

机械工业技术革新丛书

中 鐵 鑄 墨 球 定 滴 合 絡 的 鎂

国营南京汽車制造厂編

江苏人民出版社

目 录

第一方案.....	1
第二方案.....	7
几点体会.....	11

第一方案

我厂自球墨鑄鐵試制和正式生产以来，鎂的分析試样日趨增加，过去我們采用达旦黃比色法，操作繁雜，需时太長（一般均須在 6 小时左右）而且質量不能穩定，因此过去的化驗方法就远远跟不上生产的需要，由于近年来，絡合滴定的广泛应用，所以可能使鎂的分析方法大为改进。

一、应用絡合剂測定鎂时必须事先分离大量的干扰元素

鉄的分离

一般采用在大量銨鹽存在时以硫化氫分离，由于此种分离方法必須生成大量沉淀，使試样中的少量鎂可能被吸附而降低結果，并且在絡合滴定中大量銨鹽的存在，將使滴定終点的清晰度大大降低而致无法測定，因此我們采用达旦黃比色法之前半部以汞阴极电解法①去除鉄和其他重金屬元素（如銅、鋅、鎳、鉻……和部份錳）②这样即可达到分离目的也可避免大量銨鹽和鎂的吸附現象。

①上海綜合工业試驗所，材料化学分析方法。

②戴莫夫：金属与矿石的工业分析下册。

錳的分离

在汞阴极中剩下部份錳,我們試驗了用氰化鉀三乙醇胺,鹽酸羟胺以掩蔽錳③④⑤⑥,但根据我們試驗証明錳含量在3毫克以上利用掩蔽方法不能滿意,并且得不到正确終点。我們又采用了下列几种錳的分离方法作为試驗。

1. 过氧化氢, 氨水法⑦——但經過汞阴极后錳不能被充分氧化而使分离未能完全。

2. 在弱酸性中加高硫酸銨法⑧——但我們試驗后尚有約錳含量的0.4%尚未去除,并且高硫酸銨的加入,使滴定时終点不明显。

3. 飽和溴水氨水法⑨——我們反复試驗証明这个方法只要严格控制試剂用量和保温時間是可以达到分离完全的目的,并且对鎂的吸附現象沒有影响。

4. 銅試剂 (Sodium Diethyl Dithiocarbamate) 去錳法⑩——試驗証明去錳效果很好,但缺点是過濾沉淀次数較多,并且

③ 华东地質局化驗室各种矿石中鈣与鎂的 E.D.T.A. 容量測定。

④ 鋼鐵工厂試驗室 9.1957

⑤ Analytical abstracts Volume 5 No. 2 1958

⑥ 上海材料应用科学研究所,創造高速度的汞阴极电解方法及球墨鑄鉄中鎂快速分析。

⑦ 地質部华东地質局:化学分析暫行操作規程(1956.1)

⑧ 同①

⑨ 中央人民政府重工业部,有色金属产品化学分析方法第二册1953.

⑩ Заводская Лаборатория 1957.7.

過濾較為困難，操作較溴水法慢。

根據我們試驗結果決定採用飽和溴水，氨水法並且在去錳的溶液中加入氰化鉀以掩蔽微量的剩餘錳和汞陰極留下的微量重金屬，使終點達到明顯。

干擾元素的影响

1. 錳的影响——根據鋼鐵研究所爐渣中鈣和鎂絡合測定介紹“錳對鎂測定的允許量為5毫克”但我們試驗證明球墨鑄鐵錳的含量在20毫克時並未引起干擾。

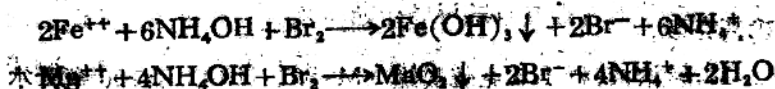
2. 磷的影响——球墨鑄鐵中磷含量甚低（<0.2%）對鎂測定不致引起干擾。①

3. 鈣的影响——我們試驗證明，球墨鑄鐵中鈣量極微，可不予考慮對鎂的影响。

二、基本原理

(1) 以汞陰極電解法去除鐵、銅、鋁、鎳……等重金屬元素（因為我廠生產的球鐵有時加入銅和鎳）。

(2) 以飽和溴水，氨水法去除錳和微量鐵。



(3) 加入氰化鉀放置後，在適宜的PH下以EDTA測定。

①上海材料應用科學研究所，球墨鑄鐵中鎂的特快分析。

說明：本方法適用於球墨鑄鐵中鎂的測定。

三、方法介紹

試劑

1. 硫酸(1:9)
2. 麝香酚藍 (Thymol blue) (0.1%) 秤麝香酚藍 0.1 克溶于100毫升乙醇中。
3. 氨水(1:2)
4. 氨水(比重0.88)
5. 秤甲基紅0.02克溶于100毫升乙醇中。
6. 饱和溴水
7. 秤20克氯化鉀溶于100毫升一水中過濾。
8. 埃罗黑丁 (Erio-chrome Black T) (0.5%) 秤埃罗黑 T 0.5克溶于100毫升甲醇中過濾。
9. 乙二胺四醋酸二鈉 (Sodium E.D.T.A.) 0.02M: 秤E.D.T.A. 7.5克溶于水中稀至1000毫升過濾。
10. 鎂標液: 秤硫酸鎂 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 1克溶于水中, 稀釋至1000毫升過濾每毫升約=0.1毫克 Mg 然后以重量法測定准确毫克数。
11. 錳溶液: 秤 1.5 克硫酸錳 ($MnSO_4 \cdot H_2O$) 于100 毫升水中過濾每毫升約= 5 毫克 Mn。

E.D.T.A. 液的标定

取 5 毫升鎂標液于250毫升燒杯中加入錳溶液 1 毫升, 繼加

硫酸(1:9)10毫升加水50毫升,滴加甲基紅兩滴,用氨水(比重0.88)調至恰至黃色加飽和溴水8毫升,氨水(比重0.88)2毫升,攪拌、微沸2分鐘用定量濾紙加紙漿(普通濾紙不適用)過濾,以水洗滌燒杯三次,沉淀三次,在濾液中加入玻璃珠兩粒煮沸5分鐘,離開電爐加氫化鉀(20%)10毫升,放置2分鐘冷卻加氨水(比重0.88)5毫升,繼加埃羅黑T(0.5%)3滴以0.02M E.D.T.A.用微量滴定管滴定至亮藍色。

以下列公式計算,

$$a = \frac{b}{c} \quad a \text{— 為每毫升 E.D.T.A. 的 Mg 的毫克數,}$$

b—為加標準 Mg 的毫克。

c—為消耗 E.D.T.A. 的毫升數。

操作方法

稱試樣1克加硫酸(1:9)12毫升,加熱使全部溶解,過濾,用水洗滌4—5次(此時體積約50~60毫升)將濾液傾入汞陰極電解池中,並加數滴麝香酚藍,滴加氨水(1:2)至紅色消失以12V·6—7A.攪拌電解之(約15—20分)以常法檢查鐵質是否去盡,電解完全後,不關閉電流,將溶液放入250毫升燒杯中,用水洗滌電解池數次,在電解液中加入甲基紅2滴,用氨水(比重0.88)調至恰至黃色加飽和溴水10毫升氨水(比重0.88)2毫升攪拌,微沸2分,用定量濾紙加紙漿過濾以水洗滌燒杯8次,沉淀3次,在濾液中加入玻璃珠兩粒,煮沸5分鐘離開電爐,加氫化鉀(20%)10毫升,放置2分鐘冷卻加氨水(0.88)5毫升,繼加埃羅黑T(0.5%)3滴,以0.02M E.D.T.A.用微量滴定管滴

定至亮藍色。

計算：

$$\text{Mg}\% = \frac{V \times a \times 100}{\text{樣重} \times 1000}$$

V—為E.D.T.A.毫升數

a—為E.D.T.A.→Mg之毫克數

樣品分析結果

	原含量%	測得量%
棕*6球鉄	0.062	0.062
棕*1球鉄	0	0
1	0.0128	0.0135 0.016
2	0.032	0.0325 0.034
3	0.0384	0.038
4	0.064	0.064
5	0.0768	0.076
6	0.096	0.096 0.097
7	0.103	0.112
8	0.031	0.032 0.032

四、結 論

(1) 此方法整個操作時間為75分，已能符合生產需要。

(2) 終點明顯，如用微量滴定管每滴控制在0.02毫升，Mg含量在0.03%左右時也可用0.5—0.6毫升，因此誤差不大，質量能符合要求。

(3) 操作簡單，方法容易掌握，重現性很好。

(4) 在加入溴水氨水去錳时应加搅拌, 并保持微沸, 温度稍煮沸时间不宜过高过久, 以避免氨的蒸发, 而引起部份錳再度被溶解。

(5) 去錳后加入氰化鉀可使微量未去除的錳和其他微量的重金屬完全被掩蔽, 因此提高了終点的清晰度。

(6) 過濾錳时的濾紙, 需用定量濾紙, 否則試驗証明將使終点不明显。

(7) 去錳后煮沸 5 分鐘是驅逐過量的溴以及濃縮体积, 因滴定时体积应控制在 80—100 毫升左右, 不宜过大, 否則終点不明显。

第二方案

我們根据苏联工厂實驗室 (Заводская лаборатория) 1957 年 7 期敘述的鋁合金中鎂的絡合滴定方法, 搬譯了鑄鉄中鎂的絡合測定方法, 并作了相应的試驗。

拟訂的方法在分析時間上較达旦黃比色法有了提高, 二个試样平行測定分析時間不超过 2 小时, 該方法有很高的重現性。

試驗經過和存在的情况

以汞阴极电解法去除重金屬元素的干扰, 再以 NaOH 分离 Al, Si 元素加銅試剂 (Sodium diethyldithiocarbamate) 去

除殘留的鉄鹽等元素,然后在适应的 PH 下以鐵螯絡合剂(трилонБ)測定从消耗的 трилонБ 計算含鉄量 трилонБ 測定度以标准球鉄样品来確定。

試剂

1. H_2SO_4 (1:9), (1:99)
2. NaOH (25%), (2%)
3. HCl (1:3)
4. NH_4OH (0.88-0.9)
5. 銅試剂 10%水溶液(可不过濾)
6. 剛果紅試紙
7. 埃罗黑“T” 0.5%酒精液、(允許放置一周)
8. трилонБ ($\approx 0.02M$):
· 溶乙二胺四乙醋酸二銨 3.7 克于約 450Ml 水中过濾入 500 Ml 量瓶,以水稀至刻度。
9. 麝香草酚藍 (Thymol Blue):
· 0.1克溶于100Ml 酒精中

分析手續

称1克試样加 H_2SO_4 (1:9) 12Ml, 加热, 使溶解, 溶完后以快速濾紙加紙漿过濾, 以 H_2SO_4 (1:99) 洗滌4~5次, 移入汞阴板电解池中, 滴入麝香草酚藍指示剂3滴, 以 NaOH (25%) 小心中和至紅色消失, 以 6V6~7A 攪拌电解之, 至溶液呈白色后再电解3~5分不关閉电流, 放下溶液, 于 250Ml 燒杯內, 加入 NaOH

(25%)至呈混濁后,多加 10ML, 微沸 1~2 分以快速濾紙加少許紙漿, 過濾, 以 NaOH (2%) 洗滌沉淀 4~5 次, 加 HCl (1:3) 15ML 于原沉淀燒杯內, 加熱至近沸, 傾于濾紙上溶解沉淀 (含 Mn 高的加入 1 滴, NaNO_2 (10%)) 以熱水洗滌至濾液无色 (約 5~6 次) 濾液收集于 100 ML 量瓶內, 放入 1 小片剛果紅試紙, 以 NaOH (25%) 小心中和至由藍→紫紅, 冷卻 (必須冷), 分次加入銅試劑 (10%) 10ML, 邊加邊搖, 并劇烈搖動 2~3 分 (沉淀由紫紅→紫黑) 以水稀至刻度, 搖勻, 以緊密的干濾紙過濾入干瓶中:

1. 吸取 50ML, 加入 NH_4OH (0.88~0.90) 3 滴, 埃羅黑 "T" 指示劑 3 滴以 трилон Б (0.02M) 滴定的近終點再加 1 滴指示劑, 繼續滴定至紅→藍→亮綠。

2. 吸取 25ML 加入 NH_4OH (0.88~0.90) 2 滴埃羅黑 "T" 2 滴, 照上法滴定, 終點比 50ML 清晰, 可作相互校對。

試驗結果

трилон Б 滴定度以棕字 6 號球鐵確定

原結果%	測得結果%
0.062	0.062, 0.062, 0.063, 0.064, 0.062
0.020*	0.019
0.137*	0.135
0.041*	0.042
0.038*	0.039
0.0465	0.047
0.081	0.083

* 為我廠球鐵式樣以達旦黃法測定者。

試驗中遇到的問題和我們的看法

1. 开始在去除Fe、Mn元素时加入銅試劑得到的濾液混濁不清，发見由于加入时温度过高，所以我們認為有必要冷却。

2. 直接在汞阴极电解后的溶液中調节PH加入銅試劑，发見艱難過濾，推論是硅形成凝膠所致，所以加入了去Si这一操作影响因素的試驗。

3. 銅試劑用量

以标液加入不同数量的銅試劑与不加的，得到一致結果。

4. NaCl量的影响

我們中和时生成NaCl較多，我們也在标液中加入了不同量的NaCl，发見对結果也无干扰。

5. PO₄影响試驗

我們发見当溶液中含P超过0.75毫克，对結果有降低影响考虑球鉄中之含磷量，尚不致影响。

6. Mg量在球鉄中很少，故对未来杂质，尽量避免，過濾用濾紙采用定量濾紙，并檢查其有无影响結果的因素。

滴定溶液耗量較少(0.062%Mg約消耗0.9Ml左右)故选用微量滴定管，每滴0.02Ml，減少誤差)。

7. 对应用試劑需作一空白試驗，防止因試劑引起的干扰。

8. 如以0.062%Mg球鉄(綜*6)标定 трилон 滴定度会使含Mg在0.03%以下的結果有正誤差+0.004~0.005%故建議以0.03%Mg球鉄确定其滴定度可以減少誤差。

9. 0.01N трилон 作滴定溶液終点轉变不明显，原因未找到。

几点体会

一、在这二个方案上我們化了半年多的時間来进行肯定和校正工作。由于缺乏球墨鑄鐵标准样品,所以試驗結果,起初都是以达旦黄比色法作为“标准”的,但根据絡合滴定結果,一般均高于比色法,因此我們的方法就不敢付諸实现,直到最近对比色法进行数次考驗并以重量法校正后才发现比色法結果有显著偏低現象,而絡合滴定法的結果則較穩定且再現性也很好,因此希望各兄弟厂能在試驗之余給我們多提出宝貴意見,以便及时修正。

二、这二个絡合滴定方法在分析時間上均較比色法有显著提高,故在配合生产上是有其一定价值。

三、关于这二个方案的优缺点我們的体会如下:

	第一方案	第二方案
分析時間	70分	90分
分析結果	穩定,再現性好	穩定,再現性好
終 点	較差	明显
誤 差	1克試样	0.5克試样
操作手續	簡單	較繁
成 本	便宜	較貴
安 全 性	氰化鉀有毒	安全

內 容 介 紹

球墨鑄鐵中鎂的分析,過去是采用達旦黃比色法,操作繁雜,時間又長,且質量不能穩定。因此這種化驗方法已跟不上生產的需要。近年來,各地廣泛應用絡合滴定,使鎂的分析方法有很多改進。本書是介紹南京汽車製造廠經過半年多時間的研究,提出的兩種方案,試驗結果都比較好,可供各廠參考。

機械工業技術革新叢書

球墨鑄鐵中鎂的絡合滴定

國營南京汽車製造廠編

*

江蘇省書刊出版營業許可證出〇〇一號

江 蘇 人 民 出 版 社 出 版

南 京 湖 南 路 十 一 號

新華書店江蘇分店發行 南京印刷廠印刷

•

開本 787×1092 紙 1/32 印張 3/8 字數 9,000

一九五八年八月第一版

一九五八年南京第一次印刷

印數 1—8,000

統一書號: T15100·90

定 價: (5) 四 分