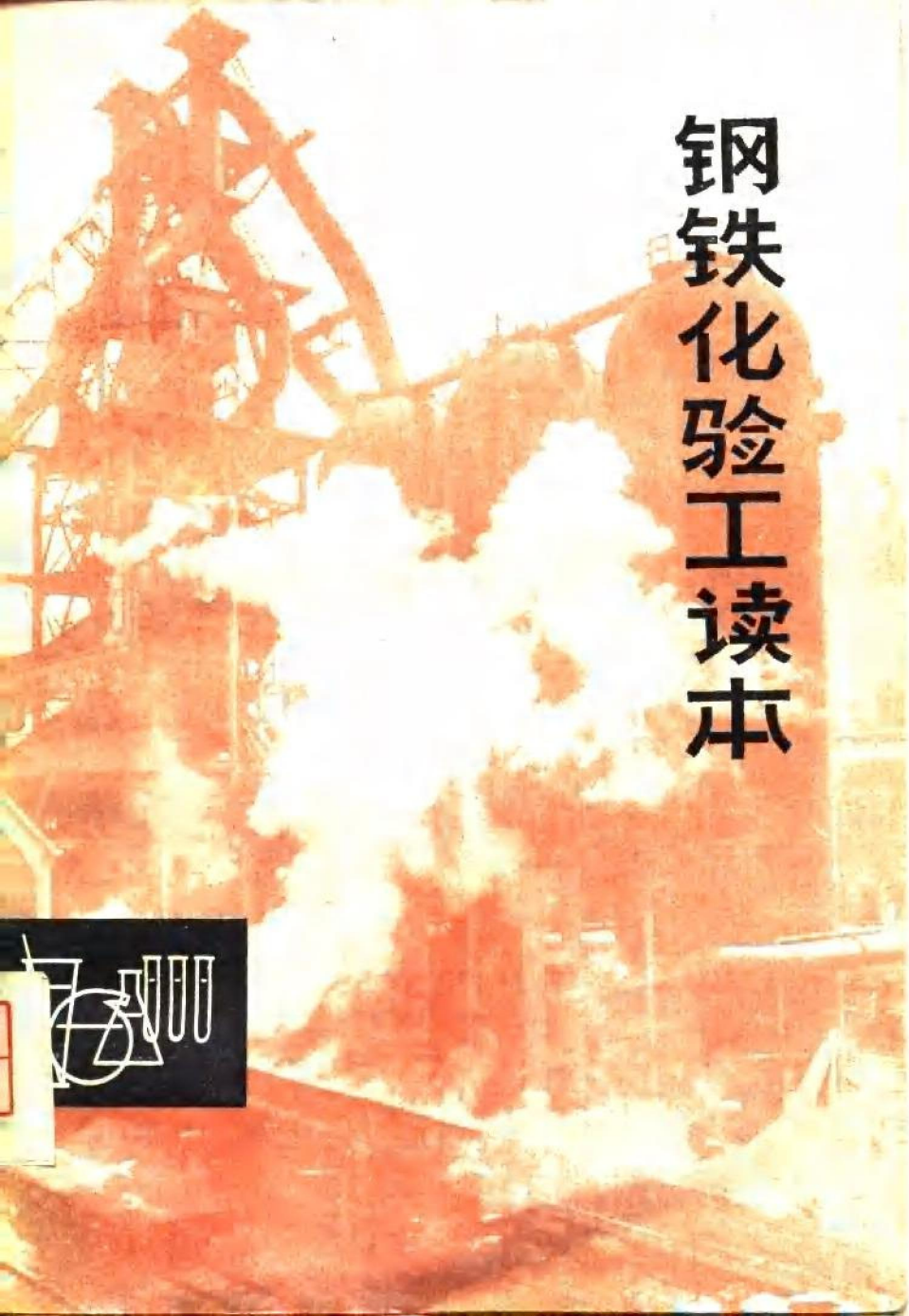


钢铁化验工读本



钢铁化验工读本

《钢铁化验工读本》编写组

冶金工业出版社

1979年·济南

钢铁化验工读本

《钢铁化验工读本》编写组

*

山东科学技术出版社出版

山东省新华书店发行

山东新华印刷厂潍坊厂印刷

*

787×1092毫米 32开本 15.875印张 1插页 320千字

1979年8月新1版 1979年8月第1次印刷

印数：1—8,300

书号 15195·30 定价 1.30元

前 言

为了适应各地钢铁厂和机械厂化验人员的需要，以便不断地提高产品和原材料的检验质量，我们在各级党组织的领导下，有山东工学院、济南钢铁厂、济南拖拉机厂、山东省机械工业学校，组成工人、教师、技术人员三结合的编写小组，通过举办短训班的实践和一定的社会调查，编写了《钢铁化验工读本》这本书，可供具有初中文化水平的钢铁化验人员学习参考，也可作为开展业余教育、举办短训班的参考教材。

本书在编写上，力求从生产实际需要出发，做到理论联系实际，既照顾到青年化验人员的文化水平，又考虑到开展业余教育和举办短训班的需要，并结合生产中的实例，由浅入深地讲述了钢铁化学分析的基本知识和基本理论。同时，也注意到初学化学分析的化验人员的需要，在附录中介绍了有关的化学基础知识，在操作规程部分，介绍了工厂普遍使用的典型分析方法以及较为先进的技术，便于青年化验人员在实际生产中参考。

本书是在工人师傅、技术人员的具体指导和直接参加下写成的。承山东省冶金研究所、济南柴油机厂等单位的大力协助，谨表示衷心的感谢。

一九七五年六月

目 录

前 言

钢铁化学分析的一般规定 (1)

第一章 酸碱滴定法在钢铁化学分析中的应用 (3)

第一节 钢铁中硫和氮的酸碱滴定 (3)

第二节 当量定律及有关计算 (14)

第三节 酸碱标准溶液的配制和标定 (22)

第四节 酸碱指示剂 (32)

第五节 滴定曲线和指示剂的选择 (36)

习 题 (44)

第二章 氧化还原法在钢铁化学分析中的应用 (45)

第一节 用过硫酸铵法测定钢中铬的实验及用重铬酸钾
法测定铁矿石中全铁的实验 (45)

第二节 氧化还原反应及氧化还原方程式的配平 (52)

第三节 氧化剂和还原剂的当量 (58)

第四节 氧化势 (61)

第五节 氧化还原法概述及氧化还原标准溶液的配制和
标定 (77)

第六节 氧化还原滴定曲线 (90)

第七节 氧化还原指示剂 (95)

第八节 氧化还原法中的有关计算 (97)

习 题 (101)

第三章 络合滴定法 (103)

第一节 用EDTA络合滴定法快速测定高炉渣中钙、镁
的实验 (103)

第二节 络合物和络合滴定 (107)

第三节	羧络合剂及其电离平衡	(110)
第四节	络合滴定指示剂	(117)
第五节	络合滴定的方式及其应用	(130)
第六节	络合物的平衡常数	(134)
第七节	络合滴定曲线	(145)
第八节	缓冲溶液	(149)
第九节	EDTA标准溶液的配制、标定和络合滴定的 有关计算	(158)
第十节	掩蔽作用和破蔽作用	(165)
习 题	(170)
第四章	容量分析中的各种简化计算式及其作 图法	(172)
第一节	用标准溶液的当量浓度进行结果计算的简化式 及其作图法	(173)
第二节	用标准试样进行结果计算的简化式及其作 图法	(196)
第三节	选择简化式的原则及方法	(202)
第四节	溶液特定浓度的标定及调整	(206)
习 题	(209)
第五章	比色分析法在钢铁化学分析中的应用	(212)
第一节	普通碳素钢中硅、锰的比色测定以及比色 分析的特点	(212)
第二节	比色分析的原理	(217)
第三节	光电比色计	(231)
第四节	在比色分析中某些因素的影响	(237)
第五节	硅钼蓝比色法测定钢中硅的条件实验和酸度 计算	(240)
第六节	拟定用抗坏血酸法测定钢中磷的操作规程	(246)

第七节	示差比色法	(253)
习 题	(258)
第六章	重量分析	(260)
第一节	用重量法测定矿石中的硫及二氧化硅	(260)
第二节	溶度积原理、同离子效应和盐效应	(267)
第三节	沉淀的生成和沉淀的纯净	(273)
第四节	沉淀的过滤、洗涤、干燥和灼烧	(279)
第五节	重量分析的结果计算	(282)
习 题	(285)
第七章	操作规程实例	(287)
第一节	碳的测定	(287)
第二节	硫的测定	(308)
第三节	硅的测定	(315)
第四节	锰的测定	(331)
第五节	磷的测定	(342)
第六节	铜的测定	(348)
第七节	普通碳素钢及生铁中四元素(硅、锰、磷、 铜)联合测定	(353)
第八节	镍的测定	(361)
第九节	钼的测定	(369)
第十节	铬的测定	(374)
第十一节	钒的测定	(379)
第十二节	钨的测定	(384)
第十三节	钛的测定	(388)
第十四节	稀土总量的测定	(394)
第十五节	稀土球墨铸铁中稀土总量和镁的联合测定	(399)
第十六节	低合金钢中硅、锰、磷、铬、镍、钼、钛、钒、 稀土总量的联合测定	(400)

第十七节	高合金钢中锰、磷、铬、镍、钼、钛、钒、 稀土总量的联合测定	(405)
第十八节	铁的测定	(406)
第十九节	钙的测定	(416)
第二十节	镁的测定	(419)
第二十一节	铝的测定	(424)
第二十二节	钨的测定	(437)
第二十三节	硼铁及高硼钢中硼的测定	(441)
第二十四节	氮的测定	(443)

附 录

附录一	化学基础知识	(448)
附录二	国际原子量表	(471)
附录三	酸和碱的百分浓度和比重	(473)
附录四	常用酸和碱的近似当量浓度	(477)
附录五	气体容量法测定碳的气压温度校正系数表 ($P = 760\text{mm Hg}$ $t = 16^\circ\text{C}$ $K = 1$)	(478)
附录六	钢铁中常用元素分析结果的允许误差 (按1965 年国家标准和部颁标准规定)	(482)
附录七	GB国家标准的钢号表示方法	(487)
附录八	常见钢铁 (铁合金) 牌号与化学成分对照表	(492)
附录九	元素周期表	

钢铁化学分析的一般规定

一、分析试样必须纯净，在加工过程（钻取、破碎、研磨等）中应避免引入其他杂质。金属试样必须无油、无锈。所有分析试样应注意妥善保存。分析后余下的试样应按规定日期加以保存。

二、试样必须有一定的粒度，以提高分析速度和保证分析结果的代表性。一般生铁试样应通过 80 网目筛；矿石、炉渣及其他原料试样应通过 120 网目筛；铁合金试样应通过 200 网目筛；普通碳素钢及合金钢试样应钻制成尽可能细小的碎屑。

三、试剂配制及分析所用的水，均为蒸馏水。

四、试剂除了特殊规定者外，应一律采用化学纯品或分析纯品，如作基准者，应采用基准试剂或保证试剂。

五、测定方法中所记载的溶液，除指明溶剂外，均为水溶液，如 10% 氯化钠溶液系指 100 毫升溶液中含氯化钠 10 克。

六、测定方法中所记载的溶液（1:2），系指盐酸（比重 1.19）、硫酸（比重 1.84）、硝酸（比重 1.42）或氢氧化铵（比重 0.90）一份（指体积而言）与水两份的溶液。

七、测定方法中所记载的热水或热溶液，系指其温度在 70~80°C；温水或温溶液，系指其温度在 40~50°C。

八、容量器皿、砝码及天平应经常注意其准确度，必要

时予以校正。

九、测定方法中未指明浓度的硫酸、盐酸等，均指硫酸（比重 1.84）、盐酸（比重 1.19）、硝酸（比重 1.42）、磷酸（比重 1.70）、氢氟酸（40%）、高氯酸（70%）。

十、测定方法中所记载的试样重量，均指称准至 0.0002 克。

十一、测定中所用的玻璃仪器，应事先用洗液洗净。

第一章 酸碱滴定法在钢铁 化学分析中的应用

第一节 钢铁中硫和氮的酸碱滴定

把已知准确浓度的试剂溶液，用滴定管滴加到被测物质溶液中的操作过程，叫做滴定。已知准确浓度的试剂溶液，叫做标准溶液。

滴定过程中，其反应是酸碱中和反应，这种滴定就叫中和滴定（又叫酸碱滴定）。为了讲述酸碱滴定原理，本节主要介绍测定钢铁中硫的酸碱滴定法（即燃烧酸碱滴定法）和测定钢中氮的酸碱滴定法。测定硫的燃烧碘量法、测定氮的奈氏试剂比色法，将在第七章中介绍。

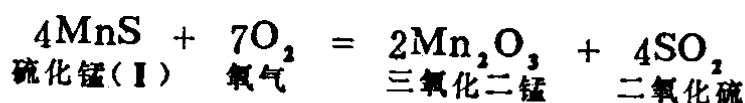
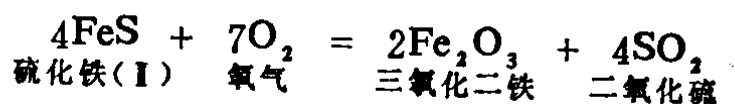
遵照伟大领袖毛主席关于“认识从实践始”的教导，在讨论酸碱滴定原理以前，首先介绍一下用酸碱滴定法测定钢铁中硫和氮的实验。

一、用酸碱滴定法测定钢铁中硫的实验

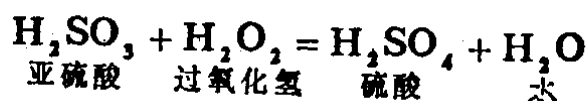
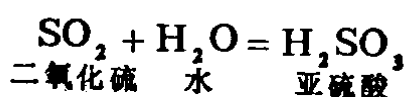
钢铁中的硫(S)，是由冶炼钢铁的原料带来的。硫在钢铁中主要以硫化锰(Ⅰ)MnS、硫化铁(Ⅰ)FeS等形态存在。硫是钢铁中极有害的杂质。钢铁中含硫量越低越好。

1. 测定方法要点

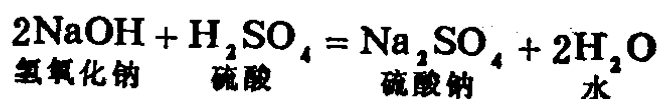
(1) 试样在高温 (1250~1300°C) 氧 (O₂) 气流中燃烧时, 则硫生成二氧化硫 (SO₂):



(2) 生成的二氧化硫, 溶于过氧化氢 (H₂O₂) 水溶液中, 则生成硫酸 (H₂SO₄):



(3) 用氢氧化钠 (NaOH) 标准溶液滴定, 酸碱发生中和反应:



以甲基红——次甲基兰为混合指示剂, 滴定终点由紫色变为绿色。根据消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数, 计算出硫的百分含量。

2. 实验中应用的主要仪器 (图 1)

(1) 氧气瓶: 瓶内装有高压氧气。

(2) 安全氧气筒: 用它把高压氧气变为合适的低压氧气。

(3) 洗气瓶: 瓶内装有高锰酸钾 (KMnO₄) 和氢氧化钾 (KOH) 混合液 (装入量为瓶高的三分之一), 用来清除氧气中的有机物。

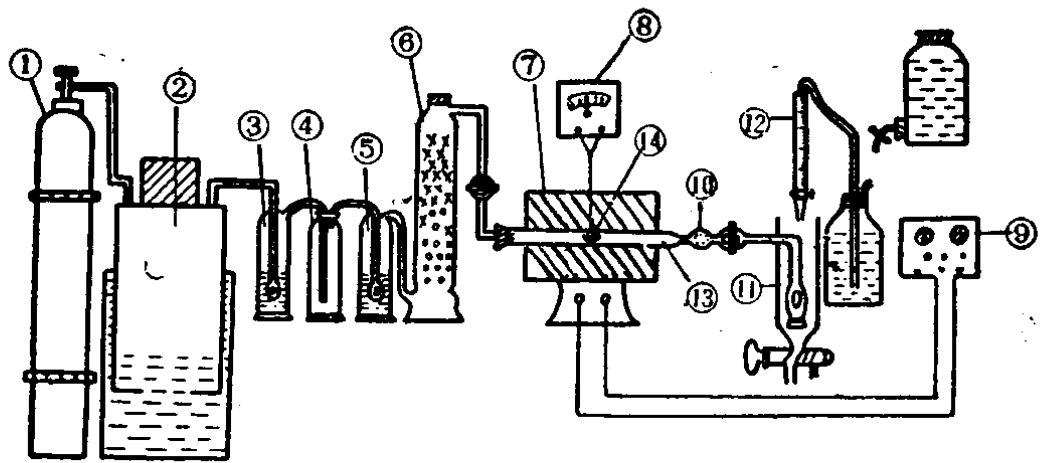


图1 酸碱滴定法测定硫的装置

- ①氧气瓶 ②安全氧气筒 ③洗气瓶 ④缓冲瓶 ⑤硫酸洗气瓶
 ⑥干燥塔 ⑦管式高温炉 ⑧高温计和热电偶 ⑨电流表和电压表
 ⑩球形管 ⑪吸收器 ⑫滴定管 ⑬燃烧管 ⑭燃烧舟

(4) 缓冲瓶：用来防止硫酸倒流。

(5) 硫酸洗气瓶：瓶内装有浓硫酸（装入量为瓶高的三分之一），用来清除氧气中的水分。

(6) 干燥塔：塔的下部装无水氯化钙（ CaCl_2 ），上部装苏打石棉（或苏打石灰），中部用玻璃棉分隔开，底部及顶部均铺以玻璃棉。其作用：使氧气进一步干燥和净化。

(7) 管式高温炉：为平卧式，可升温至 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ ，炉温用调压器调节。

(8) 高温计和热电偶：用来指示炉温。

(9) 电流表和电压表：用来指示管式高温炉的电流和电压的大小，以便控制炉温。

(10) 球形管：管内装有干燥的玻璃棉（或干燥的脱脂棉），用来阻挡气流带出的氧化铁粉或其他固体物质。

(11) 吸收器：下端有活塞，用来放出滴定完毕的吸收

液。

(12) 滴定管：用来进行滴定。

(13) 燃烧管：管的规格为 $20 \times 24 \times 600$ 毫米。使用前，应将燃烧管通氧灼烧。

(14) 燃烧舟：根据试样的重量，确定所用燃烧舟的大小。使用前，应将燃烧舟通氧灼烧一次。灼烧的温度应与分析时相同。经灼烧备用的燃烧舟，应放在干燥器中。干燥器的边沿，不得涂抹油脂。

3. 实验中应用的试剂

(1) 过氧化氢吸收液：在 1 升不含二氧化碳 (CO_2) 的蒸馏水中，加 30% 过氧化氢 10 毫升、6% 硫酸钾 (K_2SO_4) 溶液 7 毫升及稀硫酸 (1:10) 1 滴。

(2) 氢氧化钠标准溶液：称取氢氧化钠 0.25~0.3 克，溶于少量水中，然后用水稀释至 1000 毫升，摇匀备用。

1 毫升氢氧化钠标准溶液相当于硫的重量(克)，以 a 表示，可用标准试样按分析步骤进行测定。标准试样中硫的含量及其他成分，应与分析试样中的含量相近。

$$a = \frac{G_1 \cdot x}{V_1 \cdot 100}$$

式中：

x —— 标准试样中硫的百分含量；

G_1 —— 标准试样的重量(克)；

V_1 —— 滴定消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数。

(3) 混合指示剂：称取甲基红 0.125 克和次甲基兰 0.083 克，溶于 100 毫升乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 中。

(4) 助熔剂：可用纯铜 (Cu)、纯锡 (Sn)、氧化铜 (CuO)

等。棒状、粒状或碎屑均可。使用助熔剂时，应进行空白实验。所谓空白实验，就是使用与分析试样时相同的分析方法和试剂，唯不加被测物质所进行的实验。

4. 测定步骤

分析前，首先把炉温升至 1250~1300°C，检查管路及活塞是否严密。在吸收器中加入 50 毫升过氧化氢吸收液和混合指示剂 8 滴，打开通氧活塞通入氧气，并滴入氢氧化钠标准溶液，使溶液变为绿色。称取试样 0.5~1 克，置于燃烧舟中，加适量的助熔剂，用长钩推入燃烧炉的高温处，预热 1.5~2 分钟，打开通氧活塞通入氧气，其反应生成的气体和剩余的氧气，一起通入吸收液中（吸收液由绿色变为紫色），吸收 1.5~2 分钟后（氧气流不宜过大），不停地通氧，用氢氧化钠标准溶液滴定，至溶液由紫色变为绿色，即为终点。

硫含量% (x)，可按下式计算（计算原理参看第一章第二节）：

$$x = \frac{a \cdot V}{G} \times 100$$

式中：

a——1 毫升氢氧化钠标准溶液相当于硫的重量（克），

V——滴定消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数；

G——试样的重量（克）。

5. 测定中应注意的问题

(1) 工作前及分析过程中，应检查设备的各部位是否正常，仪器是否漏气，并燃烧标准试样，以判断仪器的准确性。检查仪器是否漏气的办法：接好仪器各部分，将活塞关

闭，输入氧气，若洗气瓶中 1 分钟内没有气泡产生，则为不漏气。

(2) 吸收液最好每分析一个试样更换一次，以保证分析的准确度。

(3) 氧气流不宜过大，以保证充分吸收。

(4) 这种测定方法，不能边燃烧边滴定，需待试样燃烧完毕后，继续通氧一定时间再滴定，这样可驱除二氧化碳，避免碳(C)的干扰。

(5) 若适当调整氢氧化钠标准溶液的浓度，可测定各种含硫量的试样。如黄铁矿（主要成分为 FeS_2 ）、辉钼矿〔主要成分为二硫化钼（ MoS_2 ）〕中的硫，都可用本法测定。若测定黄铁矿中的硫时，可采用 0.15N 氢氧化钠标准溶液。

硫含量% (x)，可按下列式计算（计算原理参看第一章第二节）：

$$x = \frac{NV \times 0.01603}{G} \times 100$$

式中：

N——氢氧化钠标准溶液的当量浓度；

V——滴定消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数；

G——试样的重量（克）；

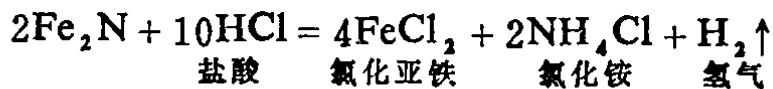
0.01603——1 毫克当量硫的重量（克）。

二、用酸碱滴定法测定普通碳素钢中氮的实验

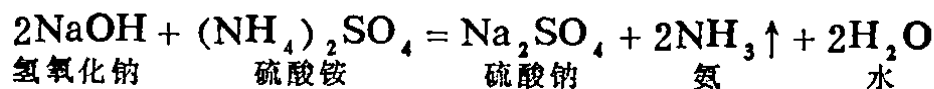
氮(N)在钢中主要以氮化物（如 Fe_3N 、 Mn_3N 等）形态存在。对大多数钢种来说，氮被视为有害的元素。

1. 测定方法要点

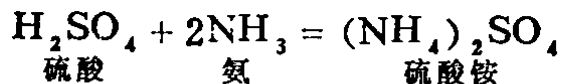
(1) 将试样溶解于硫酸或盐酸 (HCl) 中, 使试样中的化合氮, 转变为相应的铵盐:



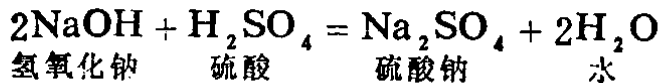
(2) 铵盐在过量碱的作用下, 进行蒸馏, 有氨 (NH₃) 逸出:



(3) 逸出的氨, 用过量已知准确体积的硫酸标准溶液吸收:



(4) 用氢氧化钠标准溶液, 滴定剩余的硫酸标准溶液:



根据消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数, 通过换算, 计算出氮的百分含量。

2. 实验中应用的主要仪器(图 2)

- (1) 蒸气发生瓶: 用来发生蒸气。
- (2) 缓冲瓶: 用来缓冲蒸气流, 并可放出废液。
- (3) 漏斗: 用来加入试样溶液等。
- (4) 蒸馏瓶 (500 毫升)。
- (5) 冷凝管。
- (6) 吸收瓶: 250 毫升高型烧杯。