

试验研究

铸铁轧辊中 Si、P、Mn、Cr、Mo、Ni、Mg 的联合测定

傅士刚, 王俊秀, 王艳芹, 李龙霞, 国伟林

(山东鲁丽钢铁有限公司, 山东 寿光 262724)

摘要:用硝硫混合酸统一处理方法制备试液,用同一母液分别以光度法分析 Si、P、Mn、Cr、Mo、Ni、Mg 元素的含量。通过控制分析的酸度,各元素线性良好,分析误差完全在国标误差范围内。该方法可缩短分析周期,精密度、准确度高,镍、锰、铬、钼、硅、磷、镁的相对标准偏差分别 $\leq 2.76\%$ 、 2.11% 、 3.25% 、 3.21% 、 1.88% 、 7.22% 、 4.13% ,方法可行。

关键词:铸铁轧辊;光度法;联合分析

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2011)05-0120-03

钢材轧制过程中需要大量轧辊,目前我国已研制成功了镍铬钼冷硬球墨复合铸铁轧辊来代替钢制轧辊,对提高轧辊寿命、轧材表面质量和轧机作业率都有明显效果。该轧辊采用离心复合铸造工艺生产,为提高轧辊耐磨性、耐热性,轧辊辊身外层选用镍铬钼白口铸铁,通常镍铬钼元素含量都比较高。为提高轧辊强度,辊身芯部及辊颈材质选用球墨铸铁或高韧性灰口铸铁。对于这种轧辊中各元素的分析目前还没有国标方法。为配合轧辊的生产和使用,制定出镍铬钼冷硬球墨复合铸铁轧辊中各元素的联合分析方法,其准确度、可靠性和误差范围均能满足生产需要,同时大大减少了分析工作者的劳动强度和化验成本,并提高了分析速度。

1 主要试剂

硝硫混合酸:于 900 mL 水中,在搅拌下加硫酸 85 mL,冷却后加硝酸 15 mL 混匀;15%及 5%过硫酸铵溶液;过氧化氢(1+5);5%钼酸铵溶液;5%草酸溶液;6%硫酸亚铁铵溶液,每 100 mL 溶液中加入硫酸 3 mL;0.25%钒酸铵溶液:称钒酸铵 2.5 g 于烧杯中,加水 400 mL,加硝酸 30 mL,加热溶解后冷却,以水稀释至 1 000 mL;硝磷混合酸:称取硝酸银 2 g 于烧杯中,加水溶解后,加硝酸 60 mL,磷酸 30 mL,以水稀释至 1 000 mL;10%尿素溶液;磷酸(1+9);0.5%亚硝酸钠溶液;酒石酸钾钠溶液:称酒石酸钾钠 50 g 和氢氧化钠 20 g 溶解于 200 mL 水中,再以水稀释至 500 mL;丁二肟显色剂:称丁二肟 5 g 和氢氧化钠 25 g 溶解于 200 mL 水中,再以水稀释至 500 mL;硫酸(1+2);2% EDTA 溶液;5%抗坏血酸溶液;20%硫氰酸铵溶液;0.5%二苯氨基脲溶液:称邻苯二甲酸酐 4 g 溶解于 100 mL 热乙醇中,加二苯氨基脲 0.5 g 溶解后冷却,置于棕色瓶中;20%铜试剂溶液;0.15%邻菲罗林溶

液;铬黑 T 溶液:0.5%的乙醇溶液并含有 0.5 g 盐酸羟胺;缓冲溶液(pH 值=10):称氯化铵 35 g 用水溶解后,加氨水 570 mL,再以水稀释至 1 000 mL。

2 操作步骤

2.1 试样母液的制备

称试样 0.4 g 于 250 mL 的锥形瓶中,加硝硫混合酸 50 mL,过硫酸铵(15%)溶液 8 mL,于低温电炉上加热溶解(小气泡消失),至出现大气泡时即为溶解。为保持溶液一定的酸度,防止偏硅酸的析出,在加热溶解过程中应加水 10 mL。因加热过程中过硫酸铵已经分解,为使试液中的正硅酸和正磷酸氧化完全,在试样加热溶解后,再补加过硫酸铵 5 mL,并继续加热至出现大气泡。如有 MnO_2 棕色沉淀析出,取下,滴加过氧化氢还原棕色 MnO_2 沉淀使溶液澄清。并继续加热煮沸使过量的过硫酸铵和过氧化氢分解。取下冷却,以脱脂棉过滤于 100 mL 容量瓶中,用水洗涤 3~5 次,以水稀释至刻度,摇匀为母液,供测定各元素使用。

2.2 钼蓝光度法分析硅

移取母液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,加水 20 mL,钼酸铵溶液 5 mL,于沸水浴中加热 30 s,取下水冷却至室温,在不断摇动下加草酸溶液 10 mL,摇动至透明后,立即加硫酸亚铁铵溶液 5 mL,以水稀释至刻度摇匀,于波长 660 nm 处 1 cm 比色皿,以水为参比液测定其吸光度,从工作曲线上求得硅含量。

2.3 钒钼黄光度法分析磷

移取母液 10 mL 两份分别于 100 mL 锥形瓶中。显色液:加钒酸铵溶液 3 mL,钼酸铵溶液 6 mL,于沸水浴中加热 5 s,取下冷却。空白液:加水 9 mL,于波长 470 nm 处,用 3 cm 比色皿,以空白液为参比液测定吸光度,从工作曲线上求得磷量。

2.4 过硫酸铵氧化光度法分析锰

移取母液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中,加硝磷混

收稿日期:2011-08-08

作者简介:傅士刚,男,1967年生,山东鲁丽钢铁有限公司总经理,高级工程师,从事生产及全面质量管理工作。

合酸 20 mL, 过硫酸铵(15%)溶液 5 mL, 在沸水浴中加热 2 min, 流水冷却至室温, 以水稀至刻度摇匀。于波长 530 nm 处, 2 cm 比色皿, 以水为参比液测定吸光度, 从工作曲线上求得锰量。

2.5 二苯氨基脲光度法分析铬

移取锰的显色液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加磷酸(1+9)10 mL, 尿素溶液 5 mL, 亚硝酸钠溶液 1~3 滴还原锰的紫红色后, 加二苯氨基脲溶液 3 mL, 30 s 后, 加入 EDTA 溶液 5 mL, 以水稀释至刻度摇匀。于波长 530 nm 处, 2 cm 比色皿, 以水为参比液测定吸光度, 从工作曲线上求得铬量。

2.6 硫氰酸盐光度法分析钼

移取母液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加 5 mL 硫酸(1+2), 抗坏血酸溶液 10 mL, 硫氰酸铵溶液 5 mL, 在沸水浴中加热 15 s, 取下流水冷却后, 以水稀释至刻度摇匀。于波长 500 nm 处, 2 cm 比色皿, 以水为参比液测定吸光度, 从工作曲线上求得钼量。

2.7 丁二肟光度法分析镍

移取母液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加酒石酸钾钠溶液 15 mL, 过硫酸铵(3%)溶液 5 mL, 丁二肟显色液 10 mL, 在沸水浴中加热 30 s, 取下冷却后, 以水稀释至刻度摇匀。于波长 530 nm 处, 2 cm 比色皿, 以

水为参比液测定吸光度, 从工作曲线上求得镍量。

2.8 DDTC-EBT 光度法分析镁

移取母液 10 mL 于 150 mL 锥形瓶中, 加 2 mL 氨水(1+1), 铜试剂溶液 10 mL 摇匀, 加热至 40 °C, 放置 3~4 min。用双层中速滤纸干过滤。

移取滤液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中, 加 2 mL 抗坏血酸溶液及 10 mL 邻菲罗林溶液, 加缓冲溶液 5 mL, 铬黑 T 溶液 2 mL, 以水稀释至刻度摇匀。于波长 540 nm 处, 1 cm 比色皿, 在剩余显色液中加入几滴 EDTA 溶液, 退色后的溶液为参比液, 测定吸光度, 从工作曲线上求得镁量。

3 工作曲线的绘制

称取含 Si、P、Mn、Cr、Mo、Ni、Mg 量不同的球墨铸铁或铸铁轧辊标样 4、5 个, 用与上述试样相同的方法操作显色后, 分别测定吸光度。以含量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 分别绘制各元素的工作曲线。

4 试验结果与讨论

4.1 分析结果

对标准样品按本法进行分析的结果见表 1、表 2。

表 1 标样中 Ni、Mn、Cr、Mo 的分析结果 %

元素	样品编号	标准值	测定值(n=6)	平均值	SD	RSD
Ni	机字 79-21	0.225	0.221, 0.225, 0.223, 0.230, 0.227, 0.229	0.226	0.003 5	1.55
	机字 79-22	0.416	0.410, 0.420, 0.412, 0.418, 0.409, 0.421	0.415	0.005 3	1.28
	BH2059-5	0.528	0.532, 0.521, 0.519, 0.524, 0.517, 0.527	0.523	0.005 5	1.05
	BH2061-5	1.530	1.521, 1.526, 1.517, 1.524, 1.519, 1.520	1.521	0.003 3	0.22
	92-074	1.020	1.09, 1.07, 1.03, 1.04, 1.06, 1.01	1.050	0.029 0	2.76
Mn	机字 79-21	0.118	0.112, 0.119, 0.112, 0.120, 0.120, 0.118	0.117	0.003 8	3.25
	机字 79-22	0.250	0.259, 0.254, 0.257, 0.247, 0.256, 0.245	0.253	0.005 7	2.25
	BH2059-5	0.256	0.259, 0.249, 0.246, 0.250, 0.256, 0.249	0.252	0.005 0	1.98
	BH2061-5	0.524	0.521, 0.529, 0.527, 0.518, 0.515, 0.511	0.520	0.006 9	1.33
	92-074	0.801	0.809, 0.806, 0.795, 0.797, 0.792, 0.796	0.799	0.006 7	0.84
Cr	机字 79-21	0.374	0.369, 0.376, 0.370, 0.378, 0.368, 0.366	0.371	0.004 7	1.27
	机字 79-22	0.762	0.759, 0.755, 0.764, 0.766, 0.751, 0.768	0.760	0.006 7	0.88
	机字 79-22	0.874	0.871, 0.869, 0.867, 0.877, 0.870, 0.879	0.872	0.004 3	0.49
	BH2059-5	0.302	0.309, 0.303, 0.312, 0.305, 0.307, 0.297	0.306	0.005 2	1.70
	BH2061-5	0.472	0.475, 0.469, 0.466, 0.469, 0.462, 0.467	0.468	0.004 3	0.92
Mo	92-074	0.135	0.129, 0.127, 0.132, 0.130, 0.129, 0.139	0.131	0.004 2	3.21
	92-075	0.656	0.651, 0.648, 0.654, 0.645, 0.652, 0.648	0.650	0.003 3	0.51
	机字 79-21	0.762	0.759, 0.755, 0.764, 0.766, 0.751, 0.768	0.760	0.006 7	0.88
	机字 79-22	0.874	0.871, 0.869, 0.867, 0.877, 0.870, 0.879	0.872	0.004 3	0.49
	BH2059-5	0.302	0.309, 0.303, 0.312, 0.305, 0.307, 0.297	0.306	0.005 2	1.70
	BH2061-5	0.472	0.475, 0.469, 0.466, 0.469, 0.462, 0.467	0.468	0.004 3	0.92
	92-074	0.135	0.129, 0.127, 0.132, 0.130, 0.129, 0.139	0.131	0.004 2	3.21
	92-075	0.656	0.651, 0.648, 0.654, 0.645, 0.652, 0.648	0.650	0.003 3	0.51

由表 1、表 2 数据可以看出, 该方法镍、锰、铬、钼、硅、磷、镁的相对标准偏差分别 $\leq 2.76\%$ 、 2.11% 、 3.25% 、 3.21% 、 1.88% 、 7.22% 、 4.13% , 有比较好的重现性。

4.2 结果讨论与技术要求

1) 溶样时要严格控制酸度, 故在加热中途须加部分水, 目的是防止酸度过大使正硅酸脱水而形成偏硅酸析出, 导致硅的结果偏低。

表2 标样中Si、P、Mg的分析结果 %

元素	样品编号	标准值	测定值(n=6)	平均值	SD	RSD
Si	17-91-033	2.23	2.29, 2.25, 2.20, 2.19, 2.23, 2.25	2.240	0.042 0	1.88
	18-91-034	2.06	2.09, 2.04, 2.02, 2.07, 2.05, 2.09	2.060	0.028 0	1.36
	20-91-2036	1.69	1.72, 1.75, 1.74, 1.73, 1.75, 1.68	1.730	0.026 0	1.50
	50 [*]	2.47	2.52, 2.56, 2.49, 2.46, 2.52, 2.46	2.500	0.039 0	1.56
P	17-91-033	0.036	0.033, 0.035, 0.037, 0.039, 0.033, 0.038	0.036	0.002 6	7.22
	18-91-034	0.041	0.043, 0.044, 0.045, 0.044, 0.042, 0.039	0.043	0.002 1	4.88
	20-91-036	0.046	0.045, 0.047, 0.044, 0.043, 0.045, 0.048	0.045	0.001 9	4.22
	50 [*]	0.066	0.065, 0.063, 0.064, 0.063, 0.065, 0.066	0.064	0.001 3	2.03
Mg	17-91-033	0.056	0.054, 0.057, 0.058, 0.058, 0.055, 0.059	0.057	0.001 9	3.33
	18-91-034	0.015	0.015, 0.016, 0.015, 0.015, 0.014, 0.015	0.015	0.000 6	4.00
	20-91-036	0.046	0.049, 0.044, 0.048, 0.045, 0.046, 0.045	0.046	0.001 9	4.13
	50 [*]	0.029	0.030, 0.029, 0.028, 0.030, 0.028, 0.028	0.029	0.001 0	3.45

2)溶解试样时过量的过硫酸铵和H₂O₂必须煮沸除去,否则磷和硅显色后不稳定。

3)凡需要在沸水浴中加热显色的元素,时间要严格控制一致,否则结果易波动。

4)测定磷元素的玻璃器皿要专用,否则磷的测定结果偏高。

5)用过硫酸铵氧化法测定锰时,煮沸时间1.5~2 min已足够,但是发色后取下稍加静置,对显色的完全与稳定有益。

6)用二苯氨基尿光度法直接测定轧辊中铬时,铁元素的干扰用磷酸和EDTA联合掩蔽之。

7)硫氰酸盐光度法测定钼时,Fe、Cu、Cr、V等均能与硫氰酸铵生成有色络合物或沉淀,但当有抗坏血酸存在时,能定量地将Fe、Cu、Cr、V还原为低价状态,不干扰钼的测定。在镁的测定中,用铜试剂分离铁等干扰元素后,以铬黑T显色可稳定30 min。

8)制工作曲线时,可选用一组标样(或在其中

加入某些金属离子合成标样),按上述方法操作显色,测定吸光度,分别绘制各元素的工作曲线。

5 结 语

经用标准样品及试样试验结果实践验证,本方法操作简便、快速,容易掌握,试剂用量较少,且节约能源,降低了生产成本,提高了工作效率。

参考文献:

- [1] 鄢国强.工厂实用化学分析手册[M].北京:机械工业出版社,1995:205—217.
- [2] 王际祥,马淑华.光度法快速测定合金铸铁中Si、Mn、P、Ni、Cr、Mo、Cu、Mg[C]//第五届全国高速分析学术交流会议论文集.西安:中国兵器工业出版社,1992:36—39.
- [3] 吴诚.金属材料化学分析[M].上海:上海交通大学出版社,2003:69,72.
- [4] 王际祥.钼兰光度法快速测定生铁中磷[J].美国化学文摘,1992,117(4):112.

Joint Determination of the Si, P, Mn, Cr, Mo, Ni and Mg in Cast Iron Roll

FU Shi-gang, WANG Jun-xiu, WANG Yan-qin, LI Long-xia, GUO Wei-lin

(Shandong Luli Iron and Steel Co., Ltd., Shouguang 262724, China)

Abstract: The test solution was prepared by unified treatment using mixture of nitric acid and sulfuric acid. The contents of the Si, P, Mn, Cr, Mo, Ni and Mg elements were determined respectively by spectrometry in the same mother solution. By controlling the acid value correctly, the determination linearity of each element is good and the analysis errors completely conform to the national standard. This method with high precision and accuracy shortens the analysis period. The relative standard deviations of the Ni, Mn, Cr, Mo, Si, P and Mg are less than 2.76%, 2.11%, 3.25%, 3.21%, 1.88%, 7.22% and 4.13%. The method is concluded to be practicable.

Key words: cast iron roll; photometric method; combination analysis

学会动态

中国金属学会地方学会工作会议在西安召开

为加强地方学会的交流合作,促进学会的改革和发展,中国金属学会地方学会工作会议于2011年9月15~17日在西安市召开。中国金属学会毛素英副秘书长、综合部李静安主任出席会议并讲话,山东金属学会袁立宝秘书长在会上介绍了筹备和主办2011年全国冶金安全环保会议的情况。会议主要交流、研讨了地方学会合作

举办学术活动、合办展览、期刊、网站信息共享、学会组织建设等工作。会议认为,经过几年的努力,地方金属学会已搭建出联合学术交流的平台,学术交流效果显著,初步形成了地方学会学术交流的品牌,但是交流活动内容有待充实,组织协调有待进一步改善。

(袁立宝)