

实用快速 化学分析 新方法

SHIYONG KUAISU
HUAXUE FENXI
XINFANGFA

衡兴国 黄按佑 编著

G F G Y G B S

实用快速化学分析新方法

衡兴国 黄按佑 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

实用快速化学分析新方法/衡兴国, 黄按佑编著。—北京: 国防工业出版社, 1996. 3

ISBN 7-118-01463-X

I. 实… II. ①衡… ②黄… III. 化学分析: 金属分析-分析方法 IV. TG115.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 05504 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京怀柔新华印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 33¹/₄ 768 千字

1996 年 3 月第 1 版 1996 年 3 月北京第 1 次印刷

印数: 1--3000 册 定价: 40.90 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

前言

改革开放十四年来，我国工农业生产和国民经济得到很大的发展，取得了举世瞩目的伟大成绩，并推动和促进了科学技术的发展。材料化学分析这门科学技术也不例外，也取得了长足的进步和发展。

广大的化学分析工作者，从我国的实际国情出发，立足于自身的生产、科研和教学岗位上，以聪明的才智和辛勤的劳动，试验研究出许多针对性强、实用价值大的新的快速分析方法，取得了丰硕的成果。但是迄今尚未见到这方面的专著出版问世。有数量相当可观的好的方法仍分散或淹没于浩瀚的资料海洋之中，这是一件十分遗憾的事情。

科学技术是第一生产力，在当前深化改革扩大开放和市场经济的大潮中，科学技术显示出它的重要意义和强大的生命力。资料不在于占有，而在于应用。我们根据国内的实际情况，包括国产和进口的仪器与试剂的现有条件、实施的可能性、技术的先进性、方法无毒性，进行收集筛选，认真反复地分析研究后，编写出这部《实用快速化学分析方法》一书。

快速化学分析在理化检测工作中占据十分重要地位，时间就是效益，快速化学分析就显得更为重要。无论在分析质量、分析速度或在节省人力、物力和财力方面，都具有相当的优势，倍受广大化学分析工作者的欢迎。

快速分析方法与常规分析方法的主要区别是：在保证分析结果准确性的前提下，强化时间概念，突出一个“快”字上，简化操作手续，提高分析速度。用快速分析方法所测得的结果，均能保证在一类或二类公差范围之内。它与常规分析方法及高速分析方法本为一母所生的亲兄弟，但各有其独特的个性。

本书中主要侧重于湿法化学分析方法，包括质量法、滴定法、配合滴定法及分光光度法等。这些方法都是来自生产、科研和教学第一线，有些来源于久经科研生产实践考验的现行工艺，所以针对性和适用性都比较强，具有一定的推广和应用价值。

在编写本书过程中，曾得到中国兵器工业总公司张锐生高级工程师，内蒙第一机械制造厂汤宝骏总工程师、刘顺发副总工程师、郭剑仁副总冶金师、顾锦章、刘克温高级工程师，五二研究所科协主席、中国兵工学会金属材料学会副主任委员兼总干事李茂山高级工程师、李贯一高级工程师，重庆长安机器厂理化处陈必友高级工程师，还有代超群、高伟、张卫东工程师等的大力支持和帮助。在此一并表示诚挚的谢意！

由于时间仓促和水平有限，书中缺点和错误在所难免，恳请广大读者提出批评指正。

编者

1993年9月

于内蒙包头

目 录

第一章 普碳钢及合金钢的快速

分析 1

第一节 碳的测定 1

一、非水滴定法 1

二、非水电位滴定法 2

三、碳硫联合光电自动滴定法 5

四、红外吸收法 6

附钢铁中游离碳的快速测定 8

第二节 硫的测定 9

一、燃烧-碘量法 9

二、碳硫联合光电自动滴定法 11

第三节 磷的测定 11

一、钼盐-抗坏血酸钼蓝光度法 11

二、抗坏血酸-氯化亚锡还原钼蓝
光度法 13附氟化钠-氯化亚锡-抗坏血酸
光度法 14

三、铋-磷-钼蓝光度法 15

四、氟化钠-氯化亚锡钼蓝
光度法 16

第四节 硅的测定 17

一、硫酸亚铁铵还原-硅钼蓝
光度法 17

附硅钼蓝快速光度法 19

二、抗坏血酸还原-硅钼蓝
光度法 20

三、硅钼杂多酸-甲基绿光度法 21

四、硅锰连续光度法 23

第五节 锰的测定 25

一、亚砷酸钠-亚硝酸钠滴定法 25

附高氯酸除铬-亚砷酸钠-亚硝酸钠
滴定法 26

二、高锰酸光度法 26

三、硝酸铵氧化-三价锰滴定法 27

四、高氯酸氧化-三价锰光度法 28

五、锰铬连续滴定法 29

六、锰铬连续光度法 31

七、锰铬钒连续滴定法 33

八、锰铬同时测定 35

第六节 铬的测定 37

一、高氯酸氧化-亚铁滴定法 37

二、高氯酸氧化光度法 38

三、偶氮氯肼 I 光度法 38

四、二苯偕肼光度法 40

五、铬天青 S-溴化十六烷基三甲铵
分光光度法 41

六、铬钒连续滴定法 43

第七节 铜的测定 45

一、铜镍钼联合光度测定法 45

二、PAN-CPB 光度法 47

三、铜-碘化物-罗丹明 B 光度法 48

四、PAN 光度法 50

五、Co(II)-PAN-CCl₄ 萃取光度法 51

第八节 镍的测定 53

一、丁二肟光度法 53

二、三壬胺萃取-EDTA 配合
滴定法 53

三、EDTA 配合滴定法 55

第九节 钼的测定 57

一、硫氰酸铵-硫酸钛-氯化亚锡
光度法 57二、硫氰酸铵-亚铁盐-抗坏血酸
光度法 57三、钼(VI)-SCN⁻-罗丹明 B 分光
光度法 59四、邻羟基萘基荧光酮-CTMAB
光度法 61

第十节 钒的测定 63

一、高氯酸氧化-亚铁滴定法	63	第十六节 铈的测定	106
附高锰酸钾氧化-亚铁滴定法	64	一、二甲酚橙光度法	106
又附六次甲基四胺还原-硫酸亚铁铵 滴定法	66	二、5-Br-PADAP-酒石酸直接 光度法	107
二、钒-5-Br-PADAP-H ₂ O ₂ 直接 光度法	67	第十七节 铝的测定	108
三、钼试剂-三氯甲烷萃取光度法	69	一、铬天青 S 光度法	108
四、钼铬连续滴定法	70	二、铬天青 S-乳化剂 OP 直接 光度法	109
五、钼钛连续光度法	71	三、偶氮氯膦 I 光度法	112
第十一节 钨的测定	73	四、二溴硝基偶氮氯膦光度法	114
一、钨蓝光度法	73	第十八节 锡的测定	115
二、对苯二酚直接光度法	74	一、水杨基荧光酮直接光度法	115
三、溴连苯三酚红直接光度法	76	二、CTMAB-苯芴酮光度法	118
四、茜素红-溴化十六烷基吡啶吸光 光度法	77	第十九节 锑的测定	119
五、邻氯苯基荧光酮吸光光度法	79	一、氯化亚锡-孔雀绿光度法	119
六、钨铬钒锰联合测定法	80	第二十节 稀土的测定	121
第十二节 钛的测定	83	一、偶氮氯膦-PN 直接光度法	121
一、二安替比林甲烷-氯化亚锡萃取 光度法	83	二、丙酮-水介质中偶氮氯膦-MA 直接 光度法	122
二、钛-5-Br-PADAP-羟胺氯乙酸体系 光度法	84	三、偶氮氯膦-MA 光度法	123
三、苯基荧光酮-TritonX-100 光度法	87	四、偶氮氯膦-DBS 直接光度法	124
四、Ti-F ⁻ -TPC-TritonX- 100 光度法	89	第二十一节 硼的测定	126
五、PMBP 萃取光度法	91	一、次甲基蓝-二氯乙烷萃取法	126
第十三节 钴的测定	93	二、酸碱滴定法	128
一、3, 5-二溴-PADAT 直接吸光 光度法	93	第二十二节 砷的测定	129
二、Fz-I 直接分光光度法	95	一、砷锑钼蓝光度法	129
第十四节 锆的测定	97	第二十三节 氮的测定	130
一、半二甲酚橙-溴化十六烷基三甲铵 光度法	97	一、化学法	130
二、苯芴酮-溴化十六烷基吡啶分光 光度法	99	第二章 铁及铁合金的快速分析	133
第十五节 铋的测定	101	第一节 生铁的分析	133
一、碘化钾-罗丹明 B 吸光光度法	101	碳的测定	133
二、碘化钾-罗丹明 B-聚乙烯醇 光度法	104	一、非水滴定法	133
		硫的测定	133
		一、燃烧-碘量法	133
		磷的测定	133
		一、铋盐-抗坏血酸钼蓝光度法	133
		二、抗坏血酸-氯化亚锡还原钼蓝 光度法	134

硅的测定	134
一、硫酸亚铁铵还原-硅钼蓝光度法	134
锰的测定	134
一、亚砷酸钠-亚硝酸钠滴定法	135
二、高锰酸光度法	135
钒的测定	135
一、钒、钛连续光度法	135
铈的测定	135
一、氯化亚锡-孔雀绿光度法	135
砷的测定	135
一、砷铈钼蓝光度法	135
第二节 生铁八元素系统分析	135
磷的测定	135
一、磷钒钼黄光度法	135
二、磷钼蓝光度法	136
硅的测定	137
一、硅钼蓝光度法	137
锰的测定	138
一、高锰酸光度法	138
铬的测定	139
一、二苯偕肼光度法	139
镍的测定	139
一、碘化钾-丁二肟光度法	139
钼的测定	140
一、硫氰酸盐-氯化亚锡光度法	140
铜的测定	141
一、BCO 光度法	141
钛的测定	142
一、变色酸光度法	142
第三节 球铁中铈组稀土总量及镁的分析	143
铈组稀土总量的测定	143
一、DBC-偶氮胂直接光度法	143
二、偶氮胂-MA 光度法	144
镁的测定	146
一、偶氮胂 I 光度法	146
二、稀土总量与镁联合直接光度法	147

第四节 稀土球铁中稀土总量及镁的分析	149
稀土总量的测定	149
一、偶氮胂-MA 光度法	149
镁的测定	150
一、偶氮胂 I 光度法	150
二、兴多偶氮胂 I 直接光度法	151
第五节 稀土铸铁中稀土总量的测定	152
一、偶氮胂-MA 光度法	152
第六节 硼铸铁中硼的测定	154
一、HPTA 光度法	154
二、硼铬联合光度法	155
第七节 硅铁的分析	158
硅的测定	158
一、质量法	158
二、硅氟酸钾滴定法	159
锰的测定	160
一、氢氟酸分解-亚砷酸钠-亚硝酸钠滴定法	160
二、锰、铬、磷连续光度法	161
钙的测定	163
一、钙色素光度法	163
第八节 锰铁的分析	164
锰的测定	164
一、EDTA 滴定法	164
二、高氯酸氧化-亚铁滴定法	165
磷的测定	166
一、抗坏血酸-磷钼蓝差示光度法	166
硅的测定	168
一、硅、磷连续光度法	168
第九节 钼铁的分析	170
钼的测定	170
一、双向差示光度法	170
锰的测定	171
一、亚砷酸钠-亚硝酸钠滴定法	171
硅的测定	172
一、硅钼蓝光度法	172
二、氟硅酸钾滴定法	173

磷的测定.....	174	第三章 有色金属及合金的快速	
一、钒钼黄光度法.....	174	分析.....	192
第十节 铬铁的分析.....	175	第一节 铜合金的分析.....	192
铬的测定.....	175	铜的测定.....	192
一、过硫酸铵氧化-亚铁滴定法.....	175	一、铜氨配体离子差示光度法.....	192
磷的测定.....	176	二、碘量法.....	193
一、钒钼黄光度法.....	176	三、铜锌联合配合滴定法.....	194
二、乙醚萃取-磷钼蓝光度法.....	177	锌的测定.....	195
锰的测定.....	178	一、配合滴定法.....	195
一、高锰酸光度法.....	178	二、二甲酚橙铅锌连续光度法.....	195
硅的测定.....	179	三、铅锌配合滴定法.....	197
一、硅钼蓝光度法.....	179	铅的测定.....	199
第十一节 钨铁的分析.....	180	一、无氰配合滴定法.....	199
钨的测定.....	180	二、MTB 光度法.....	201
一、8-羟基喹啉质量法.....	180	三、铅锌配合滴定法.....	203
二、硫氰酸盐光度法.....	181	铝的测定.....	203
磷的测定.....	182	一、EDTA 直接配合滴定法.....	203
一、乙醚萃取-磷钼蓝光度法.....	182	二、EDTA 配合锌盐返滴定法.....	204
硅的测定.....	182	三、偶氮氯膦 I 光度法.....	206
一、硅钼蓝光度法.....	182	四、TritonX-100-铬天青 S 直接吸光 光度法.....	207
第十二节 钛铁的分析.....	183	五、铬青 R 直接光度法.....	209
钛的测定.....	183	六、Al-CAS-CTMAB 胶束增溶 光度法.....	210
一、硫酸高铁铵滴定法.....	183	磷的测定.....	213
二、过氧化氢光度法.....	184	一、罗丹明 B-磷钼酸盐三元离子 缔合物光度法.....	213
硅、磷的测定.....	185	二、磷砷连续光度法.....	215
一、硅磷系统分析.....	185	钴的测定.....	216
第十三节 钒铁的分析.....	186	一、PAN-TritonX-100 直接 光度法.....	216
钒的测定.....	186	铋的测定.....	217
一、钒、磷系统分析.....	186	一、TIAB 光度法.....	217
二、甲醛-亚铁滴定法.....	188	二、偶氮氯膦-MA 光度法.....	219
锰的测定.....	189	铈的测定.....	221
一、亚砷酸钠-亚硝酸钠滴定法.....	189	一、SAF-CTMAB 直接分光 光度法.....	221
第十四节 铋铁的分析.....	189	铈及稀土总量的测定.....	223
铋的测定.....	189	一、氟化铵释放法.....	223
一、质量法.....	189		
二、二甲酚橙光度法.....	190		
第十五节 硼铁的分析.....	191		
硼的测定.....	191		
一、酸碱滴定法.....	191		

二、RE-CPA ■ -CTMAB 光度法·····	225	三、环己二胺四乙酸光度法·····	260
铁的测定·····	226	镁的测定·····	262
一、磺基水杨酸分光光度法·····	226	一、EDTA 直接配合滴定法·····	262
二、二安替吡啶甲烷光度法·····	227	二、铬变酸 2R 光度法·····	264
三、邻菲罗林光度法·····	229	三、二甲酚橙直接光度法·····	265
锡的测定·····	230	锌的测定·····	267
一、EDTA 配合-硝酸铅返滴定法·····	230	一、EDTA 配合滴定法·····	267
二、苯芴酮光度法·····	231	二、胶束增溶光度法·····	268
三、TIAB-CTMAB 吸光光度法·····	233	镍的测定·····	270
四、P-NPF-CTMAB 光度法·····	234	一、Ni-MTAMB-NaLS 体系直接吸光 光度法·····	270
锰的测定·····	236	二、铁镍双波长光度法·····	271
一、银盐-过硫酸铵-亚铁容量法·····	236	铁的测定·····	273
二、过硫酸铵-亚砷酸钠-亚硝酸钠 滴定法·····	237	一、二安替吡啶甲烷光度法·····	273
三、高锰酸光度法·····	238	二、1, 10-邻菲罗林-四碘荧光素 光度法·····	273
硅的测定·····	239	三、铁、镁联合光度法·····	275
一、硅钼蓝光度法·····	239	锆的测定·····	276
铍的测定·····	240	一、胶束增溶光度法·····	276
一、盐酸滴定法·····	240	二、香草基荧光酮光度法·····	278
锆的测定·····	242	三、槲皮素光度法·····	279
一、三溴偶氮胂直接光度法·····	242	四、锆、铁连续滴定法·····	281
二、偶氮胂 ■ 光度法·····	243	铈的测定·····	282
银的测定·····	244	一、邻氨基荧光酮直接光度法·····	282
一、玫瑰红试剂光度法·····	244	稀土总量的测定·····	284
铜合金中几元素的连续测定·····	245	一、DTPA 配合滴定法·····	284
一、铝铁锰连续光度法·····	245	铝合金中五元素系统分析·····	285
二、12-8-3-2 合金中四元素联合 测定法·····	248	一、锰、铁、硅、钛、铜系统 分析·····	285
三、铜铁连续滴定法·····	250	二、硅、镁、铜、铁、锰系统 分析·····	287
四、锌铅铜连续滴定法·····	252	第三节 锌合金的分析·····	290
第二节 铝合金的分析·····	254	铝的测定·····	290
硅的测定·····	254	一、三溴偶氮胂直接光度法·····	290
一、质量法·····	254	铜的测定·····	291
二、硅钼黄吸光光度法·····	254	一、PAN-CPB 光度法·····	291
三、硅钼蓝光度法·····	255	铁的测定·····	292
四、硅钼蓝双向示差光度法·····	256	一、邻菲罗林光度法·····	292
铜的测定·····	257	锆的测定·····	294
一、新亚铜灵吸光光度法·····	257		
二、5-Cl-PADAP 光度法·····	259		

一、三溴偶氮胂直接光度法	294	一、高锰酸钾滴定法	317
第四节 镁合金的分析	296	银的测定	318
铜的测定	296	一、Ag-SDS-5-Br-PADAP	
一、环己二胺四乙酸光度法	296	光度法	318
铁的测定	296	锡铅镉铋的连续测定	318
一、邻菲罗林光度法	296	一、锡铅镉铋连续滴定法	318
铝铍的连续测定	296	第八节 钛合金的分析	321
一、铝铍连续光度法	296	硅的测定	321
锆的测定	299	一、硅钼蓝光度法	321
一、EDTA 配合滴定法	299	钛汞的连续测定	322
二、三溴偶氮胂直接光度法	301	一、配合滴定法	322
第五节 银合金的分析	301	锰的测定	324
铁的测定	301	一、DCTA 配合滴定法	324
一、邻菲罗林光度法	301	钒的测定	326
锆的测定	301	一、二安替比林苯乙稀甲烷吸光	
一、DBN-一偶氮胂光度法	301	光度法	326
铈的测定	302	铈组稀土的测定	327
一、DBS-偶氮胂光度法	302	一、偶氮胂 DBS 光度法	327
第六节 铅基合金的分析	304	第九节 镍、钴基合金的分析	329
铅的测定	304	钛的测定	329
一、铅锡的连续滴定法	304	一、EDTA 配合滴定法	329
锡的测定	306	硼的测定	331
一、EDTA 配合滴定法	306	一、氢氧化钠-甘露醇滴定法	331
铈的测定	307	硅的测定	332
一、硫酸钾除铈-亮绿-甲苯萃取		一、硅钼蓝光度法	332
比色法	307	第十节 钴基合金粉末的系统	
钙镁联合的测定	308	分析	334
一、配合滴定法	308	硅的测定	334
砷的测定	310	一、硅钼蓝光度法	334
一、砷钼蓝光度法	310	铁的测定	335
银的测定	311	一、磺基水杨酸光度法	335
一、Ag-SDS-5-Br-PADAP		硼的测定	335
光度法	311	一、靛茜素乙酸酯光度法	335
第七节 锡基合金的分析	313	钨的测定	336
铜锡的连续测定	313	一、硫氰酸盐光度法	336
一、EDTA 配合滴定法	313	铬的测定	337
铅的测定	315	一、硫酸亚铁铵滴定法	337
一、PAN-6S 分光光度法	316	第十一节 其它有色合金的	
铈的测定	317	分析	338

铁的测定.....	338	纯镍中镁的测定.....	367
一、重铬酸钾滴定法.....	338	一、铬变酸 2R 光度法.....	367
钛的测定.....	339	电解钴中镍的测定.....	369
一、DAPM-CTA-Ti 光度法.....	339	一、PAN 光度法.....	369
锆的测定.....	341	钛中钙的测定.....	370
一、偶氮胂 III 直接光度法.....	341	一、偶氮胂 III 光度法.....	370
钴的测定.....	342	金属钙中氮的测定.....	372
一、亚硝基 R 盐光度法.....	342	一、奈试剂直接光度法.....	372
铈的测定.....	343		
一、氯代磺酚 C 示差分光光度法.....	343		
锆、铈的连续测定.....	345		
一、配合滴定法.....	345		
铟锡铅合金的连续测定.....	346		
一、EDTA 配合滴定法.....	346		
铟的测定.....	348		
一、EDTA 直接配合滴定法.....	348		
氯的测定.....	349		
一、氯化银浊度法.....	349		
碲的测定.....	350		
一、重铬酸钾滴定法.....	350		
第十二节 纯金属的分析.....	352		
纯铁中硅的测定.....	352		
一、硫脲-硅钼蓝光度法.....	352		
纯锌的分析.....	353		
一、铜、铁、锡、镉连续光度法.....	353		
纯锌中镉的测定.....	356		
一、镉-KI-吡啶红 G 吸光光度法.....	356		
纯铝中铝的测定.....	358		
一、配合滴定法.....	358		
金属镁中铜的测定.....	359		
一、Cu-Py-CAS-CTMAB 光度法.....	359		
纯镉中铜的测定.....	361		
一、BCO-乙醛直接光度法.....	361		
高纯锡中铋的测定.....	362		
一、PAR 分光光度法.....	362		
纯镍中砷的测定.....	364		
一、砷钼蓝光电比色法.....	364		
金属镍中钴的测定.....	365		
一、5-Br-PADAP 直接光度法.....	365		
		第四章 矿岩物及辅料的快速	
		分析.....	374
		第一节 铁矿石的分析.....	374
		铁的测定.....	374
		一、 W^{6+} 指示-铝箔-三氯化钛还原-重铬酸钾滴定法.....	374
		附氧化亚铁测定.....	375
		二、氯代磺酚 S-SnCl ₂ -K ₂ Cr ₂ O ₇ 滴定法.....	376
		三、抗坏血酸滴定法.....	377
		硅的测定.....	378
		一、质量法.....	379
		二、氟硅酸钾滴定法.....	380
		磷的测定.....	381
		一、铈-磷-钼蓝光度法.....	381
		二、抗坏血酸-盐酸羟胺还原-磷钼蓝分光光度法.....	382
		硫的测定.....	384
		一、燃烧-碘量法.....	384
		碳的测定.....	385
		一、燃烧-非水滴定法.....	385
		镁的测定.....	385
		一、偶氮胂 I 光度法.....	385
		氟的测定.....	387
		一、La-EDTA 配合滴定法.....	387
		第二节 锰矿石的分析.....	388
		锰的测定.....	388
		一、过硫酸铵-亚铁滴定法.....	388
		二、EDTA 配合滴定法.....	389
		三、锰、钙、镁联合测定法.....	390

硅的测定	393	二、抗坏血酸还原-新亚铜灵	
一、氟硅酸钾滴定法	393	直接光度法	419
磷的测定	393	铝的测定	421
一、磷和砷同时测定法	393	一、TTHA 快速配合-氯化锌返滴	
硫的测定	394	定法	423
一、燃烧-碘量法	394	铍的测定	423
铁的测定	394	一、偶氮氯膦 I 直接光度法	423
一、半二甲酚橙指示-EDTA		二、羟基偶氮胂光度法	425
配合滴定法	394	铋的测定	426
镁的测定	396	一、二硫代二安替比林甲烷萃取	
一、偶氮氯膦 I 光度法	396	光度法	426
二、铝、钙、镁联合测定法	396	镉的测定	429
第三节 铬矿的分析	398	一、试镉灵-吐温-80 吸光光度法	429
三氧化二铬的测定	398	银的测定	431
一、酸溶法	398	一、TMK 光度法	431
二、高锰酸钾氧化-亚铁滴定法	399	二、催化动力-光度法	432
三、过硫酸铵氧化-亚铁滴定法	400	金的测定	433
氧化亚铁的测定	401	一、TMK-吐温-20 光度法	433
一、五氧化二钒氧化法	401	二、TMK-聚乙烯醇光度法	435
第四节 钛矿的分析	402	三、硫代米蚰酮比色法	436
一、二氧化钛的测定法	402	钨的测定	437
二、钛精矿酸解液中高低含量钛的		一、茜素红-溴化十六烷基吡啶吸光	
测定法	404	光度法	437
三、全铁的测定法	405	硒的测定	437
四、亚铁的测定法	406	一、甲苯萃取-硒试剂光度法	437
五、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Ti_2O_3 及高钛渣中		稀土总量的测定	439
TiO_2 、 Ti_2O_3 的测定	408	一、偶氮氯膦 MN 光度法	439
六、铌的测定法	411	第六节 其它矿岩物及辅料的	
第五节 普通矿石的分析	412	分析	442
磷的测定	412	磷矿中五氧化二磷的测定	442
一、孔雀绿-钼磷杂多酸光度法	412	一、磷钒钼黄差示光度法	442
铁的测定	413	汞矿中汞的测定	443
一、无汞盐重铬酸钾滴定法	413	一、萃取滴定法	443
二、铁(Ⅲ)-邻菲罗林光化还原		铅锌矿和含锌矿物中锌的	
光度法	415	测定	445
二氧化硅的测定	416	一、EDTA 配合滴定法	445
一、聚环氧乙烷凝聚质量法	416	萤石中氟化钙的测定	446
铜的测定	418	一、 $\text{Zr}^{4+}-\text{F}^-$ -依来铬青 R 体系	
一、三乙烯四胺光度法	418	光度法	446

附蒸馏分离- $Zr(IV)-F^-$ -依来铬青 R	
分光光度法	447
高纯度镁砂中钙镁的测定	450
一、连续配合滴定法	450
菱镁粉中总钙量的测定	452
一、偶氮胂 III 直接光度法	452
菱镁矿、镁砂、石灰石、白云石	
中氧化钙的测定	453
一、EGTA 配合滴定法	453
石灰石、白云石中氧化钙与	
氧化镁的测定	455
一、二甲酚橙-CTMAB-EDTA 配合	
滴定法	455
石灰石、白云石、菱镁矿、镁砖中	
SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 及	
MgO 的系统分析	456
一、质量法、EDTA 配合滴定法、EDTA 配	
合-铜盐返滴定法	456
石灰石及其它矿石中镁的	
测定	459
一、铬黑 T 光度法	459
硅酸盐及粘土中亚铁的测定	460
一、邻菲罗林光度法	460
硅酸盐岩石亚铁的测定	462
一、 $Fe(II)$ -邻菲罗林- F^- -配合-氧化还原	
滴定法	462
石灰石中二氧化硅及氧化钙的	
测定	464
一、硅钼蓝光度法、EDTA 配合	
滴定法	464
砂石、白泥等高硅的测定	465
一、氟硅酸钾滴定法	465
白泥、硅石等硅质耐火材料中	
二氧化硅的测定	467
一、氢氧化钠滴定法	467

硅石、碳酸盐及磷灰石中铁铝的	
连续测定	469
一、CAB-CTMAB 吸光光度法	469
附录	472
一、常用酸和氨水的近似浓度	472
二、常用的酸碱指示剂	472
三、混合酸碱指示剂	473
四、常用的氧化还原指示剂	475
五、常用的缓冲溶液	475
六、金属氢氧化物沉淀 pH 值	476
七、氨水-铵盐法分离金属离子的	
情况	477
八、氢氧化钠沉淀分离的情况	477
九、常用的有机沉淀剂	477
十、标准电极电位表	479
十一、常用掩蔽剂掩蔽金属离子的	
条件	480
十二、金属离子的掩蔽剂	481
十三、常用萃取溶剂的物理常数 ...	483
十四、标准溶液的配制与标定	483
十五、光度分析中标准溶液的	
配制	494
十六、基准物质其干燥温度、	
时间	499
十七、配合滴定常用指示剂的配制	
方法	500
十八、元素的物理常数及其离子在酸碱	
溶液中存在的形态	501
十九、常见化合物的俗名	504
二十、常用的干燥剂	507
二十一、玻璃器皿洗涤剂的配制 ...	507
二十二、化验室防毒常识	508
二十三、相对原子质量表	509
参考文献	511

第一章 普碳钢及合金钢的快速分析

第一节 碳的测定

一、非水滴定法⁽¹⁾

(一) 简述

非水测碳在我国早已普遍应用。非水定碳有很多吸收体系，经过试验对比了各种非水溶剂对二氧化碳的吸收性能之后，提出用工业酒精-乙二胺体系为二氧化碳吸收剂。用敞口吸收器吸收后，连续通氧 5min 不进行滴定，二氧化碳毫无损失。

此法不仅适用于钢铁中碳的测定，而且适用于矿石中二氧化碳的测定。用此法测碳成本低，终点明显，效果良好，能满足生产要求。

(二) 方法要点

试样在 1250~1350℃ 的高温氧气流中燃烧生成二氧化碳，用工业乙醇-乙二胺体系吸收，以百里酚酞-酚酞为指示剂，用乙醇钾滴定至设定的浅蓝色为终点。

(三) 试剂与仪器

1. 指示剂：称取 0.28g 百里酚酞和 0.04g 酚酞溶于 100ml 工业乙醇中摇匀。
2. 吸收液：取乙二胺 45ml，加工业乙醇 945ml，加混合指示剂 10ml，摇匀。
3. 滴定液 A：称取 56g 氢氧化钾溶于工业乙醇 900ml 及丙三醇 100ml 中，摇匀保存在塑料瓶中备用。
4. 滴定液 B：取 A 液 100ml，用工业乙醇 900ml 稀释至 1000ml，摇匀（此溶液用于含碳量为 0.5% 以上的碳的测定）。
5. 滴定液 C：取 A 液 20ml，用工业乙醇 980ml 稀释至 1000ml 摇匀，（此溶液用于含碳量 0.5% 以下的碳的滴定）。
6. 燃烧炉：立式、卧式燃烧炉或电弧炉均可使用。
7. 吸收器：普通定碳吸收器，直径为 40mm，长为 200mm。在吸收器前面增设一洗气瓶，内装过氧化氢(30%)40ml、硫酸(ρ 为 1.84) 的 1+1 溶液 10ml 及少量二氧化钛溶液，以吸收消除硫的干扰。

(四) 分析方法

将炉温升至 1250~1350℃，在吸收器中加入吸收液 70ml，通氧，用乙醇钾溶液滴定至浅蓝色，并适当地通氧至色泽不变。

称取试样 0.5~1g，放入瓷舟内，加 1~2 根铜丝（助熔剂约 0.5g），将瓷舟推送到燃烧炉高温区中）通氧，当吸收液转变为起始设定的浅蓝色为终点。

碳的含量按下式计算求得：

$$C(\%) = \frac{T_c \times V_{\text{耗}}}{G_{\text{样}}} \times 100$$

1107455

式中 T_c ——乙醇钾滴定液对碳的滴定度；

$V_{\text{样}}$ ——滴定时消耗乙醇钾滴定液的毫升数；

$G_{\text{样}}$ ——试样称量(g)。

碳的滴定度的求得：乙醇钾滴定液可用相应浓度的苯二甲酸氢钾或基准碳酸钙(或钠)进行标定，滴定度符合理论值。也可采用近似含量的标样进行标定，滴定度更接近于实际情况。滴定度按下式计算求得：

$$T_c = \frac{A \times G_{\text{标}}}{V_{\text{标}} \times 100}$$

式中 A ——标样中碳的含量(%)；

$V_{\text{标}}$ ——滴定标样时消耗乙醇钾滴定液的毫升数；

$G_{\text{标}}$ ——标样称量(g)。

(五) 讨论

1. 吸收液比较试验

称取 200mg 碳酸钠若干份，在高温氧气流中燃烧后，用不同类型非水溶剂吸收，以 0.081mol/L 乙醇钾溶液滴定。试验结果表明：对二氧化碳的吸留乙二胺 > 甲醇 > 丙三醇 > 丙酮 > 工业酒精。

试验发现将有机胺配在滴定液与吸收液中，二氧化碳的吸收与有机胺的绝对量及高度有关。试验得出：吸收液高度控制在 7cm 以上，乙二胺加入量 3~4ml 即可，吸收率均达到 99% 以上。随高度的增加，吸收效果越来越好，说明乙二胺浓度已够用，在滴定液中无须再加乙二胺。

在非水溶液中即使有少量水份存在时，对测定也无影响，因为乙二胺对二氧化碳的吸收率较高，所以此法将乙二胺与工业乙醇直接混合配制，以降低成本。

2. 指示剂的选择

采用的指示剂有：百里酚酞、百里酚酞-百里酚蓝、百里酚酞-甲基红、百里酚酞-酚酞等。实践证明：百里酚酞混合指示剂变色效果最佳。百里酚酞与酚酞配制比例在 6:1 ~ 8:1 左右效果最好，实际选择两者比例为 7:1。酚酞比例大，红色过渡色强，终点拖；酚酞比例小，红色太浅，终点也不明显。

在非水溶剂中指示剂变色效果：丙三醇 > 丙酮 > 工业酒精 > 乙二胺 > 乙醇胺。

从上述两项试验可以看出：增加乙二胺量，可以增加二氧化碳的吸收率，但会降低指示剂变色效果。因此在保证二氧化碳吸收完全的条件下，尽可能减少乙二胺的用量。

3. 滴定液的配制

滴定用的氢氧化钾溶液可以直接配制在乙醇中，溶液稳定易于保存，但氢氧化钾在乙醇中溶解度小。如果在氢氧化钾-乙醇溶液中增加 10% 左右的丙三醇，可增加氢氧化钾的溶解度，氢氧化钾浓度由 0.02mol/L 提高到 1mol/L 也不产生沉淀。用工业酒精代替乙醇可降低成本，并可增加氢氧化钾的溶解度。

4. 干扰离子的影响及消除

硫使碳的结果偏高。硫的干扰可用钼酸根、二氧化锰、硫酸铜、碘酸钾及过氧化氢等吸收除硫。

二、非水电位滴定法⁽²⁾

(一) 简述

由于非水滴定法是用肉眼来判断滴定终点,所以对测定精度带来一定影响。非水滴定实际上就是一种酸碱滴定,可用电位滴定的方法对其终点控制。

此法提出只要配备一台酸度计,即可克服不易判断滴定终点的困难,并可大大地提高分析精度。

(二) 方法要点

试样在 1250~1350℃ 的高温氧气中燃烧,所生成的二氧化碳用乙醇-乙醇胺-水有机体系吸收,进行酸碱中和滴定,以浓度电位值指示滴定终点。

(三) 仪器与试剂

1. PHS-3 数字式酸度计(上海第二分析仪器厂产品)。
2. 217 型甘汞电极(上海电光仪器厂产品)。
3. 231 型玻璃电极(上海第二分析仪器厂和上海电光仪器厂产品)。
4. 普通定硫吸收杯。
5. 颗粒活性二氧化锰:固体。
6. 氢氧化钾溶液:20%;称取 20g 氢氧化钾加水溶解,并准确地稀释至 100ml,摇匀,贮存在塑料瓶中。
7. 非水标准溶液:吸取 20% 的氢氧化钾液若干毫升于 500ml 乙醇中,并补加水至 50ml,加 50ml 乙醇胺、10ml 0.5% 百里香酚酞溶液,用乙醇稀释至 1000ml,摇匀备用。

(四) 分析方法

1. 分析前的准备

将炉温升至 1250~1350℃ 的同时,打开 PHS-3 数字式酸度计,并把旋钮调至 mV 档,预热 30min,把电极接到酸度计上,并插入吸收杯中,由滴定管注入非水标准溶液至吸收杯标线(即能使电极浸没,并高出电极 10mm),按分析方法烧两份试样后,滴加非水标准溶液至预先设定的电位值。

2. 分析方法

称取试样置于瓷舟中,加入适量的助熔剂,开启橡皮塞,将瓷舟放入瓷管内,用镍铬丝长钩推入炉温最高处,塞紧橡皮塞,预热 30s,通氧(流量为 500ml/min),预置约 80% 的非水标准溶液,当酸度计上所显示的电位降低至低于设定的电位值时,继续滴定,并使其最后达到起始电位值,记录所消耗的非水标准溶液的毫升数,根据消耗非水溶液的毫升数,计算试样中碳的含量:

$$C(\%) = \frac{T_c \times V}{G} \times 100$$

式中 T_c ——非水溶液对碳的滴定度;

V ——滴定时消耗非水溶液的毫升数;

G ——试样称量(g)。

碳的滴定度的求得:称取碳酸钙三份(经 105℃ 烘干),分别置于经过高温处理过瓷舟中,加适量的助熔剂,按分析方法进行操作测定,根据三次滴定所消耗的非水标准溶液平均的毫升数,计算碳的滴定度。即

$$T_c = \frac{G_{\text{标}} \times A}{V_{\text{标}} \times 100}$$

式中 $G_{\text{标}}$ ——标样称量(g);

A ——标样中碳的含量(%);

$V_{\text{标}}$ ——滴定时消耗非水标准溶液毫升数。

3. 几点说明

1. 用高阻抗的电位计也可测得。

2. 含碳量、称样量及氢氧化钾百分浓度见表 1-1。

3. 预置量的多少对测定的影响不大,只要保持酸度计显示的电位值,不低于设定的电位值的 15~20mv 即可。

4. 如果滴定过量,则可按下述方法进行校正后,再计算含碳量。当电位计上的电位值处于设定的电位值时,向吸收杯中加入 1ml 非水标准溶液,通氧,待其电位值稳定后,记录此时的电位值,并用此电位值减去设定的电位值,根据毫伏(mV)相当于非水标准溶液的量进行扣除。

5. 体系中加百里香酚酞,仅起辅助指示作用。通常,测定时,由设定的电位值来决定终点。

表 1-1 含碳量、称样量及氢氧化钾浓度

含碳量(%)	称样量(g)	氢氧化钾(%)
0.005~0.1	1.000~2.000	0.04
0.1~1.0	0.5000~1.000	0.10
>1.0	0.2500~0.5000	0.20

因此,也可不加百里香酚酞。

(五) 讨论

1. 体系的选择

对常用的乙醇-乙醇胺、甲醇-丙酮、乙醇-三乙醇胺等非水体系进行试验,结果表明:凡含有乙醇胺的非水体系对二氧化碳的吸收率,均高于其它有机胺。当乙醇胺加入量为 5%时,其吸收率大于 99.5%。若乙醇胺用量过高,将增加溶液的粘度,致使电极平衡时间延长。

2. 水的配比对二氧化碳吸收率及电极平衡的影响

使用同一标样和相同浓度的氢氧化钾溶液对不同配比的非水标准溶液进行试验发现:加水体系电极平衡速度比不加水体系来得快,且电位值变化不大。当加水 5%时,电极平衡时间最短,同时不影响体系的吸收率。故此法选用乙醇-乙醇胺-水体系为电位滴定的体系。

3. 各类电极的选择

在 50ml 非水标准溶液中插入玻璃电极或金属电极同甘汞电极,在调正设定电位值后,加入 1ml 0.1% 氢氧化钾非水标准溶液,观察各电极所产生的最大电位变化值。试验得出:铂电极、银电极、玻璃电极及复合电极在非水标准溶液中对 $[H^+]$ 浓度均有响应,其中以玻璃电极、复合电极的响应最佳。若从实用角度考虑,则以复合电极最方便,但目前市售的复合电极尚且存在着响应不够灵敏的缺点,故此法选用玻璃-甘汞电极体系,