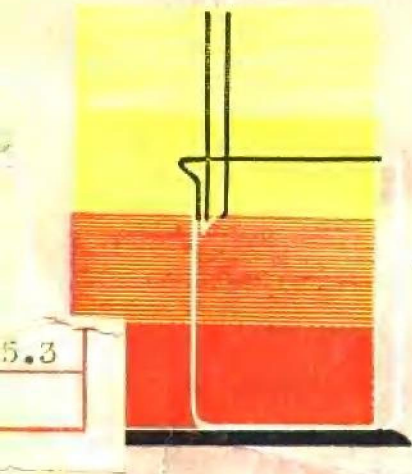


材料 化学分析方法

有色金属分析

长春第一汽车制造厂工艺处 编



吉林人民出版社

材料化学分析方法

有色金属分析

长春第一汽车制造厂工艺处编

吉林人民出版社

前 言

为了适应我国社会主义现代化建设的需要，确保材料和质量，我们根据本单位使用的材料化学分析方法和实践经验，并吸取了兄弟单位的宝贵经验，编写了《材料化学分析方法》一书。

《材料化学分析方法》共分两册出版，即钢铁分析和有色金属分析。第一册钢铁分析已于1974年由吉林人民出版社出版，本册为有色金属分析。

本书是工艺处化学光谱试验室化学分析工作人员多年试验的总结，由张惠珠、闵环同志执笔编写。但由于我们技术水平有限，书中还可能存在一些缺点和错误，恳切希望广大读者批评指出。

长春第一汽车制造厂工艺处

一九七八年十一月

目 录

第一章 铜及铜合金的分析	1
一、纯铜中铜量的测定—电解法	1
二、铜量的测定	3
(一) 电解法	3
(二) 碘量法	7
三、铅量的测定	9
(一) 电解法	9
(二) 电解分离—EDTA 容量法	11
(三) 重铬酸钾—硝酸铋容量法	12
(四) 硫酸铅—硫酸钾沉淀分离—EDTA 容量法	15
(五) 极谱法	17
四、锡量的测定	19
(一) 硫脲掩蔽—EDTA 容量法	19
(二) 邻苯二酚紫—溴化十六烷基三甲胺比色法	22
五、锌量的测定	23
(一) EDTA 容量法	23
(二) 铅钡混晶掩蔽—EDTA 容量法	26
(三) 焦磷酸锌重量法	28
六、铝量的测定	30
(一) 铝试剂比色法	30
(二) 氢氧化钠分离—EDTA 容量法	33
(三) EDTA 直接滴定法	35

七、硅量的测定	37
(一) 重量法	37
(二) 钼蓝比色法	38
(三) 硫脲还原—钼蓝比色法	40
八、铁量的测定	42
(一) 磺基水杨酸比色法	42
(二) 硫氰酸钾比色法	46
(三) EDTA—H ₂ O ₂ 比色法	49
(四) EDTA 容量法	51
九、锰量的测定	53
(一) 亚砷酸钠—亚硝酸钠容量法	53
(二) 过碘酸钾比色法	55
十、镍量的测定	56
(一) 丁二肟比色法	56
(二) EDTA 容量法	58
十一、磷量的测定	60
(一) 乙醚萃取—钼蓝比色法	60
(二) 钼钼黄比色法	63
十二、砷量的测定	65
(一) 砷钼蓝比色法	65
(二) 混浊度比色法	67
十三、铈量的测定	70
(一) 结晶紫比色法	70
(二) 孔雀绿比色法	73
(三) 高锰酸钾容量法	76
十四、铋量的测定	79
(一) 马钱子碱比色法	79

(二) 碘化钾比色法	81
十五、稀土总量的测定—铜试剂氯仿萃取分离—偶氮胂Ⅲ比色法	83
十六、康铜中铜镍量的测定—EDTA容量法	85
十七、镉铜合金中镉量的测定—EDTA容量法	88

第二章 铜电极合金的分析.....91

一、镁量的测定	91
(一) EDTA 容量法	91
(二) 铬黑T比色法	93
(三) 焦磷酸镁重量法	96
二、铁量的测定	98
(一) 磺基水杨酸比色法	98
(二) 硫氰酸钾比色法	99
三、铝量的测定—铝试剂比色法	101
四、镍量的测定—丁二肟比色法	103
五、铬量的测定—过硫酸铵—亚硝酸钠法	104
六、硅量的测定—钼蓝比色法	106
七、银量的测定—打萨宗—四氯化碳萃取比色法	106
八、镉量的测定—打萨宗—四氯化碳萃取比色法	109
九、锌量的测定—打萨宗—四氯化碳萃取比色法	111

第三章 铝合金的分析..... 116

一、硅量的测定	116
(一) 重量法	116
(二) 氟硅酸钾容量法	118
(三) 钼黄比色法	120

(四) 钼蓝比色法	121
二、铜量的测定	123
(一) 电解法	123
(二) 双环己酮乙二酰双脲比色法	125
(三) 铜试剂比色法	126
(四) 铜试剂—四氯化碳萃取比色法	129
三、铁量的测定—硫氰酸钾比色法	131
四、钴量的测定—亚硝基 R 盐比色法	132
五、镍量的测定—丁二肟比色法	133
六、锌量的测定	136
(一) 极谱法	136
(二) 电解法	138
(三) EDTA 容量法	140
七、锰量的测定—亚砷酸钠—亚硝酸钠容量法	143
八、铈量的测定—碘化钾比色法	145
九、钛量的测定—过氧化氢比色法	147
十、镁量的测定	150
(一) EDTA 容量法	150
(二) 铬变酸 2R 比色法	152
(三) 焦磷酸镁重量法	154
十一、稀土总量的测定	157
(一) 偶氮胂Ⅲ直接比色法	157
(二) 铜试剂氯仿萃取分离—偶氮胂Ⅲ比色法	159
十二、锡量的测定	161
(一) 邻苯二酚紫—溴化十六烷基三甲胺比色法	161
(二) 茜素紫比色法	163
十三、铅量的测定—极谱法	166

第四章 巴氏合金的分析	168
一、铅量的测定	168
(一) 电解法	168
(二) EDTA 容量法	170
二、铜量的测定	173
(一) 双环己酮乙二酰双脒比色法	173
(二) 铜试剂比色法	175
三、锡量的测定—EDTA 容量法	178
四、锑量的测定—高锰酸钾容量法	181
五、碲量的测定—混浊度比色法	182
六、铁量的测定—磺基水杨酸比色法	184
第五章 锌合金的分析	187
一、铜量的测定	187
(一) 双环己酮乙二酰双脒 (BCO) 比色法	187
(二) 铜试剂比色法	189
二、铁量的测定—磺基水杨酸比色法	191
三、铝量的测定	193
(一) 苯甲酸铝重量法	193
(二) EDTA 容量法	195
(三) 铝试剂比色法	197
四、镁量的测定—EDTA 容量法	198
五、铅、镉量的测定—极谱法	201
六、锡量的测定	203
(一) 邻苯二酚紫—溴化十六烷基三甲胺比色法	203
(二) 茜素紫比色法	205

七、硅量的测定—硅钼蓝比色法	207
第六章 银焊合金的分析	209
一、铜量的测定—EDTA 容量法	209
二、银量的测定—硫氰酸钾容量法	211
三、锌量的测定—EDTA 容量法	212
附录 有色金属与合金材料牌号及化学成分表	214

第一章 铜及铜合金的分析

一、纯铜中铜量的测定——电解法

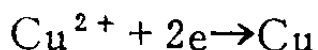
本法适用于纯铜。

I 方法要点

1. 试样溶解于硝酸中。



2. 加入过量的硝酸铵及少许硫酸，使生成铜的镀层光亮而紧密，不容易氧化。在铂阴极上二价铜被还原，析出金属铜。



3. 用比色法测定残存于溶液中之铜，即将电解后之溶液稀释至一定体积，取出一部分试液于 PH8.6~9.3 范围内，加入双环己酮乙二酰双脘，使生成蓝色的络离子。

比色得到的铜量与电解测得的铜量相加即为试样含铜量。

II 试剂

1. 硝酸(1:1)。

2. 硫酸(1:1)。

3. 硝酸铵：固体。

4. 尿素：固体。

5. 无水乙醇：化学纯。

6. 柠檬酸铵溶液：25%。溶于10%氢氧化铵中。

7. 缓冲溶液: $\text{PH} = 9.5$ 。于 200 毫升水中, 加入新开启的浓氨水 50 毫升及冰醋酸 27 毫升, 搅匀后, 以水稀至 1000 毫升。

8. 双环己酮乙二酰双脲溶液 (简称 BCO): 0.1%。称取 0.5 克 BCO 于 40 毫升乙醇中, 加入沸水 400 毫升, 搅拌溶解, 冷却, 稀至 500 毫升。

9. 铜标准溶液: 称取纯铜 0.1 克, 以硝酸(1:1) 10 毫升溶解, 稀至 1000 毫升。1 毫升 = 0.0001 克铜。使用前再稀释 10 倍。1 毫升 = 0.01 毫克铜。

III 分析方法

1. 称取试样 1.5 克于 200 毫升的烧杯中, 盖上表面皿, 加入硝酸(1:1) 35 毫升, 待剧烈反应停止后, 加热煮沸 5 分钟驱尽氮的氧化物, 加水将溶液稀释至 150 毫升左右, 加入硝酸铵(固体) 5 克, 硫酸(1:1) 10 毫升。

2. 将溶液进行电解(调至电流为 1 安培), 至铜全部沉积为止, 在不切断电流情况下迅速取下电解溶液, 用水洗涤电极(洗液洗入原烧杯中), 再套上盛有蒸馏水的烧杯洗涤, 切断电流, 取下阴极, 以酒精洗涤, 然后在 105°C 烘箱中烘干约 2 ~ 3 分钟, 立即将阴极放入干燥器中, 冷却后称重, 电解前后阴极重量之差, 即为铜之重量 A (克)。

3. 将电解后之溶液移入 250 毫升的容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀, 吸取上述溶液 5 毫升于 50 毫升容量瓶中, 加柠檬酸铵溶液(25%) 5 毫升, 缓冲溶液($\text{PH} 9.5$) 20 毫升, BCO 溶液(0.1%) 10 毫升, 以水稀至刻度, 摇匀。

4. 于 72 型分光光度计上, 以水为对比液, 读取消光值, 在工作曲线上查得电解后残余铜百分含量(B%)。

比色条件:

波长：600毫微米；

比色皿：3厘米。

5. 工作曲线的绘制：吸取铜标准溶液（1毫升 = 0.01毫克铜）1、2、3、4、5毫升，分别置于50毫升容量瓶中，按上述方法发色，测定消光值，并绘制工作曲线。

6. 计算方法：

$$\text{Cu}\% = \frac{A \times 100}{G} + B\%$$

式中：G——试样重（克）。

A——阴极上析出铜的克数。

B——电解后的溶液经比色后所得铜的百分含量。

IV 注意事项

1. 溶样时，氮的氧化物要赶尽。
2. 刚开始电解时不宜加入尿素，因铜容易氧化发黑，在电解后期，如阴极气泡多，铜上不去，可加入少许尿素。
3. 加入固体硝酸铵，可增加硝酸根离子，以防止氢在阴极上析出，这样能电解得到粉红色光亮的铜。
4. 制备缓冲液及柠檬酸铵溶液所需之氨水，要用新开启的浓氨水配制。

二、铜量的测定

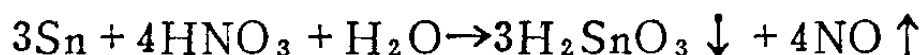
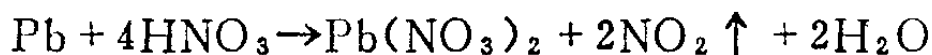
（一）电 解 法

本法适用于青铜、黄铜及锡青铜等。

I 方法要点

1. 试样溶解于硝酸中：





2. 过滤分离偏锡酸后, 将溶液进行电解, 此时在阴极上析出金属铜, 在阳极上析出二氧化铅。

3. 用比色法测定残存于溶液中的铜, 即将电解后的溶液, 稀释至一定体积, 取出部分试液, 于 PH8.6~9.3 范围内加入双环己酮乙二酰双脘, 使生成蓝色的络离子。

比色得到的铜量与电解测定之铜量相加, 即为试样的含铜量。

II 试 剂

1. 硝酸: (1:1); 2%。

2. 硝酸铵溶液: 10%。

3. 无水乙醇: 化学纯。

4. 柠檬酸铵溶液: 25%。溶于10%氢氧化铵中。

5. 缓冲溶液: PH9.5。于200毫升水中, 加入新开启的浓氨水50毫升及冰醋酸27毫升, 搅匀后以水稀至1000毫升。

6. 双环己酮乙二酰双脘溶液 (简称BCO): 0.1%。称取0.5克 BCO 于40毫升无水乙醇中, 加入沸水400毫升, 搅拌溶解, 冷却, 稀至500毫升。

7. 硫酸: (1:1)。

8. 铜标准溶液: 称取纯铜0.1克, 以硝酸(1:1)10毫升溶解, 稀至1000毫升。1毫升=0.0001克铜。使用前再稀释10倍。1毫升=0.01毫克铜。

III 分析 方法

1. 称取试样1克置于200毫升烧杯中, 盖上表面皿, 加入硝酸(1:1)30毫升溶解, 待激烈反应停止后, 加热驱尽氮的氧化物, 如果为锡青铜, 则加入沸水40毫升, 热硝酸

铵溶液(10%)20毫升,小心煮沸5~10分钟,在温热处保温30分钟,趁热过滤(用两张紧密定量滤纸,并加少许定量滤纸浆),以硝酸(2%)洗净铜离子,再以热水洗三次。收集滤液及洗液,使溶液体积约为150毫升,冷却后加入硫酸(1:1)5毫升,搅匀,用两个半块表面皿覆盖,进行电解,调整电流强度为1安培,一直电解至铜全部沉积为止,在不切断电流情况下迅速取下溶液,用水洗涤电极(洗液洗入原烧杯中),再套上盛有蒸馏水的烧杯洗涤,切断电流,取下阴极,放入盛有无水乙醇的烧杯中洗涤一次,然后于105℃之烘箱中烘干约2~3分钟,立即将阴极放入干燥器中,冷却后称重。电解前后阴极重量之差即为铜之重量(A)。

2. 将电解后之溶液移入250毫升容量瓶中,以水稀释至刻度(此溶液留作测定残余铜量及铁、铝、锌量之用)。

吸取上述溶液5毫升于50毫升容量瓶中,加柠檬酸铵溶液(25%)5毫升,缓冲溶液(PH9.5)20毫升,BCO溶液(0.1%)10毫升,以水稀至刻度,摇匀。

于72型分光光度计上,以水为对比液,读取消光值,在工作曲线上查得电解后残余铜百分含量(B%)。

比色条件:

波 长: 600毫微米;

比色皿: 3厘米。

工作曲线的绘制: 吸取铜标准溶液(1毫升=0.01毫克铜)0、1、2、3、4、5毫升,分别置于50毫升容量瓶中,按上述方法发色,测定消光值并绘制工作曲线。

3. 计算方法:

$$\text{Cu}\% = \frac{A \times 100}{G} + B\%$$

式中：G——试样重（克）。

A——阴极上析出铜的克数。

B——电解后的溶液经比色后所得铜的百分含量。

IV 注意事项

1. 如发现阴极上析出铜的颜色发黑时（即铜被氧化），则表示酸度不够；如酸度太大，则会延迟电解时间。

2. 测定锡青铜中铜量时，由于偏锡酸要吸附少量铜，因此对于要求精确度较高的试样，必须用下述两法之一进行处理：

（1）称取试样1克置于200毫升烧杯中，加入硝酸（1:1）30毫升，盖上表面皿，待激烈作用停止后，取下表面皿，加氟氢酸（40%）2毫升，低温加热驱尽氮的氧化物，加入硝酸铵5克，加水使溶液体积约为150毫升，冷却。若铅量 $>1\%$ 时，则调整电流强度为1安培时进行电解，电解2~2.5小时后，加入硫酸（1:1）5毫升（不切断电流），搅拌，继续电解至铜全部沉积为止（共约4小时）。若铅量 $<1\%$ 时，则加硫酸（1:1）5毫升，于1安培电流强度时进行电解（以下同分析方法）。

（2）将偏锡酸沉淀及滤纸，放于原烧杯中，加入浓硝酸20毫升，高氯酸15毫升，加热蒸发至冒烟。取下稍冷，加氢溴酸20毫升，加热冒烟数分钟。若此时溶液仍呈混浊，则再加氢溴酸10毫升，重复处理一、二次，直至锡全部除尽为止。最后加热冒烟至干涸，加硝酸（1:1）5毫升，加热溶解盐类，将此溶液与电解后之溶液合并，共同转移到250毫升容量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。

吸取上述溶液5毫升于50毫升容量瓶中，进行比色测定，操作方法与上述方法相同。

所得铜量(%)与电解法测得的铜量(%)相加即为试样含铜量。

3. 分析铅量1%以上的锡青铜试样时,在电流强度1安培时先电解二小时,然后加硫酸(1:1)5毫升(不切断电流),继续电解1~2小时。否则会导致铜量偏高。

(二) 碘 量 法

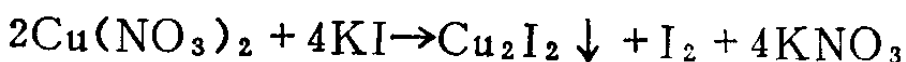
本法适用于黄铜。

I 方法要点

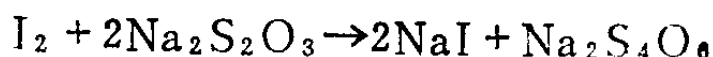
1. 试样溶解于硝酸中。



2. 加入碳酸钠中和酸后,在醋酸溶液 $\text{PH} = 3.3 \sim 4.0$ 时,用过量的碘化钾将二价铜还原成很难溶于稀酸的碘化亚铜,并释出与铜等当量的碘。



3. 释出的碘用硫代硫酸钠溶液滴定。



II 试 剂

1. 硝酸: (1:4)。

2. 无水碳酸钠: 固体。

3. 冰醋酸。

4. 碘化钾: 固体。

5. 淀粉溶液: 取淀粉1克,先用少量水搅匀后,加入100毫升沸水,充分搅匀,冷却后再加入碘化钾2克。

6. 硫氰酸钾溶液: 5%。

7. 硫代硫酸钠标准溶液: 0.1N。

1毫升硫代硫酸钠标准溶液相当于铜的克数(a),以纯

铜标定之：精确称取纯铜 1 克，加硝酸（1：1）15 毫升，加热溶解，驱尽氮的氧化物，移入 250 毫升容量瓶中稀释至刻度。吸取此溶液 25 毫升，按分析方法进行标定，并按下式计算：

$$a = \frac{0.1}{V_1}$$

式中：0.1——所取纯铜的克数。

V_1 ——滴定所用硫代硫酸钠标准溶液的毫升数。

III 分析方法

称取试样 0.2 克于 300 毫升锥形瓶中，加入硝酸（1：2）10 毫升，待试样溶解后，驱尽氮的氧化物，冷却后加入水 50 毫升，加入固体碳酸钠中和至有蓝色碳酸铜沉淀析出为止，加入冰醋酸 2 毫升，然后加入碘化钾 2 克，立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈浅黄色时，加入淀粉指示剂约 5 毫升（溶液呈蓝色），硫氰酸钾（5%）5 毫升，继续滴定至蓝色消失，溶液转为白色时即为滴定终点。

计算方法：

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

式中：a——1 毫升硫代硫酸钠标准溶液相当于铜量的克数。

V——滴定所用硫代硫酸钠标准溶液的毫升数。

G——试样重（克）。

IV 注意事项

1. 淀粉指示剂必须在硫代硫酸钠溶液将所析出的碘大部分滴定时再加入，否则造成过多的碘—淀粉吸附物，使硫代硫酸钠的反应进行极慢。