

## 高氯酸氧化容量法快速测定合金钢中铬

郑志勇

(天津市宏迪工程检测发展有限公司, 天津 300270)

**摘要:**建立了适用于合金钢中的高、中、低铬含量(含铬量范围为 1.0% ~ 40%)的分析方法。合金钢屑分解后,铬元素被高氯酸氧化为六价铬,在一定的酸性条件和磷酸的作用下,用硫酸亚铁铵溶液作滴定液, N - 苯代邻位氨基苯甲酸作指示剂,将六价铬还原为三价铬。该方法简单快速,准确度高,结果满意,适于合金钢中铬的测定。

**关键词:**容量法; 铬; 合金钢; 高氯酸; 硫酸亚铁铵

**中图分类号:** TG144      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1003 - 3467(2005)11 - 0036 - 02

碳钢不具备高温抗氧化性、热强性、冷韧性、在高温高压下耐氢、氮腐蚀等性能;在碳钢中加入铬元素,可提高钢的强度、硬度和耐磨性,使钢具有抗蚀性和抗氧化性。因此,加入铬量的多少直接关系到钢的组织 and 性能是否满足设计、施工、使用等要求。

测定合金钢中铬含量的方法有过硫酸铵容量法、碳酸钠分离—二苯碳酰二肼光度法<sup>[1]</sup>、高锰酸钾容量法<sup>[2]</sup>等。上述方法测定准确,但是耗时过长。本文采用高氯酸氧化,然后用硫酸亚铁铵滴定还原,分析方法简单,整个操作过程用时 5 ~ 7 min;另外,本法利用滴定终点时滴定体积与浓度的线性关系,采用滴定工作曲线法测定试验结果,不仅消除了滴定溶液存放时被氧化、指示剂滴定时消耗滴定液等固定影响;而且也减少了标准溶液配制及标定、滴定溶液标定及指示剂校正等诸多繁琐的试验操作环节,加快分析速度。本法测定结果重现性好,准确度高。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器和试剂

万用可调电炉。

高氯酸,密度 1.67 g/mL; 盐酸(1+1);磷酸,密度 1.67 g/mL,硫酸(5+95),密度为 1.84 g/mL;硫酸亚铁铵滴定溶液:以(5+95)的硫酸为溶剂,配制 10 g/mL 的硫酸亚铁铵滴定溶液;硫酸—磷酸混合液:于 760 mL 水中边搅拌边加入硫酸 140 mL 和 80 mL 磷酸混匀;指示剂:称取 N - 苯代邻位氨基苯甲酸 0.20 g 和无水碳酸钠 0.20 g,加 20 mL 水溶解

后,用水稀释至 100 mL。

以上试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

### 1.2 试验方法

当合金钢中铬含量为 1% ~ 3% 时,称样 0.5000 g;铬含量为 3% ~ 10% 时,称样 0.2000 g;铬含量为 10% ~ 20% 时,称样 0.1000 g;铬含量为 20% ~ 40% 时,称样 0.0500 g。本次实验合金钢中铬含量为 10% ~ 20%,因此准确称取试样 0.1000 g 于 100 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 高氯酸、0.5 mL 盐酸,小火加热,试样完全溶解后,中火氧化,当试液呈橙红色,瓶口冒吞吐状浓烟时,离火冷却。加入 25 mL 硫酸—磷酸混合液,摇匀,用硫酸亚铁铵滴定溶液至淡黄色,加 3 滴指示剂继续滴定,滴定溶液颜色由玫瑰红色转为亮绿色为滴定终点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 介质的选择

分别以硝酸、硫酸、硝酸—硫酸为滴定介质,结果发现,滴定终点颜色均较深,滴定终点不容易辨认,试验误差大,精密度较差。本文采用硫酸—磷酸作为滴定介质,不仅降低了  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  的电位,而且消除了  $Fe^{3+}$  对滴定终点的黄色影响,滴定终点容易辨认。试验选用 25 mL 硫酸—磷酸混合液。

### 2.2 氧化时间的选择

氧化时间太短,铬的氧化不完全;氧化时间过长,部分高价铬挥发逸出;两者均使结果偏低。试验证明,最佳氧化时间为试液呈橙红色 10 ~ 40 s 之间,本试验选用试液呈橙红色后 20 s。

收稿日期:2005 - 08 - 21

作者简介:郑志勇(1970 - ),男,工程师,从事石油化工产品的检测,电话:(022)63862434。

### 2.3 指示剂的影响

N-苯代邻位氨基苯甲酸在氧化剂的作用下,无色的还原型形成游离基,经偶合转为紫红色的醌式氧化型,当它再还原时,并不可逆地还原成无色的还原型;因此,即使使用还原剂滴定溶液,它仍消耗一定量的氧化剂。本法滴定工作曲线为  $c = kV + b$ ,为了使  $b$  保持一致,指示剂用量必须固定。试验选定指示剂用量为 3 滴。

### 2.4 氯离子的影响

生成六价铬后,如果仍存在氯离子,则氯离子将与之反应生成氯化铬酰挥发逸出,因此,在高氯酸的氧化过程中或氧化后,不应加入氯离子。试验表明,将盐酸添加量控制在 0.5 mL 内,当试样溶解后,剩余的少量氯离子被高氯酸氧化以氯气形式挥发逸出,对试验结果几乎没有影响。

### 2.5 共存离子的影响处理

钒、铈的存在对测定有干扰。在上述操作条件下,它们和铬同时被高氯酸氧化,被硫酸亚铁铵还原,影响试验结果。可采用系数扣除法进行处理

(1%钒相当于 0.34%铬,1%铈相当于 0.124%铬);铈在钢中含量较低时,一般可不作考虑。钨对滴定终点有干扰,改用二苯胺磺酸钠作指示剂可除干扰。

### 2.6 滴定工作曲线

按试验方法,分别取 BH2762、BH1003 - 1、GBW01657 标样进行测定,其结果见表 1。

表 1 制作标准曲线的标样分析结果

标 样	标钢研制单位	标准值	硫酸亚铁铵滴定
		$c/\%$	体积 $V/\text{mL}$
BH2762	重庆特殊钢厂	18.53	42.50
BH1003 - 1	大冶钢厂	16.03	36.75
GBW01657	上海钢铁研究院	11.54	26.40

以合金钢中铬含量的标准值  $c$  为纵坐标,硫酸亚铁铵滴定体积为横坐标绘制工作曲线,工作曲线为:  $c = 0.4350V + 0.0391$ ,线性相关系数 0.9999。

### 2.7 样品分析

按照试验方法,分别检测了 BH2762、BH1003 - 1、GBW01657 标样,连续测定五次,试验结果和精密程度结果见表 2。

表 2 合金钢分析结果

标样	标准值		测定值			重复性		再现性		标准偏差	相对标准
	%		%			$r_{\max}$	$r_{\text{允许值}}$	$R_{\max}$	$R_{\text{允许值}}$	%	偏差
BH2762	18.53		18.512, 18.534, 18.543, 18.504, 18.495	0.048	0.102	0.035	0.1736	0.0203	0.109		
BH1003 - 1	16.03		15.993, 16.006, 15.984, 16.015, 15.975	0.040	0.0927	0.055	0.1604	0.0162	0.101		
GBW01657	11.54		11.559, 11.515, 11.524, 11.568, 11.546	0.053	0.0740	0.028	0.1337	0.022	0.190		

从测定结果可以看出,测定值与标准值比较接近,  $r_{\max} < r_{\text{允许值}}$ ,  $R_{\max} < R_{\text{允许值}}$ ,标准偏差和相对标准偏差较小,说明本法准确度高,重复性好,具有一定的实用价值。

参考文献:

[1] 冶金工业部信息标准研究院标准研究所. 钢铁及铁合金化学分析方法标准汇编(下) [M]. 北京:中国标准出版社, 2000.  
[2] 毛毓华. 化学分析 [M]. 北京:机械工业出版社, 2001.

## 简 讯

### 吉林石化聚丁二烯胶乳制备方法获得国家专利

吉林石化公司研究院开发成功的聚丁二烯胶乳的制备方法,日前获国家发明专利。采用该技术制得的 ABS 树脂具有优良的抗冲击等综合性能。

ABS 树脂是一种用途广泛的热塑性工程塑料,聚丁二烯胶乳的制备技术是生产 ABS 树脂的关键环节,其制备方法主要有一

步法和两步法。由于一步法制备时间较长,因此两步法成为制备大粒径聚丁二烯类胶乳的主要方法,并以化学附聚法最为常用,但目前该方法存在嵌段聚合物制备过程复杂,乳液体系要求过于苛刻等问题。

吉化石化公司研究院通过对大粒径聚丁二烯胶乳制备技术进

行深入研究,在关键技术上取得突破性的进展,形成了具有自主知识产权的专有技术。该技术的主要特点是在碱性条件下制备聚丁二烯胶乳所需的丙烯酸酯附聚胶乳,具有原料易得、制备方法简单、制备时间短的特点。