磷%	± 允许误差%
<0.03.....	0.0025
0.31~0.050.....	0.0030

五、硫的测定——燃烧碘量法

1. 方法要点，钢样于高温下，通氧燃烧，使钢中的硫化物和氧生成二氧化硫，溶解于淀粉水溶液中，生成亚硫酸，然后用碘把亚硫酸氧化成硫酸，根据碘的用量计算生硫的百分含量。

化学反应如下：

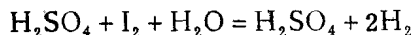
燃烧反应：



吸收反应：



碘的氧化反应：



2. 仪器装置：钢中定硫仪一套及附件。

3. 试剂配制：

①碘标液：称碘一克和碘化钾 5 克，加水少量，溶解后，稀至3500ml（贮于暗色瓶中）1ml 碘标液相当于硫的克数（a）

用标准钢样确定。

$$a = \frac{X \times G}{V \times 100}$$

式中：X——标准钢样中硫含量

G——标准钢样的重量（克）

V——滴定用去碘液的毫升数

②淀粉溶液：1克可溶性淀粉加少量水混匀后，加入100ml的沸水中，煮沸一分钟，清亮后，稀至3000ml。

③熔剂：粒状纯锡

4.分析方法：称钢样0.5g，平铺于磁舟中加0.2克熔剂，用小钩把磁舟推入燃烧管的中心（温度最高处），用胶塞把磁管塞紧，于定硫杯中加淀粉液约40ml，滴入碘标液几滴，通入氧气，当定硫杯中溶液开始退色时，立刻滴加碘标液，使溶液之兰色在燃烧过程中不消失，在定硫杯中的溶液退色慢时，应以较慢速度滴入碘标液，使溶液的淡兰色保持不变，继续通氧约一分钟后，取出磁舟，记下用去碘标液的ml数。

5.计算：

$$S \% = \frac{V \times a \times 100}{G}$$

式中：V——滴定用去碘标液的毫升数

a——1ml碘标液相当于硫之克数

G——试样重量（克）

6.附注：

①工作前应先检查仪器的接触是否漏气。

②燃烧管中的氧化物应经常清除干净。

③球形干燥管中的玻璃棉和棉花不可过紧和过松，应根据使用情况及时更换。