

# 合金钢中铬的快速测定

## ——锰的干扰系数法

国营新艺机械厂 李 林

### 一、前 言

合金钢中高含量铬的测定,最为普遍使用的方法,是氧化还原滴定法,先将铬氧化为高价,再以还原剂(亚铁)滴定至低价。在氧化铬的所有氧化剂中,最常用的又数过硫酸铵和高氯酸。但无论采用何种氧化剂,试液中的铬被氧化的同时,钒、铈、锰等都被氧化,在用亚铁滴定时,亦同样被还原。由于钒和铈的干扰反应是定量进行的,因此,计算铬的测定结果时,可用换算系数予以扣除,即从测定结果中,分别减去钒和铈相当于铬的量。然而,锰就不一样了,如果采用过硫酸铵氧化,在铬氧化完全后,锰可氧化到七价,常用氯化钠还原或亚硝酸钠—尿素还原。如果采用高氯酸氧化,在铬氧化完全后,锰可氧化到三价,常用亚硝酸钠—尿素还原。我们的试验证明:当合金中锰含量在10%以内时,这种氧化是定量进行的,自然,其干扰反应也是定量进行的。

我们的工作在于:选择适当比例的高氯酸—磷酸溶解试样,根据高氯酸氧化锰到三价的原理,计算出锰对铬的干扰系数,从而使合金中铬能进行快速测定。此方法既避免了用氯化钠(或稀盐酸)还原锰的烦琐操作,又避免了用亚硝酸钠—尿素还原锰的不稳定性,而且快速、准确、易于掌握。

### 二、锰干扰系数的计算和验证

#### 1. 锰干扰系数的计算

根据氧化势,在氧化反应中,高氯酸将铬氧化为六价,锰氧化为三价。在还原反应中,铬被亚铁还原为三价,锰则被还原为二价,亦几乎同时被滴定,同时并存于溶液中。

锰的干扰系数可进行如下计算:

设:试样重  $G$  克,硫酸亚铁铵标准溶液的浓度为  $M$ ;

滴定中,铬( $\text{VI} \rightarrow \text{III}$ )所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液  $V_1 \text{ml}$ ; 锰( $\text{III} \rightarrow \text{II}$ )所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液  $V_2 \text{ml}$ 。

试样中铬和锰的含量分别计算如下:

$$\text{Cr}\% = \frac{M \times V_1 \times 0.01733}{G} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Mn}\% = \frac{M \times V_2 \times 0.05494}{G} \times 100 \quad (2)$$

式中  $M$ —硫酸亚铁铵标准溶液的摩尔浓度;

材料工程

$V_1$ —铬所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积( $\text{ml}$ );

$V_2$ —锰所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积( $\text{ml}$ );

$G$ —试样重( $\text{g}$ );

0.01733—铬的毫摩尔量;

0.05494—锰的毫摩尔量。

(1)式除以(2)式:

$$\frac{\text{Cr}\%}{\text{Mn}\%} = \frac{M \times V_1 \times 0.01733 \times G \times 100}{M \times V_2 \times 0.05494 \times G \times 100} = \frac{0.01733 \times V_1}{0.05494 \times V_2} \quad (3)$$

由(3)式可见,当试样中铬和锰含量相等时,如果用高氯酸氧化,用亚铁滴定,它们消耗亚铁的体积比应为:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{0.01733}{0.05494} = 0.315$$

$$\text{即 } V_2 = 0.315 \times V_1$$

就是说,当铬和锰含量相等滴定时,锰所消耗的亚铁要为滴铬的0.315,亦即1%锰相当于0.315%的铬。

#### 2. 锰干扰系数的验证

取 标 钢 BH1006—1 ( $\text{Cr}\% = 16.64$ ,  $\text{Mn}\% = 0.70$ ) 0.1g 分别于18个200ml三角瓶中加混合酸溶样后,分别加入锰标准溶液 ( $1 \text{ml} \triangleq 2 \text{mg}$ ) 0, 0.25, 0.65, 0.85, 1.05, 1.45, 1.65, 1.85ml, 高温冒烟氧化,余下按分析方法进行,测定结果见表1。

表 1

Cr%	Mn%	$\text{Cr}\% + 0.315 \times \text{Mn}\%$	测定结果	$\Delta s$	允 $\Delta s$
16.64	0.70	16.86	16.86	0	$\pm 0.15$
16.64	1.20 (0.70+0.50)	17.02	16.98	-0.04	$\pm 0.15$
16.64	2.00 (0.70+1.30)	17.27	17.24	-0.03	$\pm 0.15$
16.64	2.40 (0.70+1.70)	17.40	17.44	+0.04	$\pm 0.15$
16.64	2.80 (0.70+2.10)	17.52	17.51	-0.01	$\pm 0.15$
16.64	3.20 (0.70+2.50)	17.64	17.69	+0.05	$\pm 0.15$
16.64	3.60 (0.70+2.90)	17.77	17.83	+0.06	$\pm 0.15$
16.64	4.00 (0.70+3.30)	17.90	18.0	+0.10	$\pm 0.15$
16.64	4.40 (0.70+3.70)	18.03	18.11	+0.08	$\pm 0.15$

试验结果表明:理论计算的锰的干扰系数与实际

情况是吻合的。

3. 部分标钢及试样(老方法)测定结果对照(表 2)

表 2

样号	Cr%	Mn%	Cr%+ 0.315 × Mn%	测定值	ΔS	允 ΔS	备注
611	20.68	0.27	20.77	20.66	+0.11	± 0.15	标钢
67-1	17.1	0.35	17.21	17.27	+0.06	± 0.15	标钢
65-16A	17.23	0.48	17.38	17.38	0	± 0.15	标钢
224	12.50	9.94	15.63	15.63	0	± 0.15	标钢
224	12.50	9.94	15.63	15.69	+0.06	± 0.15	标钢
BH1006-1	16.64	0.70	16.86	16.75	-0.11	± 0.15	标钢
BH1002-1	13.14	0.464	13.29	13.23	-0.06	± 0.12	标钢
186	18.94	1.97	19.56	19.43	-0.13	± 0.15	标钢
186	18.94	1.97	19.56	19.63	+0.07	± 0.15	标钢
186	18.94	1.97	19.56	19.51	-0.05	± 0.15	标钢
186	18.94	1.97	19.56	19.58	+0.02	± 0.15	标钢
6941	23.45	4.09	24.74	24.74	0	± 0.17	标钢
6942	21.78	5.81	23.61	23.59	-0.02	± 0.17	标钢
6944	22.39	7.20	24.66	24.61	-0.05	± 0.17	标钢
RJ266	18.38	1.29	18.79	18.80	+0.01	± 0.15	(生产) 试样
RG059	18.40	1.41	18.84	18.80	-0.04	± 0.15	(生产) 试样
R184	18.35	1.54	18.84	18.79	-0.05	± 0.15	(生产) 试样
RJ277	18.18	1.25	18.57	18.58	+0.01	± 0.15	(生产) 试样
RG061	18.31	1.40	18.75	18.80	+0.05	± 0.15	(生产) 试样

三、分析方法

1. 方法原理

试样用高氯酸—磷酸溶解，并直接氧化铬至六价，用硫酸亚铁铵标准溶液进行滴定，根据硫酸亚铁铵标准溶液的消耗毫升数，计算铬的含量。试样中常见元素锰的干扰可用换算系数予以扣除。

2. 主要试剂

- (1) 高氯酸—磷酸：3.8+1.0
- (2) 混合酸： $H_2O+H_3PO_4+H_2SO_4=67+3+30$
- (3) N—苯基邻氨基苯甲酸指示剂

3. 分析方法

取样 0.1g 于 200ml 干燥的三角瓶中，加高氯酸—磷酸 10ml，低温加热溶解，试样溶完后高温加热氧化至高氯酸冒烟到瓶口（瓶内清亮无烟丝）取下，待瓶内余烟消失，加水 10ml，摇匀，溶解盐类，冷却，加混合酸 10ml。加 N—苯基邻氨基苯甲酸指示剂三滴，以硫酸亚铁铵标准溶液滴定至亮绿色为终

点。

$$Cr\% = \frac{C \times V_1}{V_0}$$

含锰含钒试样

$$Cr\% = \frac{C \times V_1}{V_0} - 0.315 \times Mn - 0.34 \times V$$

式中 C—标钢中铬的百分含量；

$V_0$ —标钢消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积 (ml)；

$V_1$ —试样消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积 (ml)；

Mn—试样中锰的百分含量；

V—试样中钒的百分含量；

0.315—锰—铬换算系数；

0.34—钒—铬换算系数。

4. 备注

(1) 取样用三角瓶宜干燥，否则碳化物难于破坏；(2) 高氯酸—磷酸加入后，三角瓶应稍加摇动，使料移动，以免溶样造成困难；(3) 如不用低温加热，可将试样置于高温电炉上，待试样开始分解，立即关闭电炉，此时，余热则可使试样分解完全；(4) 冒烟温度和大小应尽量一致，如果含锰量大于 10%，冒烟氧化时间可适当延长，否则氧化不完全；(5) 一定要使试液冷却后进行滴定，否则结果不稳；(6) 混合酸应在滴定前逐个加入，如不马上滴定，可以不加，加水后，则可停止试验；(7) 本方法适用于 1Cr18Ni9Ti、0Cr18Ni9、Cr17Ni2、Cr13 系列和部分高温钢中的高铬测定。

\* \* \* \* \*

第一台高温超导发电机问世

世界上第一台高温超导体发电机已由英国“皇家化学企业”、“北部工程企业”、和“巴思大学”的研究人员共同研制成功。该发电机里的 15 英尺高的线圈是用三年来新发现的液氮高温区的新超导材料制造的，电流通过时无电阻，可以大幅度地提高效率，节约发电成本。在此之前，世界上有的国家用液氮低温超导材料制成发电机，但由于液氮价格昂贵，而且技术上要保持低温状态很难，所以商业上使用价值不大。但是，用液氮高温超导材料研制的发电机，费用将低于低温超导材料制成的发电机，技术上也容易控制，在商业及其它领域应用前景将更广阔。

(伊 凡摘编)