

高碳铬铁中Cr、P、Mn的联合测定

汤成兰¹, 魏恩双¹, 刘凤菊¹, 王俊秀²

(1 莱芜钢铁股份有限公司 品质保证部, 山东 莱芜271104;

2 山东鲁丽钢铁有限公司, 山东 寿光262700)

摘要: 用过氧化钠熔融酸化的方法处理样品, 用同一母液分别以过硫酸铵氧化容量法测定铬、钼蓝光度法测定磷, 过硫酸铵银盐氧化光度法测定锰。通过控制测定的酸度, 各元素线性良好, 测得铬、磷、锰的相对标准偏差分别小于0.55%、4.75%、3.76%。该方法可缩短分析周期, 精密度、准确度高。

关键词: 高碳铬铁; 过氧化钠; 过硫酸铵; 钼蓝光度法; 联合测定

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-4620 (2005) 04-0040-02

Combined Determination of Cr, P and Mn in High Carbon FerrochromeTANG Cheng-lan¹, WEI En-shuang¹, LIU Feng-ju¹, WANG Jun-xiu²

(1 The Quality Department of Laiwu Iron and Steel Co., Ltd., Laiwu 271104, China;

2 Shandong Luli Iron and Steel Co., Ltd., Shandong 262700, China)

Abstract: Sodium peroxide is used to melt and acidate samples and then with the same liquor, the ammonium persulfate oxidation volumetric method, molybdenum blue photometric method and ammonium persulfate argento-oxidation photometric method are respectively used to determine Cr, P and Mn. Through controlling the acidity, each element's linearity is fine. The relative standard deviations (RSD) of Cr, P and Mn are less than 0.55%, 4.75% and 3.76% respectively. The methods can shorten the analytical period, showing higher precision and accuracy.

Key words: high carbon ferrochrome; sodium peroxide; ammonium persulfate, molybdenum blue photometric method; combined determination

生产中一般采用过氧化钠在高温条件下熔融酸化处理高碳铬铁试样, 然后再进行分析。这样在分别对高碳铬铁中各元素进行测定时, 大量的时间浪费在试样的熔融酸化预处理过程中。为此, 笔者参考有关文献, 拟定用系统分析法测定高碳铬铁中铬、磷、锰含量。

碱熔酸化试样后, 硫酸亚铁铵滴定法测定铬量及硫酸肼还原钼蓝光度法测定磷量已有报导[2]。本法在此基础上作了改进:

(1) 热水浸取后, 省去加热煮沸分解 H_2O_2 程序, 直接以硫酸中和后, 在催化剂硝酸银存在下, 用过硫酸铵氧化可能被 H_2O_2 还原的少量三价铬为六价。

(2) 碱熔酸化后, 直接加高氯酸和盐酸挥铬后, 用钼酸铵硫酸肼显色, 用钼蓝光度法测定磷量。以上两项改进使铬和磷的测定程序简便、快速, 结果准确, 分析周期大为缩短, 比文献[1]的分析方法提高工效20倍。剩余试液还可以用过硫酸铵银盐氧化光度法测定锰量。

1 仪器和试剂

721型分光光度计。

过氧化钠：固体；

硫酸：1+1；

磷酸： ρ 约1.70g/mL；

硫酸锰溶液：4%；

硝酸银溶液：1%；

过硫酸铵溶液：15%；

氯化钠溶液：5%；

N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂：0.2%；

硫酸亚铁铵标准溶液：0.08mol/L；

高氯酸： ρ 约1.67g/mL；

盐酸： ρ 约1.19g/mL；

亚硫酸氢钠溶液：10%；

钼酸铵溶液：称取钼酸铵20g溶解于200mL温水中，边搅拌边加入700mL硫酸（1+1），再用水稀释至1000mL，摇匀；

硫酸肼溶液：称取1.5g硫酸肼溶解于200mL水中，以水稀释至1000mL，摇匀；

显色剂溶液：使用时取25mL钼酸铵溶液，10mL硫酸肼溶液及65mL水，混匀；

EDTA溶液：5%。

2 实验部分

2.1 试液的制备

称取0.5000g试样置于预先盛有5g过氧化钠的铁坩埚中，搅拌混匀，再覆盖1g过氧化钠，将坩埚置于低温电炉上加热烘烤至焦黄色。盖上坩埚盖，移入高温炉内升温至700℃时熔融5min，取出稍冷却，置于预先盛有100mL热水的400mL烧杯中，加热使坩埚内熔融物浸溶后，用水冲净坩埚及盖。加硫酸（1+1）至pH试纸呈酸性为止，并过量10mL硫酸（1+1），加热煮沸至残渣溶解，如不全溶，须再加硫酸直至溶液澄清（杯底不得留有任何残渣，如有残渣存在即系此熔融处理未曾完全）。冷却后移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀为试液。

2.2 过硫酸铵氧化容量法测定铬

移取试液50mL于500mL锥形瓶中，加入12mL硫酸（1+1），8mL磷酸，用水稀释至试液体积约200mL。依次加3滴硫酸锰溶液，10mL硝酸银溶液，15mL过硫酸铵溶液，加热煮沸至铬完全氧化为高价铬（试液呈高锰酸的紫红色时，表明铬已经被氧化为六价），继续煮沸4~6min，使过量的过硫酸铵完全分解。加10mL氯化钠溶液，加热煮沸至紫红色消失，如有残余紫色不消失时，需再加3~5mL氯化钠溶液，继续煮沸至氯化银沉淀凝聚下沉，溶液变清亮。取下稍冷却（避免突然用流水冷却，锥形瓶破损），用流水冷却至室温，加20mL硫酸（1+1），用硫酸亚铁铵标准溶液滴定溶液变黄绿色时，加N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂3滴，继续滴定至溶液玫瑰色消失转为亮绿色为终点。按下式计算铬的含量：

$$\text{Cr}\% = T_{\text{Cr}} \times V$$

式中 T_{Cr} — 每毫升硫酸亚铁铵标准溶液相当于铬的百分含量；

V — 滴定试样时所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数。

2.3 钼蓝光度法测定磷

移取试液50mL于200mL高型烧杯中，加20mL高氯酸，加热蒸发至冒白烟（杯底试液呈高价铬黄色时），滴加盐酸使铬挥发（棕色氯化铬酰气体），继续加热将被还原的铬氧化后，再滴加盐酸反复进行挥发除铬，直至不再出现氯化铬酰棕色蒸气，继续加热冒白烟30s以除去氯。

取下稍冷却后，加入50mL热水溶解可溶性盐类（硅酸不悬浮在试液中）煮沸，取下，用脱脂棉过滤于250mL容量瓶中，用温水洗涤沉淀（硅酸）及滤纸4~6次，弃去沉淀，滤液用流水冷却至室温后，以水稀释至刻度，摇匀。

移取滤液25mL于100mL容量瓶中，加入10mL亚硫酸氢钠溶液，在沸水浴中加热至溶液无色，取下，立即加入25mL显色剂溶液，再在沸水浴中加热10min，取下，稍冷却，流水冷却至室温，以水稀释至刻度，摇匀。移显色液于3cm比色皿中，以水为参比液，于分光光度计波长700nm处，测量吸光度值。

称取含磷量不同的高碳铬铁标样3~5个，用与试样相同的分析方法测量吸光度值，并以磷含量为横坐标，吸光度值为纵坐标绘制工作曲线。

2.4 过硫酸铵银盐氧化光度法测定锰

移取试液50mL于200mL高型烧杯中，加20mL高氯酸，加热蒸发至冒白烟（杯底试液呈高价铬黄色时），滴加盐酸使铬挥发（棕色氯化铬酰气体），继续加热将被还原的铬氧化后，再滴加盐酸反复挥发除铬，直至不再出现棕色气体为止，继续加热煮沸冒白烟以除去氯。

取下稍冷却，加30mL热水，加热近沸溶解可溶性盐类。用脱脂棉过滤于150mL锥形瓶中，用热水洗涤沉淀（硅酸）及滤纸4~6次。于滤液中加5mL硫酸（1+1），3mL磷酸，此时试液体积应为60mL左右（如试液体积过多应加热蒸发之）。加5mL硝酸银溶液，10mL过硫酸铵溶液，加热煮沸1min，取下稍冷却后，用流水冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

将部分显色液移入两个3cm比色皿中，其中一个加2滴EDTA溶液，待紫红色褪去后作为空白溶液。于分光光度计波长530nm处，测定吸光度值。从工作曲线上查得锰百分含量。

称取含锰量不同的高碳铬铁标样3~5个，用与试样相同的分析方法测量吸光度值，并以锰含量为横坐标，吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线。

3 结果与讨论

用高碳铬铁标样以本法分别对铬、磷、锰进行试验，测定结果对比分别见表1~3。

表1 高碳铬铁标样铬测量结果（ $n=6$ ） %

标样号	标准值	测量平均值	标准偏差	RSD
BH0310-3	58.37	58.50	0.14	0.24
BH0310-4	61.74	61.75	0.35	0.57
GBW1424	68.75	68.76	0.32	0.46
FeCr67C9.5	68.08	68.07	0.37	0.55

表2 高碳铬铁标样磷测量结果（ $n=6$ ） %

标样号	标准值	测量平均值	标准偏差	RSD
FeCr55C1000	0.022	0.0225	0.0007	3.14
GBW01424	0.025	0.0253	0.0012	4.75
BH0310-4	0.049	0.049	0.0014	2.95
BH0310-3	0.073	0.073	0.0028	3.87

表3 高碳铬铁标样锰测量结果（ $n=6$ ） %

标样号	标准值	测量平均值	标准偏差	RSD
FeCr67C9.5	0.19	0.19	0.007	3.72
BH0310-3	1.30	1.29	0.021	1.64
BH0310-4	0.51	0.508	0.019	3.76
FeCr55C1000	0.34	0.342	0.012	3.51

用铁坩埚以过氧化钠熔融试样时，应预先在低温电炉上加热烘烤至焦黄色后，再移入700℃的高温炉内熔融。否则，过氧化钠熔剂中的水分遇高温易溅出坩埚，使分析失败。用过硫酸铵氧化铬时，溶液酸度对分析结果影响较大，酸度大时，铬氧化迟缓；酸度小时，易析出 MnO_2 沉淀。一般认为酸度在100mL溶液中含4~8mL浓硫酸或磷酸最适宜。

在铬未被完全氧化为六价铬前，试液中防止HCl或 Cl^- 存在，因 Cl^- 与 AgNO_3 中的 Ag^+ 生成 AgCl 沉淀，致使 AgNO_3 失去催化剂的作用，使分析失败。

N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂本身具有还原性，加2~3滴即可，多加铬分析结果会偏低。试液中的铬、三价铁影响磷的测定，加高氯酸将铬氧化为高价铬，反复滴加盐酸使铬生成棕色氯化铬酰气体挥发消除铬的干扰。三价铁的干扰可加亚硫酸氢钠煮沸以消除。

测定磷时，加入显色剂，在加热煮沸条件下，正磷酸与钼酸铵生成磷钼黄，随即被硫酸胂还原为磷钼蓝络合物，以提高测定磷的灵敏度。

测定锰时，试液中铬和三价铁及氯根对分析锰有干扰，加高氯酸将铬氧化为高价铬，反复滴加盐酸使铬生成棕色氯化铬酰气体挥发去除干扰，氯根在高氯酸冒白烟时也同时挥发除去。加入磷酸可与 Fe^{3+} 生成 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 无色络合物消除干扰，磷酸的存在使锰的氧化范围扩大，可以防止 MnO_2 的生成，而且还可以增加高锰酸的稳定性。

本实验方法适用于中碳铬铁和氮化铬铁中Cr、P、Mn的联合测定，对莱钢进厂的氮化铬铁试样研细通过0.088mm筛孔，用本法测定的Cr、P、Mn精密度和准确度都很高。低碳、微碳铬铁改用溴饱和盐酸20mL溶解试样，加10mL高氯酸蒸发至冒白烟，取下冷却，加水50mL，煮沸溶解盐类，用脱脂棉过滤于250mL容量瓶中，热水洗涤6~8次，冷至室温，以水稀释至刻度，摇匀。以下操作同高碳铬铁中Cr、P、Mn的联合测定。

4 结 论

本研究用碱熔酸化的方法处理高碳铬铁试样，效果较好。用同一母液对铬、磷、锰等元素进行测定，减少了试样的预处理过程，大大缩短了分析周期，用此方法对不同含量的高碳铬铁标样进行测定，试验结果表明，只要控制好各元素测定的酸度和条件，方法的精密度和准确度都很高，分析结果误差完全在国标误差范围内，方法是可行的。

[返回上页](#)