



氮素工業生產的分析檢驗

第十一冊

蘇聯國立氮素工業研究設計院 編

化學工業出版社

在“氮素工业生产的分析检验”汇编的第十一册中，叙述了用硫酸、浓硝酸的车间中生产过程的检验。

本书供氮素工业工厂的分析检验人员使用，也可供化工学院及中等专业学校固定氮专业师生作参考书用。

ПЛАН
**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ
ПРОИЗВОДСТВА В АЗОТНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**
ВЫПУСК 11
ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА • 1958)

氮素工业生产的分析检验

第十一册

李西庚 等译

化学工业出版社 出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092毫米^{1/32} 1959年12月第1版

印张： $\frac{19}{32}$ 1959年12月第1版第1次印刷

字数：19千字 印数：1—2100

定价：(10) 0.15元 书号：15063·0605

氮素工業生產的分析檢驗

第十一冊

硝酸濃縮車間的檢驗

蘇聯部長會議國家化學委員會國立氮素
工業研究設計院(ГИАП) 編

化學工業出版社

序 言

本汇编是在氮素工业工厂中央试验室工作人员的参加下，由国立氮素工业设计研究院（ГИАП）分析试验室的研究人员编写的。汇编中包括工厂试验室、ГИАП分析试验室以及其他试验室所制定和校核过的氮素工业生产检验的统一方法。

第十一册中所载为用硫酸浓缩硝酸的车间中生产的检验方法。

目 录

序言	2
稀硝酸中 HNO_3 含量的测定	5
比重法	5
滴定法	7
矾油(工业硫酸)中 H_2SO_4 含量的测定	8
成品浓硝酸的分析	8
总酸度的测定	8
氮的氧化物含量的测定	9
直接滴定法	10
反滴定法	10
H_2SO_4 含量的测定	12
定性检验	12
定量测定	12
HNO_3 含量的计算	13
混合酸的分析	14
比重的测定	14
总酸度的测定	14
氮的氧化物含量的测定	14
硫酸含量的测定	14
硝酸含量的计算	15
灼烧残渣含量的测定	15
水分的计算	15
废硫酸的分析	16
H_2SO_4 含量的测定	16
比重法	16
滴定法	17
HNO_3 含量的测定	18
尾气的分析	20
氮的氧化物含量的测定	20

抽气瓶法取样	20
通气瓶法取样	22
硫酸烟雾与飞沫含量的测定	25
循环水和污水中酸度的测定	29

稀硝酸中 HNO_3 含量的測定

在稀硝酸中用比重法或滴定法測定 HNO_3 的含量。

比 重 法

方法原理 用比重計測量硝酸的比重，然後由表查得相當的硝酸濃度。

測定過程

將硝酸試樣注入事先以同樣的硝酸洗滌過的、容積為 200~250 毫升的玻璃（或不銹鋼）量筒內。置量筒於槽內，慢慢地把校正過的比重計（分度值為 0.001）和溫度計插入量筒內的酸中。

在溫度不變化以後，記下比重計（按液體的上彎月面）和溫度計的讀數。在測定時，注意不使比重計與溫度計和量筒的壁相互接觸。

計算

硝酸中的 HNO_3 含量根據比重由表 1 查得（見第 6 頁）。

所得的硝酸比重值應換算到溫度 20°C 時的比重值。為此，將表 1 指出的每 1°C 的校正值乘上測量時的溫度與 20°C 之差，得到的數值加到測得的比重上（假使溫度低於 20°C ，則應減去）。然後按表 1 查得相當於換算到 20°C 時比重的 HNO_3 含量。

例：在 16°C 時測得硝酸比重是 1.318，比重的校正值（見表 1）等於：

$$0.0011 \times (20 - 16) = 0.0044 \approx 0.004$$

換算至 20°C 時的比重為：

$$1.318 - 0.004 = 1.314$$

按照表 1，比重 1.314 相當於酸的濃度為 50.7%。

20°C 时硝酸溶液的比重和浓度

表 1

当温度高于或低于20°C时, 比重应该进行校正。每1°C的校正值分别如下:

比重从1.240到1.250.....0.0010

比重从1.251到1.320.....0.0011

比重从1.321到1.342.....0.0012

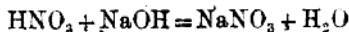
比重从1.343到1.370.....0.0013

比重从1.371到1.406.....0.0014

比 重, 克/厘米 ³	HNO ₃ 含 量, 克/100克	比 重, 克/厘米 ³	HNO ₃ 含 量, 克/100克	比 重, 克/厘米 ³	HNO ₃ 含 量, 克/100克
1.240	39.1	1.296	47.7	1.352	57.2
1.242	39.4	1.298	48.0	1.354	57.6
1.244	39.7	1.300	48.4	1.356	58.0
1.246	40.0	1.302	48.7	1.358	58.4
1.248	40.3	1.304	49.0	1.360	58.8
1.250	40.6	1.306	49.3	1.362	59.1
1.252	40.9	1.308	49.6	1.364	59.4
1.254	41.2	1.310	50.0	1.366	59.8
1.256	41.5	1.312	50.4	1.368	60.2
1.258	41.8	1.314	50.7	1.370	60.6
1.260	42.1	1.316	51.0	1.372	61.0
1.262	42.4	1.318	51.3	1.374	61.4
1.264	42.7	1.320	51.6	1.376	61.8
1.266	43.0	1.322	52.0	1.378	62.2
1.268	43.4	1.324	52.3	1.380	62.6
1.270	43.7	1.326	52.6	1.382	63.0
1.272	44.0	1.328	53.0	1.384	63.4
1.274	44.3	1.330	53.4	1.386	63.8
1.276	44.6	1.332	53.7	1.388	64.3
1.278	44.9	1.334	54.0	1.390	64.8
1.280	45.2	1.336	54.4	1.392	65.2
1.282	45.5	1.338	54.8	1.394	65.6
1.284	45.8	1.340	55.1	1.396	66.0
1.286	46.2	1.342	55.4	1.398	66.4
1.288	46.5	1.344	55.8	1.400	66.8
1.290	46.8	1.346	56.2	1.402	67.2
1.292	47.1	1.348	56.9	1.404	67.6
1.294	47.4	1.350	56.9	1.406	68.0

滴 定 法

方法原理 测定是根据在指示剂的存在下，用碱中和硝酸的反应：



試 剂

苛性鈉，1 N 溶液。

甲基紅——指示剂或混合指示剂 混合指示剂的制备是溶解 0.12 克，甲基紅及 0.08 克次甲基蓝于 200 毫升乙醇中。

測定过程

在容积为 100~150 毫升的、具有磨口塞的錐形烧瓶中，注入約 15 毫升水，称准至 0.0002 克，然后用移液管加入約 4 克試样硝酸，重复称量。混合烧瓶內溶液，在指示剂存在下，用 1 N NaOH 溶液滴定。

附注：除了上述方法以外，硝酸試样可在玻璃安瓶或特殊的吸管(图 1)中称取。

計 算

硝酸中 HNO_3 的重量百分含量按下式計算：

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{a \times K \times 0.063 \times 100}{g} = \frac{5.3 \times a \times K}{g}$$

式中 a ——滴定用去的 1 N NaOH 溶液的体积，毫升；

K ——換計 NaOH 溶液的浓度至准确 1 N 的校正系数；

g ——硝酸試样的重量，克；

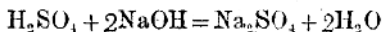
0.063——相当于 1 毫升 1 N NaOH 溶液的 HNO_3 量，克。



图 1 称量酸样的吸管

砒油(工业硫酸)中 H_2SO_4 含量的测定

方法原理 方法是基于在甲基红指示剂的存在下,用碱液滴定砒油:



試 剂

苛性鈉, 1 N 溶液。

甲基紅——指示剂或混合指示剂 (見第 7 頁)

測定过程

在已干燥及預先称准至 0.0002 克的小称量瓶中注入 1.5~2 克砒油試样,然后再称量(同上称准至 0.0002 克)。在容积为 500 毫升的錐形瓶中,注入 100~150 毫升蒸餾水,小心地将装有砒油的小称量瓶放入水中,加入 2~3 滴指示剂,搖和,用 1 N NaOH 溶液滴定。

計 算

砒油中 H_2SO_4 的重量百分含量按下式計算:

$$\% H_2SO_4 = \frac{a \times K \times 0.049 \times 100}{g} = \frac{4.9 \times a \times K}{g}$$

式中: a ——滴定試样用去的 1 N NaOH 溶液的体积, 毫升;

K ——換算 NaOH 溶液的浓度至准确 1 N 的校正系数;

g ——称取砒油的重量, 克;

0.049——相当于 1 毫升 1 N NaOH 溶液的 H_2SO_4 量, 克。

成品濃硝酸的分析

在濃硝酸中測定总酸度、氮的氧化物的含量、 H_2SO_4 的含量及 HNO_3 的含量。

总酸度的測定

方法原理 往硝酸試样中加入碱溶液至碱性反应, 过量的碱用 1 N 酸溶液滴定。

試 劑

苛性鈉，1 N 溶液。

硫酸，1 N 溶液。

甲基紅——指示劑或混合指示劑（見第7頁）。

測定過程

用事先已稱准至0.0002克的、具有細長毛細管的玻璃安瓿稱取硝酸試樣。為了採集試樣，將安瓿在酒精燈火焰上加熱，然後很快地把毛細管尖端浸入硝酸試樣中。在安瓿內取入2~3克酸，用濾紙揩淨毛細管端，在酒精燈上將毛細管封閉。稱量裝有酸的安瓿，放到預先注入50毫升1 N 鹼溶液的、具有橡皮塞的瓶中。用塞子緊緊塞好瓶口，劇烈地將瓶振蕩。此時，安瓿被擊碎，酸被鹼中和。開啓瓶塞，用蒸餾水洗滌塞子，洗滌水一併收集在瓶內，用玻璃棒擊碎安瓿的殘余部分，用水清洗玻璃棒，然後，在瓶中加入數滴指示劑，用1 N 硫酸溶液回滴過量的鹼。

進行兩次平行測定，誤差不應超過0.3%。

計 算

成品硝酸的總酸度（換算到 HNO_3 ）的重量百分數 x 按下式計算：

$$x = \frac{(a \times K - a_1 \times K_1) \times 0.063 \times 100}{g} = \frac{6.3(a \times K - a_1 \times K_1)}{g}$$

式中 a ——中和試樣取用的1 N NaOH 溶液的體積，毫升；

a_1 ——滴定過量鹼用去的1N H_2SO_4 溶液的體積，毫升；

K ——換算 NaOH 溶液的濃度至準確1N的校正係數；

K_1 ——換算 H_2SO_4 溶液的濃度至準確1N的校正係數；

g ——硝酸試樣的重量，克；

0.063——相當於1毫升1N NaOH 溶液的 HNO_3 量，克。

氮的氧化物含量的測定

測定成品硝酸中氮的氧化物的含量，可用直接滴定法，即用試

样硝酸直接滴定 KMnO_4 溶液；或者用反滴定法，即向硝酸试样中加入过量的 KMnO_4 ，然后再用碘量法测定过量的 KMnO_4 。

直接滴定法

方法原理 氮的氧化物与高锰酸钾作用时生成硝酸。根据滴定一定量 KMnO_4 溶液消耗的试样硝酸，计算成品硝酸中氮的氧化物的含量。

试剂

高锰酸钾，0.1N 溶液。

硫酸，25% 溶液。

测定过程

往容积为 250 毫升的锥形烧瓶中加入 100 毫升蒸馏水、10 毫升 0.1N 高锰酸钾溶液及 10 毫升 25% 硫酸，加热溶液至 40°C ，在搅拌下，用试样硝酸滴定溶液到退色为止。在用试样硝酸滴定时，滴定管的尖端几乎伸到被滴定溶液的表面。试样硝酸的比重应预先测定。

计算

硝酸中氮的氧化物（换算到 N_2O_4 ）的重量百分含量 y 按下式计算：

$$y = \frac{10 \times K \times 0.0046 \times 100}{a \times d} = \frac{4.6 \times K}{a \times d}$$

式中 a ——滴定用去试样硝酸的体积，毫升；

K ——换算 KMnO_4 溶液的浓度到准确 0.1N 的校正系数；

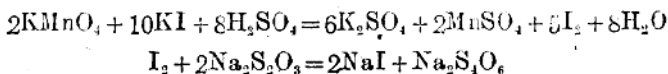
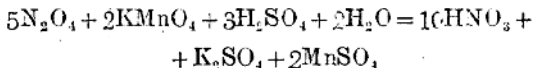
d ——试样硝酸的比重，克/厘米³；

0.0046——相当于 1 毫升 0.1N KMnO_4 溶液的 N_2O_4 量，克。

反滴定法

方法原理 往试样硝酸中加入 KMnO_4 ，过量的 KMnO_4 用碘量

法測定。



試 劑

高錳酸鉀，0.1*N*溶液。

硫酸，25%溶液。

碘化鉀，20%溶液。

硫代硫酸鈉，0.1*N*溶液。

淀粉——指示劑。

測定過程

在容積為500毫升的、具有磨口塞的錐形瓶中，加入100毫升蒸餾水、20毫升 0.1*N* KMnO_4 溶液及10毫升25%硫酸溶液。用吸管（見圖1）往瓶中加入10~12克試樣硝酸。試樣硝酸的重量，可根據裝有酸的吸管重量與吸管放出酸以後的重量之差得出。緊閉瓶塞并使溶液靜止10~15分鐘，然後往瓶中用量筒加入10毫升 KI 溶液，析出的碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 回滴，在滴定至終點以前加入淀粉指示劑（約1毫升）。

計 算

硝酸中氮的氧化物（換算到 N_2O_4 ）的重量百分含量 y ，按下式計算：

$$y = \frac{(a \times K - a_1 \times K_1) \times 0.0046 \times 100}{g} = \\ = \frac{0.46 \times (a \times K - a_1 \times K_1)}{g}$$

式中 a ——加入試樣中的 0.1*N* KMnO_4 溶液的體積，毫升；

a_1 ——滴定用去的 0.1*N* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的體積，毫升；

K ——換算 KMnO_4 溶液的浓度至准确 $0.1N$ 的校正系数；

K_1 ——換算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度至准确 $0.1N$ 的校正系数；

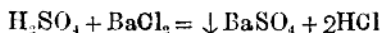
g ——試样硝酸的重量，克；

0.0046 ——相当于1毫升 $0.1N$ KMnO_4 溶液的 N_2O_4 量，克。

H_2SO_4 含量的測定

定性檢驗

方法原理 硫酸与氯化鋇作用时析出白色沉淀。



試 剂

氯化鋇，10%溶液。

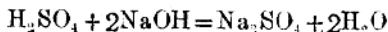
測定过程

將試样硝酸(1~2毫升)注入試管中，加入10毫升蒸餾水及1毫升氯化鋇溶液。搖动試管中的溶液，如有白色渾濁液出現或有沉淀析出，表示試样中有 SO_4^{2-} 离子存在。

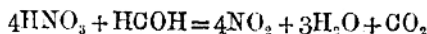
定量測定

方法原理

成品硝酸中硫酸的含量，可以在硝酸及氮的氧化物除去以后，用碱液滴定法进行測定。



將溶液蒸发以除去 HNO_3 及氮的氧化物，最后的硝酸残余用甲醛加以破坏。



試 剂

苛性鈉， $0.1N$ 溶液。

甲醛水，25%中性溶液。

甲基紅——指示剂。

測定过程

用吸管(见图1)取出硝酸試样(10~12克)移入瓷蒸发皿中。根据吸管取样后的重量与放出硝酸試样以后的重量之差,計算出样品的重量。将盛有酸的瓷蒸发皿置于水浴上加热,蒸发酸样至油状残渣为止,为了檢驗硝酸是否完全除去,可向残渣中加入数滴甲醛水。如果硝酸未被完全除去,則硝酸和甲醛作用即析出强烈的 NO_2 气体。在这种情况下,要繼續蒸发至强烈的 NO_2 气体消失为止。然后冷却瓷蒸发皿,用蒸馏水将残渣洗入容积約为250毫升的錐形瓶中,以甲基紅为指示剂,用0.1N碱液滴定溶液。

計 算

硝酸中 H_2SO_4 的重量百分含量 z 按下式計算,

$$z = \frac{a \times K \times 0.0049 \times 100}{g} = \frac{0.49 \times a \times K}{g}$$

式中 a ——滴定用去的0.1N NaOH溶液的体积,毫升;

K ——換算NaOH溶液的浓度至准确0.1N的校正系数;

g ——試样酸的重量,克;

0.0049——相当于1毫升0.1N NaOH溶液的 H_2SO_4 量,克。

HNO_3 含量的計算

硝酸中 HNO_3 的重量百分含量 x 可根据总酸度(換算为 HNO_3)及 H_2SO_4 与 N_2O_5 的总含量(換算为 HNO_3)之差按下式計算,

$$u = x - (1.37y + 1.29z) = x - 1.37y - 1.29z$$

式中 x ——換算为 HNO_3 的总酸度, %;

y —— N_2O_5 的含量, %;

z —— H_2SO_4 的含量, %;

1.37——換算 N_2O_5 为 HNO_3 的系数;

1.29——換算 H_2SO_4 为 HNO_3 的系数。

混合酸的分析

在硝酸与硫酸的混合酸中，测定比重、总酸度、氮的氧化物、硫酸、硝酸、灼烧残渣及水分的含量。

比重的测定(见第5页)

总酸度的测定(见第8页)

氮的氧化物含量的测定(见第9页)

硫酸含量的测定

方法原理与试剂 (见第12~13页)

测定过程

用图1所示的吸管(以重量计)或用滴定管(以体积计)取出混合酸试样(10~12克)，移入瓷蒸发皿中，分析过程见第13页。

计算

混合酸中硫酸的重量百分含量 z 按下式计算：

用吸管取样时，

$$z = \frac{a \times K \times 0.0049 \times 100}{g} = \frac{0.49 \times a \times K}{g}$$

用滴定管取样时，

$$z = \frac{a \times K \times 0.0049 \times 100}{b \times d} = \frac{0.49 \times a \times K}{b \times d}$$

式中 a ——滴定用去的0.1N NaOH溶液的体积，毫升；
 K ——换算NaOH溶液的浓度至准确0.1N的校正系数；
 g ——称取混合酸的重量，克；
 b ——所取混合酸的体积，毫升；

d ——混合酸的比重，克/厘米³；

0.0049——相当于1毫升0.1N NaOH溶液的H₂SO₄量，克。

硝酸含量的計算（見第13頁）

灼烧残渣含量的測定

方法原理

混合酸中灼烧残渣的含量，是将除去硫酸、硝酸、N₂O₄及水以后所得的灼烧残渣进行称量而得。

測定过程

在大的称量瓶中或具有磨口塞的小烧瓶中，称取混合酸試样約100克（称准至0.1克）。将試样移入瓷蒸发皿中，在水浴上（通风！）蒸发到油状液体为止。在蒸发时，为了避免其他物质落入，在皿的上面放置一玻璃漏斗。在砂浴上繼續蒸发皿中的油状液体，直至所得到的残渣灼烧到恒重为止。

計 算

混合酸中灼烧残渣的重量百分含量 s 按下式計算：

$$s = \frac{a \times 100}{g}$$

式中 a ——灼烧残渣的重量，克；

g ——所取混合酸試样的重量，克。

水分的計算

混合酸中水分的重量百分含量 w 按下式計算：

$$w = 100 - (y + z + u + s)$$

式中 y ——N₂O₄含量，%；

z ——H₂SO₄含量，%；

u ——HNO₃含量，%；

s ——灼烧残渣含量，%。