

9701

鋼鉄及原材料 半微量土法分析

陝西省地質局西安實驗室編



地質出版社

N6063728

T911

鋼鐵及原材料半微量土法分析

編 者 陝西省地質局西安實驗室

出版者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可證出字第080号

发 行 者 新 華 書 店

印刷者 地 質 出 版 社 印 刷 厂

北京安定門外六鋪炕40号

印数(京) 1—7500册 1959年6月北京第1版

开本787×1092¹/₃₂ 1959年6月第1次印刷

字数30000 印张1³/₈

定价(10)0.20元 統一書号: 15038·730

前 言

在全民大煉鋼鐵的高潮中，迫切要求对鋼鐵及原材料进行化学分析。当前在这方面工作中特別要求我們能用最簡單的儀器設備、最少量的藥品，在最短的時間內交出分析結果，也就是說要在保證質量的基礎上分析方法必須達到土、快、省的要求。我們在学习 各兄弟實驗室的先進經驗基礎上，將野外鋼鐵及矿物分析工作导向土法半微量分析的道路。由于時間短促，做的工作太少，仅从現有一些材料看来，这种工作方法确实前途大有可为，很值得我們繼續研究，現在我們將一些不成熟的材料介紹出来，希大家指正。

陕西省地質局西安實驗室

1958年11月

目 录

前 言

一、普通鋼鐵分析.....	1
二、鉄矿石分析.....	15
三、石灰石中二氧化硅、鋁、鉄、鈣、鎂半微量野外快速 分析法.....	23
四、粘土矿中硅、鋁、鉄、鈦的測定	29
五、煤的簡項工业分析.....	35
六、銅、鋅的分析	40
七、半微量分析等秤的制造.....	41

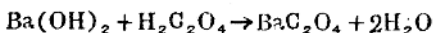
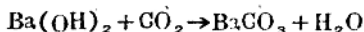
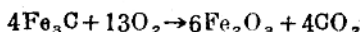
一、普通鋼鉄分析

(一) 鋼鉄中总碳的測定

1. 提 要:

鋼鉄中的碳一般以化合碳和石墨碳两种状态存在。使用硝酸溶矿比色实属快速，但可惜只能测定化合碳。为了在野外的条件下也能测定鋼鉄中的总碳，我們采取了土洋相结合的方法进行了試驗；即用洋方法，土设备構成了能适合野外条件的分析方法，在进行过程中，我們尽可能的精減了设备和仪器，仅只用便于携带和便于就地取材的物质进行。

鋼中的碳在1200°通氧的情况下，全部轉变成二氧化碳，將此二氧化碳用定量的氢氧化鋇吸收，过剩的氢氧化鋇用草酸滴定，在同样的情况下进行空白測定，并連同确定該測定中定量的氢氧化鋇相当于草酸的毫升数，由空白異試样所消耗的草酸毫升数之差值来确定試样中碳的含量：



2. 試 剂:

(1) 氯酸鉀: KClO_3 固体

(2) 二氧化錳: MnO_2 固体

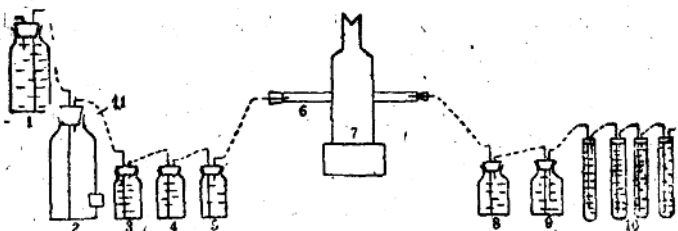
(3) 制氧剂: 100 克氯酸鉀和13克二氧化錳混勻而成。

(4) 高錳酸鉀: KMnO_4 10% 水溶液用数滴硫酸酸化，作淨化气体用。

- (5) 氫氧化鉀: KOH 40% 水溶液。
- (6) 氫氧化鋇: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 約 0.05N 密閉保存。
- (7) 草酸標準溶液: 0.05N。
- (8) 純銅絲 (或氧化銅) 作助溶劑。
- (9) 常用酸鹼指示劑。

3. 設備裝置:

定碳簡單裝置示意图如下:

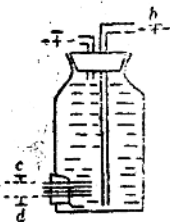


1—盛有儲氧瓶中流出之水的大玻璃瓶； 2—儲氧瓶； 3—內盛40%氫氧化鉀； 4—內盛酸性高錳酸鉀； 5—內盛液硫酸； 6—燃燒管長約60厘米； 7—燃燒爐； 8—內盛酸性高錳酸鉀； 9—內盛硫酸酸化之水溶液； 10—盛氧化鋇吸收試管

(1) 氧氣的制取與供給:

用來儲存和供給氧氣的瓶子如右圖: b、c、d 均為彈簧夾; a 為一螺旋夾。

為了制氧氣, 取“制氧劑”(參考“所需試劑”部分) 12克于一干燥的三角瓶中 (12克制氧劑可制氧氣 2500—3000 毫升) 用一單孔橡皮塞蓋上, 往儲氧瓶中注滿水, 將 a、b、c 夾緊, 彈簧夾 d 放开, 并用一橡皮管接通, 下部用一瓶承接由儲氧瓶中流出之水。(此水應循環使用)。



將三角瓶放在酒精燈火焰上 (溫度較高。三角瓶容易

破!)。小心加热，將瓶內放出之气体通过40%氢氧化鉀溶液，开始放出之气体勿收集，等气体逸出一定量之后，开始收集氧气，此时連接帶彈簧夾的橡皮管，并快速打开c，使氧气通入儲氧瓶中。当儲氧瓶中水全部为气体赶出后，关好d、c。

当要使用氧气时，將由儲氧瓶中流出之水放置高处，用橡皮管連接帶彈簧夾的一管，并打开口，氧气即从入处供給，并以螺旋夾a調节气流速度。

(2) 燃燒爐部分:

我們使用的自制土燃燒爐，另作專題叙述，此处从略。

(3) 吸收部分:

氢氧化鋇是分別放置四个試管里面，这样可以增加吸收能力，每次測定均准确用50.00毫升 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ，在定含碳量大的試料时氢氧化鋇用約0.05N，当定含碳量少的試料时，氢氧化鋇用0.03N为适。

4. 分析前的准备:

在分析未开始前應該使燃燒管中充滿 O_2 ，同时借此驅除管中之 CO_2 ，为此目的接通整套裝置（此时 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 吸收管不要接上去）通氧約8~10分鐘，气流速度为2—3/秒气泡。停止通氧后，接上 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 吸收管，即可进行分析。

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ 吸收管是用4个容积15ml之試管連通而成，每次測定时用滴定管准确量取50ml分裝在四个試管中，最后裝成第一管多些，以后順序減少。

5. 操作手續:

称取鋼鐵試样0.2~1g均匀置于經過灼燒后的瓷舟中，用鉗夾着放在瓷管出氧的一端，以鉄絲推入瓷管的高溫地帶，塞上瓷管，（关闭瓷管出口处，讓瓷管在保持一定压力下

燃燒 1—2 分鐘后，打开螺旋夾，調节气流使气流以 2—3/秒气泡通过瓷管。經 10 分鐘后，拆下吸收部分，將 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 用蒸餾水洗入 250ml 三角瓶內（若不即時滴定，应用橡皮塞塞住瓶口）加入数滴酚酞指示剂，用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 滴定至紅色褪尽，記下滴定讀数。

$$C\% = \frac{N(V_0 - V) \times 6}{g} \times 100$$

N ——为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之当量濃度

V_0 ——空白用去草酸毫升数

V ——試样用去草酸毫升数

g ——称取試样之毫克数

6. 注意事項:

(1) 氧气流的速度不宜太快，否則二氧化碳吸收不完全。

(2) 50ml 氢氧化鋇分裝在四个管中对吸收來說是完全的。

(3) 本法測定碳不宜超过 5 毫克，因此取样时注意鋼鉄中的大致含量，以确定取样之多少。

(4) 燒燃完毕后，应取出瓷舟，看鋼鉄是否融熔完全，若鋼样未熔或有气泡存在，此实验即失敗。

据戴莫夫气体容量法与本法結果对照

附表

分析编号	气体容量法結果%	本法結果%	誤差 ±
編 F	0.440	$\begin{matrix} 0.406 \\ 0.450 \end{matrix} > 0.428$	-0.012
編 F ₁	0.510	$\begin{matrix} 0.482 \\ 0.485 \end{matrix} > 0.484$	-0.026
編 F ₂	1.09	$\begin{matrix} 1.06 \\ 0.96 \end{matrix} > 1.01$	-0.080

7. 結 論:

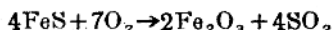
本法測定鋼鐵中的硫，基本上能符合質量要求，其所要求的設備均為野外和土爐附近所能達到的，因此本法可用於設備不完善的土爐或野外之用，可以保證及時的確定鋼鐵的質量。但是，此法工作較慢，一般正常工作時間約半小時。輔助時間較長是其最大缺點。

(二) 鋼鐵中硫的測定(燃燒碘量法)

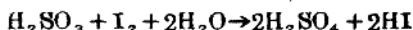
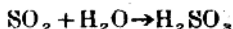
1. 提 要:

本法是根據戴莫夫的“氧氣燃燒法”定硫而進行的，原法所用之設備在野外的條件下是有困難的，本法裝置上予以大大簡化。將氧氣改為空氣燃燒，臥式電爐改成土式燃燒爐，吸收部分不用儀器，以三部分改變後，就成為一種野外的快速定硫法。

鋼鐵中的硫多以硫化物的形式存在，當在 1300°C 的高溫通空氣（原法為氧氣）的情況下，全部轉變成二氧化硫。



所生成的二氧化硫，用空氣帶出，以含淀粉的水溶液吸收，二氧化硫轉變成亞硫酸，以標準碘溶液滴定，據所耗之碘量確定試料中含硫量。



2. 所需試劑:

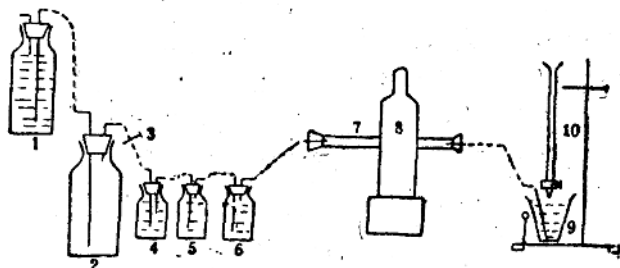
- (1) 純銅絲（或氧化銅）：作助熔劑。
- (2) 飽和硫酸銅溶液。
- (3) 高錳酸鉀水溶液。
- (4) 濃硫酸。

(5) 标准碘溶液 0.005N, 保存于棕色瓶中。

(6) 淀粉0.3%。

3. 仪器装置:

仪器装置示意图如下(燃烧爐見碳的測定)。



图上所示1、2两个装水的瓶, 用来把空气赶入燃烧爐內。

3-为一螺旋夹, 用来调节进入燃烧管內的气流速度。

4-內装饱和硫酸銅。

5-內装高錳酸鉀溶液。

6-內装濃硫酸。

7-長60厘米的燃燒管必須通氣灼燒, 直至无还原气体产生(用含淀粉的水溶液, 在用碘滴至藍色后, 通1~2分鐘气泡, 藍色不消失)方可使用。

8-燃燒爐: 詳細情况見碳的測定法。

9-容积为250ml燒杯, 內装約100毫升水, 加几滴淀粉并用碘滴至藍色。

10-滴定管架。

4. 試驗部分:

(1) 关于燃燒爐的問題: 見鋼鉄中总碳的測定。

(2) 关于用空气代替氫气燃燒的問題:

考虑到使用氧气燃烧，在野外的条件下，浪费是较大的，制备氧气也需要相当一部分的辅助时间，同时在戴莫夫的氧气燃烧法中提到掌握通氧气流的时间和流量的问题，一般还需要反复多次才能掌握好。通氧气也有二氧化硫转变成三氧化硫之处，因此改用通入空气的办法，经试验证明空气可以进行测定，只在时间上稍有延长，但这比起制氧的时间要少得多。

试样编号	氧气燃烧法S%	空气燃烧法S%	Δ ±
B	0.028	0.031	+0.003
B ₁	0.048	0.056	+0.008
C	0.074	0.083	+0.009
C ₁	0.144	0.131	-0.413

(3) 在燃烧试样时有气泡产生，往往使分析结果大为降低。

为了使钢铁很安静的熔化，不起泡，必须加入助熔剂。本试验是加入约 10 毫克的细铜丝，可以起此作用，但有空白相当于一克样品的十分之一，只须从试样中减去此空白即可。

试验中发现只有当瓷舟中的试样熔化后，全部为坚固的物质，结果最好，如果有气泡或有部分成粒状（即未熔完）都会使结果不正确。

测定中试样不宜多取，试样多往往使结果偏低，燃烧时间也要拖长，称取 0.2 g 样品，即能完成分析。

5. 分析手续：

称取试样 0.2 克均匀的放置在已经过 1200°C 灼烧过的瓷舟中，试样上面在均匀的散置约 10 毫克的细铜丝，用铜的或纯的铁丝钩推入已升高温度的瓷管的炽热部分，塞好瓷管

使气泡均匀的从烧杯中逸出，当烧杯溶液蓝色褪尽，即从滴定管中滴入碘液。滴定的速度与烧杯蓝色消失的速度一样，当过量一滴碘液使烧杯溶液变蓝后，通气泡1~2分钟，仍不消失，表示硫已全部赶出，记下读数。

从瓷管中取出瓷舟检查是否燃烧完全和有无气泡，当发现熔化不完全或有气泡时，应另行取样测定。

$$S\% = \frac{N \cdot V \cdot \frac{32.06}{2000}}{d} \times 100$$

、 采用本法装置双份测定

分 析 编 号	%	誤 差 ±
編 A	0.291 0.290	0.001
編 B	0.031 0.028	0.003
編 B ₁	0.028 0.024	0.004
編 C	0.075 0.066	0.009
編 C ₁	0.074 0.072	0.002
編 D	0.070 0.068	0.002
編 E	0.066 0.063	0.002
編 F	0.033 0.032	0.001

6. 結 論:

以空气代替氧气燃烧，仪器简化后所得出的结果均能保

証質量，因此，本法适于野外的鋼鐵中硫的測定，快迅且准确。

(三) 磷 的 測 定

乙酸乙酯——鉬藍法比色測定磷

应用范围：含磷量在0.01—3%时均可用此法。

1. 試 剂：

- (1) 硝酸溶液 (1:3)
- (2) 高錳酸鉀溶液 (4%)
- (3) 亞硝酸鈉溶液 (30%)
- (4) 鹽酸，比重1.19
- (5) 乙酸乙酯 (需先用水饱和)
- (6) 氯化亞錫溶液 (2%)

(7) 鉬酸鉍溶液：溶16克鉬酸鉍于氨水 10ml 及水60ml 之混合液中，加热溶解，冷后从細流狀注入硝酸 (4:3) 140ml 同时不断攪拌。靜置 8~12 小时，使用前如有沉淀過濾之。

(8) 标准色阶之配制：

(a) 硝酸鉄溶液：称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 13 克加濃 HNO_3 5ml 以水稀釋到50ml。

(b) 硝酸銅溶液：称取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 200 克加濃 HNO_3 20ml 及 H_2O 170ml 攪均。

(c) 硝酸鈷溶液：饱和溶液10份，加水90份 (按体积)

(d) 混合溶液：取 a 液 25ml b 液 76ml c 液 20ml 混勻之。把混合液加入不同量的硝酸中，(7:100) 制备成标准人工色阶。

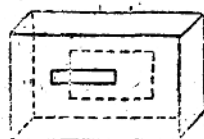
相当 P %	混合溶液 (ml)	硝酸 (7:100) (ml)
0.070	48.0	2.0
0.065	44.4	5.6
0.060	40.8	9.2
0.055	37.2	12.8
0.050	33.5	16.5
0.045	29.9	20.1
0.040	26.3	23.7
0.035	22.7	27.3
0.030	19.0	31.0
0.025	15.4	34.6
0.020	11.8	38.2
0.015	8.2	41.8
0.010	4.6	45.4
0.005	1.0	49.0

配好后，用它裝入同样直径、厚度、颜色的玻璃試管中（玻璃管以內徑为0.8厘米及长度为100厘米为宜）与标准色阶相比，給以校正，校正后，用塞子封好，编号即可。

(9) 仪器:

(a) 比色管 (可用小試管代替) 內徑 0.8; 長 10 厘米, 共 20 支。

(b) 比色盒: (可用紙盒改制而成) 如左图:



盒頂敞开: 留縫时, 应根据所选玻璃管的高低。

(c) 常用 10ml、5ml、1ml 移液管各一支, 10ml 滴定管一支, 滴瓶数个。

2. 手續:

称取 0.5 克鉄样, 放入 250ml 錐瓶中, 加入 (1:3) 硝酸 40ml

加熱溶解。加熱至不發生氣泡為止，加入幾滴4% KMnO_4 繼續加熱至沸，直至出現 $\text{MnO}_2 \downarrow$ 為止，再煮沸半分鐘，滴入30% NaNO_2 直到溶液變清（注意應逐滴加入，不要過量太多）。煮沸除去氮的氧化物，冷至室溫將溶液轉到100ml量瓶中，稀釋到刻度，搖勻，比色按下面進行。

用移液管吸取上液1.0ml放入預先盛有0.5ml 鉬酸鉍溶液的比色管中，加入乙酸乙酯1.0ml。搖勻、靜止片刻。使分為兩層後，然後加入6滴 SnCl_2 （注意不要搖動），此時乙酸乙酯層應變為藍色。迅速放入比色盒中，與標準色階進行比色（比色工作應在三分鐘內結束。否則藍色隨時間長而退色。

3. 討論:

(1) 此方法為一快速方法，但藍色穩定時很短，比色時應迅速。

(2) 製備人工色階，雖說色出入不大，但本法不是一個有效方法，因為各個單位所用試劑不同，也就會產生不同的情況。

(3) 我們應用本法時間甚短，經驗較少，今後應繼續研究。

(四) 硅的測定:

1. 試 劑:

(1) 硫酸、硝酸、水、混合溶液 (50:10:940) (按體積比)

(2) 過硫酸鉍: (15%) (當天製配)

(3) 過氧化氫: (3%)

(4) 鉬酸鉍: (5%)

(5) 莫尔盐: (6%)在水前应先加5~6滴 1:1 H_2SO_4 。

(6) 草酸溶液: (5%)

(7) 补充溶液: 取1.45克 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶在40ml 硫酸、硝酸混合液中, 再加水60ml。

2. 人工色阶的配制:

试剂:

(1) 硝酸铜溶液: 在100克结晶硝酸铜上加上10ml 浓 HNO_3 搅动, 最后加85ml 水溶解之。

(2) 硝酸钴溶液: (饱和溶液) 将三份硝酸钴与十份水混合。

(3) 硝酸铁溶液: 将 140 克 $Fe(NO_3)_3$ 溶于 100ml HNO_3 及 180ml 水中

(4) 硝酸 (7:100)

Si 的人工标准色阶表

Si %	硝酸铜 (ml)	硝酸钴 (ml)	硝酸铁 (ml)	7:100 硝酸 (ml)
0.1	0.20	0	12.00	12
0.2	0.45	0.25	12.50	13
0.27	0.70	0.40	10.10	14
0.40	1.50	0.50	9.00	14
0.50	2.20	0.80	12.00	17.0
0.62	2.60	0.90	8.50	12
0.7	2.80	1.20	9.00	13
0.8	2.90	1.40	9.50	14
0.94	3.2	1.30	8.50	12
1.0	3.4	1.40	8.00	11
1.1	4.00	1.60	7.60	10
1.2	4.40	1.70	7.60	10.5
1.28	5.20	1.70	8.00	10

配好后, 用标准系列, 按测定条件进行校正。

3. 手續:

称取0.5克样放于250ml錐形瓶中，再加預先热至近沸的硫硝酸85ml及过硫酸銨8ml，加热近沸使之溶解。此时应避免加热过久。热至不发气泡（可能还有一些黑色顆粒存在）再加入过硫酸銨溶液3ml。煮沸2~3分鐘，此时若有褐色或褐色的 MnO_2 ↓生成，則需加适量的 H_2O_2 使褐色或 MnO_2 消失（加 H_2O_2 应一滴一滴的加，随时搖动，不宜过量太多）这时溶液一般应为淡亮黃綠色。煮沸半分鐘至一分鐘，此时瓶底还有黑色灰粒。冷至室溫，用濾紙濾到100ml容量瓶中，稀釋到刻度，搖勻（溶液A）用移液管取5ml硫硝酸混合液，加到50ml容量瓶中，再加水約20ml。用移管吸取（溶液A）20ml加入。用水稀到刻度（溶液B）搖勻，以备下面显色用。

用移管吸5ml鉬酸銨溶液，加到250ml錐瓶中，再用移管吸取溶液（B）10ml加到錐瓶中，搖动后，在沸水中加热30秒鐘（搖动），冷至室溫加草酸溶液10ml水70ml莫尔式鹽溶液5ml（这时总体积应为100ml）搖动一分鐘后將其溶液倒入比色管中进行比色。

4. 討論:

（1）适应于0.1~2%的Si量。若Si量大时，应少取（B）溶液几毫升，但应该用补充液补充少取的几毫升，保持总体积为100毫升。

（2）人工标准的顏色与样品的显色后一致，变动性不大，但制备一套标准时，由于所用試剂不同，則配的色阶也一致，因之，就需要慢慢用試剂标准校正。

（3）此色的稳定性較差，最好在显色后1~3分鐘內結果。