

化学分析操作规程

上海第一钢铁厂中心试验室

065-65

D 46

2-1

化学分析操作规程



上海第一钢铁厂中心试验室

1974年4月

鞍钢宪法五项基本原则

坚持政治挂帅，

加强党的领导，

大搞群众运动，

实行两参一改三结合，

大搞技术革新和技术革命。

毛主席语录

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验、有所发现、有所发明、有所创造、有所前进。

炉前快速分析部分

目 录

炉前快速分析部分

第一编 钢中元素分析

第一章	钢中碳的测定(非水法)	1
第二章	钢中硫的测定	4
第三章	钢中磷的测定	6
第四章	钢中锰的测定	11
第五章	钢中硅的测定	18
第六章	钢中铬的测定	22
第七章	钢中镍的测定	26
第八章	钢中铜的测定	30
第九章	钢中铝的测定	33
第十章	钢中钨的测定	35
第十一章	钢中钼的测定	40
第十二章	钢中钒的测定	43
第十三章	三元素自动分析程序	47
第十四章	二元素半自动分析程序	48

第二编 生铁分析

第十五章	碳硫联合测定	50
第十六章	磷、硅、锰、镍联合测定	53
第十七章	铬的测定	63
第十八章	钒的测定	65

第三编 钢铁炉渣分析

第十九章 高炉渣分析	68
第二十章 平炉渣分析	79
第二十一章 转炉渣分析	82

第四编 基础知识

第二十二章 比色分析	83
第二十三章 试剂的性质及当量溶液的计算	91
第二十四章 容量定碳法温度, 压力校正系数的导出	110
第二十五章 分析数据的修约	111
附表 1. 分析结果允许误差表	112
附表 2. 常用的 pH 指示剂	117
附表 3. 气温、气压校正表	插表
附表 4. 元素周期表	插表

钢中气体分析和钢中非金属 夹杂物分析部分

第一编 钢中气体分析

第一章 氮的测定	119
1. 比色法测定钢中氮	119
2. 容量法测定钢中氮	123
第二章 氢的测定	125
第三章 氧的测定	130
第四章 微量碳的测定	137
第五章 真空知识基础	141
1. 一般概念	141
2. 真空的获得	142

3. 真空的测量	143
4. 高频火花检漏器	144
5. 真空油脂	146
6. 汞的净化	147
第六章 有关气体的一些性质	148
第二编 钢中非金属夹杂物分析	
第一章 试样的规格及加工要求	153
第二章 电解设备	153
第三章 电解	154
第四章 稳定夹杂的测定	154
1. 电解完毕的处理	154
2. 碳化物的处理	155
3. 夹杂总量的测定	156
4. 夹杂分量的测定	156
备注	159

炉渣分析部分

第 一 章 二氧化硅的测定	161
1. 重量法	161
2. 亚铁硅钼蓝比色法	162
3. 酸不溶渣样中二氧化硅的比色测定	163
第 二 章 总铁的测定	166
1. 重铬酸钾容量法	166
2. 铬渣中总铁的测定	168
3. 钒渣中总铁的测定	168
4. 硫氰酸盐比色法	170

5. 磺基水杨酸比色法	171
第三章 氧化亚铁的测定	172
第四章 三氧化二铁的测定	173
第五章 金属铁的测定	173
第六章 氧化锰的测定	175
1. 亚硝酸钠——亚砷酸钠容量法	175
2. 比色法	176
3. 亚铁滴定容量法	177
第七章 氧化钙、氧化镁的测定	179
1. EDTA 容量法	179
(1) 铜试剂分离法	182
(2) 氨水分离法	184
2. EGTA 容量法	185
3. 铬渣中氧化钙、氧化镁的测定	187
第八章 氧化铝的测定	189
1. EDTA 络合、铜回滴法	189
2. EDTA 络合、锌回滴法	191
3. 铬天青 S 比色法	193
第九章 五氧化二磷的测定	194
1. 容量法	194
2. 磷钼蓝比色法	197
第十章 硫的测定	198
第十一章 氟的测定	200
1. 硝酸钍容量法	200
2. P. E. 比色法	202
第十二章 三氧化二铬的测定	203
1. 过硫酸铵容量法	203

2. 高锰酸钾氧化, 铬、钒联合测定	205
3. 二苯卡巴肼比色法	207
第十三章 五氧化二钒的测定	208
1 钽试剂——氯仿萃取比色法	208
2. 钒渣中五氧化二钒的测定	210
(1) 高锰酸钾氧化容量法	210
(2) 过硫酸铵氧化容量法	212
第十四章 二氧化钛的测定	212
1. 抗坏血酸——变色酸比色法	212
2. 钒渣中二氧化钛容量法	214
第十五章 三氧化钨的测定	216
第十六章 游离氧化钙的测定	218
第十七章 氧化稀土的测定	219

原材料分析部分

第一编 铁矿、耐火材料化学分析法

第一章 铁矿石、烧结矿分析	223
(一) 二氧化硅、总铁、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁及磷联合测定之溶液制备	223
(二) 二氧化硅之测定	224
(三) 总铁、三氧化二铝连续测定	225
(四) 氧化钙、氧化镁之测定	228
(五) 磷之测定	231
(六) 锰之测定	233
(七) 氧化铁之测定	235
(八) 三氧化二铁之测定	237

(九) 硫之测定	238
第二章 白云石、石灰石、石灰分析	239
(一) 二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁联合测定之溶液制备	239
(二) 二氧化硅之测定	239
(三) 三氧化二铁、三氧化二铝连续测定	240
(四) 氧化钙、氧化镁之测定	243
(五) 灼烧减量之测定	245
第三章 镁砂及镁砖分析	245
(一) 二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁联合测定溶液制备	245
(二) 二氧化硅之测定	246
(三) 三氧化二铁、三氧化二铝连续测定	247
(四) 氧化钙、氧化镁之测定	248
第四章 磷石分析	251
(一) 碳酸钙之测定	251
(二) 二氧化硅、磷化钙联合测定溶液制备	252
(三) 二氧化硅之测定	253
(四) 碳酸钙、磷化钙总量之测定	253
第五章 矽砖及石英砂分析	254
(一) 二氧化硅之测定	254
(二) 倍半氧化物之测定	255
第二编 煤焦、电石之化学分析法	
第一章 煤焦的工业分析	257
(一) 总水分测定	257
(二) 挥发物之测定	258
(三) 灰分之测定	259

(四) 固定碳的计算	260
(五) 全硫之测定	260
第二章 煤、焦炭灰分中二氧化硅、三氧化二铁、 三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、磷之测定	262
(一) 二氧化硅之测定	262
(二) 三氧化二铁之测定	264
(三) 三氧化二铁、三氧化二铝之总量测定	265
(四) 氧化钙、氧化镁之测定	266
(五) 磷之测定	267
第三章 电石分析	268
(一) 磷化氢之测定	268

第三编 铁合金化学分析法

第一章 锰铁分析	272
(一) 碳硫联合测定	272
(二) 锰之测定	272
(三) 磷之测定	273
(四) 硅之测定	275
第二章 硅铁分析	277
(一) 碳硫联合测定	277
(二) 硅之测定	277
(三) 磷之测定	279
(四) 锰之测定	280
第三章 硅锰铁分析	281
(一) 碳硫联合测定	281
(二) 锰之测定	281
(三) 硅之测定	281
(四) 磷之测定	281

第四章 铬铁分析	282
(一) 碳硫联合测定	282
(二) 铬之测定	282
(三) 磷之测定	285
(四) 硅之测定	288
(五) 锰之测定	289
第五章 铝锭分析	291
(一) 铝之测定	291
(二) 硅之测定	293
(三) 铜之测定——比色法	294
(四) 铁之测定	294
第六章 铝铁分析	295
(一) 碳硫之测定	295
(二) 磷、矽、锰、铜联合测定	296
(三) 铝之测定	296
(四) 铁之测定	297

第一编 钢中元素的测定

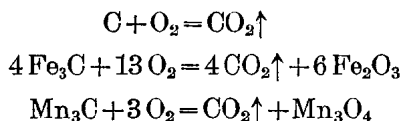
第一章 钢中碳的测定 (非水滴定法)

方法要点:

碳是钢铁中的重要元素之一，它对钢铁的性能起着决定性的作用，由于碳的存在，才能将钢进行热处理，才能调节和改变其机械性能。碳含量高时，脆性和硬度增大、碳含量低时钢的韧性较好，在决定钢的品种和品级时，往往也注意到碳的含量。

钢中的碳主要以 FeC 状态及合金元素的碳化物状态而存在。在铁中碳大部分呈铁的固溶体，如：无定形碳、退火碳、结晶碳或石墨碳等，统称为游离碳。高碳钢经退火处理时也会有部分游离碳析出。

钢铁中的化合碳、固溶碳、游离碳等在 $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 的高温氧气流中燃烧时，生成二氧化碳：



所生成的二氧化碳，将其导入含有百里酚兰和百里酚酞指示剂的丙酮-甲醇-氢氧化钾的非水溶液中吸收，⁹并以此非水溶液滴定，根据其消耗量及滴定量，求得碳的百分含量。

其中丙酮是一种惰性溶剂，它在溶液中不参加化学反应（没

有质子的转移),它起着分散剂的作用,能减少溶液的表面张力,因而容易分散气泡,增加溶液对二氧化碳的吸收率。甲醇是一种两性溶剂,在测定条件下,它可以促使二氧化碳的酸性增强(使二氧化碳提供质子的能力增强)、这样一来我们就可以顺利地测定二氧化碳。

非水滴定法在选择溶剂、指示剂等方面,目前名目很多,其中乙醇-乙醇胺-氢氧化钾溶剂体系,对二氧化碳的吸收效力强、稳定、无毒,是一个可以推广的行之有效的新技术。

试剂与仪器:

非水溶液 1克氢氧化钾放入盛有500毫升甲醇,500毫升丙酮的混合溶液中,待氢氧化钾溶解后,加入0.2克百里酚酞和0.01克百里酚兰指示剂,摇匀备用,此时溶液的碱度为0.018N。

高温燃烧炉;可控硅温度自动控制仪;干燥塔(内放有无水氯化钙和碱石棉);氧气瓶;氧气表;非水吸收杯。

助熔剂:锡片或锡粒;五氧化二钒。

分析方法:

称取0.5克试样,置于热磁舟中,加助熔剂约0.2克左右,立即将磁舟推入燃烧磁管高温处(温度在1250°C左右),通氧燃烧(氧气流量2升/分),所生成的二氧化碳导入盛有已中和的非水溶液的吸收杯内,立即用非水溶液进行滴定,使溶液由黄色变黄绿色再变蓝色即为滴定终点,记录所消耗非水溶液的毫升数。

计算:

$$C\% = T_o \times V$$

式中: V ——试样消耗非水溶液的毫升数;

T_o ——用标样求出的每毫升相当碳的百分含量。

注意事项:

1. 本法定碳,硫有干扰,因此必须将高温燃烧的混合气体

经过除硫装置,再进入非水吸收杯内,否则结果将会偏高:



2. 滴定过程中,吸收杯内的吸收液上层必须保持浅蓝色,否则容易滴定过量,或二氧化碳跑掉,影响分析结果的稳定性和准确性。

3. 氧气流必须严格控制,如果氧气流量过大,产生气泡过急,容易使二氧化碳逸逃,氧气流量过小,钢铁试样燃烧不完全,这些都会导致结果偏低。

4. 废气应用橡皮管导出室外,以保持室内空气新鲜。

5. 有机溶剂应防止高温辐射,尤其要严禁火种接近。

6. 称取试样的多少,应根据试样中的含碳量高低而定。

7. 废液回收:废液应保存在干净、干燥的瓶内,再加入适量的氢氧化钾重复使用二次,然后再蒸馏回收,在蒸馏过程中应适当控制蒸馏温度(56°C 至 65°C)。不能使蒸馏温度过度或过蒸馏(蒸馏残渣干固),否则起不到回收蒸馏的效果,蒸馏的目的是为了除去溶剂中的二氧化碳,水及其余一些残渣(如氢氧化钾、碳酸盐、指示剂),保持甲醇、丙酮原来最初的纯度,有利于再使用。

9. 非水溶液的浓度应按碳含量高低,有所不同,高含量的碳不能以低浓度溶液滴定;低含量的碳不能用高浓度吸溶液滴定,否则造成的误差很大。

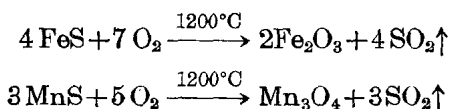
10. 本体系也可以用乙醇-乙醇胺-氢氧化钾体系所取代,以减少其毒性,增强二氧化碳的吸收,其非水溶液的配制方法如下:960毫升乙醇中加入40毫升乙醇胺,1.2克氢氧化钾,待氢氧化钾溶解完毕,加指示剂百里香酚酞20毫克,百里香酚蓝1毫克,摇匀备用。使用方法和废液回收方法基本上同于甲醇-丙酮溶剂体系,其中在蒸馏回收时,预先往废液中加入一定的氧化

钙去水后,再倒入蒸馏器中蒸馏。

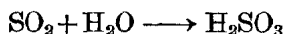
第二章 钢中硫的测定

方法要点:

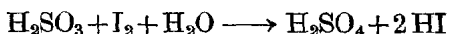
钢中硫主要自原料中来,其强烈影响钢的热脆性,为此硫的分析成为必要的控制成分。钢中硫的存在状态主要是硫化铁与铁的共熔体,当加入大量锰铁后,又有部分成为硫化锰,因此在分析中试样燃烧通氧,其反应为:



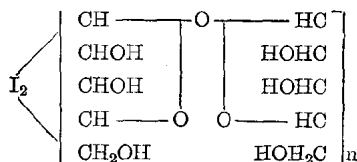
气体以淀粉的水溶液吸收生成亚硫酸:



继而以碘溶液滴定,将亚硫酸氧化为硫酸:



过量的碘溶液使淀粉溶液呈蓝色,此为物理吸附作用(不能视为淀粉本身被氧化的结果):



试剂与仪器:

碘标准溶液: 0.005N, 准确称碘 1.9845 克于烧杯中, (烧杯中予置有碘化钾 15 克水 60 毫升) 溶解后, 以水稀释至 5000 毫升;

淀粉溶液: (浓)1%, 称取山芋粉 10 克, 以少量水调和, 后