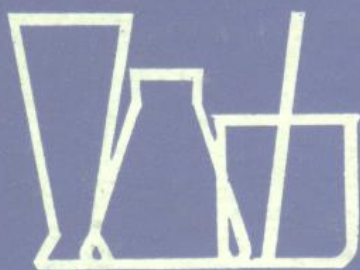


工厂分析化学手册

下 册

国营长安机器制造厂 编著



国防工业出版社

0 63.0-1
9

工厂分析化学手册

下 册

国营长安机器制造厂 编著

100-1

国防工业出版社

内 容 简 介

本手册分上、下两册出版。上册内容为基础知识部分,共十八章,较系统地阐述了工厂试验室有关化学与仪器分析方面的基本原理;下册是分析方法和常用参考资料和附表部分,共有十五章,详细、全面地介绍了化学与仪器分析的理论与方法,收入了大量的实用数据。分析方法多以准确、可靠的快速法为主。多数分析项目均有两种以上的分析方法,并尽量采用无毒的先进分析技术。常用参考资料系与化学分析有关的实践经验汇总。

本手册可供工厂试验室、科研单位和大专院校的有关科技人员阅读参考。

工厂分析化学手册

下 册

国营长安机器制造厂 编著

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张 30¹/₂ 插页 2 711 千字

1982年9月第一版 1982年9月第一次印刷 印数:00,001—10,000册

统一书号:15034·2345 定价:3.90元

前 言

分析化学与现代化工业生产有着密切的关系，它是确保产品质量的“眼睛”与“先行兵”。无论是对原材料的化验，或对生产流程中的产品质量控制，以及炼钢炉前的快速测定和表面处理溶液成分的分析等，分析化学都起着不可缺少的重要作用。

随着我国社会主义建设的不断发展，广大科技人员迫切需要一部反映近代分析技术的、既有理论又有实际操作的分析化学工具书，为此目的，我们编写了这本《工厂分析化学手册》，供工厂中从事这方面工作的科技人员和工人阅读使用，也可作为培训技术工人的教材和参考书。

本手册分上、下两册出版。主要包括：基础知识、分析方法、常用参考资料及附表等三部分。上册内容为基础知识部分，共有十八章，较系统地阐述了工厂实验室中有关化学与仪器分析方面的基本原理；下册是材料分析方法、常用参考资料及附表两部分，较详细地介绍了对黑色金属、有色金属、化工及辅料、表面处理溶液，以及石油产品与涂料等的分析，其中多以化学法为主，并采用了部分仪器分析的先进技术。书中有较多的图、表，大都来源于生产实践，有一定的参考价值。

在编写过程中，我们进行了调查和收集资料工作，并召开了审稿会，得到了很多单位和个人的大力支持与帮助，621所庞纪士同志还对全稿进行了审校，在此一并向他们致以诚挚的谢意！

由于我们的业务水平所限，书中的错误和不妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

目 录

第一篇 化学分析与仪器分析的理论和方法

黑色金属及合金	1	§ 7 钒铁的测定	100
第一章 钢铁分析	1	§ 8 钛铁的测定	103
§ 1 碳的测定	1	§ 9 稀土合金的测定	106
§ 2 硫的测定	8	有色金属及合金	120
§ 3 磷的测定	11	第一章 铝合金的分析	120
§ 4 硅的测定	17	§ 1 硅的测定	120
§ 5 锰的测定	21	§ 2 铜的测定	121
§ 6 镍的测定	24	§ 3 铁的测定	124
§ 7 铬的测定	29	§ 4 镁的测定	125
§ 8 钼的测定	33	§ 5 锰的测定	129
§ 9 钒的测定	35	§ 6 锌的测定	130
§ 10 钨的测定	39	§ 7 镍的测定	131
§ 11 钛的测定	42	§ 8 钛的测定	132
§ 12 硼的测定	44	§ 9 铬的测定	133
§ 13 铜的测定	46	第二章 铜合金的分析	135
§ 14 铝的测定	49	§ 1 铜的测定	135
§ 15 铌的测定	53	§ 2 铅的测定	137
§ 16 钴的测定	56	§ 3 锡的测定	139
§ 17 稀土的测定	59	§ 4 锌的测定	140
§ 18 镁的测定	63	§ 5 镍的测定	142
§ 19 砷的测定	64	§ 6 铝的测定	144
§ 20 锡的测定	66	§ 7 铁的测定	145
§ 21 锑的测定	67	§ 8 锰的测定	147
§ 22 铋的测定	69	§ 9 硅的测定	149
§ 23 氮的测定	70	§ 10 铍的测定	150
第二章 炉前高速分析	73	§ 11 磷的测定	151
§ 1 多元素快速联合测定	73	§ 12 砷的测定	154
§ 2 其它元素的测定	78	§ 13 铋的测定	156
第三章 铁合金分析	80	§ 14 锑的测定	157
§ 1 锰铁的测定	80	第三章 锌合金的分析	158
§ 2 硅铁的测定	83	§ 1 镁的测定	158
§ 3 硅锰合金的测定	87	§ 2 铝的测定	159
§ 4 铬铁的测定	88	§ 3 铜的测定	160
§ 5 钼铁的测定	94	§ 4 锡的测定	161
§ 6 钨铁的测定	96		

§ 5 铁的测定	162	§ 7 铝合金中锌的测定	202
第四章 锡、铅合金的分析	163	§ 8 钢铁中钛的测定	203
§ 1 铈的测定	163	§ 9 钢铁中铜、镍的测定	203
§ 2 锡的测定	164	§ 10 包装纸中氯根的测定	204
§ 3 铅的测定	164	第三章 原子吸收分光光度分析	205
§ 4 铜的测定	165	§ 1 钢中铬、镍、铜、锰的连续测定	205
第五章 银焊合金的分析	166	§ 2 钢中微量铅的测定	205
§ 1 银的测定	166	§ 3 球墨铸铁中镁的测定	206
§ 2 锌的测定	166	§ 4 铜合金中铅的测定	207
§ 3 镉的测定	167	§ 5 铝合金中镁、铁、锰、铜、锌、镍的 连续测定	208
§ 4 镍的测定	168	§ 6 磷铜中间合金中磷的测定	209
§ 5 铜的测定——碘量法	169	非金属原材料及辅料	211
第六章 纯金属的分析	170	第一章 化工产品及其辅料的分析	211
§ 1 纯铜的测定	170	§ 1 工业硫酸的测定	211
§ 2 纯锌的测定	176	§ 2 工业盐酸的测定	211
§ 3 纯铅的测定	180	§ 3 工业硝酸的测定	212
§ 4 精锡中铜、铋、铅、镉、锌的测定	185	§ 4 工业磷酸的测定	214
仪器分析方法	186	§ 5 工业铬酸的测定	214
第一章 光谱分析	186	§ 6 氢氟酸的测定	220
§ 1 碳素钢中铬、锰、硅和镍的测定	186	§ 7 硼酸的测定	222
§ 2 30SiMnMoVA中硅、锰、钼、钒的测定	188	§ 8 醋酸的测定	224
§ 3 中、低合金钢中钨的测定	189	§ 9 氢氧化钠(钾)的测定	224
§ 4 合金结构钢中铬的测定	189	§ 10 液氨的测定	227
§ 5 合金钢中铬、镍、钼、钒的连续测定	190	§ 11 纯碱的测定	228
§ 6 弹簧钢中锰、钨、硅的测定	190	§ 12 磷酸三钠的测定	229
§ 7 高合金钢中铬、硅、钼的测定	191	§ 13 十水四硼酸钠的测定	230
§ 8 高速工具钢中钨、铬、钒的测定	191	§ 14 锡酸钠的测定	230
§ 9 钢铁中总硼的测定	192	§ 15 硅酸钠(水玻璃)的测定	232
§ 10 纯铝中铁、铜、硅的测定	192	§ 16 碳酸氢钠的测定	233
§ 11 铝硅合金中硅、镁、铁、 锰、钛、铜的测定	193	§ 17 硝酸钠(钾)的测定	234
§ 12 铝镁合金中镁、硅、铁的测定	193	§ 18 黄血盐(亚铁氰化钾)的测定	235
§ 13 铝铁青铜中铝、铁的测定	194	§ 19 硝酸锌的测定	236
§ 14 压铸锌合金中铜、铝、镁、铁、 铅、镉、锡的测定	194	§ 20 硫酸铜的测定	238
§ 15 光电光谱的分析方法	195	§ 21 硫酸锌的测定	239
第二章 极谱分析	197	§ 22 氧化锌的测定	239
§ 1 纯锡中铜、铋、铅、镉、锌的测定	197	§ 23 重铬酸钾(钠)的测定	239
§ 2 纯锌中铅、镉的测定	198	§ 24 亚硝酸钠的测定	240
§ 3 电铅中杂质元素铜、镉、镍、锌的测定	199	§ 25 硫酸亚铁的测定	242
§ 4 金属镉中铜、铅、锌的测定	199	§ 26 氯化亚锡的测定	243
§ 5 金属铜中铅的测定	200	§ 27 氯化钠(钾)的测定	243
§ 6 铜合金中铅的测定	201	§ 28 氧化镁的测定	244
		§ 29 无水工业氯化钙的测定	245

§ 30 碳酸钡的测定	245	§ 7 锌酸盐镀锌溶液的测定	352
§ 31 氯化钡的测定	246	§ 8 镀铅溶液的测定	354
§ 32 漂白粉的测定	248	§ 9 碱性镀锡溶液的测定	357
§ 33 醋酸钠的测定	248	§ 10 酸性镀锡溶液的测定	361
§ 34 熟石膏粉的测定	249	§ 11 镀铁溶液的测定	362
§ 35 红丹粉的测定	250	§ 12 N·S 镀银溶液的测定	364
§ 36 黄丹粉的测定	251	§ 13 硫代硫酸盐镀银溶液的测定	366
§ 37 氟化钠的测定	252	第二章 氧化、磷化及钝化溶液的分析	369
§ 38 无水亚硫酸钠的测定	252	§ 1 黑色金属碱性氧化溶液的测定	369
§ 39 硫化钠的测定	253	§ 2 磷化溶液的测定	374
§ 40 冰晶石的测定	254	§ 3 钝化溶液的测定	380
§ 41 硫酸铵的测定	256	第三章 镀前溶液的分析	385
§ 42 氯化铵的测定	257	§ 1 去油溶液的测定	385
§ 43 酸式磷酸锰的测定	257	§ 2 电镀层褪除液的测定	389
§ 44 工业肥皂的测定	262	§ 3 酸洗溶液的测定	391
§ 45 桑皮纸的测定	264	§ 4 钢铁电抛光溶液的测定	394
§ 46 石棉线的测定	266	§ 5 氯化钠电解切削溶液的测定	399
§ 47 胶体石墨粉的测定	267	第四章 包装防锈纸中防锈剂的分析	401
§ 48 聚合氯化铝的测定	268	§ 1 亚硝酸环己胺防锈纸的测定	401
§ 49 光卤石的测定	270	§ 2 苯甲酸钠-亚硝酸钠防锈纸的测定	402
§ 50 691驻退液的测定	272	§ 3 六次甲基四胺防锈纸的测定	403
§ 51 硫酸镍的测定	278	§ 4 尿素防锈纸的测定	404
§ 52 淬火硝盐的测定	279	石油产品与涂料	405
第二章 耐火材料与炉渣	282	第一章 油脂的分析	405
§ 1 白泥、铝矾土的测定	282	§ 1 水分的定性测定	405
§ 2 硅砖、石英砂、黄砂、碗砂、红砂 等的测定	288	§ 2 水分的定量测定	405
§ 3 酸性白土的测定	289	§ 3 水溶性酸碱的测定	407
§ 4 碱性炉渣的测定	290	§ 4 汽油、煤油和柴油酸度的测定	408
§ 5 酸性炉渣的测定	298	§ 5 酸值的测定	409
§ 6 石灰石、石灰及白云石的测定	303	§ 6 闪点的测定 (闭口杯法)	410
§ 7 萤石的测定	307	§ 7 闪点与燃点的测定 (开口杯法)	412
第三章 煤焦及水的分析	310	§ 8 密度的测定	413
§ 1 煤焦的测定	310	§ 9 机械杂质的测定	416
§ 2 炉水 (软水) 和生水的测定	313	§ 10 凝点的测定	418
表面处理溶液	320	§ 11 运动粘度的测定	420
第一章 电镀溶液的分析	320	§ 12 恩氏粘度的测定	426
§ 1 镀铬溶液的测定	320	§ 13 滴点的测定	428
§ 2 镀镍溶液的测定	334	§ 14 润滑脂游离碱和游离有机酸的测定	429
§ 3 酸性镀铜溶液的测定	338	§ 15 润滑脂的腐蚀试验	431
§ 4 焦磷酸镀铜溶液的测定	343	§ 16 灰分的测定	432
§ 5 草酸镀铜溶液的测定	346	§ 17 苯胺点的测定	434
§ 6 无氰镀镉溶液的测定	348	第二章 涂料的分析	436

§ 1 清漆、清油及稀释剂外观和透明度的测定	436	§ 8 漆膜硬度的测定	445
§ 2 粘度的测定	436	§ 9 漆膜柔韧性的测定	446
§ 3 细度的测定	438	§ 10 漆膜冲击强度的测定	446
§ 4 固体含量的测定	439	§ 11 漆膜耐水性的测定	447
§ 5 遮盖力的测定	440	§ 12 漆膜耐汽油性的测定	448
§ 6 漆膜的制备	441	§ 13 漆膜耐热性的测定	449
§ 7 漆膜干燥时间的测定	443	§ 14 漆膜附着力的测定	449
		§ 15 油漆酸价的测定	451

第二篇 常用参考资料及附表

第一章 安全守则	453	§ 8 无色塑料管显字溶液的配制	461
§ 1 环境卫生	453	§ 9 碱性混合溶液的配制	462
§ 2 基本操作	453	§ 10 机床去污(俗称脱黄袍)溶液的配制	462
§ 3 使用试剂	454	§ 11 热工仪表自动记录墨水的配制	462
§ 4 电器设备	455	§ 12 玻璃器皿洗涤剂的配制	462
§ 5 药品管理	456	§ 13 显影液的配制	462
§ 6 常用器材的使用规则	456	第三章 试验室中常用酸碱浓度及部分物理、化学常数表	464
§ 7 灭火、防爆、防毒知识	457	§ 1 常用酸、氨水的比重及浓度	464
第二章 常用参考资料	460	§ 2 酒精水溶液的比重及浓度	470
§ 1 胶粘剂	460	§ 3 一些常用有机溶剂的物理常数	472
§ 2 刀、夹、量具用腐蚀剂与刻字剂配制	460	§ 4 一些常用酸的最高沸点	473
§ 3 化学着铜溶液的配制	461	§ 5 公制度量衡表	473
§ 4 铬层上化学刻字溶液的配制	461	§ 6 水的饱和蒸气压力	474
§ 5 去铜溶液的配制	461	§ 7 气体容量法测定碳温度气压校正系数表	475
§ 6 去锈溶液的配制	461		
§ 7 脱字溶液(适宜一般蓝黑墨水)的配制	461		

第一篇 化学分析与仪器分析的 理论和方法

黑色金属及合金

第一章 钢铁分析

§1 碳的测定

碳是钢铁中的基本元素之一。含碳量的高低是区别钢和铁的依据。一般含碳量 $<1.7\%$ 时称为钢；含碳量 $>1.7\%$ 时则为铁。唯纯铁属于钢的范畴，称为极软钢。

碳在钢铁中呈化合状态和游离状态。钢中的碳大部分以化合状态存在，如 Fe_3C 、 Mn_3C 、 WC 、 Cr_7C_3 等；在铁中的碳多以游离状态存在，如石墨碳、无定形碳、退火碳等。化合碳和游离碳之和称为总碳量。

碳的含量直接影响钢的性能，当碳含量高时，钢的硬度和强度增加，但其熔点、塑性和延展性降低，使钢难于加工。在不锈钢中，碳还可能降低钢的抗晶间腐蚀性能。生铁的强度与硬度随化合碳增加而增高。石墨碳在钢中有两重性，一方面它（除石墨钢外）降低了化合碳量，使生铁变脆，减少抗拉力；另一方面它也可使铁粒粗大，易于加工切削。此外，石墨比重小，容积大，在铸造上可减少生铁的收缩性，因而在铸造生铁中含有较多的游离碳。

对于碳的测定，实验室一般均测定总碳量。目前国内外使用的方法有重量法、气体容量法、非水滴定法……以及电导、库仑、光谱分析法等。

对碳元素的测试，尽管方法繁多，但依其对试样处理的方式来说，可分为三类：第一类，试样在高温氧气流中燃烧，使碳转化为二氧化碳，并在此基础上而衍生的测试方法；第二类，试样溶于硝酸，基于碳化物与硝酸化合生成有色物质；第三类，不破坏材料者，如光谱分析。其中第一类目前尚在大量使用，第二类已被淘汰，第三类国内使用较少。

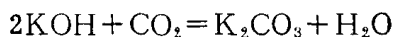
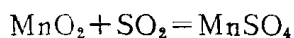
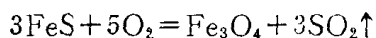
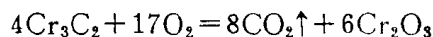
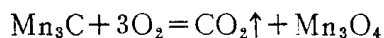
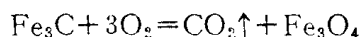
下面仅介绍第一类中一些常用的方法。

一、气体容量法

方法要点：

试样在 1250°C 的氧气流中燃烧，使所有的碳均变成二氧化碳。燃烧后的混合气体经过冷凝和除硫管收集于量气瓶中定容，然后经碱液吸收。测定吸收前后气体体积之差，即可换算求出碳的含量。

主要反应为



试剂:

1. 氢氧化钾溶液 40%，盛入吸收瓶内；
2. 硫酸 浓；
3. 氯化钠溶液 25%，在其中加数滴硫酸及甲基橙指示剂，使溶液呈红色（便于观察）。若溶液变黄，则有碱进入，应更换溶液；
4. 颗粒二氧化锰；
5. 氢氧化钾-高锰酸钾洗液 5%的高锰酸钾溶液 100 毫升，加氢氧化钾 40 克；
6. 无水氯化钙 固体；
7. 苏打石灰；
8. 助熔剂 纯锡、铅、铜或它们的氧化物。使用前，应作空白试验，含碳应在 0.005% 以下。

仪器:

纯氧部分

1. 氧气瓶 内盛氧气；
2. 减压阀门 附压力表；
3. 储气瓶 用钢板特制一圆筒或用两个大玻璃瓶代替；
4. 洗气瓶 一瓶盛浓硫酸，以除去氧气流中水份；另一瓶盛氢氧化钾-高锰酸钾洗液，以除去氧气中有机物及其残余二氧化碳。盛液体积约为全瓶的 1/3；
5. 干燥塔（或 U 形管） 上面盛装苏打石灰，下面盛装无水氯化钙，中间以玻璃棉隔开，并在底部及顶端铺玻璃棉。

燃烧部分

6. 管式炉 最高温度不低于 1350°C；
7. 自动控温器 包括调压变压器，附电流表、热电偶、温度表。

容积定碳部分

8. 球形管 内装干燥脱脂棉；
9. 除硫管 直径 10~15 毫米干燥管，内盛粒状二氧化锰，两端塞以玻璃棉；
10. 定碳仪 主要零件有冷凝管、量气管、水准瓶、吸收瓶、温度计等（图 111）。

仪器检查:

将全部仪器连通，小心地开放氧气，然后关闭量气管上的活塞，查看洗气瓶有无气泡发生，并注意量气管内的红色液面是否下降。如无气泡发生或液面下降，则表示仪器不漏气。

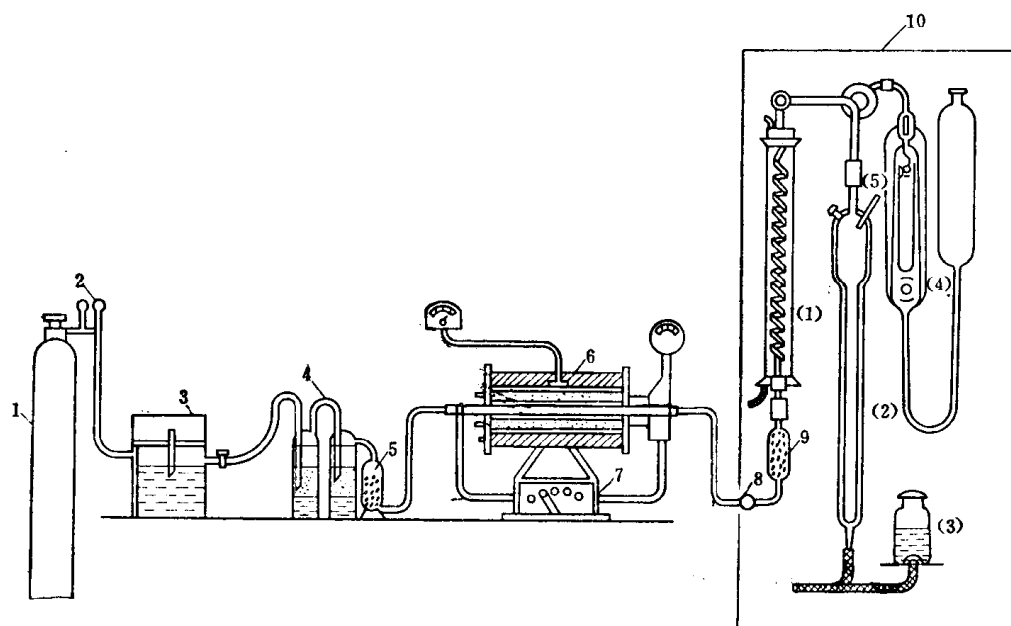


图111 定碳仪全图

1—氧气瓶；2—减压阀门（附压力表）；3—储气瓶；4—洗气瓶；5—干燥塔；6—管式炉；
7—自动控温器；8—球形管；9—除硫管；10—定碳仪：（1）冷凝管；（2）量气管；（3）水
准瓶；（4）吸收瓶；（5）温度计。

进行空白试验

接通电源，将炉温逐渐升至 $1200 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，开放废气出口，通氧 5 分钟。关闭出口，连通量气管，进行空白测定，反复至空白值为零。

分析步骤：

称样 1 克（含碳量在 1.5% 以下称 0.5~2 克；1.5% 以上称 0.2~0.5 克），均匀地铺在经灼烧处理过的瓷舟内。加数粒助熔剂。将瓷舟放进燃烧管前端，用长钩推至管中最灼热的部位，立即塞紧橡皮塞。预热 10~60 秒（依钢种而定，一般碳素钢可不预热，高合金钢预热 1 分）。逐步旋转三通活塞通入氧气（氧气流速约为 4~6 泡/秒）。当试样燃烧后的混合气体经冷凝进入量气管，使量气管内液面到达标尺零点时，关闭通氧活塞，将量气管连通大气，使液面自动对零。拔开橡皮塞取出瓷舟，检查试样熔化情况（此时可在燃烧管内进行下一个试样的预热）。

复查自动对零后，旋转三通活塞使其与吸收瓶相通。提起水准瓶（现多用真空泵代替）将混合气体压入吸收瓶内，此时量气管被水充满，浮子自动堵住管口，放低水准瓶使液面下降，让剩余气体压回量气管中。如此反复吸收二次，让吸收器内液面恢复原来位置，使浮子自动堵塞管口。关闭三通活塞，将水准瓶复位，约 15 秒后立即进行读数（使用自动标尺）。

按上述方法操作，校对标样。亦可用标样读数换算实际因数。

计算：

公式 I：

$$C\% = \frac{f \times V}{G}$$

式中 V ——量气管上标尺读数；
 f ——温度和大气压力校正系数；
 G ——试样克数。

公式Ⅱ（标样、试样重量相同时）：

$$C\% = \frac{A \times V}{V_0}$$

式中 V ——试样读数；
 A ——标样碳百分含量；
 V_0 ——标样读数。

附注：

1. 测定前应作空白和标样检查。产生空白的原因很多，如瓷管、瓷舟高温处理不好，可产生正空白；仪器不洁净可能产生负空白；吸收前后气温不一致，可能产生正负空白。

2. 铁合金称样（参照下表）：

表166 铁合金测碳称样参照表

名 称	C %	称 样 (克)	名 称	C %	称 样 (克)
锰 铁	<1.0	0.5	铬 铁	0.25~1.0	0.5
锰 铁	>1.0	0.1~0.2	铬 铁	>1.0	0.1~0.2
硅 铁	/	1.0	钨 铁	/	1.0
硅 锰	<1.0	0.5	铜 铁	/	1.0
硅 锰	>1.0	0.2	钛 铁	/	1.0
铬 铁	<0.25	1.0	钒 铁	/	1.0

注：（1）燃烧温度均为1250~1350°C。

（2）可用混合助熔剂。加入量为试样的1~2倍，与试样混匀。

3. 瓷舟必须在1200~1300°C灼烧1~2小时后，放入干燥器中备用。

4. 通氧速度对测定影响很大，速度过快过慢均能使测定结果偏低，故应严格掌握通氧时间。一般宜先慢后快。

5. 高碳与低碳不能连续测定，当测高碳试样后，应通氧数次，再进行低碳测定，否则导致低碳结果偏高。

6. 计算原理解释

（1）标尺刻度的来源：标尺是在大气压760毫米汞柱和16°C时刻制的。量气管刻度每毫升相当于1克试样含碳量0.05%。

（2）0.05%的来源：在标准状况下，每克分子二氧化碳气体占有22.26升（此值系1891年国际会议确定）的体积。求在16°C及大气压760毫米汞柱时二氧化碳所占的体积。根据气体方程为（16°C水蒸汽压为13.6毫米汞柱）：

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$$

式中 V ——22260 毫升;
 P ——760 毫米汞柱;
 T ——273° K;
 P' ——760—13.6=746.4 毫米汞柱;
 T' ——273+16=289° K;
 求 V' 毫升数。

代入上式:

$$V' = \frac{22260 \times 760 \times 289}{746.4 \times 273} = 23994 \text{ 毫升}$$

故 1 毫升二氧化碳气体所相当的碳的质量为

$$\frac{12}{23994} = 0.0005002 \text{ 克}$$

也就是当称 1 克试样时, 量气管刻度每毫升相当于含碳 0.05%。

(3) 温、压校正系数 f 的来源: 当测定气体体积时的温度、压力不符合刻制标尺的数值时, 须加以修正。可按下列公式计算:

$$f = 0.3872 \times \frac{P - b}{273 + t^{\circ}\text{C}}$$

式中 P ——测定时之大气压力(修正后);
 b ——在 $t^{\circ}\text{C}$ 时水之蒸气压(毫米汞柱);
 t° ——测定时之气体温度;

0.3872 数值来源系量气管刻度在 16°C, 760 毫米汞柱条件下进行的, 即

$$\frac{273+16}{760-13.6} = 0.3872$$

例: 在 17°C, 752 毫米汞柱情况下, 求补正值? 代入公式

$$f = 0.3872 \times \frac{(752 - 2) - 14.5}{273 + 17} = 0.9821$$

式中 14.5——17°C 时水蒸汽压;

2——在 17°C 时气压读数修正值。根据补正值表上说明, 气压表读数在温度升高 8°C 时, 则相差 1 毫米汞柱, 故 17°C 时相差 2 毫米汞柱。

7. 自动平衡标尺刻制方法如下:

将水准瓶放在量气管下侧一个适当的固定位置。转动三通活塞, 使量气管与大气相通, 待液面平衡后, 调整原标尺和自动标尺零点与液面水平, 并固定。然后提起水准瓶, 使液面上升至与原标尺 0.1 刻度处, 关闭三通活塞, 将水准瓶放回原处, 待液面平静后, 在自动标尺上与液面水平处作一刻度, 此处即为自动标尺 0.1% 刻度。以同样方法获得 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 到 1.5 等若干点。再用等分法划分 0.01 分度, 标上数字, 即为完整的自动平衡标尺。最后用标准样品核对, 若无误即可使用。自动标尺是按量气管实际测绘的, 故不能互换。

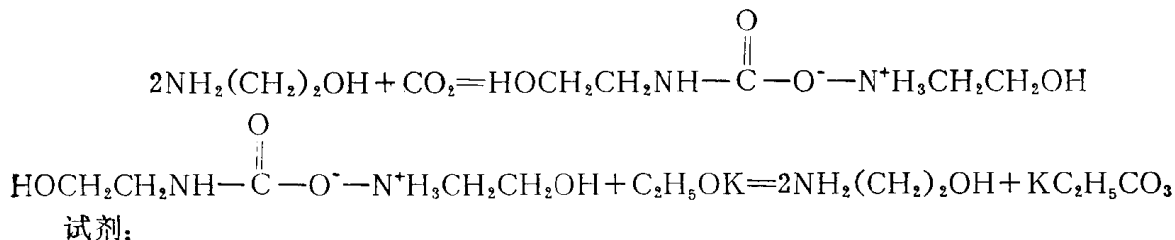
8. 本法测定碳含量范围 $\geq 0.05\%$ 。

二、非水滴定

方法要点:

试样在高温氧气流中燃烧后生成的二氧化碳, 被乙醇-乙醇胺混合液吸收, 然后用氢氧化钾的乙醇-乙醇胺溶液滴定, 再用百里酚酞指示剂确定终点色泽。

主要反应



1. 乙醇-乙醇胺氢氧化钾滴定液 0.05N。称氢氧化钾 2.8 克, 溶于 20 毫升水中, 溶后倾入于 1000 毫升乙醇和 30 毫升乙醇胺中, 加百里酚酞 0.04 克。溶解混匀备用;

2. 吸收液 配方与滴定液相同, 仅不加入氢氧化钾;

3. 百里酚酞指示剂 0.1% 乙醇 (9 + 1) 溶液。

仪器:

1. 碳吸收器 (图 112);

2. 自动滴定管 0 ~ 15 毫升;

3. 氧气净化与试样燃烧系统同气体容量法。

分析步骤:

准备工作

1. 炉温升至 1250°C;

2. 将吸收液装至吸收器的玻璃挡板上 2 ~ 4 毫米处;

3. 放滴定液入自动滴定管;

4. 燃烧一个废试样, 通氧并滴定, 至溶液呈浅蓝色;

5. 调整滴定液至零点;

6. 放出吸收液, 保持体积仍为玻璃挡板上 2 ~ 4 毫米处。

正式操作

称样 (含碳量在 1 ~ 5 % 称 0.2 克; 0.5 ~ 1 % 称 0.5 克; 0.1 ~ 0.5 % 称 1 克) 于瓷舟内, 加适当助熔剂, 送入燃烧管内最灼热处。塞紧橡皮塞, 预热 10 秒钟。通氧燃烧, 将生成的二氧化碳和过剩气体导入吸收器内。待吸收液开始退色时进行滴定。至全部吸收液保持原蓝色为终点。

按同样手续, 测定含碳量近似的标钢, 求其滴定度换算试样含碳量。

计算:

$$C \% = \frac{A \cdot V}{V_0}$$

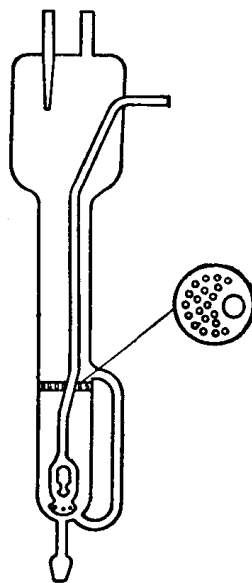


图 112 非水定碳吸收器

式中 A ——标样中碳的百分含量;
 V_0 ——标样消耗滴定液的毫升数;
 V ——试样消耗滴定液的毫升数。

附注:

1. 通氧燃烧速度要一致;
2. 吸收液可连续使用, 体积要经常保持一定;
3. 采用乙醇-乙醇胺体系, 滴定中可不必保持蓝色, 并且无剧臭, 但测定前要通空白;
4. 可用工业乙醇代替无水乙醇;
5. 可通过调节滴定液浓度或变更称样使滴定液体积最好保持在 3~10 毫升以内;
6. 本法测定碳含量范围 $\geq 0.01\%$ 。

三、石墨碳的测定

方法要点:

试样以稀硝酸溶解, 使游离碳不与稀硝酸作用, 并分解化合碳。将沉淀过滤、洗涤、烘干、燃烧后, 按气体容量法测得游离碳含量。

试剂:

1. 硝酸 浓; 1 + 1;
2. 氢氟酸 浓;
3. 酸洗石棉 以浓硝酸浸泡七天, 然后用 1 + 1 硝酸煮沸 8 小时, 再用水洗净, 烘干。于高温管式炉中通氧灼烧, 无空白后储于瓶中备用;
4. 玻璃滤杯 (30 毫升);
5. 氢氧化钠溶液 0.1N。

分析步骤:

称样 0.3~1 克, 置于 250 毫升烧杯中, 加 1 + 1 硝酸 25 毫升, 立即盖上表皿 (如反应剧烈, 则在冷水浴中进行)。当溶解反应平静后进行加热 (如有大量硅酸析出, 则加 1~2 毫升氢氟酸), 试样全溶后, 煮沸 15 分钟, 驱尽氮化物, 于低温处蒸发至原体积的 1/3。加热水 100 毫升, 再煮沸 15~20 分钟。

趁热用玻璃滤杯过滤 (内放石棉), 将透明液注入石棉滤层上, 再将烧杯中石墨残渣用含硝酸数滴的热水, 以倾泻法洗涤 4~5 次。然后将所有残渣移于石棉滤层上。附于杯底的石墨碳用小块石棉以玻棒或镊子将其擦出, 然后用热水洗涤沉淀及滤层, 至洗液不呈酸性为止 (可收集洗液 2 毫升于试管中, 加酚酞指示剂 1 滴, 及 0.1N 氢氧化钠溶液 1 滴, 如酸洗净, 应呈鲜红色)。

将所有石墨碳沉淀和石棉一起用镊子移入瓷舟中, 于 110~115°C 的烘箱中干燥 30~40 分钟, 然后在高温氧气流中燃烧, 产生的二氧化碳按气容法或非水滴定法求出碳含量。

附注:

1. 生铁取样应经 60~100 孔眼筛分 (盖紧筛盖), 使粗、中、细三部分按比例称取。

日常分析中,因试样在加工时已按规定筛分,一般只取中部分分析各成分(这应在报告中加以说明)。

2. 溶样不宜过分搅拌,并作好漏斗准备和沉淀转移工作,以防损失。

3. 烘干沉淀温度不宜高。烧后沉淀应为白色。

测定误差(见下表)

碳 (%)	允 许 误 差 (%)	
	一 类	二 类
0.05	±0.005	
0.05~0.10	±0.010	±0.010
0.10~0.20	±0.015	±0.020
0.20~0.50	±0.020	±0.025
0.50~1.00	±0.025	±0.030
1.00~2.00	±0.035	±0.040
2.00~3.00	±0.045	
3.00~4.00	±0.050	
4.00	±0.060	

§ 2 硫 的 测 定

硫在钢铁中常以 FeS、MnS 等硫化物的形态存在。它使钢产生热脆现象,降低钢的机械性能,对钢的耐腐蚀性和可焊性不利。所以它是一种有害元素。在冶炼过程中,应根据需要使硫含量至最低。

钢中硫含量,一般为:碳素钢中不超过 0.05%;优质结构钢不超过 0.045%;工具钢不超过 0.03%;高级优质钢不超过 0.02%;锰钢可达 0.15%;生铁和铸铁可高达 0.35%。

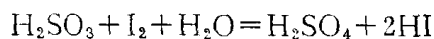
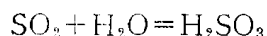
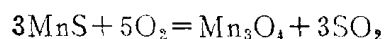
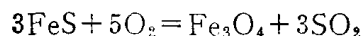
硫的分析方法,有硫酸钡重量法、燃烧碘量法和比色法。目前以氧气燃烧法为主。这种方法适用范围广、分析快速、准确,能满足一般要求。

一、燃烧-碘量法

方法要点:

将试样放在高温氧气流中燃烧,使硫形成二氧化硫气体,然后用水吸收生成亚硫酸,并用碘标准溶液滴定,然后用淀粉指示终点。

主要反应



试剂:

1. 碘标准溶液 0.003N, 用称量瓶称取碘 1.9845 克, 倾入盛有碘化钾 15 克及 60 毫升水之烧杯中, 盖上表皿。待碘溶完后, 移入有色玻璃瓶中, 以水稀释至 5 升。

2. 淀粉吸收液 0.04%, 称淀粉 1 克, 于 400 毫升烧杯中, 加几滴水, 搅成糊状。再

加沸水 300 毫升, 煮沸 5 分钟。取下加 1 + 1 盐酸一小滴及碘化钾 0.3 克, 稀释至 2.5 升摇匀备用。

3. 助熔剂 纯锡、纯铜。

4. 氧气净化及高温燃烧炉同碳的气体容量法。

5. 仪器 (如图 113 所示)。

分析步骤:

称样 0.5 克, 放入已处理的瓷舟中。在吸收器中注入 25~40 毫升淀粉水溶液, 然后用橡皮塞塞紧燃烧管, 并通氧和滴入碘标准溶液, 使吸收液呈浅蓝色。这时停止通氧, 取下橡皮塞, 用长钩将盛有试样的瓷舟推入 1300~1350°C 之管状炉灼热处。之后再塞上橡皮塞, 预热 10~30 秒钟, 并开始缓慢通氧, 然后加快通氧速度 (保持吸收器内液面升高 30~40 毫米)。当吸收器底部溶液之蓝色消失时, 可滴入碘标准溶液, 使溶液于燃烧期间蓝色不消失。当吸收器中溶液蓝色消失较慢时, 应以较慢的速度滴入碘液, 使溶液的浅蓝色保持与试样未燃烧前的蓝色深度一致, 然后再继续通氧 10~30 秒钟, 如色泽不变即为终点。

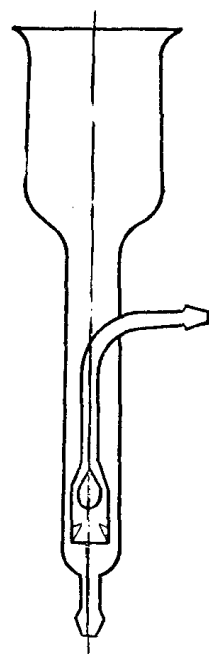


图 113 测硫吸收器

计算:

$$S \% = \frac{T \cdot V}{G} \times 100$$

式中 T —— 1 毫升碘标准溶液相当硫的克数 (用标钢确定, 即 $\frac{S \% \times G_0}{V_0}$);

V —— 试样消耗碘标准溶液的毫升数;

G —— 试样的克数。

附注:

1. 碘酸钾-碘化钾滴定法较碘滴定法优越。其滴定液和吸收液配制方法如下:

(1) 滴定液 称取 0.178 克碘酸钾溶于水中, 稀至 1 升量瓶。此碘酸钾溶液浓度为 0.005N。

吸取该液 100 毫升, 于 500 毫升量瓶中, 加碘化钾 0.5 克, 以水稀至刻度。此液浓度为 0.001N, 适宜测定 0.01~0.1% 的硫。

吸取 0.005N 碘酸钾溶液 25 毫升, 于 500 毫升量瓶中, 加入碘化钾 0.5 克, 以水稀至刻度摇匀。此液浓度为 0.00025N, 适宜测定 0.0005~0.01% 的硫。

(2) 淀粉吸收液 取淀粉 5 克于烧杯中, 调成糊状。冲入沸水 250 毫升, 搅拌, 并煮沸 5 分钟取下, 然后加冷水 250 毫升, 盐酸 1 小滴, 搅匀后静置过夜。取澄清液 25 毫升, 加盐酸 50 毫升, 稀至 1 升备用。

2. 此法硫的转化率并非 100%, 故不能用理论值计算结果, 而只能用硫含量近似的标样求碘液滴定度。本法测定硫含量范围为 0.001~0.20%。

3. 要提高硫的转化率, 必须注意以下因素: