

氮素工业生产的分析檢驗

第九册

蘇聯國立氮素工業研究設計院編

化学工业出版社

17
16
9

氮素工业生产的分析檢驗

第九册

硝酸鈉和亚硝酸鈉生产的檢驗

苏联化学工业部国立氮素工业研究設計院(ГИАИ) 編

李西庚 等譯

化学工业出版社

在“氮素工业生产的分析检验”汇编的第九册中，详细叙述了硝酸铵和亚硝酸铵生产的检验方法。

本书供生产硝酸铵及亚硝酸铵工厂的分析检验人员使用，同时亦可供化工学院和中等专业学校固定氮专业师生作参考书用。

ГИАП
АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ
ПРОИЗВОДСТВА
В АЗОТНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВЫПУСК 9
ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА·1958)

氮素工业生产的分析检验

第九册

李西庚 等译

化学工业出版社 出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092毫米1/32 1959年8月第1版

印张：1 $\frac{21}{32}$

1960年3月第1版第2次印刷

字数：40千字

印数：2001—1500

定价：(10) 0.27 元

书号：15063-0547

目 录

序 言	3
純碱溶液的分析	4
碳酸鈉含量的測定	4
杂质氯化物含量的測定	6
亚硝酸鈉-硝酸鈉溶液的分析	9
杂质碳酸鈉含量的測定	9
杂质碳酸氫鈉含量的測定	10
溶液总碱度的測定	11
亚硝酸鈉含量的測定	12
硝酸鈉含量的測定	13
硝酸鈉溶液的分析(轉化液及母液)	17
杂质碳酸鈉含量的測定	17
杂质碳酸氫鈉含量的測定	18
溶液总碱度的測定	19
杂质亚硝酸鈉含量的測定	19
硝酸鈉含量的測定	20
杂质氯化物含量的測定	20
硝酸鈉溶液浓度的測定(蒸发器后)	22
蒸发器后冷凝液中硝酸鈉含量的測定(二次蒸汽冷凝液)	24
气压冷凝器水中硝酸鈉含量的測定	25
工业用水中氯化物含量的測定	25
干燥筒后旋风除尘器(或洗滌塔)出口空气中硝酸鈉粉尘含量的測定	26
純淨蒸汽冷凝液中硝酸鈉的定性測定	28
尾气的分析	29
氮氧化物含量的測定	29
氧含量的測定	36
洗滌尾气的純碱溶液中碳酸鈉含量的測定	39
尾气洗滌器后溶液的分析	40

溶液总碱度的测定	40
亚硝酸钠含量的测定	40
亚硝酸钠溶液的分析	41
亚硝酸钠(成品)的分析	42
亚硝酸钠含量的测定	42
杂质硝酸钠含量的测定	44
水分含量的测定	46
水中不溶物的测定	47
硝酸钠(成品)的分析	48
硝酸钠含量的测定	48
杂质亚硝酸钠含量的测定	52
杂质氯化物含量的测定	53
水分含量的测定	53
水中不溶物的测定	54

序 言

本汇编系国立氮素工业研究设计院(ГИАП)分析试验室研究人员在氮素工业工厂中央试验室工作人员的参加下编写的。

汇编中包括工厂试验室、ГИАП分析试验室及其他试验室制定和校核过的氮素工业生产检验的统一方法。

第九册所载为硝酸钠及亚硝酸钠生产的分析检验方法。

純鹼溶液的分析

在純鹼溶液中，測定 Na_2CO_3 及雜質氯化物的含量。

碳酸鈉含量的測定

測定 Na_2CO_3 的含量，可以根據溶液的比重或者用滴定法進行。欲快速近似測定，可用第一種方法，精確測定則用第二種方法。

根據溶液的比重測定 Na_2CO_3 的含量

用比重計測量溶液的比重，然後按表查出 Na_2CO_3 的含量。

測定過程

將純鹼試液注入預先用試液洗過的、容積為 200~250 毫升的玻璃量筒內。

然後將盛滿試液的量筒放入一槽內，漸漸地將比重計（標尺的分度值為 0.001）與溫度計插入；經過 1~2 分鐘，當溫度計指示出溶液的溫度時，記下比重計的讀數（按上彎月面）及溫度計的讀數。同時必須注意使比重計不與溫度計及量筒壁相接觸。

計算

測量出的試液比重，應換算到 30°C 時的比重。為此，用表 1 中所列出的 1°C 校正值，乘上試液的溫度和 30°C 的差數，然後將所得的值與測量出的比重值相加（如果溶液溫度低於 30°C ，則減去所得的值）。這樣，就可按照表 1 查出相當於換算所得比重的 Na_2CO_3 百分含量。

舉例：在 40°C 時，測得鹼液的比重為 1.275 克/厘米³，校正數（按表 1）等於：

$$0.0005 \times (40 - 30) = 0.005$$

30°C时的比重为

$$1.275 + 0.005 = 1.280 \text{ 克/厘米}^3$$

按表1查出：比重1.280的溶液，其中 Na_2CO_3 的含量为26.1%。

用比重法测定溶液中 Na_2CO_3 含量的误差为1%。

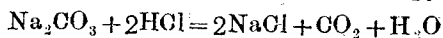
30°C时纯碱溶液的比重和浓度

表 1

比重, 克/厘米 ³	1°C 校正值	Na_2CO_3 %	比重, 克/厘米 ³	1°C 校正值	Na_2CO_3 %	比重, 克/厘米 ³	1°C 校正值	Na_2CO_3 %
1.010	0.0002	1.40	1.120	0.0004	12.00	1.230	0.0005	21.75
1.015	0.0002	1.90	1.125	0.0004	12.45	1.235	0.0005	22.28
1.020	0.0002	2.40	1.130	0.0004	12.90	1.240	0.0005	22.70
1.025	0.0002	2.90	1.135	0.0004	13.35	1.245	0.0005	23.13
1.030	0.0002	3.35	1.140	0.0004	13.80	1.250	0.0005	23.55
1.035	0.0002	3.85	1.145	0.0004	14.25	1.255	0.0005	23.98
1.040	0.0002	4.35	1.150	0.0004	14.70	1.260	0.0005	24.40
1.045	0.0002	4.85	1.155	0.0004	15.15	1.265	0.0005	24.83
1.050	0.0002	5.35	1.160	0.0004	15.60	1.270	0.0005	25.25
1.055	0.0002	5.85	1.165	0.0004	16.05	1.275	0.0005	25.68
1.060	0.0003	6.33	1.170	0.0004	16.50	1.280	0.0005	26.10
1.065	0.0003	6.81	1.175	0.0004	16.95	1.285	0.0005	26.50
1.070	0.0003	7.30	1.180	0.0004	17.40	1.290	0.0005	26.90
1.075	0.0003	7.79	1.185	0.0004	17.85	1.295	0.0005	27.30
1.080	0.0004	8.27	1.190	0.0004	18.30	1.300	0.0005	27.70
1.085	0.0004	8.74	1.195	0.0004	18.75	1.305	0.0005	28.15
1.090	0.0004	9.20	1.200	0.0004	19.20	1.310	0.0005	28.60
1.095	0.0004	9.65	1.205	0.0004	19.65	1.315	0.0005	29.03
1.100	0.0004	10.10	1.210	0.0004	20.10	1.320	0.0005	29.45
1.105	0.0004	10.55	1.215	0.0004	20.55	1.325	0.0005	29.83
1.110	0.0004	11.00	1.220	0.0005	21.00	1.330	0.0005	30.30
1.115	0.0004	11.50	1.225	0.0005	21.43	1.335	0.0005	30.75

滴定法测定 Na_2CO_3 的含量

以甲基橙作指示剂，用酸滴定碱液进行测定。



试剂

盐酸或硫酸，1N 溶液。

甲基橙，指示剂，0.1% 水溶液。

測定过程

搖动試液，如上述方法測定比重。同时用移液管吸取 5 毫升試液，注入容积为 250~300 毫升的錐形烧瓶中，加入約 100 毫升蒸餾水和 3 滴甲基橙指示剂，然后用 1N 酸溶液滴定到呈现玫瑰色为止。

計算

Na_2CO_3 含量(x)，克/升，按下式計算：

$$x = \frac{0.053 \times a \times K \times 1000}{5} = 10.6 \times a \times K$$

或以百分数計

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0.053 \times a \times K \times 100}{5 \times d} = \frac{1.06 \times a \times K}{d}$$

式中 a ——滴定用去的 1N 酸溶液体积，毫升；

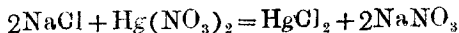
K ——換算酸溶液的浓度为准确 1N 的校正系数；

d ——試液的比重，克/厘米³；

0.053——相当于 1 毫升 1N 酸溶液的 Na_2CO_3 量，克；

杂质氯化物含量的測定

在氯化物和硝酸汞相互作用时，形成实际上不離解的氯化汞：



用硝酸汞溶液滴定試液时，可以 3-溴-2-亚硝基- α -萘酚作指示剂，滴定溶液至呈玫瑰色为止；或者用一亚硝基五氰鉄酸钠作指示剂，滴定至出现白色沉淀为止。

試剂

硝酸汞，0.1N 溶液。溶解 16.7 克 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 在 50 毫升稀硝酸 (1:1) 中，然后用蒸餾水稀釋溶液至体积为 1000 毫升。溶液的滴定量可用标准 NaCl 溶液或准确称量重結晶的 NaCl，按下列方法

測定。

取20毫升 0.1N NaCl 溶液或相当于該溶液量的重結晶 NaCl 溶液，注入50毫升蒸餾水及15滴 3-溴-2-亞硝基- α -萘酚或者15滴一亞硝基五氰鉄酸鈉溶液。如果用重結晶 NaCl，則還要加入1毫升稀硝酸(1:1)。用0.1N $Hg(NO_3)_2$ 溶液滴定，以3-溴-2-亞硝基- α -萘酚作指示劑時，滴定到溶液從淡黃色變為玫瑰色為止；用一亞硝基五氰鉄酸鈉作指示劑時，滴定到溶液出現輕微的混濁且攪拌時不消失為止。

換算 $Hg(NO_3)_2$ 溶液的濃度為準確 0.1N 的校正係數 K，按下式計算：

$$K = \frac{20}{a}$$

式中 a ——滴定用去的 $Hg(NO_3)_2$ 溶液體積，毫升。

3-溴-2-亞硝基- α -萘酚，指示劑，0.2% 乙醇溶液。

3-溴-2-亞硝基- α -萘酚的製備。3-溴-2-亞硝基- α -萘酚的製取是將 α -萘酚亞硝化，然後，將製得的亞硝基化合物溴化。在圓底燒瓶內，溶解10克 α -萘酚和10克無水粉末狀的 $ZnCl_2$ 于60毫升乙醇中，將燒瓶裝上回流冷凝管，加熱溶液至沸。經回流冷凝管加入5克 $NaNO_2$ 和5毫升水，煮沸2小時，冷卻，將析出的紅色2-亞硝基- α -萘酚鎂鹽沉澱在布氏漏斗上過濾，用3~5毫升冷乙醇洗滌，仔細抽干。取出沉澱，置于約300毫升水中成懸浮液，並在劇烈攪拌下，慢慢地用稀鹽酸(1:1)溶液酸化至呈強酸性反應。此時析出黃綠色游離的2-亞硝基- α -萘酚，過濾，用冷水洗滌多次，直到洗液對剛果紅的酸性反應消失為止，然後在空氣中干燥。

將6克製得的2-亞硝基- α -萘酚置于容積為150~200毫升的燒杯內，逐漸加冰醋酸直到2-亞硝基- α -萘酚完全溶解。在室溫和劇烈攪拌下(注意要密閉排風!)，加入2毫升濃和10毫升冰醋酸混合的溶液，繼續攪拌30分鐘，然後將十倍體積的冷水加到混合液中。濾出3-溴-2-亞硝基- α -萘酚的棉絮狀沉澱，用冷水洗滌，直到洗滌水對剛果紅試紙呈中性反應為止，然後在空氣中干燥。3-溴-2-亞硝基- α -萘酚是一種黃色的結晶。

硝酸，20% 溶液。

一亞硝基五氰鉄酸鈉，10% 溶液。溶解5克一亞硝基五氰鉄酸鈉于45毫升水中，將溶液保存在深顏色的玻璃瓶內。在几晝夜內，溶

液不发生混浊时，可以使用。

以3-溴-2-亚硝基- α -萘酚作指示剂，用硝酸汞溶液滴定时测定氯化物的过程

用移液管取10毫升试液至容积为250~300毫升的锥形烧瓶中，小心地(防止因 CO_2 剧烈地放出，而使溶液溅出)一滴滴加入硝酸至石蕊呈中性反应，再过量2~3滴，然后加入3-溴-2-亚硝基- α -萘酚溶液(每10毫升溶液加入2滴)，用0.1N硝酸汞溶液滴定到溶液由淡黄色变为玫瑰色为止。

以一亚硝基五氰铁酸钠作指示剂，用硝酸汞溶液滴定时测定氯化物的过程

用移液管取10毫升试液至容积为250~300毫升的锥形烧瓶中，小心加入20毫升硝酸、0.3毫升一亚硝基五氰铁酸钠溶液，然后用0.1N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴定至溶液出现轻微的混浊且搅拌时不消失为止。

计算

换算成NaCl的氯化物的含量(x)，克/升，按下式计算：

$$x = \frac{0.005846 \times a \times K \times 1000}{10} = 0.5846 \times a \times K$$

或以百分数计：

$$\% \text{NaCl} = \frac{0.005846 \times a \times K \times 100}{10 \times d} = \frac{0.05846 \times a \times K}{d}$$

式中 a ——滴定试样用去的0.1N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液体积，毫升；

K ——换算 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的浓度为准确0.1N的校正系数；

d ——碱液的比重，克/厘米³；

0.005846——相当于1毫升0.1N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的NaCl量，克。

附注：

1. 为了计算氯化物以及其他组份的百分含量，必须在取样分析的同时，用比重计测量溶液的比重。

2. 因为二价汞盐的溶液有毒，所以在使用时必须小心。

含有汞盐的废溶液，不可排入污水道，而应放入装有30~40%的浓碱液的瓶内，加以回收。

亞硝酸鈉-硝酸鈉溶液的分析

在亞硝酸鈉-硝酸鈉溶液中，測定雜質碳酸鈉和碳酸氫鈉的含量、總鹼度以及亞硝酸鈉和硝酸鈉的含量。

同時用比重計測量溶液的比重^①。

雜質碳酸鈉含量的測定

以酚酞作指示劑，用酸滴定法測定 Na_2CO_3 的含量。

滴定时， Na_2CO_3 变为 NaHCO_3 ：



試劑

鹽酸或硫酸，0.1N 溶液。

酚酞，指示劑0.1%的乙醇溶液。

測定過程

用移液管取10毫升亞硝酸鈉-硝酸鈉溶液于容積為250毫升的錐形燒瓶中，加入50毫升蒸餾水、2~3滴酚酞指示劑，用0.1N酸溶液滴定到溶液玫瑰色消失為止。

計算

Na_2CO_3 含量 (x)，克/升，按下式計算：

$$x = \frac{0.0106 \times a \times K \times 1000}{10} = 1.06 \times a \times K$$

或以百分數計：

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0.0106 \times a \times K \times 100}{10 \times d} = \frac{0.106 \times a \times K}{d}$$

① 用比重計測定溶液的比重，見“純鹼溶液的分析”一節所述(第4頁)。

式中 a ——滴定用去的 $0.1N$ 酸溶液体积，毫升；

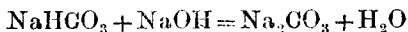
K ——换算酸溶液的浓度为准确 $0.1N$ 的校正系数；

d ——試液的比重，克/厘米³；

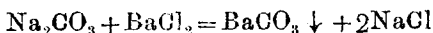
0.0106 ——在上述反应中，相当于 1 毫升 $0.1N$ 酸溶液的 Na_2CO_3 量，克。

雜質碳酸氢鈉含量的測定

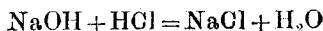
加入过量 NaOH 溶液，使碳酸氢鈉轉化为碳酸鈉：



然后，溶液中的全部碳酸鈉用氯化銀加以沉淀：



再以酚酞作指示剂，用酸滴定过量的碱液：



試剂

苛性鈉， $0.1N$ 溶液。

氯化銀，10% 溶液。

盐酸， $0.1N$ 溶液。

酚酞，指示剂，0.1% 乙醇溶液。

測定过程

用移液管取 10 毫升試液于容积为 250 毫升的錐形燒瓶中，加入 40 毫升蒸餾水及 40 毫升 $0.1N$ 苛性鈉溶液。將溶液加热至沸，注入 10 毫升 10% 氯化銀溶液，冷却，加 3~4 滴酚酞，然后用 $0.1N$ 盐酸溶液滴定过量的碱液。

同时进行空白試驗，其条件与分析試样时相同，但以 10 毫升蒸餾水代替 10 毫升試液。

計算

NaHCO_3 的含量 (x)，克/升，按下式計算：

$$x = \frac{0.0084 \times (a - a_1) \times K \times 1000}{10} = 0.84 \times (a - a_1) \times K$$

或以百分数計：

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{0.0084 \times (a - a_1) \times K \times 100}{10 \times d} = \frac{0.084 \times (a - a_1) \times K}{d}$$

式中 a ——空白試驗滴定用去的0.1N 盐酸溶液体积，毫升；

a_1 ——滴定試样中过量碱液用去的0.1N 盐酸溶液体积，毫升；

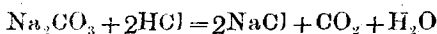
K ——换算酸溶液的浓度为准确0.1N 的校正系数；

d ——試液的比重，克/厘米³；

0.0084——相当于1毫升0.1N 酸溶液的NaHCO₃量，克。

溶液總碱度的測定

測定溶液的总碱度是以甲基橙作指示剂，用酸滴定溶液中的Na₂CO₃和NaHCO₃。



試剂

硫酸，0.1N 溶液。

甲基橙，指示剂，0.1% 溶液。

測定过程

用移液管取10毫升試液，注入容积为250毫升的錐形烧瓶中，加約50毫升蒸餾水，2~3滴甲基橙，用酸滴定至溶液呈玫瑰色为止。

計算

溶液的总碱度(x)，Na₂CO₃克/升，按下式計算：

$$x = \frac{0.0053 \times a \times K \times 1000}{10} = 0.53 \times a \times K$$

或以百分数計：

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0.0053 \times a \times K \times 100}{10 \times d} = \frac{0.053 \times a \times K}{d}$$

式中 a ——滴定用去的 $0.1N$ 酸溶液体积，毫升；

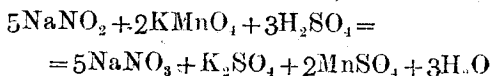
K ——换算酸溶液的浓度为准确 $0.1N$ 的校正系数；

d ——試液的比重，克/厘米³；

0.0053 ——相当于 1 毫升 $0.1N$ 酸溶液的 Na_2CO_3 量，克。

亚硝酸鈉含量的測定

在酸性介质中，亚硝酸鈉被高錳酸鉀氧化为硝酸鈉：



根据高錳酸鉀溶液的消耗量，計算 NaNO_2 的含量。

試剂

高錳酸鉀， $0.1N$ 溶液。

硫酸，1:5 稀溶液。

測定过程

用移液管取 10 毫升試液，注入 500 毫升容量瓶中，加入蒸餾水至標記，仔細混和。用上述配制好的溶液进行滴定。

往容积为 300 毫升的錐形瓶中，注入 20 毫升 $0.1N$ KMnO_4 溶液，加 80 毫升水和 20 毫升 H_2SO_4 。将溶液加热至約 40°C ，在不断搅拌下，用配制好的溶液进行滴定，直到高錳酸鉀退色为止。

計算

NaNO_2 含量 (x)，克/升，按下式計算：

$$x = \frac{0.00345 \times 20 \times K \times 500 \times 1000}{10 \times a} = \frac{3450 \times K}{a}$$

或以百分数計：

$$\% \text{NaNO}_2 = \frac{0.00345 \times 20 \times K \times 500 \times 100}{10 \times a \times d} = \frac{345 \times K}{a \times d}$$

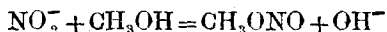
式中 K ——換算高錳酸鉀溶液的濃度為準確 $0.1N$ 的校正係數；
 a ——滴定用去稀釋了的亞硝酸鈉-硝酸鈉溶液體積，毫升；
 d ——試液的比重，克/厘米³；

0.00345——相當於 1 毫升 $0.1N$ $KMnO_4$ 溶液的 $NaNO_2$ 量，克。

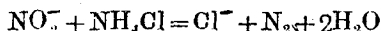
附注：為測定 $NaNO_2$ 的含量，也可以往試液中加入過量 $KMnO_4$ 和硫酸，然後以碘量法滴定過量的 $KMnO_4$ （見第 43 頁）。

硝酸鈉含量的測定

在亞硝酸鈉-硝酸鈉溶液中，亞硝酸鈉干擾硝酸鈉的測定。因此為了除去溶液中的 NO_2^- 離子，使它与甲醇化合，反應生成亞硝酸甲醚：



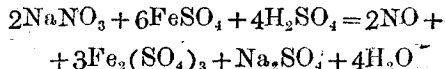
將生成的醚與過量的甲醇用煮沸的方法除去。也可以將溶液加氯化銨煮沸來破壞 NO_2^- 離子。



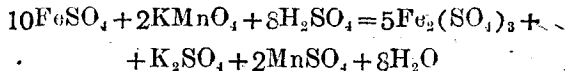
然後，硝酸鈉就可以用氧化滴定法或者重量法測定。

氧化滴定法

在酸性介質中，硝酸鈉氧化硫酸亞鐵為硫酸鐵：



然後用高錳酸鉀氧化，測定過量的 $FeSO_4$ ：



試劑

甲醇，分析純；或者氯化銨，飽和溶液。

硫酸，比重 1.14。

硫酸，比重 1.84。

碳酸鈉，化学純或者分析純。

酚酞，指示剂，0.1%乙醇溶液。

鉬酸鈉，3%水溶液。

高錳酸鉀，0.1*N*溶液。

硫酸亞鐵，0.2*N*溶液。溶解55克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于100毫升水中，過濾，將濾液收集在1000毫升容量瓶中，加入50%硫酸溶液至標記。

中和混合物。用10毫升濃硫酸和80毫升水配成之溶液，潤濕300克碳酸氫鈉，攪勻，在100°C以上干燥，每隔一段時間加以攪拌。

測定過程

用移液管吸取10毫升配製好供測定亞硝酸鈉用的溶液（第12頁），放到容積為500毫升的錐形燒瓶中，加入5毫升甲醇，並且在不斷攪拌下，由移液管逐滴地加入10毫升比重1.14的硫酸，以除去 NO_2^- 離子。

如果大量析出醃時，應該減緩加入酸的速度。用水洗滌移液管尖頭及燒瓶壁，然後將燒瓶中的溶液加熱至沸，煮沸2分鐘。

當用氯化銨破壞 NO_2^- 離子時，加10毫升氯化銨溶液到試液中，煮沸3~5分鐘，冷卻，用10~15毫升蒸餾水洗滌燒瓶壁。

在這樣除去 NO_2^- 離子後的溶液中，加入幾滴酚酞，然後加入碳酸鈉至溶液呈現微紅色。

保持輕微沸騰，濃縮溶液的體積到10~15毫升（此時，應無甲醇氣味）。為了使溶液濃縮時均勻沸騰，可向燒瓶中投入幾塊素燒瓷片。

冷卻溶液，用移液管加入25毫升0.2*N*硫酸亞鐵溶液、5毫升鉬酸鈉溶液及5毫升比重1.84的 H_2SO_4 ，然後往燒瓶中投入幾塊中和混合物，把帶有短導氣管的塞子塞於瓶上。當停止放出 CO_2 後，微微開啟塞子，再加入少許中和混合物。重複此手續若干次，直到