

合金及铁粉中铁量的测定

总则及一般规定按 GB 1467-78 执行。

一、三氯化钛-重铬酸钾容量法

1. 方法提要

试样用盐酸-硝酸混酸分解，加高氯酸冒烟，回流，氧化铬并使铈酸等脱水，用热盐酸溶解可溶性盐类，用氢氧化铵沉淀铁与镍、铬等元素分离。氢氧化铁用盐酸溶解，钨酸钠为指示剂，三氯化钛还原三价铁。过量的低价钛用重铬酸钾氧化。用二苯胺磺酸钠作指示剂，重铬酸钾标准溶液滴定。

适用范围：本法适用于高温合金和精密合金。

测定范围：0.50~8.0%。

2. 试剂：

硝酸（比重1.42）。

高氯酸（比重1.67）。

氢氧化铵（比重0.90）。

盐酸（比重1.19）、（1+3）、（5+95）。

硫酸-磷酸混合酸：将150毫升硫酸（比重1.84）、200毫升磷酸（比重1.69），缓慢倒入650毫升水中，并不断搅拌，冷却。

钨酸钠溶液（25%）：称取25克钨酸钠，溶于72毫升水中，如有沉淀，则需过滤。加3毫升磷酸（比重1.69），混匀。

三氯化钛溶液：取含15~20%的三氯化钛溶液用盐酸（5+95）稀释20倍，混匀。

二苯胺磺酸钠溶液（0.2%）。

硫酸亚铁铵溶液：称取4.5克硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，用硫酸（5+95）溶解并稀释至1升，混匀。

重铬酸钾标准溶液（0.01000N）：称取0.4903克基准重铬酸钾（预先经145~150℃烘干1小时，置于干燥器中，冷却至室温），用水溶解，移入1000毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3. 分析步骤

称取试样^①（随同试样做试剂空白），置于400毫升烧杯中，加20~30毫升溶样酸^②，盖上表面皿，微热（溶液温度不超过105℃）至试样溶解。用少量水冲洗表面皿和杯壁，加8~12毫升高氯酸（比重1.67），徐徐加热至冒烟，盖上表面皿，回流4~5分钟^③，打开表面皿，继续加热蒸发除掉大部分高氯酸。

稍冷，加200毫升热盐酸（5+95）溶解可溶性盐类。加热至60~70℃，搅拌，滴加氢氧化铵（比重0.90）^④至出现的氢氧化物溶解比较缓慢后，再一次迅速地加15~20毫升氢氧化铵（比重0.90），不断搅拌，使块状钨酸等全部溶解，加热煮沸5分钟〔如试样中钨、钼含量高于2%，应再加10毫升

氢氧化铵（比重 0.90），搅拌，加热 2~3 分钟但不要煮沸。稍静置，趁热用快速滤纸过滤。用热的氢氧化铵（5+95）洗涤烧杯，如杯壁有沉淀，用带橡皮头的玻璃棒擦净，全部移至滤纸上。用热的氢氧化铵（5+95）洗涤沉淀 7~10 次，再用热水洗涤 1~2 次。用 35 毫升热盐酸（1+3）分 4~5 次将沉淀溶于原烧杯中，用热水洗涤滤纸 8~10 次^⑤。

用水稀释溶液至 130 毫升，搅拌，加 15 滴 25% 钨酸钠溶液。滴加三氯化钛溶液至出现稳定的蓝色，缓缓滴加 0.01000N 重铬酸钾溶液至蓝色消失，不记毫升数^⑥。立即加 10 毫升硫酸—磷酸混合酸，3 滴 0.2% 二苯胺磺酸钠溶液，用 0.01000N 重铬酸钾标准溶液滴定至溶液呈现紫色 30 秒钟不消失为终点。

试剂空白溶液：随试样所得的空白溶液，在加硫酸—磷酸混合酸之前，加 2.00 毫升硫酸亚铁铵溶液，用 0.01000N 重铬酸钾标准溶液滴定至终点后，记下所消耗的毫升数，再加 2.00 毫升硫酸亚铁铵溶液，再用 0.01000N 重铬酸钾标准溶液滴定至终点，记下毫升数。

铁的百分含量按下式计算：

$$\text{Fe} (\%) = \frac{N \times [V - (V_1 - V_2)] \times 0.05585}{W} \times 100$$

式中： V ——滴定试液所消耗重铬酸钾溶液的体积（毫升）；
 V_1 ——第 1 次滴定试剂空白溶液所消耗重铬酸钾标准溶液的体积（毫升）；
 V_2 ——第 2 次滴定试剂空白溶液所消耗重铬酸钾标准溶液的体积（毫升）；
 N ——重铬酸钾标准溶液的当量浓度；
 W ——称样量（克）；

0.05585——每毫克当量铁的重量（克）。

注：① 试样含铁 0.5%，称样 2.000 克；含铁 1~3%，称样 1.0000 克；含铁 3~8%，称样 0.5000 克。

② 高温合金试样，用盐酸（比重 1.19）滴加硝酸（比重 1.42）或适当比例的盐酸—硝酸混合酸溶解；精密合金试样，一般用硝酸（1+1）或适当比例的硝酸—盐酸溶解。

③ 如试样含铌等高于 0.1% 时，加 15 毫升高氯酸（比重 1.67）回流约 10 分钟。

④ 如试样含钴，在滴加氢氧化铵前加 2~5 克氯化铵。

⑤ 如试样中钨、钼含量高，一次分离不好，应进行二次分离。如试样中含钒量在 0.1% 以上，应以氢氧化钠溶液进行分离。分离方法如下：将盐酸（1+3）溶解氢氧化铁的溶液和洗液用水稀释至 200 毫升，加热至 60~70°C，不断搅拌，缓慢滴加 20% 氢氧化钠溶液，待生成的氢氧化铁溶解变慢后，再一次加 5 毫升 20% 氢氧化钠溶液，煮沸 5 分钟，取下，稍静置，趁热用快速滤纸过滤。用 1% 氢氧化钠溶液洗净烧杯，并洗涤滤纸 3~4 次，再用热水洗涤 3~4 次，用 35 毫升热盐酸（1+3）分 4~5 次，将沉淀溶于原烧杯中，用热水洗涤滤纸 8~10 次。以下按分析步骤进行。

⑥ 氧化三氯化钛的温度在 30°C 左右为好。

二、三氯化钛—重铬酸钾容量法

1. 方法提要

试样用盐酸溶解，靛红作指示剂，用三氯化钛还原高价铁，重铬酸钾氧化过量的三价钛，用二苯胺磺酸钠作指示剂，重铬酸钾标准溶液滴定。

适用范围：本法只适用于铁粉。

测定范围：96% 以上。

2. 试剂

盐酸（1+1）。

三氯化钛溶液（4%）：称取 4 克金属钛，加 70 毫升盐酸（比重 1.19）溶解后，加 2 粒锌粒，用水稀释至 100 毫升。也可用市售的三氯化钛溶液配制。

三氯化钛溶液（0.4%）：将 4% 三氯化钛溶液用盐酸（1+1）稀释 10 倍，用时现配。

靛蓝二磺酸钠（靛红）溶液（0.1%）：称取0.1克靛红溶于水中，加5滴硫酸（1+1），用水稀释至100毫升，混匀。

二苯胺磺酸钠溶液（0.2%）：称取0.2克二苯胺磺酸钠，用水溶解并稀释至100毫升，混匀。

硫酸—磷酸混合酸：将100毫升硫酸（1+1）缓慢倒入825毫升水中，混匀，加75毫升磷酸（比重1.69），混匀。

重铬酸钾标准溶液（0.05000 N）：称取2.4515克基准重铬酸钾（预先经140~150℃烘1小时后，置于干燥器中，冷却至室温）溶于水后，移入1000毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

重铬酸钾溶液（约0.005 N）：移取10毫升0.05000 N重铬酸钾标准溶液，用水稀释至100毫升，混匀。

三氯化铁溶液（8%）：称取8克三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）用水溶解并稀释至100毫升，混匀。

3. 分析步骤

称取0.1400克^①试样（随同试样做试剂空白），置于250毫升烧杯中，加30毫升盐酸（1+1），盖上表面皿，低温加热至试样完全溶解^②。

用少量水吹洗表面皿和烧杯壁，加4滴0.1%靛红溶液，滴加4%三氯化钛溶液还原铁至溶液呈绿色，再滴加0.4%三氯化钛溶液至溶液呈黄色，用约0.005 N重铬酸钾溶液回滴至溶液呈稳定蓝色。立即加150毫升硫酸—磷酸混合酸，加4~6滴0.2%二苯胺磺酸钠溶液，用0.05000 N重铬酸钾标准溶液滴定至紫色为终点。

试剂空白：在加0.2%二苯胺磺酸钠溶液之前，加2毫升8%三氯化铁溶液，用0.05000 N重铬酸钾标准溶液滴定到终点。

铁的百分含量按下式计算：

$$\text{Fe}(\%) = \frac{N \times (V_1 - V_2) \times 0.05585}{W} \times 100$$

式中： V_1 ——滴定试液所消耗重铬酸钾标准溶液的体积（毫升）；

V_2 ——滴定试剂空白溶液所消耗重铬酸钾标准溶液的体积（毫升）；

N ——重铬酸钾标准溶液的当量浓度；

W ——称样量（克）；

0.05585——每毫克当量铁的重量（克）。

注：① 称取0.14克试样可以使0.05 N重铬酸钾标准溶液的滴定体积控制在50毫升以内。

② 试样难溶时可加少量氟化铵助溶，盐酸（1+1）量可增加至40毫升，或用焦硫酸钾回渣处理。

三、邻菲罗啉光度法

1. 方法提要

试样经酸溶解后，用高氯酸冒烟回流氧化铬，用氢氧化铵沉淀铁与铬、镍等元素分离。于微酸性溶液中，用抗坏血酸将铁还原成二价。二价铁与邻菲罗啉生成桔红色络合物，测其吸光度。

适用范围：本法适用于高温合金和精密合金。

测定范围：0.10~1.0%。

2. 试剂

硝酸（比重1.42）。

高氯酸（比重1.67）。

盐酸（1+1）、（5+95）。

氢氧化铵（比重0.90）、（1+1）、（5+95）。

柠檬酸铵溶液（30%）。

抗坏血酸溶液（5%）：用时现配。

邻菲罗啉溶液 (0.25%)。

铁标准溶液:

(甲) 称取 0.0715 克三氧化二铁 (99.9% 以上, 预先经 110~120℃ 烘 1 小时后, 置于干燥器中, 冷却至室温), 置于铂坩埚中, 加 5 克焦硫酸钾, 于 500~600℃ 熔融至透明, 冷却, 用硫酸 (5+95) 浸取, 加热溶解盐类, 冷却至室温, 移入 500 毫升容量瓶中, 用硫酸 (5+95) 稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1 毫升含 100 微克铁。

(乙) 移取 100.00 毫升铁标准溶液 (甲), 置于 500 毫升容量瓶中, 用硫酸 (5+95) 稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1 毫升含 20 微克铁。

3. 分析步骤

称取 0.2000 克试样 (随同试样做试剂空白), 置于 400 毫升烧杯中, 加 10~20 毫升溶样酸^①, 盖上表面皿, 微热 (溶液温度不超过 105℃) 至试样完全溶解。

用少量水冲洗表面皿和杯壁, 加 8~10 毫升高氯酸 (比重 1.67)^②, 加热至冒烟, 并回流 4~5 分钟。打开表面皿, 继续蒸发除掉大部分高氯酸。

稍冷后, 加 200 毫升热盐酸 (5+95) 溶解可溶性盐类。加热至 60~70℃, 搅拌, 滴加氢氧化铵 (比重 0.90) 至刚出现氢氧化物沉淀后, 再一次迅速地加 15~20 毫升氢氧化铵 (比重 0.90), 不断搅拌使钨酸等全部溶解, 加热煮沸 5 分钟 (如试样中钨、钼含量高于 2%, 应再加 10 毫升氢氧化铵 (比重 0.90), 搅拌, 加热 2~3 分钟, 但不要煮沸)。稍静置, 用快速滤纸过滤, 用热氢氧化铵 (5+95) 洗涤烧杯, 如杯壁有沉淀, 用带橡皮头的玻璃棒擦净, 全部移至滤纸上, 用热氢氧化铵 (5+95) 洗涤沉淀 7~10 次, 再用热水洗涤 1~2 次。

用 30 毫升热盐酸 (1+1) 分 3~5 次将氢氧化铁溶解于原烧杯中, 用热水洗涤滤纸 8~10 次, 溶液冷却至室温, 移入 100 毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

移取试样溶液 10.00~50.00 毫升 (使铁量在 80~320 微克), 置于 100 毫升容量瓶中, 加 3 毫升 30% 柠檬酸铵溶液, 用氢氧化铵 (1+1) 和盐酸 (1+1) 调节溶液至 pH 3~5 (刚果红试纸呈现红色), 加 5 毫升 5% 抗坏血酸溶液、10 毫升 0.25% 邻菲罗啉溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 放置 10 分钟。

将上述显色溶液移入 2 厘米液槽中, 以试剂空白为参比, 在分光光度计上, 于波长 500nm 处, 测其吸光度。从工作曲线上查出相应的铁量。

工作曲线的绘制:

移取 0、4.00、8.00、12.00、16.00 毫升铁标准溶液 (乙), 分别置于 5 个 100 毫升容量瓶中, 加 3 毫升 30% 柠檬酸铵溶液, 以下按分析步骤进行。以不加铁标准溶液的显色液为参比, 测其吸光度, 绘制工作曲线。

铁的百分含量按下式计算:

$$\text{Fe}(\%) = \frac{\gamma \times 10^{-6}}{W \times \frac{V_1}{V}} \times 100$$

式中: γ ——从工作曲线上查得的铁量 (微克);

V ——试液总体积 (毫升);

V_1 ——移取试液体积 (毫升)

W ——称样量 (克)。

注: ① 高温合金试样, 用盐酸 (比重 1.19) 滴加硝酸 (比重 1.42) 或适当比例的盐酸—硝酸溶解。精密合金试样, 一般用硝酸 (1+1) 或适当比例的硝酸—盐酸溶解。

② 如试样含钨、钼高于 0.1% 时, 加 12 毫升高氯酸 (比重 1.67) 回流约 10 分钟。

四、铁量允许差

| 含 铁 量 (%) | 允 许 差 (%) |
|-----------|-----------|
| 0.10~0.50 | 0.02 |
| 0.51~1.00 | 0.03 |
| 1.01~2.00 | 0.05 |
| 2.01~3.00 | 0.06 |
| 3.01~4.00 | 0.08 |
| 4.01~8.00 | 0.10 |
| 96%以上 | 0.40 |

此允许差仅为保证与判定分析结果的准确度而设，与其他部门不发生任何关系。在平行分析二份或二份以上试样时所得之分析数据的极差值不超过所载允许差二倍者(即±允许差以内)，均应认为有效，以求得平均值。

用标准试样校验时，结果偏差不得超过所载允许差。

注：自本标准实施之日起，YB 945 (1) -78 作废。