

202×-××-××实施

202×-××-××发布

镍合金化学分析方法 第4部分:铬含量测定 硫酸亚铁铵电位滴定法

Methods for chemical analysis of nickel alloys - Part 4: determination of chromium content - potentiometric titration of ammonium ferrous sulfate

(ISO 7529:2017, Nickel alloys - Determination of chromium content - Potentiometric titration method with ammonium iron sulfate,IDT）

  **(工作组征求意见稿)**

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.60

H 13

GB/T XXXX.4-202X

发布

国家市场监督管理总局

中国国家标准化管理委员会

前  言

GB/T XXXX《镍合金化学分析方法》分为8个部分；

——第1部分：钼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第2部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——第3部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第4部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法；

——第5部分：铝含量测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第6部分：硅含量测定 火焰原子吸收光谱法；

——第7部分：钒含量测定 火焰原子吸收光谱法；

——第8部分：钴、铬、铜、铁和锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法。

本部分为GB/T XXXX的第4部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用ISO 7529:2017《镍合金 铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法》。

本部分与ISO 7529：2017的主要差异如下：

——英文名称作了变动；

——用小数点“.”代替再国际标准中作为小数点的逗号“，”；

——用句号“。”代替在国际标准中作为句号的“.”；

——用“本部分”代替“本国际标准”；

——按中文习惯改动了标准名称；

——删除了国际标准中封面、目次、前言和引言。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本部分起草单位：酒泉钢铁（集团）有限责任公司、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、山西太钢不锈钢股份有限公司、广西壮族自治区分析测试中心、深圳中金岭南有色金属股份有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、甘肃宏基检测有限公司

本部分主要起草人：

镍合金化学分析方法

第4部分：铬含量测定 硫酸亚铁铵电位滴定法

* 1. 1范围

本部分规定了硫酸亚铁铵电位滴定法测定镍合金5% ～ 22% (m/m) 含量范围的铬。

本部分适用于钒含量小于0.2 % (m/m)的镍合金，适用于不包含不溶碳化铬的镍合金。

钒是合金中的可能存在的杂质，它会产生正偏差干扰。然而，当浓度为0.2 % (m/m)时，该偏差相当于0.068% (m/m)的铬，约为该方法再现性的一半。

* 1. 2规范性引用文件

以下文件在文中的引用方式使其部分或全部内容构成本文件的要求。对于注明日期的文件，仅引用的版本适用。对于未注明日期的文件，应使用最新版本的。

ISO 385实验室玻璃器皿-滴定管

ISO 648，实验室玻璃器皿-单标线体积吸管

ISO 1042，实验室玻璃器皿-单标线容量瓶

* 1. 3原理

用盐酸硝酸溶解，硫酸冒烟，水溶解盐类。以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵氧化，将铬氧化为铬(VI)。通过煮沸去除过量的过硫酸盐，用盐酸还原锰(Vll)。用硫酸铁铵滴定铬(VI)，电位滴定法测定滴定终点。

* 1. 4试剂

除非另有说明外，在分析过程中只使用分析纯试剂和符合GB/T 6682中规定的实验室用水。

4.1 盐酸（ρ20=1.18g/ml）。

4.2 盐酸（ρ20=1.18 g/ml），稀释1+3。

4.3 硝酸（ρ20=1.41g/ml）。

4.4 硫酸（ρ20=1.83g/ml），稀释1+1。

4.5 硝酸银(AgNO3)，15 g/l溶液。

4.6 过硫酸铵(NH4)2S208)

4.7 硝酸/盐酸混酸，在使用前将25毫升硝酸(ρ20=1.41g/ml)和75毫升盐酸(ρ20=1.18g/ml)小心混合。

**警告:这种混酸腐蚀性很强，不稳定，静置时有毒氯气释放出来，应在通风柜中配制和使用，不得保存在密闭容器中。**

4.8 重铬酸钾，标准溶液，c(1/6 K2Cr207) = 0.100 mol/l。

将4.903克重铬酸钾(K2Cr207,最低纯度 99.95%)在105℃下干燥1小时，溶于500毫升水中。转移到1000毫升的单标线容量瓶中，用水稀释至刻线，混匀。

4.9 硫酸亚铁铵标准溶液，c[(NH4)2Fe(S04)2] = 0.l mol/l；c[(NH4)2Fe(S04)2] = 0.05 mol/l。

4.9.1 配制

4.9.1.1 将40g六水合硫酸亚铁铵[(NH4)2Fe(S04)2.6H20]溶于400ml水中。在不断搅拌下，慢慢加入100毫升硫酸（4.4）。冷却后，转移到1 000毫升单标线容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。c[(NH4)2Fe(S04)2] = 0.l mol/l

4.9.1.2 将20g六水合硫酸亚铁铵[(NH4)2Fe(S04)2.6H20]溶于400ml水中。在不断搅拌下，慢慢加入100毫升硫酸（4.4）。冷却后，转移到1 000毫升单标线容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。c[(NH4)2Fe(S04)2] = 0.05 mol/l。

4.9.2 标定

用滴定管取40.0 ml重铬酸钾溶液(4.8)加入到盛有200 ml水的400 ml的高型烧杯中。加入10毫升硫酸（4.4）,5毫升硝酸银溶液(4.5)和5毫升盐酸（4.2）。按7.2用硫酸铁铵溶液对该溶液进行电位滴定。

硫酸亚铁铵溶液的实际浓度 c 按下述公式计算, 用铁的每升摩尔数表示：



式中：

—标定用的重铬酸钾溶液的体积（=40.0），单位为毫升。

—滴定用的硫酸铁铵溶液的体积，单位是毫升。

* 1. 5 仪器

 普通的实验室仪器及以下：

5.1电位滴定仪

5.1.1铂指示电极，明亮的白金，应保持在清洁，高度抛光的状态。使用前应用硝酸(4.3)或王水浸渍并用水冲洗。

5.1.2银/氯化银或甘汞。应遵循制造商关于这些电极的保养和维护的说明。

5.1.3滴定装置，包括一个400ml烧杯，两个符合ISO 385 A级要求的50ml滴定管，和一个磁力搅拌器。

5.1.4高阻抗电压表,通常，ph计可用作电压表。商业自动滴定仪或电位仪比手动系统有优势，因为滴定曲线是绘制的，终点可以通过曲线的插值而不是通过一阶或二阶导数计算(见9.2)。

5.2体积玻璃器皿

所有容量玻璃器皿都应符合ISO 385, ISO 648或ISO 1042的A级要求。

* 1. 6 取样及制样

6.1 实验室样品的取样和制备应按正常的协议程序进行，或在发生争议时，按适当的国家标准进行。

6.2 实验室样本通常以铣或钻加工而成，不需要进一步的制备。

6.3 如果怀疑实验室样品被铣或钻孔过程中产生的油或油脂污染，应用高纯度丙酮清洗，然后在空气中干燥。

6.4 如果实验室样品中含有颗粒或颗粒大小相差较大的碎片，则测试样品应采用随机分样器分取。

* 1. 7分析步骤

7.1 测试溶液的制备

7.1.1按照表1称取含有20mg至80mg铬的试料，并将其转移到400 ml或600 ml高型烧杯中。

7.1.2加入20 ml硝酸和盐酸混酸(4.7)加热至样品溶解。如果合金不易溶解，以1ml的量加入盐酸(5.1)，并继续加热以溶解样品。对于某些合金，含有30 ml盐酸(5.1)和2 ml硝酸(5.3)的酸混合物更有效。（铬高样品，先加30 ml盐酸，低温逐步滴加硝酸，持续保持溶解反应剧烈，如此反复直至完全溶解。）

表1 称取的样品量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 预期的铬含量，% (m/m） | 样品量，g | 称量精度，g | 滴定液 |
| 1～5 | 0.5～1.0 | 0.001 | 4.9.1.2 |
| 5～8 | 0.5～1.0 | 0.001 | 4.9.1.2 |
| 8～15 | 0.3～0.5 | 0.0005 | 4.9.1.1 |
| 15～22 | 0.2～0.3 | 0.0002 | 4.9.1.1 |

注:如果实验室样品由大块金属屑组成，铬含量高于10% (m/m)时，可称取1g的试料。此时，测试溶液应转移到100毫升的单刻标的容量烧瓶中，对铬含量为10 %～15% (m/m)的试料，用移液管分取50 ml，对铬含量为15 %～30% (m/m)的试料，用移液管分取25 ml，移入400 ml或600 ml高型烧杯中，按7.1.3步骤进行。

7.1.3加入20 ml稀释的硫酸(4.4)，蒸发至冒烟（明显出现硫酸烟1min或硫酸烟流下落）。稍微冷却，加入100 ml热水，煮沸，直到残渣溶解。（硅高的样品，硫酸冒烟前，有硅析出，可先滴加2-3滴氢氟酸，防止冒烟时引起的迸溅；样品量大的低铬样品或含钨、钼、铌等元素的样品，硫酸近冒烟时，应防止快速冒烟时大量盐类沉淀引起的迸溅。）

7.1.4将溶液稀释至200 ml，加入多孔瓷片或沸珠，加热至沸腾。加入 5 ml硝酸银溶液 (4.5) 和 5 g 的过硫酸铵 (4.6)，保持持续微沸15 min，（剧烈沸腾易产生静沸，且过硫酸铵分解过快，造成迸溅和氧化剂不足）使铬完全氧化为铬(VI)。如果样品中锰的含量显著，粉红色可以持续大约10 min即表明铬被完全氧化了。对于铬含量很高而锰含量较低的样品，可以加几滴高锰酸钾溶液(1O g/l)来指示铬是否完全氧化。

7.1.5 加入5 ml稀释的盐酸(4.2)后，继续煮 5 min,直至所有的粉红色应全部消失。如果持续沸腾5 min后，高锰酸盐的颜色仍在，则再加5 ml盐酸，再煮沸5 分钟, 如果有必要，重复此操作，直到高锰酸盐的颜色完全消失（此时保证溶液呈重铬酸钾的橙红色，且氯化银白色沉淀明显可见）。

7.1.6 将溶液冷却至室温，按7.2规定的方法，用硫酸亚铁铵溶液(4.9)进行电位滴定。

7.2滴定

将盛有测试溶液的烧杯放在滴定仪(5.1)的搅拌器上，插入指示电极(5.1)和参比电极(5.1.2)，然后连接到电压表(5.1.4)上。打开搅拌器，按表1用相应浓度的硫酸亚铁铵溶液(4.9.1.1或4.9.1.2)滴定 ，快速加入滴定剂，直到接近终点。（可预滴定至近终点余5ml左右）继续以 0.l ml或逐滴加入滴定剂，每滴一次达到电位平衡后，记录滴定管读和电位的读数，继续滴定通过终点。通过插值或滴定曲线确定终点(见9.2)。

7.3空白试验

在测定的同时，按照同样的程序，使用用于测定的所有试剂的相同数量进行空白试验。

7.4测定次数

平行测定至少两次。

* 1. 8 结果的表述

8.1 结果计算

按下述公式（1）计算铬含量，以质量的百分比%（m/m）表示：

…………….………………….…（1）

式中：

*V0*——硫酸亚铁铵滴定空白消耗的体积，单位为毫升（mL）；

*V3*——硫酸亚铁铵滴定样品消耗的体积，单位为毫升（mL）；

c ——硫酸亚铁铵溶液的实际浓度，单位为摩尔/升（mol/L）；

*m* ——试料的质量，单位为克（g）；

*0.01733*——1ml硫酸亚铁溶液（c=1mol/l）相当于铬的质量，以g表示（%）。

8.2精密度

8.2.1实验室间试验

六个国家的14个实验室参加了镍合金分析方法的实验室间试验。其中10个实验室报出了完整的结果。表2所示成分的六个样品，分别在不同天进行了重复测定。

表2 测试样品的成分含量%（m/m）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Al | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Si | Ti |
| 825 | 0.2 | 0.07 | 21 | 1.6 | 30 | 0.7 | 余量 | 0.4 | 1.1 |
| 902 | 0.4 | 0.05 | 5 | 0.04 | 48 | 0.4 | 余量 | 0.35 | 2.5 |
| 3920 | 0.15 | 2 | 19 | 0.1 | 3 | 0.3 | 余量 | 0.6 | 2.3 |
| 3927 | 0.1 | 1 | 20 | 0.05 | 44 | 0.4 | 余量 | 0.8 | 0.6 |
| 7013 | 1.5 | 17 | 20 | 0.2 | 0.2 | 0.05 | 余量 | 0.7 | 2.4 |
| 7049 | 1 | 0.01 | 15 | 0.15 | 7 | 0.8 | 余量 | 0.3 | 2.3 |

8.2.2统计分析

根据IS0 5725采用重复测定的方法，对实验室间试验的结果进行评估。用ISO 5725:1986中描述的科克伦和迪克森检验对数据进行了统计异常值检验。

科克伦检验的原理是如果一组结果与其他结果相比，实验室内的差异太大，那么这些结果就是一个异常值。迪克森的测试是为了确定一个实验室的平均值是否与其他实验室的平均值相差太远。这两个测试都是在95%的置信水平上应用的。

在95%置信水平下，按照ISO 5725:1986计算了重复性和重现性。

表3给出了精密度结果见数据。

表3 精度数据(质量分数%)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准样品 | 平均值 | 室内标准差 | 室间标准差 | 重复性 | 再现性 |
| 825 | 21.37 | 0.042 | 0.00 | 0.12 | 0.12 |
| 903 | 5.17 | 0.051 | 0.00 | 0.14 | 0.14 |
| 3920 | 19.19 | 0.046 | 0.032 | 0.13 | 0.16 |
| 3927 | 20.31 | 0.057 | 0.055 | 0.16 | 0.22 |
| 7013 | 19.52 | 0.071 | 0.00 | 0.20 | 0.20 |
| 7049 | 15.04 | 0.048 | 0.022 | 0.14 | 0.20 |

8.2.2.4对于样品825，一个实验室被拒绝因为Cochran和Dixon离群值，两个实验室被拒绝因为Cochran离群值。 对于样品3920和7049，一个实验室被分别拒绝因科克伦异常值。然而，所有这些结果都可以被归类为统计上的离群，并且在IS0 5725中给出的不那么严格的临界水平上不会被拒绝。

* 1. 9分析步骤说明

9.1含钒合金

如果钒存在于合金中，会使铬的结果产生正偏差。铬对钒的毫克重量之比是0,340。因此，如果已知钒的含量，可以用铬的含量减去钒的含量乘以0,340进行修正。在钒的质量分数为0.2%时，这个修正是质量分数0,068%，约为该方法重现性的一半，被认为是不显著的。

9.2终点的确定

电位终点的准确和可重复性评价不同于正常的目视终点检测，因为滴定通常在等当点之后进行。经典的s型滴定曲线显示在等当点附近电势急剧上升。曲线陡峭部分的中点通常是拐点，因此与对称滴定曲线的等当点重合。对于不对称滴定曲线，当真等当点与中点不重合时，电位的变化通常大到足以使滴定误差可以忽略不计。

手动电位滴定是缓慢的，因为每次加入滴定剂后都要建立和记录平衡电位。在等当点附近，应以小的增量加入滴定剂，在观察到电势的大变化后，至少应进行三次测量。根据记录的数据，可以通过绘制滴定曲线和从曲线的陡峭部分插值来确定终点。然而，更可取的是计算一阶导数(dE/dV)，它在等当点有一个最大值。终点体积的准确值可以通过计算势能对体积的二阶导数来确定，体积在数值上应该等于零。如果在大的电位变化前后加入等量的滴定液，很容易看出二阶导数函数在两次滴加之间改变了符号。因此，它一定在某一点上通过了零点，而该点由插值确定。

使用自动滴定仪直接记录滴定曲线或以数字形式处理数据，具有很大的优势。在本文件中推荐使用这样的仪器。

* 1. 10试验报告

测试报告应包括以下信息：

1. 所用方法的引用；
2. 样品、实验室和分析日期或检测报告的识别所需的所有信息；
3. 结果及其表达单位；
4. 独立重复次数；
5. 在测定过程中注意到的任何异常特征；
6. 本文件未规定的任何操作或可能影响结果的任何操作；
7. 负责人签字。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_