

鋼鉄炉前化学分析

513

广州重型机器厂

鋼鉄炉前化学分析

广州重型机器厂铸钢车间化验室

一九七三年九月

毛主席语录

路綫是个綱，綱举目张。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我們不能走世界各国技术发展的老路，跟着別人一步一步地爬行。我們必須打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内把我国建設成为一个社会主义的现代化的强国。我們所說的大跃进就是这个意思。

打破洋框框，走中国自己工业发展的道路。

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經驗，有所发现，有所发明，有所創造，有所前进。

目 录

一般规定	(1)
甲：钢铁分析部分	(2)
(一) 碳	(2)
1. 气体容量法	(2)
2. 非水溶液滴定法 (碳硫联合测定)	(3)
(二) 硫	(6)
燃烧碘量法	(6)
(三) 硅 (钼蓝比色法)	(7)
1. 碳素钢、低合金钢中硅的高速分析	(8)
2. 硅锰钢中硅的高速分析	(9)
3. 生铁中硅的测定	(9)
4. 高合金钢中硅的测定	(10)
(四) 锰	(11)
1. 过硫酸铵银盐氧化法 (容量法)	(11)
a. 碳素钢中锰的测定	(11)
b. 低合金钢中锰的测定	(12)
c. 高锰钢及铁铝锰钢中锰的测定	(12)
d. 高铬合金钢中锰的测定	(13)
e. 铬锰氮钢中锰的测定	(14)
f. 生铁中锰的测定	(14)
2. 碳素钢中锰的高速分析	(5)
3. 高锰钢中锰的高速分析	(16)
(五) 磷	(17)
1. 碳素钢，低合金钢及高锰钢中磷的高速分析 ..	(17)
2. 生铁中磷的高速分析	(18)

3. 正丁醇—氯仿提取法测定钢铁中的磷	(18)
(六) 镍	(20)
1. 二甲基乙二醛肟比色法	(20)
a. 合金钢中高含量镍的测定	(20)
b. 合金钢中中含量镍的比色测定	(21)
c. 钢中低含量镍的测定	(21)
d. 钢中镍的高速分析	(21)
(七) 钼	(23)
1. 高合金钢中钼的比色测定 (硫氰酸盐法)	(24)
2. 低合金钢中钼的高速分析	(24)
(八) 铬	(25)
1. 高氯酸氧化法测定钢中铬	(25)
a. 高合金钢中铬的测定	(25)
b. 低合金钢中铬的测定	(26)
2. 低合金钢中铬的高速分析	(27)
3. 铬钒换算公式	(28)
(九) 铜	(29)
1. 合金钢中铜的比色测定 (铜试剂比色法)	(29)
2. 铬锰镍氮钢 (包括铬锰氮) 铜的测定	(30)
3. 钢中低含量铜的比色测定 (BCO法)	(31)
(十) 不锈钢铬、镍、钼、铜、锰五元素联合测定	(32)
(十一) 钛	(33)
1. 耐热不锈钢中钛的比色测定 (变色酸— 抗坏血酸法)	(33)
2. 镍铬钛, 镍铬钼钛钢中钛的联合测定 (Ti.Cr.Ni.Mo 四元素)	(34)
(十二) 钒	(35)
1. 钢中钒的容量分析 (硫酸亚铁法)	(35)

2. 合金钢中微量钒的比色测定 (PAR-H ₂ O ₂ 法) ...	(37)
(十三) 硼	(38)
1. 钢中硼的比色测定 (次甲基蓝—1,2-二氯 乙烷萃取比色法)	(38)
2. 硼的快速测定	(39)
3. 低合金钢中硼元素的测定 (1-羟基-4- 对甲苯胺基-蒽醌比色法)	(40)
(十四) 铌	(43)
钢中铌的测定 (二甲酚橙比色法)	(43)
(十五) 铝	(44)
铁铝锰钢中铝的比色测定 (铬天菁 S 法)	(44)
(十六) 氮	(46)
铬锰氮钢中 (包括铬锰镍氮, 铬锰硅氮钢) 氮的比色测定	(46)
乙: 炉渣中 MnO 及 FeO 的分析	(49)
1. 炉渣中 MnO 的测定	(49)
2. 炉渣中 FeO 的测定	(49)
丙: 部份铁合金及材料的快速分析	(51)
1. 硅铁中硅的分析 (比重法)	(51)
2. 钼铁中钼的比色分析	(57)
3. 锰铁中锰的分析	(58)
4. 铬铁中铬的分析	(58)
5. 氮铬铁, 氮锰铁中氮的分析	(59)
6. 水玻璃中 Na ₂ O, SiO ₂ 及其模数的测定	(60)
7. 测定氯化铵溶液浓度的方法 (容量法)	(62)
附: 1. 离子交换树脂的处理	(64)
2. 常用酸碱近似当量	(65)
3. 气体容量法测定碳的气压温度校正系数表	(66)

4.分析结果允许误差范围表.....	(80)
5.国际原子量表.....	(84)

一 般 规 定

1.方法中所指的试样必须干净、干燥、无油、无氧化皮和其他杂质。

2.配制试剂及分析所用的水，除明确规定用离子交换水外，均为蒸馏水。

3.方法中介绍的溶液除指明溶剂外，均为水溶液。

4.方法中介绍的硫酸、硝酸等，未指明浓度者，均为比重1.84的硫酸；比重1.42的硝酸；比重1.19的盐酸，比重1.70的磷酸、比重0.90的氨水和含量40%的氢氟酸、含量70%的高氯酸。

5.方法中介绍的例如1:5的溶液，是指硫酸，硝酸，盐酸或氨水1份（指体积而言）与5份水的溶液。

6.比色时，比色皿必须清洁，比色完毕后，应立即把比色皿内溶液弃去，洗净。以免某些试剂（例如氯化亚锡等）将比色皿污损。

本室所用的自力1.2.3.4.5.6号比色计，为本室自制的比色计；亦可按比色计的选用规则，选用适当波长的滤光片及合适的比色皿，以其他型号的比色计代用之。

甲、钢铁分析部份

(一) 碳(总量)

1. 气体容量法:

方法提要: 试样在1100—1250℃的高温管状电炉中通氧燃烧, 此时碳被燃烧生成二氧化碳, 生成的二氧化碳与过剩的氧, 冷却后, 通入专用的量气管, 测定所得混合气体的体积, 然后利用平液水准瓶, 把混合气体移到含有氢氧化钾溶液的吸收瓶内, 吸收二氧化碳后, 把残余的气体移回量气管内, 测量所剩的气体体积, 然后在特制的标尺上, 读出分析试样含碳的百分数。

一、试剂:

- ①硫酸(比重1.84)
- ②无水氯化钙
- ③烧碱石棉
- ④酸性水: 加硫酸(比重1.84) 3 ml 于 500ml 水中, 加入甲基橙0.05克, 呈红色。
- ⑤氢氧化钾溶液: 溶氢氧化钾400克于600ml水中冷却。
- ⑥粒状二氧化锰: 溶硫酸锰20克于 500ml 温水中, 加氨水(比重0.88) 10ml, 摇匀后, 加入过硫酸铵溶液(25%) 90ml, 随加随搅拌并煮沸10分钟, 再加入氨水1~2滴静置澄清(如不澄清, 再加过硫酸铵溶液)用倾泻法以稀氨水洗涤10数次, 再用稀硫酸洗涤并抽滤之, 最后用热水洗涤至无硫酸根存在为止, 将沉淀在110℃烘3—4小时, 在研钵内磨细

后，筛取20网眼之细粒备用。

⑦铁化石棉：用含5%硫酸，10%硫酸亚铁铵溶液将十分细碎之石棉浸透后，将石棉滤出，压去过量之液体，烘干，最后在1000℃之温度下灼烧6~8小时；

⑧助熔剂：本室用纯锡粒；

二、仪器：容积定碳仪

三、分析方法：

称试样（含碳量1.5%以下称0.5~1克，含碳量1.5%以上称0.2~0.5克）于燃烧舟内，难熔之钢须加助熔剂约0.2克，将燃烧炉加热至1150~1250℃，用长钩（最好是耐热低碳钢丝制成）将燃烧舟推入于燃烧管中心之最灼热处，立即用橡皮塞将燃烧管塞住，通氧气燃烧，依据定碳仪之使用法，并按温度及压力之校正系数即可求得碳之百分含量。

四、注意事项

①确保仪器不漏气，分析试样时，注意活塞打平后，酸性水液面是否下降，不继续下降说明正常，否则是漏气。

②试样中不能混有纸木屑及机油等，试样有机油沾污时用乙醚处理，在逐去乙醚后，方可化验。

③难熔的合金钢，生铁及铁合金试样需加锡粒助燃，并预热30秒钟。

④炉温1200℃时得出结果较准确，不能超过1300℃，否则试样氧化不完全而使结果偏低。

⑤分析通氧时，酸性水液面必须在下降至零点前把活塞拨下，停止通氧，否则结果偏低。

⑥硫酸，烧碱石棉，氧化锰要注意及时更换。防止失效。

2. 非水溶液滴定法（碳硫联合测定）

一、方法提要：

试样在1200℃左右的高温炉中通氧燃烧，试样中的碳燃烧后生成 CO_2 ， CO_2 溶于水，部分生成 H_2CO_3 ，在室温下电离常数为 $K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ ； $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$ 是一种弱酸，在水中无法进行酸碱滴定。然而 H_2CO_3 在相对中性的乙醇溶液中酸性却大为增加，本法是采用乙醇——乙醇胺——氢氧化钾混合液作为吸收剂和滴定液。以麝香酚酞作为指示剂进行中和滴定。在此乙醇胺起分散剂的作用，同时能减少表面张力，增加吸收率。

试样中的硫燃烧后生成 SO_2 ，用淀粉溶液吸收，用标准碘溶液进行滴定。

二、试剂：

①无水乙醇（化学纯）

②乙醇胺（分析纯）

③氢氧化钾（优级纯）

④麝香酚酞（分析纯）

⑤定碳非水溶液：于2500ml无水乙醇中加KOH 5克，待KOH全溶后，加进乙醇胺50ml，0.1%麝香酚酞50ml，摇匀。

⑥碘（分析纯）

⑦碘化钾（分析纯）

⑧溶解淀粉（化学纯）

⑨定硫碘标液：准确称取碘0.55克，置于预盛有4克碘化钾的100毫升烧杯中，加小量水溶解后，以 H_2O 稀释至3000毫升摇匀。

⑩淀粉溶液：称溶解淀粉1.2克，于100毫升烧杯中加小量水，搅拌均匀。倒入200毫升沸水中煮沸一分钟，用水稀至3000毫升，加氯仿3毫升，摇匀。

三、仪器：包括氧气表，氧气净化装置，管式高温炉，定硫吸收杯，非水定碳吸收器。（参看附图）

四、操作方法:

预先于定碳吸收杯中置非水溶液至刻度,并于定硫吸收杯中置淀粉吸收液至刻度,用一含碳较高的废试样约0.5克,置于磁舟中,推进高温管状炉通氧燃烧,先滴加碳标液使吸收液至适宜的淡蓝色,再滴加碘标液使淀粉液至适宜的淡蓝色,分别校至刻度,然后称取待分析之试样0.5克(含碳1.5%以上者,如生铁等可称样0.1或0.2克,含碳1.0—1.5%者如高锰钢,称样0.25克,含碳低于0.1%者,可称样1克或0.5克,其系数可按0.5克之倍数相乘即可),难熔的炉前泊片样及高合金钢样均应加锡粒助熔。将试样置于磁舟中,推进高温管状炉,同时校正碳,硫标液滴定管之零点。通氧燃烧(氧速控制在1.2立升/分左右)立即不断滴加非水溶液保持定碳吸收杯上部溶液比原来的淡蓝色稍深一点,(务不使上部褪至无色,否则碳偏低),待定碳吸收杯上下部分颜色趋于均匀时即到达终点此时应小心缓慢滴加碳标液至原来的淡蓝色一致,即可读数。碳滴定完后,立即于定硫杯中滴进碘标液至原来的淡蓝色,为硫的终点。

$$C\% = V_c \times T_c$$

V_c 为碳标液所用毫升数

T_c 为用标准钢样标定的碳标液滴定度

(0.5克样计标)

$$S\% = V_s \times T_s$$

V_s 为定硫碘标液所用毫升数

T_s 为用标钢标定的硫标液滴定度(0.5克样计标)。

碳硫分析完毕后停止通氧,勾出废舟,把碳吸收杯中多余的溶液放至刻度(注意切勿放低于刻度)同时把定硫的废液放去,另置新的淀粉液。然后于高温炉中烧一空白磁舟,分别调节碳硫吸收杯中的溶液至适宜的淡蓝色,准备作下一

试样的分析。

五、注意事项及说明:

①碳，硫吸收液的起始颜色，不应过深色，否则不易滴准。将到终点时，滴定应缓慢，以防过量。

②定碳吸收杯及其附属装置，应保持无水，若不慎把水混进，应立即折洗烘干。才可重新安装使用。

③定碳吸收杯前装有除硫装置（二氧化锰铁化石棉混合物或钒酸银）应注意除硫剂的颜色是否变化，以便及时更换。

④分析碳时，若吸收器上部吸收液全部褪色，则结果肯定偏低，必需重新分析。故应严格控制滴定速度，不使 CO_2 逸走，更不能过量。

⑤用过的定碳废液，收藏于干燥的瓶中，再进行蒸馏回收无水乙醇。

⑥非水溶液易燃，应特别注意防火。而且易挥发，故在吸收杯的出气孔上装一排气管，把废气排至室外。

⑦球形干燥管的脱脂棉花，应经常更换以免棕色三氧化二铁粉末在其内积存过多会影响气流的畅通，并因 Fe_2O_3 的催化作用，会将部分二氧化硫氧化成 SO_3 ，不被吸收而使硫偏低。

（二） 硫

燃烧碘量法:

方法提要：试样在高温炉中，在 $1200^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 通入氧气流燃烧，使硫成 SO_2 ，溶于水，在淀粉存在下为碘滴定。

一、试剂:

①淀粉吸收液：称取2克可溶性淀粉，用小量水搞拌，

加入200ml沸水中，煮沸一分钟，冷却，加氯仿5ml用水稀至5000ml

②碘标准溶液：称取碘 1.2 克倾入盛有碘化钾 9 克的烧杯中，加入少量水溶解稀至3000ml，移入暗色瓶中，此溶液对硫的滴定度用标准钢样依同样方法标定之。

二、操作方法：

称取试样 1 克，（含硫量特别高的，应酌情减少称样量）放入已经烧好的燃烧舟中，推入燃烧管温度最高处，塞好管口的胶塞（难熔试样须预热30秒）这时务须注意不使吸收液吸入胶管里，通氧，当定硫杯中淀粉液原来的颜色减退时，立即滴入碘标准溶液，使吸收液维持原来颜色不变为终点。

$$S \% = \frac{T_s \times V \text{ (碘标液体积)}}{\text{样 重}}$$

三、注意事项：

①高温炉在温度1200℃以上，硫才全部被氧化，故炉温最宜在1250℃左右。

②必须通入足够的氧气，以每分钟300~400ml的速度为宜。过快，SO₂不易被吸收液吸收，而和氧气一起逸散。过慢则使结果偏低。

③燃烧管内不能粘附过多的氧化铁，应经常注意除去。

④难熔的合金钢、生铁、铁合金试样须加助熔剂，并预热30秒。

⑤碘标液应用标钢在同样情况下标定，碘标液不要受阳光照射，不要受热，每隔一段时间重新标定一次。

（三） 硅

硅钼蓝比色法：

硅钼兰比色法方法提要：试样溶解后，硅成正硅酸，在

稀硝酸溶液中硅酸与钼酸铵作用生成可溶性的黄色硅钼杂多酸，在草酸存在下，用硫酸亚铁铵还原其中的六价钼而成硅钼蓝。

1. 碳素钢、低合金钢及高锰钢中硅的高速分析

一、试剂：

- ①硝酸 1 : 4
- ②高锰酸钾：2%
- ③草酸：2.5%
- ④硫酸亚铁铵：1.5%，每1000ml加硫酸(1:1)15滴。
- ⑤氨性钼酸铵：100 ml 5%的钼酸铵加进浓氨水17 ml。

二、分析方法：

称取试样0.05克，置于250ml高身烧杯中，此烧杯预置有10ml加热至近沸的硝酸(1:4)待试样溶毕，即滴加高锰酸钾至现红色不褪，移开热处，加入氨性钼酸铵10ml，摇匀5秒钟，加入草酸2.5%硫酸亚铁铵1.5%等体积混合液100ml(分析前混合)，摇匀，立即比色。

H₂O 作空白，1公分比色皿，红色滤光片。本室用581G型比色计。

标准曲线用标钢按上法绘制。

三、注意事项：

- ①加入氨性钼酸铵后，摇动时间必须一致。
- ②氨性钼酸铵应当天配制，并注意防止氨的挥发，新配氨性钼酸铵后，必须用标钢检查核对曲线。本法溶解酸度较大，利用氨水来调整酸度。
- ③本法利用溶液本身的热来进行发色，每个步骤应迅速配合，不可拖得时间太长，否则温度降低而影响结果。
- ④一般低合金钢及高锰钢可使用碳素钢标准曲线。

⑤高锰酸钾加入1—2滴，使溶液现出红色即可，不应加入太多，否则结果偏低。

⑥本法可以称取不定量试样（控制在0.03—0.05克之间），查曲线后，按0.05克计算。

⑦试样溶解温度不宜过高，溶解时间不可过长，以防硅析出，使结果偏低。

⑧含Si0.06以下碳素钢中Si的测定与本法同，但须用低含量Si标钢另绘曲线，用3 cm比色皿，红色滤光片，本室用自力3号比色计。

2. 硅锰钢中硅的高速分析(0.5~2%)

一、试剂：与碳素钢定硅同。

二、分析方法：

称取试样15mg于250ml高身烧杯中，此烧杯预置10ml加热至沸的硝酸（1：4），加热溶解毕，滴加2—3滴高锰酸钾至现红色，即加入10ml氨性钼酸铵，摇动5秒钟，加进草酸—硫酸亚铁铵等体积混合液80ml，摇匀比色。

H₂O作空白，红色滤光片，1公分比色皿，本室用自力4号比色计。

3. 生铁中硅的测定：

一、试剂：与碳素钢定硅同，

二、分析方法：

称取试样50mg，用1：4HNO₃25ml于100ml锥形瓶中溶解（溶至无小气泡，有石墨状碳不溶物不影响测定），稀至50ml量瓶中，摇匀吸出10ml，加浓硝酸1ml煮沸，滴加2%KMnO₄至红色，以下按普通钢高速定硅法进行。

H₂O作空白，1公分比色皿，红色滤光片。本室用自力

4号比色计。

4. 高合金钢中硅的测定:

一、试剂:

- ①稀王水: H_2O 360ml, 盐酸180ml, 硝酸60ml。
- ②钼酸铵: 5%, 称取50克钼酸铵加热溶解, 但温度不宜超过 60°C , 冷却、过滤、稀至1000ml。
- ③草酸: 5%
- ④硫酸亚铁铵: 6%, 称取硫酸亚铁铵6克, 溶于100ml H_2O 中, 加入6滴硫酸(1:1)搅拌溶解, 如混浊须过滤, 配量不宜超过一周用量。

二、分析方法: 称取试样0.1克置于100ml容量瓶中, 加入稀王水12ml, 低温加热溶解, 溶毕, 流水冷却, 以水稀至刻度, 摇匀, 如混浊, 则须过滤。

吸取试液10ml, 置于150ml锥形瓶中, 加钼酸铵5ml, 在沸水浴中, 加热30秒, 取出, 立即加草酸10ml, 水30ml, 硫酸亚铁铵5ml (每加一种试剂均须摇匀) 比色。

以 H_2O 作空白, 红色滤光片, 1公分比色皿, 本室用自力4号比色计。

三、注意事项:

- ①取样要细薄, 使易溶解, 样厚则难溶, 加热时间长, 使测定不稳定。
- ②加热温度不可过高, 应缓缓加热溶解, 否则结果偏低。
- ③含钨试样可在稀释后, 过滤吸取滤液着色。