



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 4699.2—2008

代替 GB/T 4699.2—1984, GB/T 5687.1—1985, GB/T 10323—1988

## 铬铁和硅铬合金 铬含量的测定 过硫酸铵氧化滴定法和电位滴定法

Ferrosilicochromium—  
Determination of chromium content—  
The ammonium persulfate oxidation titrimetric method and  
potentiometric titration method

2008-05-13 发布

2008-11-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会

发布

## 前 言

本部分是对 GB/T 5687.1—1985《铬铁化学分析方法 过硫酸铵容量法测定铬量》、GB/T 10323—1988《铬铁、硅铬合金化学分析方法 电位滴定法测定铬量》和 GB/T 4699.2—1984《硅铬合金化学分析方法 碱熔-过硫酸铵氧化容量法测定铬量》的整合修订。

本部分代替 GB/T 5687.1—1985、GB/T 10323—1988 和 GB/T 4699.2—1984。

本部分与 GB/T 5687.1—1985、GB/T 10323—1988 和 GB/T 4699.2—1984 比较,主要变化如下:

- 方法适用范围扩展到铬铁和硅铬合金;
- 测定范围调整为 25.00%~80.00%;
- 过氧化钠的用量由 7 g~11 g 调整为 8 g;
- 硫酸(1+1)的用量由 40 mL~60 mL 调整为 50 mL。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由冶金工业信息标准研究院归口。

本部分起草单位:五矿(湖南)铁合金有限责任公司。

本部分主要起草人:黄燕、杨茂、王慧、陈浪、罗建伟。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 4699.2—1984;
- GB/T 5687.1—1985;
- GB/T 10323—1988。

# 铬铁和硅铬合金 铬含量的测定

## 过硫酸铵氧化滴定法和电位滴定法

警告:使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

### 1 范围

本部分规定了过硫酸铵氧化滴定法和电位滴定法测定铬铁与硅铬合金中的铬含量。

本部分适用于铬铁与硅铬合金中铬含量的测定。测定范围(质量分数):25.00%~80.00%

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过在本部分中的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 4010 铁合金化学分析用试料的采取和制备

### 3 方法一:过硫酸铵氧化滴定法

#### 3.1 原理

试料用酸分解或碱熔(酸难溶试料)后,用过硫酸铵氧化铬,以盐酸和硫酸锰分解高锰酸后,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液还原铬,用高锰酸钾标准滴定溶液进行逆滴定。

#### 3.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

3.2.1 过氧化钠:分析纯。

3.2.2 无水碳酸钠,固体。

3.2.3 过硫酸铵,固体。

3.2.4 硝酸, $\rho$  1.42 g/mL。

3.2.5 氢氟酸, $\rho$  1.14 g/mL。

3.2.6 硫酸, $\rho$  1.84 g/mL。

3.2.7 磷酸, $\rho$  1.70 g/mL。

3.2.8 硫酸,1+1。

3.2.9 硫酸,1+4。

3.2.10 盐酸,1+3。

3.2.11 高锰酸钾溶液,3 g/L。

3.2.12 硝酸银溶液,5 g/L。

3.2.13 硫酸锰溶液,100 g/L。

3.2.14 过硫酸铵溶液,200 g/L。用时配制。

3.2.15 二苯胺磺酸钠溶液,1 g/L。

3.2.16 高锰酸钾标准滴定溶液,0.10 mol/L。

3.2.16.1 配制:称取 3.3 g 高锰酸钾,加入盛有 1 050 mL 水的烧瓶中,加热至微沸,保持 1 h~2 h,放置于暗处过夜,用玻璃过滤器过滤上部澄清的液体,移入用蒸汽洗涤过 30 min 的棕色瓶中,混匀并储于暗处。

GB/T 4699.2—2008

3.2.16.2 标定:称取 2.000 0 g 经 150℃~200℃干燥过 1 h~1.5 h 的草酸钠基准试剂,加水溶解后移入 250 mL 容量瓶中稀释至 250 mL,混匀。移取 25.00 mL 此溶液,加入 200 mL 水、10 mL 硫酸(3.2.6),使溶液温度达到 25℃~30℃,边缓慢搅动边用高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.16)滴定至微红色,静置至红色消失,加热至 50℃~60℃,继续用高锰酸钾标准滴定溶液缓慢滴定到微红色,保持 30 s 不褪色为终点(在滴加至终点前 0.5 mL~1 mL 时应逐滴加入,待前一滴褪色后再加入下一滴)。

另外,于 200 mL 水中慢慢加入 10 mL 硫酸(3.2.6),加热至 55℃~60℃,做空白试验来进行校正。  
按式(1)计算高锰酸钾标准滴定溶液的浓度:

$$c_1 = \frac{m \times 25}{V_1 \times 0.067 01 \times 250} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$c_1$ ——标定后高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.16)的浓度, mol/L;

$m$ ——称取草酸钠的量, g;

$V_1$ ——经空白试验校正后所消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

0.067 01——1.00 mL 高锰酸钾标准滴定溶液 [ $(1/5\text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ ] 相当的草酸钠的量, g/mol。

3.2.17 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(0.10 mol/L)

3.2.17.1 配制:先在 300 mL 水中加入 30 mL 硫酸(3.2.6),冷却后加 40 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ,待完全溶解后再加约 700 mL 水,混匀。

3.2.17.2 标定:移取 25.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17.1),加入 25 mL 水,5 mL 磷酸(3.2.7),用高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.16.1)滴定至微红色。

按式(2)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度:

$$c_2 = \frac{c_1 V_3}{V_2} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$c_2$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17)的浓度, mol/L;

$c_1$ ——标定后的高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.16)的浓度, mol/L;

$V_3$ ——滴定时所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

$V_2$ ——移取硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL。

3.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

3.3.1 坩埚:铁、镍或刚玉坩埚,容量 30 mL。

3.4 取制样

按照 GB/T 4010 的规定进行取制样。

3.4.1 中碳、高碳铬铁、硅铬合金试料应通过 0.125 mm 筛孔。

3.4.2 微碳、低碳、中碳铬铁试料(钻样)应通过 1.68 mm 筛孔。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料量

称取 0.500 g 试料,准确至 0.000 1 g

3.5.2 测定

3.5.2.1 试料溶液的制备

3.5.2.1.1 用酸溶解微碳、低碳、中碳铬铁。将试料(3.5.1)置于 300 mL 烧杯中,加入 20 mL 磷酸(3.2.7),盖上表面皿,加热至试料完全溶解并微冒白烟时取下,稍冷(溶液仍保持流动性时),立即加入

20 mL 硫酸(3.2.9)、5 mL 硝酸(3.2.4),煮沸约 1 min,赶走氮的氧化物。冷却后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。移取 50.00 mL 溶液移入 500 mL 烧杯中,加入 20 mL 硫酸(3.2.6),用温水稀释至约 200 mL。

3.5.2.1.2 用酸溶解硅铬合金。将试料(3.5.1)置于铂皿中,加入 10 mL~15 mL 氢氟酸(3.2.5),逐滴加入 15 mL 硝酸(3.2.4),加热至试料完全分解。加入 20 mL 硫酸(3.2.8)和 5 mL 磷酸(3.2.7),加热至硫酸烟出现,冷却。用水洗涤皿壁再加热至硫酸烟出现,冷却,用 40 mL~60 mL 热水溶解盐类,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。移取 50.00 mL 溶液移入 500 mL 烧杯中,加入 20 mL 硫酸(3.2.6),用温水稀释至约 200 mL。

3.5.2.1.3 试料的碱熔融法。将试料(3.5.1)移入 30 mL 镍坩埚中,加入 7 g 过氧化钠(3.2.1)和 3 g 碳酸钠(3.2.2),充分搅匀,并用 1 g 过氧化钠(3.2.1)覆盖在表面上。徐徐加热使试料熔化后,于约 700℃ 保持约 5 min,并不断摇动使其熔化。

自然冷却后,将坩埚放入 500 mL 的烧杯中,加入 100 mL 热水,浸出熔融物,冷却后,加入 50 mL 硫酸(3.2.8),煮沸约 15 min。冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。移取 50.00 mL 溶液于 500 mL 烧杯中,加入 20 mL 硫酸(3.2.6)和 5 mL 磷酸(3.2.7),用温水稀释至约 200 mL。

3.5.2.2 氧化还原法滴定

加入 0.5 mL 高锰酸钾溶液(3.2.11),然后加入 10 mL 硝酸银溶液(3.2.12)、25 mL 过硫酸铵溶液(3.2.14),加热煮沸将铬氧化成重铬酸,当出现高锰酸的微红色后再煮沸 5 min(使过剩的过硫酸铵分解),加入 5 mL 盐酸(3.2.10)、5 mL 硫酸锰溶液(3.2.13),煮沸至高锰酸完全分解后,继续煮沸约 2 min~3 min,如仍残留有高锰酸颜色或二氧化锰的沉淀,再加 2 mL~3 mL 盐酸(3.2.10),继续加热煮沸至高锰酸完全分解,二氧化锰沉淀完全消失。冷却至室温,加水保持溶液体积约为 250 mL。

用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17)滴定至重铬酸还原后,再过量地加入 5 mL~10 mL,加入 2 滴~3 滴二苯胺磺酸钠溶液(3.2.15),立即用高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.16)滴定至溶液呈紫色为终点。

3.6 结果计算

按式(3)计算铬的含量(质量分数):

$$w(\text{Cr})(\%) = \frac{(V_1 - V_2 \cdot k) \cdot c_2 \cdot T}{m \cdot r} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- $V_1$ ——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17)的用量, mL;
- $V_2$ ——滴定时所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.16)的体积, mL;
- $k$ ——高锰酸钾标准滴定溶液相当于硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积比;
- $c_2$ ——标定后的硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17)的浓度, mol/L;
- $m$ ——试料量, g;
- $T$ ——1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17)相当的铬的量, g/mol;
- $r$ ——试液分取比。

3.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 1 所列允许差。

表 1

%

铬含量(质量分数)	允许差
>25.00~50.00	0.40
≥50.00	0.50(酸溶) 0.60(碱溶)

## GB/T 4699.2—2008

## 4 方法二:电位滴定法

## 4.1 原理

试料用酸分解或碱熔(酸难溶试料)后,以银离子为催化剂,用过硫酸铵氧化铬,加入盐酸分解高锰酸后,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液电位滴定测得铬和钒的含量;用高锰酸钾再氧化钒,以亚硝酸盐破坏过量的高锰酸盐,再以尿素破坏过量的亚硝酸盐,然后用硫酸亚铁铵标准滴定溶液电位滴定测得钒量,根据差数计算铬量。

## 4.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

4.2.1 过氧化钠:分析纯。

4.2.2 无水碳酸钠,固体。

4.2.3 过硫酸铵,固体。

4.2.4 尿素,固体。

4.2.5 磷酸, $\rho$  1.70 g/mL。

4.2.6 硝酸, $\rho$  1.42 g/mL。

4.2.7 氢氟酸, $\rho$  1.14 g/mL。

4.2.8 硫酸,1+1。

4.2.9 盐酸,2+3。

4.2.10 硝酸银溶液,5 g/L。

4.2.11 高锰酸钾溶液,25 g/L。

4.2.12 亚硝酸钾溶液,10 g/L。

4.2.13 高锰酸钾标准滴定溶液,1 mol/L。

4.2.13.1 配制:称取 3.3 g 高锰酸钾,加入盛有 1 050 mL 水的烧瓶中,加热至微沸,保持 1 h~2 h,放置于暗处过夜,用玻璃过滤器过滤上部澄清的液体,移入用蒸汽洗涤过 30 min 的棕色瓶中,混匀并储于暗处。

4.2.13.2 标定:称取 2.000 0 g 经 150℃~200℃干燥过 1 h~1.5 h 的草酸钠基准试剂,加水溶解后移入 250 mL 容量瓶中稀释至 250 mL,混匀。移取 25.00 mL 此溶液,加入 200 mL 水、10 mL 硫酸( $\rho$  1.84 g/mL),使溶液温度达到 25℃~30℃,边缓慢搅动边用高锰酸钾标准滴定溶液(4.2.13)滴定至微红色,静置至红色消失,加热至 50℃~60℃,继续用高锰酸钾标准滴定溶液缓慢滴定到微红色,保持 30 s 不褪色为终点(在滴加至终点前 0.5 mL~1 mL 时应逐滴加入,待前一滴褪色后再加入下一滴)。

另外,于 200 mL 水中慢慢加入 10 mL 硫酸( $\rho$  1.84 g/mL),加热至 55℃~60℃,做空白试验来进行校正。

按式(4)计算高锰酸钾标准滴定溶液的浓度:

$$c_1 = \frac{m \times 25}{V_1 \times 0.067 01 \times 250} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$c_1$ ——标定后高锰酸钾标准滴定溶液(3.2.13)的浓度, mol/L;

$m$ ——称取草酸钠的量, g;

$V_1$ ——经空白试验校正后所消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

0.067 01——1.00 mL 高锰酸钾标准滴定溶液 [ $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ ] 相当的草酸钠的量, g/mol。

4.2.14 硫酸亚铁铵标准滴定溶液, 0.1 mol/L。

4.2.14.1 配制:先在 300 mL 水中加入 30 mL 硫酸( $\rho$  1.84 g/mL),冷却后加 40 g 硫酸亚铁铵

$[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ,待完全溶解后再加约 700 mL 水,混匀。

4.2.14.2 标定:移取 25.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.14.1),加入 25 mL 水,5 mL 磷酸(4.2.5),用高锰酸钾标准滴定溶液(4.2.13)滴定至微红色。

按式(5)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度:

$$c_2 = \frac{c_1 V_3}{V_2} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$c_2$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.14)的浓度, mol/L;

$c_1$ ——标定后的高锰酸钾标准滴定溶液(4.2.13)的浓度, mol/L;

$V_3$ ——滴定时所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

$V_2$ ——移取硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL。

#### 4.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

4.3.1 坩埚:铁、镍或刚玉坩埚,容量 30 mL。

4.3.2 电位滴定仪:配有铂和甘汞电极。

4.3.3 电动搅拌器或磁搅拌器。

#### 4.4 取制样

按照 GB/T 4010 的规定进行取制样。

4.4.1 中碳、高碳铬铁、硅铬合金试料应通过 0.125 mm 筛孔。

4.4.2 微碳、低碳、中碳铬铁试料(钻样)应通过 1.68 mm 筛孔。

#### 4.5 分析步骤

##### 4.5.1 试料量

称取 0.500 g 试料,准确至 0.000 1 g。

##### 4.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

##### 4.5.3 测定

###### 4.5.3.1 试料溶液的制备

4.5.3.1.1 将试料(4.5.1)置于以盛有 7 g 过氧化钠(4.2.1)和 3 g 碳酸钠(4.2.2)的坩埚中,仔细混匀,并用 1 g 过氧化钠(4.2.1)覆盖在表面上。徐徐加热使试料熔化后,于约 700℃ 保持约 5 min,并不断摇动使其熔化,冷却。

将坩埚放入 600 mL 烧杯中,加入约 150 mL 水中,盖上表皿,小心加热至熔融物浸出,取出坩埚洗净,冷却,加入 50 mL 硫酸(4.2.8),加热至溶液澄清,取下,将溶液稀释至约 300 mL。

4.5.3.1.2 用酸溶解低碳铬铁(含碳量不大于 0.50%)。将试料(4.5.1)置于 600 mL 烧杯中,加入 25 mL 硫酸(4.2.8),缓慢地加热 20 min 直至试料完全溶解,加入 5 mL 磷酸(4.2.5)并蒸发至冒烟,冷却。加入 40 mL 水,加热至沸,用硝酸(4.2.6)氧化并煮沸 2 min,然后用热水稀释至 400 mL。

4.5.3.1.3 用酸溶解硅铬合金(含碳量不大于 1.00%)。将试料(4.5.1)置于铂皿中,加入 10 mL~15 mL 氢氟酸(4.2.7),逐滴加入 15 mL 硝酸(4.2.6),加热至试料完全分解。加入 20 mL 硫酸(4.2.8)和 5 mL 磷酸(4.2.5)加热至硫酸烟出现,冷却。用水洗涤皿壁再加热至硫酸烟出现,冷却。用 40 mL~60 mL 水溶解盐类后移入 600 mL 烧杯中,用水洗涤铂皿并将洗涤物收集于烧杯中,稀释至约 300 mL,加热至盐类完全溶解。

###### 4.5.3.2 氧化还原

加入 20 mL 硝酸银溶液(4.2.10)、3 滴高锰酸钾溶液(4.2.11)和 8 g 过硫酸铵(4.2.3),煮沸 10 min(若煮沸 5 min 后高锰酸的颜色没有出现,则逐次加入 0.5 g 过硫酸铵于热溶液中直至颜色出

GB/T 4699.2—2008

现)。再加入 0.5 mL 盐酸(4.2.9)以还原过量的高锰酸盐,待高锰酸盐颜色消失后继续煮沸 5 min(若高锰酸的颜色没有消退,则逐次加入 0.5 mL 盐酸煮沸直至颜色消失),将溶液冷却至室温。

4.5.3.3 电位滴定

4.5.3.3.1 按 4.5.3.1.1 熔融试料时加入 10 mL 磷酸(4.2.5),按 4.5.3.1.2 和 4.5.3.1.3 溶解试料时加入 5 mL 磷酸(4.2.5)。将烧杯放在搅拌器上(4.3.3),将已连接在电位滴定仪上的电极(4.3.2)放入溶液中。

4.5.3.3.2 在连续搅拌的同时,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.14)滴定至电位偏转约 200 mV(若试料中含铬量大于 31%时,则先移入 50.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液,试料中含铬量大于 68%时,则先移入 100.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液),所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的量相当于铬钒含量。

4.5.3.3.3 逐滴加入高锰酸钾溶液(4.2.11)至明显的粉红色保持 1 min 以上(粉红色的颜色出现指示了钒的再氧化,还可以通过相应的电位增加来识别),再逐滴加入亚硝酸钾溶解(4.2.12)至高锰酸盐颜色消失并观察到电位的变化,然后过量 2 滴,加入约 0.5 g 尿素(4.2.4)以破坏过量的亚硝酸根,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.14)滴定至电位偏转,所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的量相当于钒量。

4.6 结果计算

按式(6)计算铬的含量(质量分数):

$$w(\text{Cr})(\%) = \frac{T(V_2 - V_3)}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- T——1 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.14)相当于铬量,g/mol;
- V<sub>2</sub>——滴定铬钒含量时所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.14)的体积,mL;
- V<sub>3</sub>——滴定钒时所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.14)的体积,mL;
- m——试料量,g。

4.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差

表 2 %

铬含量(质量分数)	允 许 差
>25.00~50.00	0.40
≥50.00	0.50(酸溶) 0.60(碱溶)

5 试验报告

试验报告应包括下列内容。

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- b) 遵守本部分规定的程度;
- c) 分析结果及其表示;
- d) 测定中观察到的异常现象;
- e) 对分析结果可能有影响而本部分未包括的操作,或者任选的操作。



中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
铬铁和硅铬合金 铬含量的测定  
过硫酸铵氧化滴定法和电位滴定法  
GB/T 4699.2—2008

\*

中国标准出版社出版发行  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字

2008年7月第一版 2008年7月第一次印刷

\*

书号:155066·1-32266 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 4699.2—2008