

高等职业院校/教学改革/教材

# 无机化工产品检验

张美娜 主编  
姜洪文 主审



WUJI  
HUAGONG  
CHANPIN  
JIANYAN



化学工业出版社

高等职业院校教学改革教材

# 无机化工产品检验

张美娜 主编

姜洪文 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材以典型无机化工产品的检验实施为主线进行编写，内容与实际工作贴近，有利于学生对无机化工产品检验技能的形成。

本教材结合企业产品检验内容分别设置了典型酸、碱、盐及氧化物的检验，从简单到复杂总体呈现递进关系，依次介绍了工业浓硝酸、工业碳酸钠、工业过氧化氢、工业硫酸锌和工业亚硝酸钠的检验。

教材理论联系实际，体现工学结合，有较强的实用性，适用于高职高专工业分析与检验专业使用，也可作为相关企业职业培训的指导教材。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

无机化工产品检验/张美娜主编. —北京: 化学工业出版社, 2015. 7

高等职业院校教学改革教材

ISBN 978-7-122-24199-3

I. ①无… II. ①张… III. ①无机化工-化工产品-检验 IV. ①TQ110. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 119830 号

---

责任编辑: 陈有华 刘心怡

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 尹琳琳

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 8 $\frac{3}{4}$  字数 204 千字 2015 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究



# 前言

无机化工产品检验课程是国家高职示范院校工业分析与检验专业建设项目。本教材是在总结工学结合、基于工作过程的课程改革经验基础上编写而成的。

在无机化工产品生产中,分析检验人员需要从事样品制备、检验、数据处理及出具检验报告等工作任务。无机化工产品检验是针对这些工作任务,以及进行检验必需的能力要求而设置的学习内容。本教材精心选取无机化工产品检测中的典型工作任务,具有实用性和可操作性,强调化学分析技能,涵盖了较为广泛的无机化工产品领域的分析方法。本教材由学校教师与企业专家共同编写,体现了“产品检验工作过程”,教材内容针对企业检验岗位任务,检验方法取自现行的技术标准。本书参照“资讯、计划、决策、实施、检查和评价”六步教学法组织教学、完成该课程的教学任务,内容具有较强的针对性和适用性。

本书主要围绕企业检验岗位无机化工产品及其杂质检验通用方法编写。主要针对五个典型无机化工产品而设置的五个学习项目及相关知识进行描述,同时考虑到区域性的差别,此部分内容做了适当的扩展,也显示出了教材内容的灵活性和现实性;书中参考的检验方法多数为国家标准、行业标准,少数项目引入了企业标准。书中对每种产品检验分析方法在实际运用中需要注意的问题做了较详细论述,同时对相关知识进行拓展。书中配有的操作评分表和评价标准,主要是依据检验操作过程设置,实际考核时可以进行适当组合。希望本教材能够对提高学生解决问题的能力有所帮助。

本教材由吉林工业职业技术学院张美娜主编,吉林石化公司崔玉祥担任副主编,吉林工业职业技术学院李春哲、李欣参编。张美娜编写项目一、项目二、项目三,李春哲编写项目四,李欣编写项目五。全书由姜洪文主审,并提出宝贵建议,在此表示诚恳谢意。

由于编者水平有限,编写时间仓促,书中疏漏和欠妥之处在所难免,敬请专家和读者批评指正。

编者  
2015年3月



# 目录

|                                                                                    |                             |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------|
|    | <b>项目一 工业浓硝酸检验 .....</b>    | <b>1</b>  |
| 任务一                                                                                | 工业浓硝酸检验任务内容 .....           | 2         |
| 一、                                                                                 | 任务描述 .....                  | 2         |
| 二、                                                                                 | 工业浓硝酸产品简介 .....             | 2         |
| 三、                                                                                 | 工业浓硝酸生产工艺 .....             | 2         |
| 任务二                                                                                | 工业浓硝酸检验预案建立与实施 .....        | 4         |
| 一、                                                                                 | 工业浓硝酸产品标准 .....             | 4         |
| 二、                                                                                 | 工业浓硝酸中硝酸含量测定 .....          | 4         |
| 三、                                                                                 | 工业浓硝酸中亚硝酸含量测定 .....         | 6         |
| 四、                                                                                 | 工业浓硝酸中硫酸含量测定 .....          | 7         |
| 五、                                                                                 | 工业浓硝酸灼烧残渣测定 .....           | 7         |
| 六、                                                                                 | 工业浓硝酸产品检验过程中可能存在问题 .....    | 8         |
| 七、                                                                                 | 工业浓硝酸检验记录 .....             | 9         |
| 八、                                                                                 | 工业浓硝酸产品质量检验单 .....          | 10        |
|                                                                                    | 思考与练习 .....                 | 11        |
| 任务三                                                                                | 工业浓硝酸检验评价 .....             | 11        |
| 一、                                                                                 | 工业浓硝酸检验评价表 .....            | 11        |
| 二、                                                                                 | 高级工鉴定考核知识点 .....            | 12        |
| 三、                                                                                 | 浓硝酸含量测定操作评分标准 .....         | 12        |
| 任务四                                                                                | 工业浓硝酸检验知识拓展 .....           | 14        |
| 一、                                                                                 | 酸和碱类无机化工产品的检验 .....         | 14        |
| 二、                                                                                 | 酸类无机化工产品检验常用标准滴定溶液的配制 ..... | 16        |
| 三、                                                                                 | 液体无机化工产品的采样方法 .....         | 17        |
| 四、                                                                                 | 无机化工产品中灼烧残渣测定通用方法 .....     | 21        |
| 五、                                                                                 | 无机化工产品中蒸发残渣测定通用方法 .....     | 23        |
|  | <b>项目二 工业碳酸钠检验 .....</b>    | <b>25</b> |
| 任务一                                                                                | 工业碳酸钠检验任务内容 .....           | 26        |
| 一、                                                                                 | 任务描述 .....                  | 26        |
| 二、                                                                                 | 工业碳酸钠产品简介 .....             | 26        |
| 三、                                                                                 | 工业碳酸钠生产工艺 .....             | 26        |
| 任务二                                                                                | 工业碳酸钠检验预案建立与实施 .....        | 28        |

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 一、工业碳酸钠产品标准 .....             | 28 |
| 二、工业碳酸钠总碱量的测定 .....           | 29 |
| 三、工业碳酸钠中氯化物含量的测定 .....        | 30 |
| 四、工业碳酸钠中铁含量的测定 .....          | 32 |
| 五、工业碳酸钠中硫酸盐含量的测定 .....        | 34 |
| 六、工业碳酸钠水不溶物含量的测定 .....        | 35 |
| 七、工业碳酸钠烧失量的测定 .....           | 36 |
| 八、工业碳酸钠堆积密度的测定 .....          | 36 |
| 九、工业碳酸钠粒度的测定 .....            | 37 |
| 十、工业碳酸钠产品检验过程中可能存在问题 .....    | 38 |
| 十一、工业碳酸钠检验记录 .....            | 39 |
| 十二、工业碳酸钠产品质量检验单 .....         | 40 |
| 思考与练习 .....                   | 40 |
| 任务三 工业碳酸钠检验评价 .....           | 41 |
| 一、工业碳酸钠检验评价表 .....            | 41 |
| 二、高级工鉴定考核知识点 .....            | 41 |
| 三、碳酸钠含量测定操作评分标准 .....         | 42 |
| 任务四 工业碳酸钠检验知识拓展 .....         | 43 |
| 一、碱类无机化工产品检验常用标准滴定溶液的配制 ..... | 43 |
| 二、固体无机化工产品的采样方法 .....         | 44 |
| 三、无机化工产品中杂质铁含量测定 .....        | 46 |
| 四、无机化工产品中硫酸盐测定通用方法 .....      | 51 |
| 五、无机化工产品中烧失量的测定 .....         | 52 |



### **项目三 工业过氧化氢检验 .....** **53**

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 任务一 工业过氧化氢检验任务内容 .....      | 54 |
| 一、任务描述 .....                | 54 |
| 二、工业过氧化氢产品简介 .....          | 54 |
| 三、工业过氧化氢生产工艺 .....          | 54 |
| 任务二 工业过氧化氢检验预案建立与实施 .....   | 55 |
| 一、工业过氧化氢产品标准 .....          | 55 |
| 二、工业过氧化氢中过氧化氢含量的测定 .....    | 55 |
| 三、工业过氧化氢中游离酸含量的测定 .....     | 56 |
| 四、工业过氧化氢中不挥发物含量的测定 .....    | 57 |
| 五、工业过氧化氢中稳定度的测定 .....       | 57 |
| 六、工业过氧化氢中总碳含量的测定 .....      | 58 |
| 七、工业过氧化氢中硝酸盐含量的测定 .....     | 59 |
| 八、工业过氧化氢产品检验过程中可能存在问题 ..... | 61 |
| 九、工业过氧化氢检验记录 .....          | 62 |
| 十、工业过氧化氢产品质量检验单 .....       | 62 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 思考与练习 .....                        | 63 |
| 任务三 工业过氧化氢检验评价 .....               | 64 |
| 一、工业过氧化氢检验评价表 .....                | 64 |
| 二、高级工鉴定考核知识点 .....                 | 64 |
| 三、过氧化氢含量测定操作评分标准 .....             | 64 |
| 任务四 工业过氧化氢检验知识拓展 .....             | 66 |
| 一、无机化工产品中单质及氧化物产品的检验 .....         | 66 |
| 二、氧化（还原）性无机化工产品检验常用标准滴定溶液的配制 ..... | 67 |
| 三、微量滴定管和自动滴定管 .....                | 70 |
| 四、无机化工产品中少量氯化物的测定 .....            | 71 |



## 项目四 工业硫酸锌检验 ..... 77

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 任务一 工业硫酸锌检验任务内容 .....         | 78 |
| 一、任务描述 .....                  | 78 |
| 二、工业硫酸锌产品简介 .....             | 78 |
| 三、工业硫酸锌生产工艺 .....             | 78 |
| 任务二 工业硫酸锌检验预案建立与实施 .....      | 79 |
| 一、工业硫酸锌产品标准 .....             | 80 |
| 二、工业硫酸锌中主含量测定 .....           | 80 |
| 三、工业硫酸锌中不溶物含量测定 .....         | 81 |
| 四、工业硫酸锌 pH 测定 .....           | 81 |
| 五、工业硫酸锌中氯化物含量测定 .....         | 82 |
| 六、工业硫酸锌中铅含量测定 .....           | 82 |
| 七、工业硫酸锌中铁含量测定 .....           | 83 |
| 八、工业硫酸锌中锰含量测定 .....           | 84 |
| 九、工业硫酸锌中镉含量测定 .....           | 85 |
| 十、工业硫酸锌产品检验过程中可能存在问题 .....    | 86 |
| 十一、工业硫酸锌检验记录 .....            | 87 |
| 十二、工业硫酸锌产品质量检验单 .....         | 88 |
| 思考与练习 .....                   | 88 |
| 任务三 工业硫酸锌检验评价 .....           | 89 |
| 一、工业硫酸锌检验评价表 .....            | 89 |
| 二、高级工鉴定考核知识点 .....            | 89 |
| 三、硫酸锌含量测定操作评分标准 .....         | 89 |
| 任务四 工业硫酸锌检验知识拓展 .....         | 91 |
| 一、无机盐类产品的检验 .....             | 91 |
| 二、盐类无机化工产品检验常用标准滴定溶液的配制 ..... | 92 |
| 三、无机化工产品中微量砷测定 .....          | 93 |
| 四、无机化工产品中重金属含量测定通用方法 .....    | 96 |



## 项目五 工业亚硝酸钠检验 ..... 99

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 任务一 工业亚硝酸钠检验任务内容 .....               | 100 |
| 一、任务描述 .....                         | 100 |
| 二、工业亚硝酸钠产品简介 .....                   | 100 |
| 三、工业亚硝酸钠生产工艺 .....                   | 100 |
| 任务二 工业亚硝酸钠检验预案建立与实施 .....            | 101 |
| 一、工业亚硝酸钠产品标准 .....                   | 101 |
| 二、工业亚硝酸钠中亚硝酸钠含量的测定 .....             | 101 |
| 三、工业亚硝酸钠中硝酸钠含量的测定 .....              | 103 |
| 四、工业亚硝酸钠中氯化物含量的测定 .....              | 104 |
| 五、工业亚硝酸钠中水不溶物含量的测定 .....             | 104 |
| 六、工业亚硝酸钠中水分测定 .....                  | 105 |
| 七、工业亚硝酸钠产品检验过程中可能存在的问题 .....         | 105 |
| 八、工业亚硝酸钠检验记录 .....                   | 107 |
| 九、工业亚硝酸钠产品质量检验单 .....                | 107 |
| 思考与练习 .....                          | 108 |
| 任务三 工业亚硝酸钠检验评价 .....                 | 109 |
| 一、工业亚硝酸钠检验评价表 .....                  | 109 |
| 二、高级工鉴定考核知识点 .....                   | 109 |
| 三、亚硝酸钠含量测定操作评分标准 .....               | 110 |
| 任务四 工业亚硝酸钠检验知识拓展 .....               | 111 |
| 一、无机化工产品中水分的测定 .....                 | 111 |
| 二、无机化工产品中水不溶物的测定 .....               | 114 |
| 三、无机化工产品中总氮含量测定的通用方法（蒸馏-酸碱滴定法） ..... | 115 |
| 四、无机化工产品气体样品采样方法 .....               | 116 |

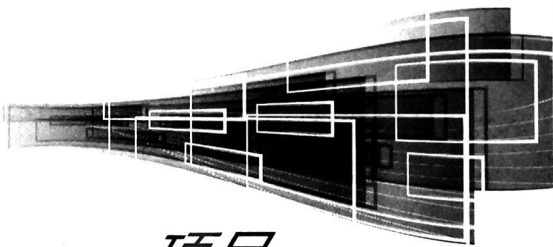


## 附录 ..... 119

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 附录 1 相对原子质量 .....            | 120 |
| 附录 2 化合物摩尔质量 .....           | 122 |
| 附录 3 不同温度下标准滴定溶液体积的补正值 ..... | 125 |
| 附录 4 常用指示剂的配制 .....          | 126 |
| 附录 5 常用缓冲溶液的配制 .....         | 129 |



## 参考文献 ..... 131



# 项目一 工业浓硝酸检验

## 知识目标

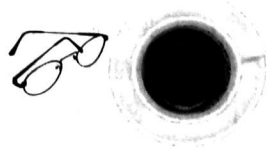
1. 了解工业浓硝酸的生产工艺；
2. 理解浓硝酸样品的采样方法，掌握液体采样方法；
3. 理解工业浓硝酸的技术要求，掌握工业浓硝酸产品质量检验和评价方法；
4. 掌握酸碱滴定法、称量分析法在无机化工产品检验中的应用。

## 能力目标

1. 根据试样采样原则，能对液体试样进行采集与制备；
2. 根据工业浓硝酸的技术要求，能制定工业浓硝酸检验方案；
3. 根据浓硝酸的质量标准，会正确选择工业浓硝酸产品的检验方法，并对其产品进行检测。

## 素质目标

1. 通过工业浓硝酸检验的学习，培养学生具备诚实守信、爱岗敬业以及良好的职业道德；
2. 培养学生能合理使用和支配资源，具备信息获取能力，组织管理、沟通协调、团队合作的工作能力。





## 任务一 工业浓硝酸检验任务内容

### 一、任务描述

某化工厂生产工业浓硝酸产品，现作为成品组检验员如何对工业浓硝酸样品进行检验？首先查阅检验产品标准，解读产品标准，制定具体的检验方案。按其标准规定准备试验所需的仪器设备及试剂（材料），并对工业浓硝酸产品进行检验，出具检验报告、对样品质量进行评价。

### 二、工业浓硝酸产品简介

#### 1. 性状

纯  $\text{HNO}_3$  是无色有刺激性气味的液体，市售浓硝酸质量分数约为 65%，密度约为  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ，沸点为  $83.4^\circ\text{C}$ ，易挥发，可以和任意体积的水互溶。质量分数为 98% 以上的硝酸叫“发烟硝酸”，因这种酸更易挥发，遇潮湿空气形成白色烟雾，有腐蚀性。

硝酸是一种重要的化工原料。工业硝酸外观为淡黄色透明液体，浓度在 45%~70% 之间的为稀硝酸，浓度在 96%~98% 之间的为浓硝酸。工业浓硝酸分为 98 酸和 97 酸两个等级。

#### 2. 主要用途

作为硝酸盐和硝酸酯的必需原料，稀硝酸大部分用来制造硝酸铵、硝酸磷肥和各种硝酸盐等；浓硝酸最主要用于国防工业，是生产硝酸酯类或含硝基的炸药等的主要原料，如三硝基甲苯（TNT）、硝化纤维、硝化甘油。此外，有机合成工业、制药、塑料、有色金属冶炼等方面都需要用到硝酸。

由于它同时具有氧化性和酸性，硝酸也被用来精炼金属：即先把不纯的金属氧化成硝酸盐，排除杂质后再还原。硝酸能使铁和铝钝化而不致继续被腐蚀。硝酸可供制氮肥、王水、硝酸盐、硝化甘油、硝化纤维素、硝基苯、苦味酸等。

把甘油放在浓硝酸和浓硫酸中，生成硝化甘油。这是一种无色或黄色的透明油状液体，是一种很不稳定的物质，受到撞击会发生分解，产生高温，同时生成大量气体。气体体积骤然膨胀，产生猛烈爆炸。所以硝化甘油是一种烈性炸药。

硝化炸药军事上用得比较多的是 2, 4, 6-三硝基甲苯（TNT）。它是由甲苯与浓硝酸和浓硫酸反应制得的，是一种黄色片状物，具有爆炸威力大、药性稳定、吸湿性小等优点，常用做炮弹、手榴弹、地雷和鱼雷等的炸药，也可用于采矿等爆破作业。

### 三、工业浓硝酸生产工艺

目前，工业浓硝酸的生产方法有稀硝酸浓缩法，利用氮氧化物、氧和水合成的直接法及氨氧化、超共沸酸生产和精馏法。

#### 1. 稀硝酸浓缩法

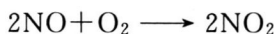
稀硝酸的生产方法在国内主要有常压法、综合法、中压法、高压法和双加压法五种。从

经济、环保和节能的方面综合比较来看，双加压法具有氨利用率高、铂耗低、成品稀硝酸浓度高（可达到 60%）、尾气  $\text{NO}_x$  含量低于  $200 \times 10^{-6}$ 、能耗低、运行费用低的优点，被认为是最先进的稀硝酸生产工艺方法。氨在铂催化下氧化为一氧化氮，再与空气氧化及水吸收制得稀硝酸。在浓硫酸存在下，将稀硝酸浓缩制得浓硝酸。

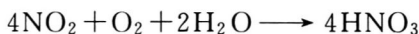
氨与氧在铂存在下的反应如下：



氨催化氧化后的 NO 可继续氧化，得到  $\text{NO}_2$ ，其反应如下：



NO 氧化后，用水吸收得到稀硝酸，反应如下：



稀硝酸浓缩法生产浓硝酸的工艺流程如图 1-1 所示。

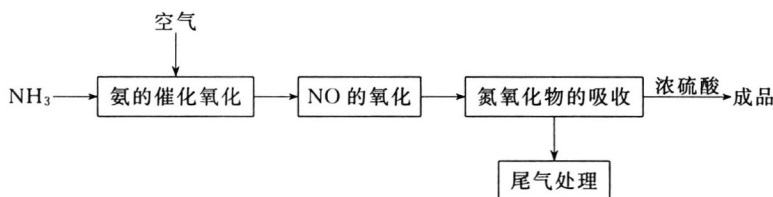
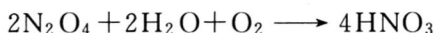


图 1-1 稀硝酸浓缩法生产浓硝酸的工艺流程

## 2. 直接合成法

氨氧化得到的 NO，在空气氧化的基础上用浓硝酸氧化，并冷却得到液态  $\text{N}_2\text{O}_4$ 。将液态  $\text{N}_2\text{O}_4$  与水混合配料后送入高压釜中与氧气反应，生成浓硝酸。



主要工艺路线为常压下在氧化炉内铂网上将氨气与空气进行催化氧化反应，生成氮氧化物混合气，利用废热锅炉、氨空预热器回收热量经快冷器除去生成的绝大部分水分，经气洗器洗涤铵盐后，进入  $\text{NO}_x$  压缩机，将工艺气体加压至 0.35MPa，借助气体中的  $\text{O}_2$  将 NO 在容器和管道中氧化为  $\text{NO}_2$ ，送入发烟硝酸吸收塔重氧化段，用浓硝酸进行重氧化反应，进一步提高 NO 的氧化度，在  $-15 \sim -10^\circ\text{C}$  盐水冷却下用 98% 的浓硝酸加以吸收，生成冷发烟硝酸。将  $\text{NO}_2$  由气态中分离出来。然后通过漂白由冷发烟硝酸中放出被吸收的氮氧化物，并将该氮氧化物冷却冷凝，得到液态  $\text{N}_2\text{O}_4$ 。将液态  $\text{N}_2\text{O}_4$  经配料后送入高压釜中，与氧气反应生成热发烟硝酸，送入漂白塔与冷发烟硝酸一起逸出氮氧化物后即得成品浓硝酸。

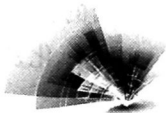
## 3. 超共沸酸精馏制取法

此方法的生产过程主要包括氨的氧化、超共沸酸的制造和精馏三个部分，而与其他方法不同的主要是共沸酸的制造。

氨与空气在常压下进行氧化，反应生产的氮氧化物气体被冷却。氮氧化物气体经氧化塔与 60% 硝酸接触，NO 被氧化成  $\text{NO}_2$ 。



然后在氮氧化物气体中加入含  $\text{NO}_2$  的二次空气，加压。利用吸收塔吸收共沸硝酸，生成超共沸硝酸。超共沸酸用二次空气在解吸塔脱除  $\text{NO}_2$  后，在精馏塔顶部得到浓硝酸。



任务二 工业浓硝酸检验预案建立与实施

做一做

根据工业浓硝酸性质和技术要求，建立工业浓硝酸检验方案。

一、工业浓硝酸产品标准

GB/T 337.1—2014《工业硝酸 浓硝酸》标准，规定了工业浓硝酸的标准。

外观：淡黄色或黄色透明液体。

工业硝酸、浓硝酸应符合表 1-1 技术要求。

表 1-1 工业浓硝酸技术要求

| 项目                                        | 指标     |      |
|-------------------------------------------|--------|------|
|                                           | 98 酸   | 97 酸 |
| 硝酸(HNO <sub>3</sub> )质量分数/%               | ≥ 98.0 | 97.0 |
| 亚硝酸(HNO <sub>2</sub> )质量分数/%              | ≤ 0.50 |      |
| 硫酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )质量分数/% | ≤ 0.08 | 0.10 |
| 灼烧残渣质量分数/%                                | ≤ 0.02 |      |

注：硫酸含量的控制仅限于硫酸浓缩法制得的浓硝酸。

工业浓硝酸分析方法标准执行质量标准 GB/T 337.1—2014《工业硝酸 浓硝酸》。

要求中的所有四项指标项目为型式检验项目，在正常情况下，每 3 个月至少要进行一次型式检验。硝酸含量、亚硝酸含量、硫酸含量三项指标为出厂检验项目。采用 GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定试验结果是否符合标准。

二、工业浓硝酸中硝酸含量测定

1. 方法提要

将样品加入过量的氢氧化钠标准滴定溶液中，用硫酸标准滴定溶液返滴定。

2. 仪器与试剂（材料）准备

(1) 仪器

- ① 安瓿球（见图 1-2）：直径约 20mm，毛细管端长约 60mm。
- ② 锥形瓶：容量 500mL，带有磨口玻璃塞，颈部内径约为 30mm。

(2) 试剂

- ① 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})$  约为 1mol/L。
- ② 硫酸标准滴定溶液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$  约为 1mol/L。
- ③ 甲基橙指示液：1g/L。

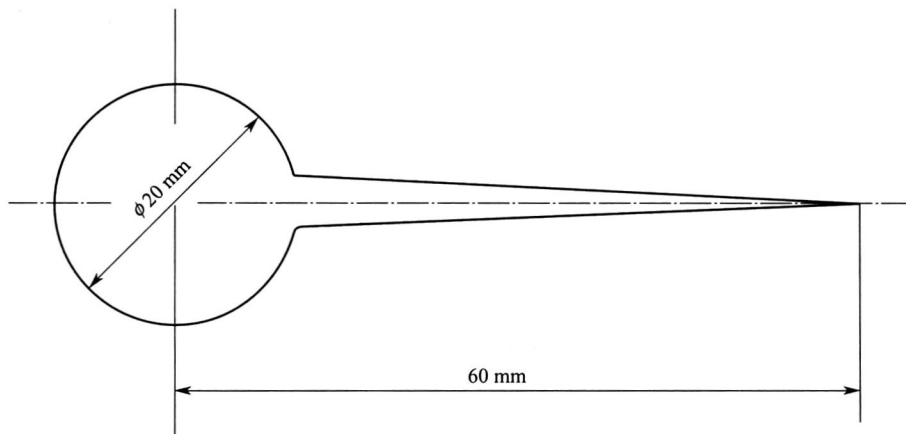


图 1-2 安瓿球

### 3. 分析步骤

将安瓿球预先称准至 0.0002g，然后在火焰上微微加热安瓿球的球泡。将安瓿球的毛细管端浸入盛有样品的瓶中，并使其冷却，待样品充至约 1.5mL 时，取出安瓿球。用滤纸仔细擦净毛细管端，在火焰上使毛细管端密封，不使玻璃损失。

称量含有样品的安瓿球，称准至 0.0002g，并根据差值计算样品质量。

将盛有样品的安瓿球，小心置于预先盛有 100mL 水和用移液管移入 50mL 约 1mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液的锥形瓶中，塞紧磨口塞。然后剧烈震荡，使安瓿球破裂，并冷却至室温，摇动锥形瓶，直至酸雾全部吸收为止。

取下塞子，用水洗涤，洗液收集于同一锥形瓶内。

加 1~2 滴 1g/L 甲基橙指示剂溶液，然后用硫酸 [ $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$ ] 标准滴定溶液将过量的氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈现橙色为终点。

### 4. 分析结果的表述

以质量分数表示的硝酸含量  $w_1(\%)$ ，按式(1-1) 计算：

$$w_1 = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) M \times 10^{-3}}{m} \times 100\% - 1.340w_2 - 1.285w_3 \quad (1-1)$$

式中  $c_1$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的准确浓度，mol/L；

$c_2$ ——硫酸标准滴定溶液的准确浓度，mol/L；

$V_1$ ——加入氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

$V_2$ ——滴定所消耗的硫酸标准滴定溶液的体积，mL；

$m$ ——试料的质量，g；

$M$ ——硝酸的摩尔质量的数值 ( $M=63.00$ )，g/mol；

$w_2$ ——亚硝酸的质量分数，%（按本任务中三测定）；

$w_3$ ——硫酸的质量分数，%（按本任务中四测定）；

1.340——亚硝酸换算为硝酸的系数；

1.285——硫酸换算为硝酸的系数。

### 5. 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值不大

于 0.2%。

### 三、工业浓硝酸中亚硝酸含量测定

#### 1. 方法提要

用高锰酸钾标准滴定溶液氧化样品中的亚硝酸化合物，再加入过量的硫酸亚铁铵溶液，然后用高锰酸钾标准滴定溶液滴定过量的硫酸亚铁铵溶液。

#### 2. 仪器与试剂（材料）准备

##### (1) 仪器

- ① 锥形瓶，容量 500mL，带磨口玻璃塞。
- ② 密度计。

##### (2) 试剂和材料

- ① 硫酸溶液：1+8。
- ② 硫酸亚铁铵溶液：40g/L。
- ③ 高锰酸钾标准滴定溶液： $c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)$  约 0.1mol/L。

#### 3. 分析步骤

用被测样品清洗量筒后，注入样品，插入密度计，测得密度。

于 500mL 锥形瓶中，加入 100mL 低于 25℃ 的水，20mL 低于 25℃ 硫酸（1+8）溶液，再用滴定管加入一定体积的高锰酸钾标准滴定溶液。该体积（ $V_0$ ）比测定样品消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积过量 10mL。

用移液管移取 5~10mL 样品，迅速加入锥形瓶，立即塞紧锥形瓶，用水冷却至室温，立即摇动至酸雾完全消失为止（约 5min），用移液管加入 20mL 40g/L 硫酸亚铁铵溶液，以高锰酸钾标准滴定溶液滴定，直至呈现粉红色 30s 内不消失为止，记录滴定的高锰酸钾标准滴定溶液的体积（ $V_1$ ）。

为了确定在测定条件下，两种溶液的相当值，用移液管加入 20mL 硫酸亚铁铵（40g/L）溶液，以高锰酸钾标准滴定溶液滴定，直至溶液呈现粉红色于 30s 内不消失为止，记录高锰酸钾标准滴定溶液的体积（ $V_2$ ）。

#### 4. 结果表述

以质量分数表示的亚硝酸含量  $w_2$  (%) 按式 (1-2) 计算：

$$w_2 = \frac{[(V_0 + V_1) - V_2]cM \times 10^{-3}}{\rho V} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中  $c$ ——高锰酸钾标准滴定溶液的准确浓度，mol/L；

$V_0$ ——开始加入高锰酸钾标准滴定溶液的体积，mL；

$V_1$ ——第一次滴定消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，mL；

$V_2$ ——第二次滴定消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积，mL；

$V$ ——移取试料的体积，mL；

$\rho$ ——试料的密度（98 酸、97 酸  $\rho$  的数值取 1.500），g/mL；

$M$ ——亚硝酸的摩尔质量（ $M=23.50$ ），g/mol。

#### 5. 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值不大

于 0.01%。

## 四、工业浓硝酸中硫酸含量测定

### 1. 方法提要

样品蒸发后，剩余硫酸在指示剂存在下，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。

### 2. 仪器与试剂（材料）准备

#### (1) 仪器

瓷蒸发皿：容量 100mL。

#### (2) 试剂

① 甲醛溶液：250g/L，用氢氧化钠溶液调节至酚酞指示液变色。

② 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})$  约为 0.1mol/L。

③ 甲基红-亚甲基蓝混合指示剂。

### 3. 分析步骤

用移液管移取 25mL 样品置于瓷蒸发皿中并置于沸水浴上，蒸发到硝酸除尽（直到获得油状残渣为止），为使硝酸全部除尽，加 2~3 滴甲醛溶液，继续蒸发至干，待蒸发皿冷却后，用水冲洗蒸发皿内的油状物，定量移入 250mL 锥形瓶中，加 2 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈现灰色为终点。

### 4. 分析结果的表示

以质量分数表示的硫酸含量  $w_3(\%)$  按式 (1-3) 计算：

$$w_3 = \frac{cV_1M \times 10^{-3}}{\rho V} \times 100\% \quad (1-3)$$

式中  $c$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的准确浓度，mol/L；

$V_1$ ——滴定试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

$V$ ——移取试料的体积 ( $V=25$ )，mL；

$\rho$ ——试料溶液的密度（98 酸、97 酸  $\rho$  的数值取 1.500），g/mL；

$M$ ——硫酸 ( $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 的摩尔质量 ( $M=49.03$ )，g/mol。

### 5. 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值不大于 0.01%。

## 五、工业浓硝酸灼烧残渣测定

### 1. 方法提要

样品蒸发后，残渣经高温灼烧至恒重。

### 2. 仪器准备

(1) 蒸发皿：铂皿或瓷皿，容量 100~250mL。

(2) 高温炉：可控制  $800^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ 。

### 3. 分析步骤

用移液管移取 50mL 样品，置于预先在  $800^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$  高温炉灼烧至质量恒定的蒸发皿中，将蒸发皿置于砂浴上蒸干。然后将蒸发皿移入高温炉内，于  $800^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$  灼烧至质量



恒定。

#### 4. 分析结果的表述

以质量分数表示的灼烧残渣含量  $w_4(\%)$  按式(1-4) 计算:

$$w_4 = \frac{m_2 - m_1}{\rho V} \times 100\% \quad (1-4)$$

式中  $m_1$ ——蒸发皿的质量, g;

$m_2$ ——盛有灼烧残渣蒸发皿的质量, g;

$V$ ——移取试料的体积 ( $V=50$ ), mL;

$\rho$ ——试料溶液的密度 (98 酸、97 酸  $\rho$  的数值取 1.500), g/mL。

#### 5. 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果, 平行测定结果的绝对差值不大于 0.002%。

## 六、工业浓硝酸产品检验过程中可能存在问题

### 1. 安全注意事项

浓硝酸为强腐蚀性产品, 其蒸气有刺激作用, 会引起眼和上呼吸道刺激症状, 如流泪、咽喉刺激感、呛咳, 并伴有头痛、头晕、胸闷等。在采样和分析过程中, 必须特别注意安全, 可使用面罩等确保安全。如被浓硝酸烧伤, 应立刻用大量的水清洗, 涂抹烧伤膏后就医。如吸入少量氧化氮气体, 可以喝牛奶或奶粉解毒。吸入氧化氮后, 不能进行洗浴, 以免对食道和肺部造成伤害。

### 2. 安瓿球法称量液体

安瓿球法适用于易挥发样品的称量, 如浓盐酸、发烟硫酸、发烟硝酸等液体试样。安瓿球是用玻璃吹制而成的, 一端或两侧带有细的进样管 (长 40~50mm, 管的直径在 2mm 左右), 壁较薄, 易于粉碎的小球 (直径 7~10mm)。称量时先称空瓶的质量, 然后把小球在酒精灯上烤热, 移去火焰, 将进样口插入试样中, 令其自然冷却, 液体即自动吸入。至合适的体积时取出, 用滤纸擦干进样管外壁的样品, 最后用酒精灯把进样口封死。在天平上称量, 两次称量之差即为液体样品的质量。

### 3. 准确移取氢氧化钠标准溶液

吸取 50mL 氢氧化钠标准溶液是否准确是影响硝酸含量结果的关键因素。分析同一批样品需要同一分析人员吸取氢氧化钠标准溶液, 移液管放出溶液后, 必须等待 15s。

### 4. 终点颜色

甲基橙指示液的酸式色为红色, 碱式色为黄色, 本试验是用酸标准溶液滴定过量的碱, 终点颜色是由黄色变为橙色, 黄色中有红色即为终点, 红色偏重即终点过量。

### 5. 新旧标准溶液对比

由于酸碱标准溶液的浓度大, 且标准溶液的浓度保留四位有效数字, 按照数值修约规则取舍数值后对结果有较大影响, 如标定的标准溶液浓度为 1.0014mol/L 时, 修约后数值为 1.001mol/L; 标定的溶液浓度为 1.0006mol/L 时, 修约后数值为 1.001mol/L, 那么使用这两种标准溶液测定同一个样品, 分析结果最大可能相差 0.08%。因此需要对新旧标准溶液进行对比, 如果使用新旧溶液的分析结果相差大于 0.2%, 需要对标准溶液进行处理。

6. 称样量的确定

硝酸样品的质量以 2.2~2.3g 为宜，样品量过大，氢氧化钠标准溶液不能完全吸收硝酸，氧化氮有可能逸出造成测定结果偏低。如果样品量偏小，样品测定结果的相对误差增大。

7. 计量器具的检定

滴定管、移液管等都需要检定，检定时的流速应和使用时一致。

8. 分析项目

浓硝酸的生产分为直硝法和间硝法，直硝法不分析硫酸含量。

9. 安瓿球的选择与改进

安瓿球的大小应与规定接近，安瓿球过小时，吸取硝酸样品后不容易摇碎。玻璃球泡的厚度要适当，可以用手轻轻弹安瓿球判断厚度。吸样的安瓿球加入锥形瓶中摇碎后，应摇动锥形瓶使硝酸被充分吸收，必要时可用流水冷却。用硫酸标准溶液滴定前，需要捣碎安瓿球，研碎毛细管，否则造成测定结果偏低。

国际标准中规定的安瓿球适用性稍差，最好使用两端都有毛细管的安瓿球，取样时手拿较短的一端毛细管，在酒精灯上加热安瓿球的球泡，然后将安瓿球另一端较长的毛细管浸入样品瓶中吸样。在火焰上密封毛细管端时，注意不能使玻璃因熔化而丢失，导致实际样品量大于显示值，造成分析结果超差。

10. 制备酸碱标准溶液的蒸馏水要求

蒸馏水要确保符合实验室用水要求；否则溶液挂壁严重，导致读数误差增大，影响分析结果准确度。

11. 指示剂的用量

常用的酸碱指示剂本身就是一些有机弱酸或弱碱，因此在滴定过程中也会消耗一些滴定剂或样品溶液，从而给分析带来误差，且指示剂用量过多或浓度过高会使终点颜色变化不明显。因此，在不影响滴定终点变化灵敏度的前提下，一般用量少一点为好。

七、工业浓硝酸检验记录

工业浓硝酸质量检验记录单

执行标准：GB/T 337.1—2014

No. \_\_\_\_\_

|                                                                                          |   |                                                                                        |       |                                                            |   |       |              |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------|---|-------|--------------|
| 批号                                                                                       |   | 取样日期                                                                                   | 年 月 日 | 车(罐)号                                                      |   | 批 量   | 吨            |
| 室 温                                                                                      | ℃ | 分析日期                                                                                   | 年 月 日 | 外 观                                                        |   |       |              |
| 硝酸： $w_1 = \frac{(c_1V_1 - c_2V_2) \times 63.00}{m \times 1000} \times 100\% - 1.340w_2$ |   | 亚硝酸： $w_2 = \frac{[(V_0 + V_1) - V_2]c \times 23.50}{V_\rho \times 1000} \times 100\%$ |       | 残渣： $w_4 = \frac{m_2 - m_1}{\rho V} \times 100\%$          |   |       |              |
| 滴定管编号                                                                                    | # | 移液管编号                                                                                  | #     | 滴定管编号                                                      | # | 移液管编号 | #            |
| 球 + 样/g                                                                                  |   |                                                                                        |       | KMnO <sub>4</sub><br>(V <sub>0</sub> + V <sub>1</sub> )/mL |   |       |              |
| 球/g                                                                                      |   |                                                                                        |       | (V <sub>0</sub> + V <sub>1</sub> )<br>管校/mL                |   |       | 试样体积<br>V/mL |
| 样质量 m/g                                                                                  |   |                                                                                        |       | (V <sub>0</sub> + V <sub>1</sub> )<br>温校/mL                |   |       | V 管校/mL      |