

293939 成都工学院图书馆

基本馆藏

高等学校教学用书

钢铁冶金工业分析

北京钢铁学院分析化学教研组
东北工学院分析化学教研室 合编



中国工业出版社

本书是以北京钢铁学院編印的“工业分析”讲义为基础，并吸取北京钢铁学院、东北工学院分析化学教研室全体教师历年来的教学经验編写成的。

书中介绍了钢铁冶金生产中重要的原料、輔助材料、产品和副产品的取样方法及其主要成分的分析方法。对于各种成分的分析，除了詳細叙述一两种最重要的方法及其原理外，并对其它常用方法作了簡要的介紹和比較。在方法选择上，以目前生产中常用的快速法和标类法为主，但也适当照顧到各种現代分析方法的应用，以便学生在学完分析化学的基础上，进一步掌握钢铁冶金工业分析中的新知識和仪器分析方法。

本书可作为高等工业学校黑色冶金类各专业的工业分析課程的教材，也可供有关的分析工作者参考。

本书由北京钢铁学院分析化学教研組編写：第三、六章(李淑华)，第四章(姚家瑜)，第四章实验二十(謝尊权)，第五章和第一章§8(赵梦琴)；由东北工学院分析化学教研室編写：第一章(程力方、李培哲)，第二章(周云、梁宁元)，第三章实验五(于振安)，第七章(梁宁元)。最后由北京钢铁学院赵梦琴、李淑华、姚家瑜和东北工学院李培哲、周云、薛庆都組成选編小組負責編审和总校。

钢铁冶金工业分析

北京钢铁学院分析化学教研組
东北工学院分析化学教研室 合編

*

冶金工业部工业教育司編輯 (北京猪市大街78号)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路10号)

(北京市書刊出版事业許可証出字第110号)

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行，各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张 $8^{3/8}$ ·字数185,000

1962年8月北京第一版·1962年8月北京第一次印刷

印数0001—1500·定价(10—5) 1.00元

*

統一書号：K 15165·1749 (冶金—269)

目 录

第一章 緒論	1
§ 1. 工业分析及其作用	1
§ 2. 工业分析的特点	2
§ 3. 工业分析方法的分类	3
§ 4. 工业分析方法的統一	6
§ 5. 工业分析方法的准确度和重现度	7
§ 6. 标准試样的意义	9
§ 7. 分析結果的表示方法	10
§ 8. 冶金厂矿中央实验室和車間化验室的組織	12
§ 9. 工业分析的現狀及其发展方向	13
第二章 試样的采取和制备	16
§ 1. 取样的意义	16
§ 2. 矿石和原材料的取样	16
§ 3. 金属的取样	23
§ 4. 炉渣的取样	34
§ 5. 液体的取样	35
§ 6. 气体的取样	36
§ 7. 实验室用分析試样的制备	39
§ 8. 分析試样的分解方法	40
第三章 矿石和原料的分析	51
实验一 铁矿中铁的測定 (重鉻酸鉀法)	53
实验二 鉻铁矿中鉻的測定 (碘量法)	57
实验三 焦炭和煤中硫的測定 (重量法)	61
实验四 白云石、石灰石中CaO、MgO的測定 (絡合 滴定法)	67
实验五 鈦鉄精矿中鈦的測定 (氧化还原法)	76

实验六 钨磁铁矿中钨的测定 (极谱法)	80
第四章 钢铁分析	84
§1 钢铁概述	84
§2 钢中各元素的分析	85
实验七 钢铁中硫的测定 (燃烧-碘量法)	87
实验八 钢铁中碳的测定 (气体容量法)	95
实验九 钢铁中锰的测定 (过硫酸铵银盐法、光谱法)	104
实验十 钢铁中硅的测定 (硅钼蓝比色法)	111
实验十一 钢铁中磷的测定 (乙醚钼蓝比色法、氟化钠, 二 -氯化锡比色法)	114
实验十二 生铁及碳素钢中硅、锰、磷的联合测定	120
实验十三 钢铁中镍的测定 (高锰酸钾法、络合滴定法、 比色法)	125
实验十四 钢铁中钒的测定 (氧化还原法、比色法)	133
实验十五 钢铁中铬的测定 (氧化还原法)	139
实验十六 钢铁中铬、钒的联合测定 (电位滴定法、氧化 还原法)	143
实验十七 钢铁中钨的测定 (硫氰酸盐比色法)	149
实验十八 钢铁中钨的测定 (中和法、硫氰酸盐比色法、 对苯二酚比色法)	154
实验十九 钢铁中钨的测定 (过氧化氢比色法、极谱法)	162
实验二十 钢铁中铜的测定 (碘量法、极谱分析法)	167
第五章 炉渣分析	174
实验二十一 炉渣中二氧化硅的测定 (动物胶重量法、微差 比色法)	177
实验二十二 炉渣中倍半氧化物的测定 (重量法)	182
实验二十三 炉渣中铁 (全铁、氧化亚铁、金属铁和三氧 化二铁) 的测定 (重铬酸钾法)	185
实验二十四 炉渣中氧化钙的测定 (高锰酸钾法)	192
实验二十五 炉渣中氧化镁的测定 (焦磷酸盐法、中和	

法)	197
实验二十六 炉渣中氧化锰的测定 (亚砷酸钠-亚硝酸钠法)	200
实验二十七 炉渣中五氧化二磷的测定 (中和法、钒黄比色法)	204
实验二十八 炉渣中硫的测定 (燃烧-碘量法、气体发生法)	211
实验二十九 炉渣系统分析 (络合滴定法)	215
第六章 辅助材料的分析	227
实验三十 耐火材料中三氧化二铝的测定 (中和法、络合滴定法)	228
实验三十一 水玻璃碱度的测定 (中和法)	239
第七章 气体分析	242
实验三十二 高炉煤气的分析	246
附录1. 原子量表	258
附录2. 钢铁及其原材料分析的允许误差表	259
附录3. 气体容量法测定碳的温度和压力修正系数表	263
参考书目	264

第一章 緒論

§1 工業分析及其作用

在工業生產和研究部門中，為了擬定生產方法和流程、控制生產條件、提高產品質量和生產效率、評定產品質量，以及進行經濟核算等，常常需要對有關工業生產的各種材料——原料、輔助材料、中間產物、產品和副產品等——的化學組成進行定性分析或定量分析。此種分析稱作工業分析。

工業分析在冶金工業生產中所起的作用，也如上述，有如所謂眼睛般的重要。例如：為了進行冶煉前的配料計算，必須對原料和輔助材料進行分析，以便能準確地知道這些材料的成分；為了控制冶煉條件和調整爐料成分，往往需要從冶煉爐中取出一些爐渣和金屬進行分析；在濕法冶金過程中為了控制生產條件，保證最後產品的質量，需要對各種中間產物和溶液進行分析；為了評定冶煉產品的質量，需要對成品進行分析等等。

在高等工業學校各冶金專業的教學計劃中，工業分析課程是一門必修的基礎技術課。本課程是要學生在學完普通化學、分析化學、普通物理學、物理化學等課程的基礎上，學習分析化學在工業生產上的實際應用。通過本課程的實驗，輔以課堂講授、課外自學等教學環節，使學生掌握有關工業生產中某些材料的主要分析方法的操作技術和理論知識；了解取樣的方法和原理，以及工業分析對冶金工業生產的意義。學習了工業分析課程後，不僅可以鞏固和發展與化學、物理學、分析化學和物理化學有關的某些基本理論知識，並

可初步培养学生进行科学研究工作的能力，为学生在毕业后掌握或指导生产实践准备一些必要的知识和技能。

§2 工业分析的特点

首先，工业分析是一项很复杂细致的工作。前面说过，在冶金生产中需要分析的试样种类繁多。不同的试样，不但所采用的分析方法常有不同，而且取样、溶解、消除干扰作用等方法也往往不同。例如，测定试样中硅的含量时，对于金属材料，通常采用酸溶解法，因这类材料大部份可溶于酸；但对于硅酸盐矿石，则往往需用碱性熔剂进行熔融，才能制成试液。又如在测定矿石或金属中的钛时，铁是试样中的干扰性杂质之一。当用过氧化氢比色分析法测定钛时，为了消除三价铁离子的黄色干扰，通常用磷酸使三价铁离子转变成无色的络离子，以达到掩蔽的目的；而当用极谱分析法测定钛时，则用铁粉把它还原成无干扰作用的二价铁离子；但当用重量分析法测定钛时，则要进行钛与铁的分离。因此每一种试样的工业分析方法都必须根据实际情况来决定。

其次，分析方法要求简便迅速。在生产过程中，完成分析过程的速度极为重要。因为生产过程中的条件是否需要改变，炉料成分是否应该调整，以及冶炼过程的进行是否可以结束等等，往往都需要以反应物或反应产物的分析结果作为依据。显然，如果分析结果的数据不能迅速地提供给生产部门，势必影响人们在生产中做出正确及时的决定，甚而可能引起产生废品和浪费原料等现象，也会降低设备的生产率。所以，分析工作一般在保证有充分准确度的前提下，尽量地提高分析速度。有时，例如炉前分析，生产过程对分析方法

的簡便和快速方面的要求比对准确度的要求更为迫切。这时，往往不惜降低准确度（如果合理簡化一些操作步驟），以爭取分析速度有較大的提高。由于仪器分析，如比色分析、极譜分析、光譜分析等是提高分析速度的一种有效方法，因此工业分析中已日見广泛的应用。

§3 工业分析方法的分类

工业分析方法有两种分类法，即科学上的分类和工业上的分类。茲分述如下：

一、科学上的分类——按分析方法所根据的原理可分为三类：1.化学分析法；2.物理化学分析法；3.物理分析法。后两类都需用一些特殊仪器，所以通常合称为仪器分析法。

1. 化学分析法：原理是使一定量的試样发生化学反应，然后根据反应产物的量或反应中所消耗的試剂的量来計算試样中被测成分的含量。此法又可分为三类：

(1) 重量分析——基于測定反应产物（通常是沉淀）的重量；

(2) 容量分析——基于測定反应中所消耗的試剂的体积；

(3) 气体分析——基于測量气体的体积。

这三种化学分析法中，历史悠久的是重量分析，目前应用最广的是容量分析。

2. 物理化学分析法：原理是根据試样发生反应所引起的物理性质的变化来測定成分的含量。常用的或較重要的物理化学分析法如下：

(1) 电容量分析法——同化学分析法中的容量分析法一样，也是基于測定反应中所消耗的試剂的体积来計算試样

中被测成分的含量，不同点在于利用溶液的电导、电极电位和电流强度等的改变来确定反应的等当点（滴定中点）。

（2）电重量分析——将試液进行电解，根据电解前后电极重量之差来计算分析结果。

（3）极谱分析——用特殊装置（极谱仪）电解試液，同时记录电解过程中电流强度与电压的变化关系，根据电流-电压曲线进行定性与定量分析。

（4）库仑分析——根据电解时电极上的反应产物（被测元素或其氧化物）的重量与通过溶液的电量成正比的关系进行定量分析。

（5）比色分析——試样中被测成分与试剂起反应，生成带色的产物，然后根据其颜色深度与被测成分浓度成正比关系进行定量分析。

（6）分光光度分析——跟比色分析相似，主要的特点在于利用分光光度计以取得波长范围較小的单色光进行比色测定。

（7）色层分析——利用吸附剂对不同物质吸附能力的不同，而使不同物质分离，然后进行定量测定。

以上各种物理化学分析法中，目前应用最广泛的是比色分析和极谱分析，其次是分光光度分析、电容量分析和色层分析。

3. 物理分析法：原理是根据物质组成与其某些物理性质之间的关系进行分析。常用的或較重要的物理分析法如下：

（1）发射光谱分析——在电能或热能的作用下，使試样产生线光谱，然后根据其谱线的波长与强度，进行定性与定量分析。

(2) 质谱分析——試样的蒸气經离子化后通过电场与磁场的作用，产生质谱，然后根据其譜綫的位置与强度，进行定性与定量分析。

(3) 荧光分析——根据物质經紫外綫照射后产生的荧光的强度与該物质的浓度成正比的关系，进行定量分析。

(4) 放射化学分析——利用放射性同位素进行的定量分析。

此外，尚可利用其他物理性质（如：密度、粘度、偏振光、热导率、磁导率、折射率、表面张力等）来进行定量分析。

上述各种物理分析法中，发射光谱分析在目前应用得最普遍。在现代化的厂矿和研究机关中，光谱分析常用来进行复杂物质的定性分析和复杂成分的定量分析。

二、工业上的分类——现有的許多工业分析方法，按其在工业生产上的用途来说，可分成三类：

1. 标类法：主要是对原料、輔助材料、副产品、产品等所采用的分析方法。这类方法的主要特点是准确度很高。其测定结果是工艺計算、财务計算評定产品质量等的重要依据。此种分析工作通常在中心化驗室中进行。

2. 快速法：主要是用于炉前分析。这类方法的主要特点是快速。其测定结果往往是生产車間检查工艺过程是否正常或冶炼过程是否应该結束的依据。在此种情况下通常对准确度的要求可以降低，故快速法所容許的誤差范围較大。

3. 复查法：采用标类法和快速法所測得的结果，由于种种原因可能对其结果产生怀疑，甚至爭执，此时就需要进

行复查。用于复查的分析方法——简称复查法^①——往往与标类法所用的基本上相同，不过在进行测定时可能增添一些輔助操作，并将某些条件（例如取样的方式方法、測量器皿的校准、需用試剂的規格等）控制得更严格些，借以提高分析結果的准确度和可靠性。

§ 4 工业分析方法的統一

各种工业分析方法的准确度是不相同的。因此，測定一个試样的某种成分时，若采用不同的分析方法，測得的结果常不免有些出入。此外，即使采用同一种分析方法，如果試剂純度、仪器規格等等分析条件不相同，所得的分析結果也不相同。为了使同一种試样中的同一組分的分析，不論是由何单位或何人（指具有一定分析技术水平的）来做，所得的分析結果十分接近，規定有統一的分析方法，即标准分析方法（通常都是一些十分准确可靠的方法），同时还对进行分析的各种条件和制度（如取样方法和試剂的規格与配制）作出严格的規定。

标准分析方法都是由国家有关部門选定批准的。我国的标准分析方法是由国家科学技术委员会或各个部审核批准的，称为国家标准和部頒标准。在苏联，标准方法是由苏联部长會議苏联标准委员会批准頒布的，称为国定全苏标准（简称ГОСТ）。

标准分析方法通常用于标类法和复查法；炉前分析所用

^① 对分析結果的怀疑或爭执，可能发生在厂矿内部，也可能发生在两个企业单位之間。在前一种情况下用来进行复查的方法，在某些工业分析书籍中称对照法；在后一种情况下，则被称为裁判法。由于对照法和裁判法都是用于分析結果的复查，同时这两种方法的内容又是相同的，所以本书把它們合在一起，称作复查法。

的快速法，大都不用标准分析方法，因为它对准确度的要求较低，不妨根据本单位的生产要求来选用一些简便的分析方法和条件。

§ 5 工业分析方法的准确度和重现度

分析方法的准确度是指采用该法测得的结果与真实数值接近的程度，这一程度的大小可用误差的值来表示。分析结果的重现度（又名精密度）是指在相同的条件下对同一种试样进行重复的测定时，所得结果互相接近的程度，可用偏差的值来表示。因此，误差愈小，说明准确度愈高；偏差愈小，则重现度愈高。

常用的误差有两种，即绝对误差和相对误差。它们的计算公式如下：

$$\text{绝对误差} = \text{测得结果} - \text{真实数值}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实数值}} \times 100\%$$

例如某两种试样中 SiO_2 的真实含量分别为 36.20% 与 0.20%，测得结果为 36.19% 和 0.19%，则绝对误差为：

$$36.19\% - 36.20\% = -0.01\%$$

和 $0.19\% - 0.20\% = -0.01\%$,

相对误差为：

$$\frac{-0.01\%}{36.20\%} \times 100\% = -0.028\%$$

和 $\frac{-0.01\%}{0.20\%} \times 100\% = -5.0\%$ 。

在上例中，测定结果的绝对误差是相同的，但不能就此说这两个测定具有同样良好的准确度，因为两种试样中 SiO_2

的含量相差很大。如果根据相对误差的数值，即可明显地判断，第一种試样的測定結果比第二种試样的准确得多。因此，如果按绝对误差判断准确度，必須跟对应的被测成分的含量联系在一起考虑。

在日常的工业分析实践中，我們并不知道真实数值，而仅知道绝对误差的范围。例如，用感量为万分之一的分析天平称量某一物体时，測得的重量为0.1204克，則仅知道此种称量的绝对误差范围是 ± 0.0001 克，而不知道具体的绝对误差是多少，故亦不知道真实数值是多少。因此，此时測定的結果可用下列方式来表示：

$$0.1204 \pm 0.0001 \text{ 克}$$

由于真实数值通常不知道，不能进行误差的計算，因此往往用重现度来代替准确度，即根据偏差来表示准确度。因为，在重现度低时，准确度就不可能高；反之，在多数情况下，重现度愈高，或偏差愈小，則分析結果往往愈准确或误差愈小。

工业分析中常用公差（即容許的平行測定的绝对偏差）来表示误差的大小。应用較广的工业分析方法大都注明它的公差。这些数值都是很慎重地通过許多次分析实践而制定出来的。公差有时也叫容許误差。

例如：用燃烧-碘量法測定硫的公差如下：

試样中硫的含量 (%)	公差 (%)
< 0.02	± 0.002
$0.02 \sim 0.05$	± 0.004
$0.05 \sim 0.10$	± 0.006
$0.10 \sim 0.20$	± 0.010
> 0.20	± 0.015

一般的規定是这样的：两个平行測定結果之差不得超过公差的絕對值的2倍，否則須重新測定。

例如，用燃烧-碘量法測定硫的两个平行測定結果若为0.030%和0.039%，則必須重做；如果是0.030%和0.036%，則取其算术平均值0.033%作为測定結果。

毫无疑問，分析結果的准确度必須足够高；这样，工业分析才能在工业生产檢驗中起到眼睛的作用。假使分析結果的准确度不合要求（通常可根据重现度来判断），以这些分析結果作为工业生产中進行某些重要的工艺計算和控制生产的依据时，势必严重地影响生产的正常进行，甚至引起国家財產的巨大浪費或損失。所以，准确度和重现度是工业分析中最值得注意的指标之一。

§6 标准試样的意义

在工厂实验室的分析工作中，常常使用标准試样。所謂标准試样乃是化学組成已經准确知道的天然样品或工业产品（如矿石、金属、合金与炉渣等），或者是用人工方法配制的人造試样。标准試样必須符合以下要求：（1）組成均匀；（2）組成稳定不变；（3）化学成分已准确地确定。

标准試样是由国内权威的研究机关或工厂实验室組織生产，标准試样中某些主要成分的含量是由有經驗的分析工作者用最可靠的方法測定出来的，因此該含量可以认为是完全准确可信的。但在标准試样的保証单中除了指出这些主要成分的含量外，为了說明标准試样的化学組成，还注明各輔助元素的含量。在使用时必须注意区别这两种数据，不能把輔助元素的含量当作十分准确的数据而在分析中用作标准。

标准試样的主要用途：（1）检查分析結果是否正确；

(2) 用作仪器的校准；(3) 在各种仪器分析中用以制作工作曲线；(4) 用来标定各种分析方法中标准溶液的浓度；(5) 借以检查和改进分析方法。

标准試样的贮存应当特别注意。应防止氧化、沾污和受潮。在使用时，应当注意选用其化学組成与被測試样的化学組成相近的标准試样，否則分析結果将因組成的不同而不可靠。

§7 分析結果的表示方法

在工业分析中，分析結果的表示方法常因試样种类和被分析元素在試样中的存在状态而不同。气体試样中气体成分的分析結果常用体积百分数来表示；液体試样的分析結果則常用重量百分数或每升溶液中所含被测成分的重量来表示（对气体或液体試样中痕量杂质的分析結果也有用百万分之几 (P.P.M) 来表示的）；固体試样的分析結果則全用被测組分的重量百分数来表示，例如，金属及合金中鉄的分析結果用Fe%表示，赤鉄矿中的鉄則以 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 表示。如果被测成分在試样中的存在状态不能确定，通常均以其元素或氧化物的百分含量来表示，此时究竟采用何种形式則决定于分析的目的。若鉄矿石的分析是为了了解鉄矿石中鉄的总含量，則分析結果就应以試样中所含鉄元素的百分数来表示。当然，此时并不意味着矿石中鉄是以元素状态存在，而只是为了使用者在利用分析結果的数据时感到方便。

在分析含氧的复杂物质如硅酸盐和炉渣等时，习惯上均以各成分元素的氧化物的百分含量来表示分析結果，例如炉渣中硅、鋁、鉄(Ⅲ)、鉄(Ⅱ)、鈣、鎂、錳(Ⅱ)、硫、磷的分析結果分別用 $\text{SiO}_2\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ 、 $\text{FeO}\%$ 、

CaO%、MgO%、MnO%、SO₂%和P₂O₅%表示，这样作的理由是因为：（1）氧一般不能直接测定，用氧化物的百分含量表示分析结果可以把氧的含量包括于其他各成分中；（2）各成分元素的价态可以清楚地表示出来；（3）便于检查分析结果的正确性，因为所有各氧化物的总量应为100%，如果全部分析结果不为100%，则说明分析结果有误差。

分析结果的准确度应当与所用方法和测量的准确度相一致，亦即其数字应按照有效数字的规定，保留一位可疑数字。因为分析结果不仅说明被测成分的含量大小，而且还表示分析结果的准确程度。例如，铁矿中的铁的分析结果为38.34%，不仅代表该矿石的品位，同时也说明上述结果的准确程度，即仅在小数第二位数字可能不可靠。所以，当以容量分析方法测定含铁约30%的铁矿石中的铁时，如果体积和重量的测量均准确到0.2%（相对误差），则分析结果的绝对误差约为

对误差约为 $\frac{0.2}{100} \times 30\% = 0.06\%$ （根据公式：相对误差 = $\frac{\text{绝对误差}}{\text{真实数值}} \times 100\%$ ），这时应把分析结果计算到0.01%的位数，即保留四位有效数字；而当以光谱分析法测定含铁约0.1%的试样中的铁时，如果方法及测定的相对误差为10%，则分析结果的绝对误差为 $\frac{0.1}{100} \times 10\% = 0.01\%$ ，因此需要把分析结果计算到0.01%，即保留小数后二位有效数字即可。

为了表明分析结果的重现度，在报告分析结果时，除了写出平行测定结果的平均值外，还应当算出结果的平均偏差，附在结果后面表明分析结果的误差范围。例如，在分析

硅酸盐中 SiO_2 的含量时，平行测定三次的結果为 37.40%、37.30% 和 37.20%，結果的平均值为 37.30%，个别测定的平均偏差为 $\frac{0.06+0.04+0.02}{3}=0.04$ ，結果的平均偏差为

$$\frac{0.04}{\sqrt{3}}=0.02, \text{ 故分析結果应报为 } 37.34 \pm 0.02\%, \text{ 但在有公}$$

差規定并且平行测定結果在公差范围以內时，则可以仅报告平均結果而省去結果的平均偏差。

§ 8 冶金厂矿中央实验室和車間化验室的組織

为了及时、准确地滿足冶金生产上对化验数据的要求，冶金厂矿常設有相应的組織机构，如中央实验室，車間化验室等。

中央实验室是一个全企业性的机构，它是为企业各車間服务的，規模較大。大型冶金企业的中央实验室常包括：冶炼压力加工、鑄造、耐火材料等研究室，以及化学研究室、設備車間、資料室和办公室等。

化学研究室作中央实验室的組成部分，配合企业中的各个单位共同突破生产关键，解决生产中的問題；且对各車間化验室的分析数据进行定期抽查，并負有下列任务：

1. 承担各种試样的分析 各車間无化验室时或有化验室但不能进行分析的試驗、驗證分析、外部委托的分析、以及中央实验室各专业研究室研究实验項目的試驗分析；

2. 进行分析方法的試驗研究和推广 例如，采取分散与集中相結合的办法，小項目分散各組試驗，大項目集中試驗。又如采取化学分析与仪器分析相結合的办法进行方法試驗，以达到快而准等等；