

鋼鐵及原材料

化學分析操作規程

360

石景山鋼鐵公司研究所

1962年6月

操作規程

自覺遵守

注意保密

不得遺失

一、總 說

1. 本規程为适用于本公司鋼鐵成品及炉前生产过程分析以及各种原材料的化学分析。

2. 本規程系根据部頒标准及本公司各厂現用方法，进行整理編制并且后一部份的方法在制定时都經与标准方法进行了校驗在准确度方面能够滿足部頒标准的要求。

3. 公差：本規程中所規定之公差仅为保証判定分析結果准确度而設所得之分析結果相互間的偏差在所列之公差絕對值两倍以內者（即正負若干）均应認為有效以求得其平均值。

用标准試样校对时結果偏差不得超过所載公差之絕對數字。

二、一 般 規 定

1. 試样細度：

普通生鉄	80篩目
鉄合金	120篩目
鉄矿石	120篩目
耐火材料	120篩目

註：一、定碳用金属試样只須鉗屑不过篩。

二、各种矿石及耐火材料类粉末試样一般应在 105~110℃，溫度干燥一小时置于小广口瓶中并于干燥器內保存。

2. 本規程所用試剂除特殊規定者 外应采用 分析 純或化学純。

3. 分析过程所用之水一律为蒸馏水。

4. 方法所载之热水或热溶液系指其温度在 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 温水或温溶液系指其温度在 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$ 。

5. 天秤砝码，容量器具及高温计等应经常注意其准确度必须予以校正后使用。

6. 蒸发及发生有毒性之气体应一律在烟橱内进行。

目 錄

一、总說.....	8
-----------	---

二、一般規定.....	8
-------------	---

第一章 生鉄及普碳鋼的化学分析

第一节 成品的分析

(1)总碳量的測定 (气体容量法)	1
(2)石墨碳量的測定 (燃烧气体容量法)	8
(3)硫量的測定 (燃烧法)	9
(4)錳量的測定 (亚砷酸鈉-亚硝酸鈉法)	14
(5)硅量的測定 (硫硝酸重量法)	18
(6)磷量的測定 (容量法)	21

第二节 普碳鋼的炉前快速分析法

(1)錳量的測定 (亚砷酸鈉法)	27
(2)硅量的測定 (光电比色法)	28
(3)磷量的測定 甲、光电比色法	31
乙、目測色阶比色法	34
(4)硅錳磷的联合測定	36

第三节 生鉄的炉前快速分析法

(1)硅量的測定 甲、光电比色法	39
乙、快速光电比色法	40
(2)磷量的測定 (鈮鉬黄光电比色法)	41
(3)錳量的測定 (亚砷酸鈉法)	43

第二章 合金鋼的化学分析

第一节 低合金鋼的分析

(1)硅量的測定 (光电比色法)	46
------------------------	----

(2) 錳量的測定 (亞砷酸鈉-亞硝酸鈉法)	48
(3) 鉻量的測定 甲、高硫酸鉍法	51
乙、高錳酸鉀法	55
丙、不含鈮鋼的快速法	57
(4) 鈮量的測定 (容量法)	61
(5) 鉬量的測定 (光电比色法)	64
(6) 鎳量的測定 (光电比色法)	66
(7) 錫量的測定 (光电比色法)	67
(8) $^{22}_{30}$ 鉻錳鈦鋼中鈦的測定 (变色酸-光电 比色法)	69
(9) 鉻鉬鋁鋼中鋁量的測定 (光电比色法)	71
(10) 硼鋼中硼的測定 (光电比色法)	72
(11) 硅鋼中硅的測定 (光电比色法)	74

第二节 4 鉻錳 2 硅合金鋼的化学分析方法

(1) 錳量的測定 (容量法)	76
(2) 硅量的測定 (光电比色法)	79
(3) 磷量的測定 (乙醚萃取比色法)	81
(4) 錳量的測定	83

第三节 鉻12鉬合金鋼的化学分析方法

(1) 硅量的測定 (光电比色法)	84
(2) 鉬量的測定 (光电比色法)	84
(3) 鈮量的測定 (容量法)	86
(4) 錳量的測定 (容量法)	89
(5) 鉻量的測定 (容量法)	91
(6) 磷量的測定 (乙醚萃取比色法)	91

註: 合金鋼中碳、硫的測定方法, 同普碳鋼。

第三章 鋼渣及高爐爐渣化学分析

第一节 高炉渣系統分析

- (1) 二氧化硅的測定 (动物胶快速法)92
- (2) 氧化鉄及氧化铝的測定94
- (3) 氧化鈣的測定 (草酸鈣容量法)97
- (4) 氧化鎂的測定 (磷酸盐法)99

第二节 高炉渣的单元素快速分析

- (1) 二氧化硅的測定 (光电比色法)100
- (2) 氧化铝的測定 (光电比色法)102
- (3) 氧化鈣及氧化鎂的測定
(EDTA 絡合滴定法)103
- (4) 硫量的測定 (碘酸鉀容量法)105
- (5) 氧化錳的測定 (过硫酸銨銀盐法)106

第三节 鋼渣系統分析

- (1) 二氧化硅的測定 (动物胶快速法)108
- (2) 三氧化二鋁的測定 (磷酸盐重量法)111
- (3) 錳的分离方法 (双氧水氧化法)113
- (4) 氧化鈣、鎂的測定 (EDTA 絡合滴定法) ...114
- (5) 氧化鈣的測定 (草酸鈣容量法)119
- (6) 氧化鎂的測定 (磷酸盐重量法)122
- (7) 鉄量的測定 (重鉻酸鉀法)123
- (8) 氧化鉄的測定 (重鉻酸鉀法)125
- (9) 氧化錳的測定 (过硫酸銨銀盐法)126
- (10) 磷的測定 (碱容量法)129
- (11) 硫的測定 (燃烧法)132

第四节 鋼渣中单元素快速分析

- (1) 二氧化硅的測定 (光电比色法)134

(2) 氧化鈣、鎂的測定 (EDTA 絡合滴定法) ...136

(3) 五氧化二磷的測定 (抗壞血酸光電比色法) ...137

第五節 石灰石、白雲石及白灰的化學分析

(1) 二氧化矽的測定 (動物膠快速法)138

(2) 三氧化二物的測定 (重量法)139

(3) 三氧化二鐵的測定 (重鉻酸鉀法)140

(4) 氧化鋁的測定 (差減法)141

(5) 氧化鈣、鎂的測定141

第六節 石灰石快速分析法

(1) 二氧化矽的測定 (光電比色法)142

(2) 氧化鈣、鎂的測定 (EDTA 絡合滴定法)143

第七節 螢石的化學分析法

(1) 二氧化矽的測定 (重量法)145

(2) 碳酸鈣的測定 (草酸銨容量法)146

(3) 三氧化二物的測定 (重量法)147

(4) 氟化鈣的測定 (草酸銨容量法)148

第八節 螢石快速分析法

(1) 二氧化矽的測定 (光電比色法)149

(2) 氧化鈣的測定 (草酸銨容量法)150

(3) 氟化鈣的測定 (EDTA 絡合滴定法)151

第四章 鐵礦、錳礦、燒結礦的化學分析

第一節 單元素快速分析

(1) 二氧化矽的測定 甲、動物膠快速法153

乙、光電比色法155

(2) 全鐵的測定 甲、重鉻酸鉀法158

乙、EDTA 絡合滴定法161

(3) 氧化鐵的測定 (重鉻酸鉀法)163

(4) 氧化鈣的測定	甲、高錳酸鉀法	164
	乙、EDTA 絡合滴定法	166
(5) 錳的測定	甲、亞砷酸鈉-亞硝酸鈉法	168
	乙、亞砷酸鈉法(灼結礦適用)	171
(6) 硫的測定(燃燒法)		172
(7) 磷的測定(光电比色法)		175
(8) 錳礦中錳的測定	甲、氧化鋅法	176
	乙、氯酸鉀法	178
(9) 灼結礦、混合料及返礦中固定碳的測定		179

第二节 系統分析方法

(1) 二氧化硅的測定	甲、动物胶快速法	181
	乙、蒸干脫水法	184
(2) 三氧化二鋁的測定(磷酸盐法)		187
(3) 脫錳	甲、高錳酸鉀氧化法	191
	乙、双氧水氧化法	192
(4) 氧化鈣的測定(草酸鈣容量法)		193
(5) 氧化鎂的測定(磷酸盐重量法)		195
(6) 氧化錳的測定(高硫酸銨銀盐法)		197
(7) 磷的測定(碱容量法)		199

第五章 粘土及其制品的化学分析

第一节 系統分析法

(1) 水份的測定	203
(2) 燒減之測定	203
(3) 二氧化硅的測定(重量法)	204
(4) 三氧化二物的測定(重量法)	206
(5) 三氧化二鉄的測定(間接法)	208
(6) 二氧化鈦的測定(光电比色法)	209

(7)三氧化二鋁的測定(差減法)	211
(8)氧化鈣的測定(草酸銨容量法)	211
(9)氧化鎂的測定(磷酸鹽重量法)	212
(10)(I)氧化鈉、氧化鉀的測定(氯鉍酸法)	214
(II)氧化鉀、氧化鈉、之測定(快速法)	216
(III)氧化鈉、氧化鉀的測定(火焰光度法)	218
(11)硫的測定(硫酸鉍重量法)	219
(12)錳的測定(亞砷酸鈉-亞硝酸鈉法)	221
第二节 快速分析法	
(1)二氧化硅的測定(動物膠快速法)	223
(2)二氧化硅的測定(光电比色法)	225
(3)三氧化二鐵及氧化鋁的測定	226
第三节 鎂砂(鎂磚)的化学分析	
(1)二氧化硅的測定(重量法)	229
(2)氧化鋁的測定(重量法)	230
(3)氧化鐵的測定(重鉻酸鉀法)	231
(4)氧化鈣、鎂的測定(EDTA 絡合滴定法)	232
(5)燒減量的測定	233
第四节 硅石及其制品的化学分析	
(1)水份的測定	233
(2)燒減量的測定	234
(3)二氧化硅的測定(氫氟酸快速法)	234
(4)三氧化二物的測定	236
(5)氧化鐵之測定	237
(6)二氧化鈦之測定	237
(7)氧化鈣之測定	237
(8)氧化鎂之測定	237
(9)氧化鉀氧化鈉之測定	237
第六章 試剂的配制	238

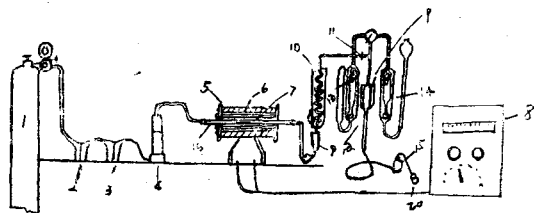


图 1

用以吸收氧气中 SO_2 及有机物。

(4)干燥塔：內盛无水氯化鈣 (以除去水分)

(5)管式电炉：以硅碳棒加热 (其最高温度为 1350°C)

(6)热电偶高温計 (鉑銻高温計)

(7)燃烧舟：由素烧磁制成在使用前須在同样温度通氧气灼烧一次、然后存放于干燥器內但干燥器盖不要塗凡士林油、以免沾污磁舟。

(8)控制温度設備 (用自动控制器或自偶变压器附安培計伏特計以調节炉中之温度。

(9)除硫管：內装活性 MnO_2 能吸收鋼鉄燃烧时发生的 SO_2 活性 MnO_2 之制取方法 (取 MnSO_4 20 克溶于 500ml 溫水中加入浓氨水 10ml、攪均加入 25% 过硫酸銨溶液 90 ml、煮沸 10 分鐘再加浓氨水 5ml 靜置澄清用傾泻法以稀氨水 (1:99) 洗滌 10 次、再用稀硫酸 (1:99) 洗滌用粗孔玻璃漏斗过滤、用热水洗至无 SO_4^{2-} 为止、将沉淀在 110°C 烘 3~4 小时用研鉢輕輕研碎成 20 篩目左右备用、此 MnO_2 用久后顏色变淡即应更換)。

(10)冷凝管 (使气体冷至室溫)

(11)三通活塞：有三种工作位置即①、将气体由 10 导入 12、②、由 12 导入 13、③、由 13 导入 14、由 14 再导入 12 然后經 A 管将吸收完之剩余气体放出。

(12)量气管：旁有活动之刻度尺、用来测量气体的体积、内插温度计以测气体之温度。

(13)及(14)吸收瓶内装氢氧化钾溶液、用来吸收气体中的 CO_2 。

(15)水准瓶用来调节量气管内的压力、以便将气体转移、瓶内盛酸性水、(即在蒸馏水中加入数滴硫酸及甲基橙、使呈现红色)最好用 CO_2 饱和后再使用。

(16)燃烧管长600mm内径为20mm、在使用前应用软铁丝刷刷净之、并应检查是否漏气、燃烧管之两端用大小合适之胶皮塞塞住、于塞孔中插以散热玻璃管、管上套以橡皮管、燃烧管的一端连接干燥塔、一端与冷凝管连接。

(17)推入烧舟所用的长钩、系用紫铜丝(非黄铜)或耐热低碳铁丝制成方形或圆形均可。

(18)水银气压计

(19)温度计(插在量气管的上旁边用以测定气体之温度)

(20)二连球(打气球用以增加水准瓶水的压力)

三. 试剂:

(1)硫酸(比重1.84)

(2)无水氯化钙

(3)氢氧化钾溶液照仪器说明配制(或用40%之溶液)。

(4)熔剂：纯锡或纯铜、纯铅或铜铅之氧化物、在使用前应检定其含碳量不得超过0.005%

四. 操作手續:

(1)、准备工作：将各项仪器连接妥当后、将电炉炉温升到 $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ 检查连接处及管路是否漏气、然后将管路都开以氧气吹洗管路、然后将氧气关闭把吸收瓶压满氢氧化钾溶液、再以酸性水充满量气管。

(2)、測定:

称样(含碳量1.5%以下)称0.5~1.0克(含碳量在1.5以上)称0.2~0.5克于烧舟內难熔之試样須复以熔剂約0.2克用长鈎将磁舟推入燃烧管溫度最高的地方、立即用橡皮塞塞住燃烧管、預热一分鐘后、开开燃烧管与量气管之活塞A通入氧气流以每秒钟3~4个气泡为宜、将所发生之气体、引入量气管內、将水准瓶放在定碳仪旁、当气体充滿量气管时、即将氧气关闭、将燃烧管与量气管之間之活塞A关闭、将橡皮塞取下、用长鈎把磁舟取出、观察舟內样品熔块形状、如未完全烧透、应重取样燃烧之、如烧透时熔面平坦。用手持水准瓶、使水准瓶中之水面与气瓶中水面等高、調整标尺、使标尺零点与量气管及水准瓶的水面等高(如不是活动标尺时即記住水准瓶与量气管之水平等高所对的标尺的刻度)、这时轉动三通活塞、使量气管与吸收瓶“13”相通、此时用二連球将水准瓶中之酸性水压入量气管中、使量气管中之气体完全压入吸收瓶“13”再向上轉动三通活塞、則气体自动流入吸收瓶“14”、待气体流淨时、再向下轉动三通活塞、将水准瓶放在比定碳仪低的地方、将气体引入量气管內、待吸收瓶“14”中的气体都进入量气管內、即关闭三通活塞、再用水准瓶中之水面与量气管內之水面相等、此时記下所对的标尺刻度、并記錄測定时的溫度与压力、由校正因数表查出校正系数、根据試样的克数、計算試样含碳百分率。

計算:
$$C\% = \frac{V \cdot K}{G}$$

式中: V = 量气管标尺上的讀数、被吸收的 CO_2 体积相当于量气管讀数ml。

K = 溫度与压力之校正系数。

G = 試样之克数。

註：K 值的来源、可用計算求得、假設試驗时的溫度为 t 大气压力为 P 毫米水銀柱高“註一”根据量气管标尺讀得的刻度为 V 、所得的压力 P 是干燥 CO_2 的分压和該溫度下水蒸汽分压之和、如水蒸汽分压为 b 則干燥的 CO_2 压力等于 $(P - b)$ 量气管的刻度是对 16°C 760mm/m 水銀柱高的压力校正好的、所以得到的体积 V 必須折合成校正状态下的体积 V_{16} 此气体之体积可用气体方程式計算之：

$$V_{16} = \frac{V(P - b) \times (273 + 16)}{760 \times (273 + t)}$$

式中 V_{16} 为試样燃烧时所得的 CO_2 体积（或 $C\%$ ）已折合成 16°C 的溫度和 760mm/m 水銀柱高的压力状态下的数值、但因所得的 CO_2 体积与試样中含碳数量成正比所以 V_{16} 的数值可以看成是碳的含量、且可表示一克試样中碳的百分含量、当試样重量为任何数值时可按下式計算：

$$V_{16} = C\% = \frac{V \times (P - b) \times 289}{760 \times (273 + t) \times G}$$

式中数值 $\frac{[(P - b) \times 289]}{760 \times (273 + t)}$ 即为溫度与压力的校正系数“註一”压力計的玻璃管和水銀受溫度影响的校正系数：

气 压 計 溫 度 $^\circ\text{C}$	5~12	13~20	21~29	30~35
气压水銀柱扣除数（毫米）	1	2	3	4

例：試样 1 克溫度 17°C 压力为 754 毫米水銀柱（压力計室的溫度为 15°C ，应扣除 2 毫米水銀柱高。

$$C\% = \frac{289 \times (754 - 2 - 14.5) \times 0.605}{760 \times (273 + 17) \times 1} = 0.59\%$$

量气管刻度上 1 毫升 CO_2 等于 0.05% C 的来源:

$$\text{在标准状况下 1 毫升 } \text{CO}_2 = \frac{44}{22400} = 0.001964 \text{ 克}$$

$$\text{所以 1 毫升 } C = 0.001964 \times \frac{12}{44} = 0.000536 \text{ 克}$$

但量气管刻度是在温度 16°C 压力 760 mm 水银柱高的条件下校正的其体积可由下式求出:

$$\begin{aligned} \frac{P V}{T} &= \frac{P' V'}{T'} \text{ 即 } \frac{760 \times 22400}{273} \\ &= \frac{V (760 - 13.6)}{273 + 16} \end{aligned}$$

$$\text{所以 } V' = 24144 \text{ 毫升。}$$

$$\text{亦即为 1 毫升 } \text{CO}_2 = \frac{44}{24144} \times 0.2727 = 0.05\% C$$

五. 注意事项:

(1.) 气体定碳仪须按装在室温比较正常之地点、与管式炉不可太近相距 300 mm 以外为宜、并避免阳光直接照射、量气管及吸收瓶两者间之温度、应避免相差、此点甚为重要。

(2.) 工作开始前应先 will 仪器预备妥当、即先检查设备中之接头处及活塞盖是否漏气、如漏气时应当找到漏气地方、予以修理、否则不能进行分析。

(3.) 工作开始前及工作中、应用标准样品判定工作过程中仪器之准确性。

(4.) 量气管必须保持清洁、当液体流动不顺利时、而有

水滴附在量气管內壁上时、应用铬酸洗液洗滌之。

(5.) 吸收瓶內之氢氧化鉀及球形玻璃管中之玻璃綿、均应根据工作情况随时更換。

(6.) 烧舟及熔剂、均須作空白檢定。

(7.) 如取出燃烧后之烧舟发现未燃烧完全时、須重取試样燃烧之。

(8.) 操作时溫度讀数、准确到 0.5°C 压力讀数准确到 1 mm 、如讀得数值在校正因数表上沒有載入时、可取其平均值。

(9.) 瓷管之放置位置要固定不得任意轉动。

(10.) 目前国内各厂矿使用定碳仪之形式各不相同、如与本規程不附时、可按照其仪器說明书、所述进行按装及参照使用方法。

(11.) 氧气气流之速度要严格控制、要求速度平衡、切勿忽快忽慢、其关系很大。

(12.) 溫度与气压校正因数見附表

六. 碳量測定的准确率

0.05%	$\pm 0.005\%$
0.05以上至0.10%	$\pm 0.010\%$
0.10以上至0.20%	$\pm 0.015\%$
0.20以上至0.50%	$\pm 0.020\%$
0.50以上至1.00%	$\pm 0.025\%$
1.00以上至2.00%	$\pm 0.035\%$
2.00以上至3.00%	$\pm 0.045\%$
3.00以上至4.00%	$\pm 0.050\%$
4.00以上	$\pm 0.060\%$

註：爐前分析可在不影响准确度的情況下縮短預热時間

(2) 石墨碳含量的测定(燃烧气体容量法)

一試驗仪器与檢定总碳量所用的仪器相同。

二試剂:

(1.) 过滤用石棉: 将纖維状石棉割成小块、长约10mm、加入盐酸(比重1.19)煮沸数次、至新加入之盐酸不成黄色(即无鉄質)为止、然后用热水将酸洗去、烘干、于800~950°C通氧灼烧之、其含碳量必須檢定、可用等量之石棉(即与石墨分析时所用之量相同)于燃烧炉中經過燃烧后求得之。

(2.) 稀硝酸(1:1)之溶液。

(3.) 氢氟酸40%。

(4.) 酚酞溶液1%、溶酚酞5克于300ml乙醇內加水200ml。

(5.) 氢氧化鈉約0.1N溶液。

三分析方法:

称取試样0.2~1.0克(称量之多少、視石墨之含量而定)于250ml烧杯內、加硝酸(1:1) 25ml、立即用表皿玻璃盖住、如溶解反应激烈、則将烧杯置于盛冷水之器皿中、于溶解将近完毕时、則将烧杯置于砂盘上加热。

如有多量之硅酸沉淀析出、則須加入氢氟酸1~2ml、繼續于通风櫥中加热、使大部分硅酸成 SiF_4 状态而逸去。

当褐色之氮氧化物气体驅尽后即系溶解完毕(此时混浊状之沉淀当逐漸下沉于杯底)将杯內物質煮沸約15分鐘、然后用低温、将溶液蒸发至原有体积之三分之一、加入热水100ml、再将溶液加热使沸騰15~20分鐘。

当溶液热时、将沉淀用底部有孔之磁过滤坩堝(古氏)或附有磁滤片之玻璃漏斗鋪以石棉层用抽滤法过滤之、最初将透