



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 223.11—2008  
代替 GB/T 223.11—1991

## 钢铁及合金 铬含量的测定 可视滴定或电位滴定法

Iron, steel and alloy—Determination of chromium content—  
Visual titration or potentiometric titration method

(ISO 4937:1986, MOD)

2008-09-11 发布

2009-05-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布  
中国国家标准化管理委员会

## 前 言

GB/T 223 的本部分代替 GB/T 223.11—1991《钢铁及合金化学分析方法 过硫酸铵氧化容量法测定铬量》。

本部分此次修订,名称改为《钢铁及合金 铬含量的测定 可视滴定或电位滴定法》,包括二个分析方法:方法一可视滴定法和方法二电位滴定法。

本部分方法一与 GB/T 223.11—1991 相比较,主要做了以下修改:

- 修改了测定含量范围;
- 增加了用理论计算法校正钒干扰的内容;
- 增加了分析中对试剂和水的说明内容并修改溶液浓度的表示方法;
- 修改了试料量及其表示;
- 修改了结果计算式中量的表示并增加了用理论计算法校正钒干扰的计算公式;
- 重新组织精密度试验。

本部分方法二修改采用 ISO 4937:1986《钢铁 铬含量的测定 电位或可视滴定法》,与 ISO 4937:1986 相比较,主要做了以下修改:

- 仅采用了其中的电位滴定法,技术内容与其一致;
- 在“仪器”和对“含钒试样的滴定”中各增加一个注。

本部分的附录 A、附录 B、附录 C 均为资料性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位:钢铁研究总院、太原钢铁公司。

本部分主要起草人:王克娟、畅小军、罗倩华、戴学谦。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 223—1963,GB/T 223.11—1982,GB/T 223.11—1991。

# 钢铁及合金 铬含量的测定

## 可视滴定或电位滴定法

**警告:**使用 GB/T 223 的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

GB/T 223 的本部分规定了用可视滴定或电位滴定法测定铬含量。

本部分方法一适用于生铁、碳素钢、合金钢、高温合金和精密合金中质量分数为 0.10%~35.00% 铬含量的测定;方法二适用于钢铁中质量分数为 0.25%~35.00% 铬含量的测定。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 223 的本部分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)或修订版均不适用于本部分,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 223.13 钢铁及合金化学分析方法 硫酸亚铁铵滴定法测定钒量

GB/T 223.14 钢铁及合金化学分析方法 钽试剂萃取光度法测定钒量

GB/T 223.76 钢铁及合金化学分析方法 火焰原子吸收光谱法测定钒量

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义 (GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法 (GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB 12805 实验室玻璃仪器 滴定管

GB 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法 (GB/T 20066—2006,ISO 14284:1996,IDT)

GB/T 20125 低合金钢 多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

### 3 方法一 可视滴定法

#### 3.1 原理

试料用酸溶解后,在硫酸、磷酸介质中,以硝酸银为催化剂,用过硫酸铵将铬氧化至铬(VI),用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

含钒试样,以亚铁-邻菲罗啉溶液为指示剂,加过量的硫酸亚铁铵标准滴定溶液,以高锰酸钾溶液回滴;或者采用适当的钒国家标准测定后,用理论计算法校正钒的干扰。

试液中存在 2 mg 以下铈不干扰测定。

#### 3.2 试剂

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去离子水或相当纯度的水。

3.2.1 无水乙酸钠。

3.2.2 盐酸,  $\rho$  约 1.19 g/mL。

3.2.3 盐酸,  $\rho$  约 1.19 g/mL, 稀释为 1+3。

3.2.4 硝酸,  $\rho$  约 1.42 g/mL。

3.2.5 磷酸,  $\rho$  约 1.69 g/mL。

3.2.6 硫酸,  $\rho$  约 1.84 g/mL, 稀释为 1+1。

3.2.7 硫酸,  $\rho$  约 1.84 g/mL, 稀释为 5+95。

3.2.8 氢氟酸,  $\rho$  约 1.15 g/mL。

3.2.9 硫酸-磷酸混合酸: 于 600 mL 水中加入 320 mL 硫酸(3.2.6)及 80 mL 磷酸(3.2.5)混匀。

3.2.10 硝酸银溶液, 10 g/L。称取 1.0 g 硝酸银溶于 100 mL 水中, 滴加数滴硝酸(3.2.4), 贮于棕色瓶中。

3.2.11 过硫酸铵溶液, 300 g/L, 用前配制。

3.2.12 氯化钠溶液, 50 g/L。

3.2.13 硫酸锰溶液, 40 g/L。

3.2.14 苯代邻氨基苯甲酸溶液, 2 g/L。称取 0.2 g 试剂置于 300 mL 烧杯中, 加 0.2 g 无水碳酸钠, 加 20 mL 水加热溶解, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

3.2.15 亚铁-邻菲罗啉溶液: 称取 1.49 g 邻菲罗啉、0.98 g 硫酸亚铁铵置于 300 mL 烧杯中, 加 50 mL 水, 加热溶解, 冷却, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

3.2.16 铬标准溶液

3.2.16.1 铬储备液, 2.000 g/L。

称取 5.657 8 g 预先经 150 °C 烘 1 h 后, 置于干燥器中冷却至室温的重铬酸钾(基准), 置于烧杯中, 用水溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1 mL 含 2.000 mg 铬。

3.2.16.2 铬标准溶液 A, 1.000 g/L。

移取 50.00 mL 铬储备液(3.2.16.1)置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1 mL 含 1.000 mg 铬。

3.2.16.3 铬标准溶液 B, 0.500 g/L。

移取 25.00 mL 铬储备液(3.2.16.1)置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1 mL 含 0.500 mg 铬。

3.2.17 硫酸亚铁铵标准滴定溶液

3.2.17.1 配制

称取 6 g、12 g、24 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , 分别溶解于硫酸(3.2.7)中, 并用硫酸(3.2.7)稀释至 1 000 mL 混匀。得到浓度分别为 0.015 mol/L、0.03 mol/L、0.06 mol/L 的硫酸亚铁铵溶液。

3.2.17.2 标定及指示剂的校正

于 3 个 500 mL 锥形瓶中, 各加 50 mL 硫酸-磷酸混合酸(3.2.9), 加热蒸发至冒硫酸烟, 稍冷, 加水 50 mL, 冷却至室温, 分别加入铬标准溶液(其铬含量应与试料中铬质量相近), 用水稀释至 200 mL, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17.1)滴定至溶液呈淡黄色, 加 3 滴苯代邻氨基苯甲酸溶液(3.2.14), 继续滴定至由玫瑰红色变为亮绿色为终点。读取所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积(mL)。再加相同量的铬标准溶液, 再用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17.1)滴定至由玫瑰红色变为亮绿色为终点。两者消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的差值, 即为 3 滴苯代邻氨基苯甲酸溶液的校正值。将此值加入滴定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积(mL)中, 再行计算。3 份铬标准溶液所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积(mL)的极差值, 不超过 0.05 mL, 取其平均值。

按式(1)计算单位体积硫酸亚铁铵标准滴定溶液相当于铬的质量:

$$T = \frac{V \times c}{V_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$T$ ——单位体积硫酸亚铁铵标准滴定溶液相当于铬的质量,单位为克每毫升(g/mL);

$V$ ——移取铬标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_1$ ——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积(包括指示剂校正)的平均值,单位为毫升(mL);

$c$ ——铬标准溶液的浓度,单位为克每毫升(g/mL)。

### 3.2.18 高锰酸钾溶液的配制及标定

#### 3.2.18.1 配制

称取 0.48 g、0.95 g 或 1.9 g 高锰酸钾,分别置于 1 000 mL 烧杯中,用水溶解后加 5 mL~10 mL 磷酸(3.2.5),用水稀释至 1 000 mL,贮于棕色瓶中,在阴凉处放置 6 d~10 d,使用前用坩埚式过滤器过滤后使用。

#### 3.2.18.2 标定

移取 25.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17.1)3 份,分别置于 250 mL 锥形瓶中,以相应浓度的高锰酸钾溶液滴定至溶液呈粉红色,在 1 min~2 min 内不消失为终点,3 份硫酸亚铁铵标准滴定溶液所消耗高锰酸钾体积(mL)的极差值,不超过 0.05 mL,取其平均值。

按式(2)计算高锰酸钾溶液相当于硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积比:

$$K = \frac{25.00}{V_2} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$K$ ——高锰酸钾溶液相当于硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积比;

$V_2$ ——滴定所消耗高锰酸钾溶液的体积,单位为毫升(mL);

25.00——移取硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

### 3.3 取制样

按 GB/T 20066 或适当的国家标准取制样。

### 3.4 分析步骤

#### 3.4.1 试料量

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 1

铬含量(质量分数)/%	称样量/g
0.10~2.00	2.00
>2.00~10.00	2.00~0.50
>10.00~35.00	0.50~0.15

注:在称取的试料中含钨、含锰量控制在 100 mg 以下,否则终点不易辨认。

#### 3.4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

## 3.4.3 测定

## 3.4.3.1 试料溶解与处理

## 3.4.3.1.1 一般试样

将试料(3.4.1)置于500 mL锥形瓶中,加50 mL硫酸-磷酸混合酸(3.2.9),加热至试料全部溶解。

## 3.4.3.1.2 硫酸-磷酸混合酸不易溶解的试样

将试料(3.4.1)置于500 mL锥形瓶中,加适量的盐酸(3.2.2)及硝酸(3.2.4),加热溶解,再加50 mL硫酸-磷酸混合(3.2.9)。

## 3.4.3.1.3 含高硅的试样

将试料(3.4.1)置于500 mL锥形瓶中,加50 mL硫酸-磷酸混合酸(3.2.9),加热至试料全部溶解,滴加数滴氢氟酸(3.2.8)。

## 3.4.3.1.4 试料处理

向3.4.3.1.1、3.4.3.1.2、3.4.3.1.3试液中滴加硝酸(3.2.4)氧化,直至激烈作用停止后,按表2补加磷酸(3.2.5),继续加热蒸发至冒硫酸烟。高碳、高铬、高钼试料在冒硫酸烟时滴加硝酸(3.2.4)氧化至溶液清晰,碳化物全部破坏为止。

表 2

品种	称取试样情况	补加磷酸(3.2.5) mL	加无水乙酸钠(3.2.1) g
不含钨及不含钒	称取试样 2 g	5~10	—
	称取试样中小于 2 g 但试样中含碳化物高	5~10	—
含钨不含钒	称取试样中含钨小于 30 mg	10	—
	称取试样中含钨大于 30 mg~100 mg	20	—
含钒不含钨	称取试样小于 1 g	10	10
	称取试样 1 g~2 g	15	15
	称取试样大于 2 g	20	20
钒钨共存	称取试样中含钨小于 10 mg	15~25	15~25
	称取试样中含钨大于 10 mg~100 mg	25~30	25~30

## 3.4.3.2 氧化铬

将3.4.3.1.4得到的试液,稍冷,用水稀释至200 mL(生铁试料如有沉淀时,用水稀释至100 mL,以中等密滤纸过滤,用水洗涤5次~6次,并稀释至200 mL),加5 mL硝酸银溶液(3.2.10)[试液中含铬量大于50 mg时加10 mL硝酸银溶液(3.2.10)]、20 mL过硫酸铵溶液(3.2.9)(如试液中含50 mg铬、40 mg锰时加30 mL),摇匀,加热煮沸至溶液呈现稳定的紫红色[如试液中含锰量低,可滴加2滴~4滴硫酸锰溶液(3.2.13)],继续煮沸5 min,取下,加5 mL盐酸(3.2.3),煮沸至红色消失,此时若因含锰量高,加5 mL盐酸(3.2.3)未完全分解高锰酸,溶液呈红色时,再补加2 mL~3 mL盐酸(3.2.3),煮沸2 min~3 min至完全分解。取下,冷却至室温。

## 3.4.3.3 滴定

## 3.4.3.3.1 不含钒的试样

将3.4.3.2得到的试液,先用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17.1)滴定至溶液呈淡黄色,加3滴苯代邻氨基苯甲酸溶液(3.2.14)继续滴定至由玫瑰红色转变为亮绿色为终点。

## 3.4.3.3.2 含钒的试样

## 3.4.3.3.2.1 高锰酸钾返滴定法

将3.4.3.2得到的试液,先用适宜浓度的硫酸亚铁铵标准滴定溶液(3.2.17.1)滴定至六价铬的黄

色转变为亮绿色之前,加 5 滴亚铁-邻菲罗啉溶液(3.2.15),继续滴定至溶液呈现稳定的红色,并过量 5 mL,再加 5 滴亚铁-邻菲罗啉溶液(3.2.15),以浓度相近的高锰酸钾溶液(3.2.18)回滴至红色初步消失,按表 2 加入无水乙酸钠(3.2.1),待乙酸钠溶解后,继续用高锰酸钾溶液(3.2.18)缓慢滴定至淡蓝色(含铬量高时为蓝绿色)为终点。

亚铁-邻菲罗啉溶液要消耗高锰酸钾溶液(3.2.18)须按下法校正:

在作完高锰酸钾相当于硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积比的标定后的两份溶液中,一份加 10 滴亚铁-邻菲罗啉溶液(3.2.15),另一份加 20 滴,各用与滴定试液相同浓度的高锰酸钾溶液(3.2.18)滴定,两者消耗高锰酸钾溶液(3.2.18)体积的差值,即为 10 滴亚铁-邻菲罗啉溶液(3.2.15)的校正值。此值应从过量的硫酸亚铁铵标准滴定溶液所消耗高锰酸钾溶液的体积(mL)中减去。

### 3.4.3.3.2.2 理论值计算法

先按 3.4.3.3.1 进行滴定,得到铬和钒的含量;再按理论值进行校正。1%钒相当于 0.34%铬。

钒含量可以按 GB/T 223.13、GB/T 223.14、GB/T 223.76 或 GB/T 20125 规定的操作进行测定,也可以按适当的钒国际标准进行测定。

注:当溶液中铬含量小于等于 10 mg 时,用浓度为 0.015 mol/L 的硫酸亚铁铵溶液进行滴定;当溶液中铬含量在 10 mg~25 mg 时,用浓度为 0.03 mol/L 的硫酸亚铁铵溶液进行滴定;当溶液中铬含量大于 25 mg 时,用浓度为 0.06 mol/L 的硫酸亚铁铵溶液进行滴定。

## 3.5 结果计算

### 3.5.1 不含钒的试样

按式(3)计算试样中的铬含量  $w_{Cr}$ ,以质量分数表示:

$$w_{Cr} = \frac{V_3 \times T}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$V_3$ ——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积(包括指示剂校正值),单位为毫升(mL);

$T$ ——单位体积硫酸亚铁铵标准滴定溶液相当于铬的质量,单位为克每毫升(g/mL);

$m$ ——试料量,单位为克(g)。

### 3.5.2 含钒的试样

#### 3.5.2.1 高锰酸钾返滴定法

按式(4)计算试样中的铬含量  $w_{Cr}$ ,以质量分数表示:

$$w_{Cr} = \frac{(V_4 - V_5 \times K) \times T}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$V_4$ ——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

$V_5$ ——过量硫酸亚铁铵标准滴定溶液所消耗高锰酸钾溶液的体积减去亚铁-邻菲罗啉溶液的校正值后的体积,单位为毫升(mL);

$K$ ——高锰酸钾溶液相当于硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积比;

$T$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液对铬的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

$m$ ——试料量,单位为克(g)。

#### 3.5.2.2 理论值计算法

按式(5)计算试样中的铬含量  $w_{Cr}$ ,以质量分数表示:

$$w_{Cr} = \frac{V_6 \times T}{m} \times 100 - w_V \times 0.34 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$V_6$ ——滴定铬和钒含量所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积(包括指示剂校正值),单位为毫升(mL);

$T$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液对铬的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

$m$ ——试料量,单位为克(g);

$w_v$ ——钒的质量分数;

0.34——钒的校正系数。

### 3.6 精密度

方法一的精密度是在2007年选择11个水平由8个实验室进行共同试验,每个实验室对每个铬的水平按照GB/T 6379.1的规定重复性条件下测定3次确定的。各实验室报出的原始数据(测定值)见附录A(资料性附录)。原始数据按照GB/T 6379.2进行统计分析,精密度见表3。

表 3

铬含量(质量分数)/%	重复性限 $r$	再现性限 $R$
0.11~33.00	$\lg r = -1.772\ 0 + 0.618\ 1 \lg m$	$\lg R = -1.460\ 4 + 0.659\ 0 \lg m$
$m$ 是两个测定值的平均值(质量分数)。		

重复性限( $r$ )、再现性限( $R$ )按以上表3给出的方程求得。

在重复性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于重复性限( $r$ ),以大于重复性限( $r$ )的情况不超过5%为前提;

在再现性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限( $R$ ),以大于再现性限( $R$ )的情况不超过5%为前提。

## 4 方法二 电位滴定法

### 4.1 原理

试料用适当的酸溶解,在硫酸银存在下,在酸性介质中,用过硫酸铵将铬氧化至铬(VI),用盐酸还原锰(VII),用硫酸亚铁铵标准溶液还原铬(VI)。

在电位滴定中,随着硫酸亚铁铵标准溶液的不断加入,通过测量电位的变化,确定等当点。

### 4.2 试剂

除非另有说明,分析中仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或纯度相当的水,不存在氧化或还原行为。

4.2.1 尿素。

4.2.2 高氯酸, $\rho$ 约1.67 g/mL。

4.2.3 氢氟酸, $\rho$ 约1.15 g/mL。

4.2.4 磷酸, $\rho$ 约1.69 g/mL。

4.2.5 硝酸  $\rho$ 约1.42 g/mL。

4.2.6 盐酸, $\rho$ 约1.19 g/mL,稀释为1+1。

4.2.7 盐酸, $\rho$ 约1.19 g/mL,稀释为1+10。

4.2.8 硫酸, $\rho$ 约1.84 g/mL,稀释为1+1。

4.2.9 硫酸, $\rho$ 约1.84 g/mL,稀释为1+5。

4.2.10 硫酸, $\rho$ 约1.84 g/mL,稀释为1+19。

4.2.11 硫酸银溶液,5 g/L。

4.2.12 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 溶液,500 g/L,用前配制。

4.2.13 硫酸锰 $[\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 溶液,4 g/L。

4.2.14 硫酸锰 $[\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 溶液,100 g/L。

4.2.15 高锰酸钾溶液,5 g/L。

4.2.16 亚硝酸钠溶液,3 g/L,用前配制。



4.2.17 氨基磺酸溶液 $[\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}]$ , 100 g/L。

该溶液仅能稳定 1 周。

## 4.2.18 硫酸亚铁铵标准溶液, 硫酸介质中, 此溶液 1 mL 相当于 2 mg 铬。

## 4.2.18.1 溶液的配制

称取 46 g 六水合硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , 溶于 500 mL 水中, 加入 110 mL 硫酸(4.2.8), 冷却, 稀释至 1 000 mL, 混匀。

## 4.2.18.2 溶液的电位标定(使用前进行)

量取 30.0 mL 重铬酸钾标准溶液(4.2.19), 移入 600 mL 烧杯中, 加入 45 mL 硫酸(4.2.9), 加水至约 400 mL。按照 4.5.3.3.1 规定的条件进行滴定。

由式(6)计算相应的硫酸亚铁铵浓度  $c_1$ , 以每毫升铬的质量(mg)表示。

$$c_1 = \frac{30.0 \times 1.733}{V_7} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$V_7$ ——标定消耗的硫酸亚铁铵的体积, 单位为毫升(mL);

30.0——量取的重铬酸钾标准溶液(4.2.19)的体积, 单位为毫升(mL);

1.733——1 mL 重铬酸钾标准溶液(4.2.19)中铬(VI)的质量, 单位为毫克(mg)。

## 4.2.19 重铬酸钾标准溶液

称取 4.903 1 g(精确至 0.000 1 g)预先在 150 °C 干燥至恒重并在干燥器中冷却后的重铬酸钾, 用水溶解并定量转移至 1 000 mL 的单标容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此标准溶液 1 mL 含 1.733 mg 的铬。

## 4.3 仪器

普通的实验仪器及下列仪器:

电位滴定装置: 可以用铂-甘汞电极(见注)测定电位的不同。

注: 也可以用铂和其他参比电极进行测定, 但需要重新做滴定曲线, 以确定滴定终点。

所有玻璃量器均应符合 GB 12805、GB 12806 或 GB 12808 规定的 A 级。

## 4.4 取制样

按照 GB/T 20066 或适当的钢铁国家标准进行制样。

## 4.5 分析步骤

警告: 通常在有氨、亚硝酸烟雾或有机物存在时, 高氯酸蒸发可能会引起爆炸。

## 4.5.1 试料

按表 4 称取试样, 精确至 0.000 1 g。

表 4

铬含量(质量分数)/%	称样量/g
0.25%~2.00%	2.00
>2.00%~10.00%	1.00
>10.00%~25.00%	0.50
>25.00%~35.00%	0.25

## 4.5.2 空白试验

按照相同的步骤, 用相同试剂, 但不加试料, 随同试料做空白试验。

### 4.5.3 测定

#### 4.5.3.1 试料的制备

##### 4.5.3.1.1 非合金钢和铁

将试料(4.5.1)置于 600 mL 烧杯中,加入 60 mL 的硫酸(4.2.9)和 10 mL 的磷酸(4.2.4),加热溶解,然后用 15 mL 硝酸(4.2.5)氧化,加热至冒白色浓烟,冷却并加入 100 mL 水。

为了加速高硅试料的溶解,可加几滴氢氟酸(4.2.3)(见 4.5.3.2 注 1)。

##### 4.5.3.1.2 铬镍合金钢和铁

将试料(4.5.1)置于 600 mL 烧杯中,加入 25 mL 盐酸(4.2.6),加热溶解,然后用 15 mL 硝酸(4.2.5)氧化。若特别难溶,加入 1 mL~2 mL 氢氟酸(4.2.3),然后加入 20 mL 硫酸(4.2.8)和 10 mL 磷酸(4.2.4),加热至冒白色浓烟。

冷却后,再加 15 mL 硝酸(4.2.5)于冒烟的溶液中,如有必要再加硝酸,直到碳化物被完全分解,继续冒烟赶尽氮氧化物,冷却,加入 100 mL 水(见 4.5.3.2 注 1)。

##### 4.5.3.1.3 含钨钢

将试料(4.5.1)置于 600 mL 烧杯中,加入 25 mL 盐酸(4.2.6),然后加入 20 mL 硫酸(4.2.8)和 10 mL 磷酸(4.2.4),加热至停止冒泡。若特别难溶,加入 1 mL~2 mL 氢氟酸(4.2.3),用 15 mL 硝酸(4.2.5)氧化,然后加热至冒白色浓烟。

冷却后,再加 15 mL 硝酸(4.2.5)于冒烟的溶液中,如有必要再加硝酸,直到碳化物被完全分解,继续冒烟赶尽氮氧化物,冷却,加入 100 mL 水(见 4.5.3.2 注 1)。

##### 4.5.3.1.4 高合金钢和铁或高硅钢和铁

将试料(4.5.1)置于 750 mL 的锥形瓶中,加入 20 mL 盐酸(4.2.6),10 mL 硝酸(4.2.5)和 1 mL 氢氟酸(4.2.3)。

当停止冒泡后,加入 30 mL 高氯酸(4.2.2),加热至冒白烟,盖上表面皿,继续加热至合金完全溶解(白烟保留在锥形瓶中),冷却。

加 30 mL 水,煮沸 5 min,冷却(见 4.5.3.2 注 1)。定量转移至 600 mL 烧杯中,加 20 mL 硫酸(4.2.8),10 mL 磷酸(4.2.4)和 70 mL 水。

#### 4.5.3.2 铬的氧化和滴定的准备

如有必要,用衬有纸浆的过滤器过滤除去石墨碳,用硫酸(4.2.10)冲洗,用温水稀释至约 350 mL,加 20 mL 硫酸银溶液(4.2.11)和 10 mL 过硫酸铵溶液(4.2.12),盖上表面皿,并煮沸 10 min(见注 2)。

为分解高锰酸,先加入 15 mL 盐酸(4.2.7),继续煮沸 3 min 后,如有必要再逐滴加入盐酸(4.2.7),直至紫色消失(见注 3)。煮沸 10 min 直到形成的氯化物的气味消失,迅速冷却至室温。

注 1: 对于特殊样品(如高铬和高碳样品)可能溶解不完全。在这种情况下,需要对残渣进行熔融,并与试液合并。

注 2: 可观察到高锰酸的紫色,如果试料中仅含有少量的锰,加入约 5 mL 硫酸锰溶液(4.2.13),以确保高锰酸紫色易观察。

注 3: 完全氧化后,可看到高锰酸的紫色,必须加入盐酸(4.2.7)。

#### 4.5.3.3 滴定

##### 4.5.3.3.1 不含钒的试样

将电位滴定装置的电极(4.3.1)置于盛有待滴定的溶液(4.5.3.2)的烧杯中,最好用电磁搅拌器搅拌,用滴定管加入硫酸亚铁铵标准溶液(4.2.18),直至出现电位突跃(见注),在终点附近要缓慢滴定,记录滴定体积  $V_0$ (mL)。

用铂-甘汞电极测量,电位突跃在 300 mV 左右,而等当点在 700 mV~900 mV。

注:溶液中铬含量小于 40 mg 时,用 20 mL 的滴定管;铬含量大于 40 mg 时,用 50 mL 滴定管。

#### 4.5.3.3.2 含钒的试样

按 4.5.3.3.1 所述滴定,在这种情况下,钒和铬同时测定,记录滴定体积  $V_{10}$  (mL),高锰酸钾把钒和铬同时氧化。要想只氧化钒,在加入高锰酸钾溶液(4.2.15)的同时,用铂-甘汞电极测定氧化电位,逐滴加入高锰酸钾溶液(4.2.15),直到电位由 1 000 mV 突跃到 1 160 mV。

维持该电位 2 min 之后,

——可以加入约 10 mL 亚硝酸钠溶液(4.2.16),还原过量的高锰酸钾,大约 1 min 后再加入 3 g 尿素(4.2.1),待电位稳定在 800 mV 附近后,搅拌并按 4.5.3.3.1 所述滴定。

——也可以通过逐滴加入亚硝酸钠溶液(4.2.16),还原过量的高锰酸钾,直到电位稳定在 770 mV 附近。加入 5 mL 氨基磺酸溶液(4.2.17)(电位为 780 mV),然后加入 30 mL 磷酸(4.2.4),搅拌,按 4.5.3.3.1 所述滴定。

记录滴定体积  $V_{11}$  (mL)。

注:也可按 4.5.3.3.1 所述滴定,测定出铬和钒的含量,再按理论值进行校正。1%钒相当于 0.34%铬。

### 4.6 结果表示

#### 4.6.1 计算方法

##### 4.6.1.1 不含钒的试样

按式(7)计算铬含量  $w_{Cr}$ ,以质量分数表示:

$$w_{Cr} = \frac{(V_9 - V_8) \times c_1}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$V_8$ ——滴定空白试液(4.5.2)所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液(4.2.18)的体积,单位为毫升(mL);

$V_9$ ——滴定铬(4.5.3.3.1)所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液(4.2.18)的体积,单位为毫升(mL);

$c_1$ ——相应的硫酸亚铁铵标准溶液(4.2.18)浓度,以每毫升铬的质量(mg)表示;

$m$ ——试料量,单位为克(g)。

##### 4.6.1.2 含钒的试样

按式(8)计算铬含量  $w_{Cr}$ ,以质量分数表示:

$$w_{Cr} = \frac{(V_{10} - V_{11}) \times c_1}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$V_{10}$ ——滴定铬和钒所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液(4.2.18)的体积,单位为毫升(mL);

$V_{11}$ ——滴定钒所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液(4.2.18)的体积,单位为毫升(mL);

$c_1$ ——相应的硫酸亚铁铵标准溶液(4.2.18)浓度,以每毫升铬的质量(mg)表示;

$m$ ——试料量,单位为克(g)。

#### 4.6.2 精密度

方法二的精密度试验是在 1983 年~1984 年由 11 个实验室,对 10 个水平的铬含量进行测试,每个实验室对每个水平的铬含量按 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下,测定 2 次。

使用的测试样品资料见附录 B。

根据 GB/T 6379.2,对得到的测定结果进行统计分析。

结果表明,铬含量与实验结果的重复性限( $r$ )和再现性限( $R$ )间呈对数关系,汇总于表 5。数据图示由附录 C 给出。

表 5

铬含量(质量分数)/%	重复性限/ $r$	再现性限/ $R$
0.250	0.013	0.019
0.500	0.019	0.028
1.00	0.027	0.041
2.5	0.044	0.067
5.0	0.064	0.098
10.0	0.092	0.143
15.0	0.114	0.179
20.0	0.132	0.209
25.0	0.149	0.236
35.0	0.178	0.284

## 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。

## 附录 A

(资料性附录)

## 方法一 共同精密度试验原始数据

方法一中铬原始数据见表 A.1。

表 A.1

实验室	铬含量(质量分数)/%										
	水平-1	水平-2	水平-3	水平-4	水平-5	水平-6	水平-7	水平-8	水平-9	水平-10	水平-11
1	0.113	0.245	0.556	2.14	5.20	7.45	12.09	18.90	22.88	28.03	32.98
	0.114	0.247	0.555	2.14	5.23	7.44	12.06	18.91	22.91	28.01	33.10
	0.114	0.246	0.557	2.14	5.22	7.44	12.05	18.90	22.95	28.12	33.04
2	0.117	0.246	0.552	2.12	5.20	7.69	12.07	18.93	22.97	28.10	32.85
	0.118	0.247	0.553	2.11	5.22	7.67	12.02	18.85	22.93	28.05	32.89
	0.120	0.248	0.554	2.11	5.21	7.68	12.00	18.90	22.89	28.14	32.87
3	0.121	0.252	0.544	2.05	5.15	7.66	12.12	18.88	22.77	28.22	33.16
	0.122	0.247	0.552	2.08	5.08	7.68	12.08	19.02	22.77	28.27	33.07
	0.118	0.245	0.542	2.13	5.19	7.71	12.04	18.92	22.82	28.13	32.97
4	0.112	0.241	0.544	2.07	5.14	7.68	12.01	18.93	22.87	28.05	32.88
	0.113	0.243	0.544	2.08	5.14	7.66	12.01	18.95	22.94	28.04	32.88
	0.112	0.242	0.545	2.08	5.15	7.68	12.00	18.94	22.90	28.08	32.87
5	0.112	0.243	0.537	2.09	5.17	7.67	11.98	18.92	22.89	28.08	32.87
	0.112	0.243	0.544	2.07	5.17	7.67	12.00	18.94	22.90	28.09	32.86
	0.111	0.242	0.545	2.07	5.15	7.66	11.98	18.94	22.92	28.06	32.89
6	0.106	0.242	0.537	2.04	5.16	7.63	11.90	18.74	22.73	27.88	32.80
	0.106	0.243	0.539	2.03	5.17	7.61	11.91	18.77	22.77	27.86	32.86
	0.107	0.241	0.540	2.04	5.17	7.61	11.91	18.75	22.75	27.78	32.83
7	0.113	0.244	0.549	2.04	5.10	7.65	12.11	18.99	22.89	28.14	33.33
	0.117	0.249	0.556	2.09	5.18	7.72	12.09	18.96	22.91	28.14	33.38
	0.119	0.246	0.561	2.11	5.23	7.68	12.19	19.01	22.91	28.22	33.38
8	0.115	0.249	0.548	2.10	5.16	7.71	12.00	18.90	22.97	28.02	32.88
	0.113	0.248	0.546	2.09	5.15	7.69	12.02	18.92	22.95	28.04	32.92
	0.114	0.246	0.546	2.09	5.14	7.70	12.03	18.88	22.96	27.99	33.02

**附 录 B**  
(资料性附录)

方法二 国际合作试验附加资料

在方法二中 4.6.2 的表 5 是源自 1983 年~1984 年由 4 个国家的 11 个实验室对 10 个钢铁样品进行国际合作分析试验的结果。

试验结果在 1984 年 ISOTC17/SC1N578、N588 和 N599 文件报出。

所用试样的成分见表 B.1。

**表 B.1 试样组成**

样 品	化学成分(质量分数)/%								
	Cr	C	Si	Mn	Mo	Ni	V	W	Co
IRSID102-1	0.261	0.389	0.281	0.367	1.2	4.4	—	—	—
BAM182-1	0.591	0.790	0.368	0.389	—	0.152	0.177	—	—
IRSID110-1	1.54	0.987	0.446	0.367	—	0.378	0.259	—	—
IRSID210-1	3.92	0.762	0.200	0.250	8.15	—	1.650	1.54	0.185
IRSID276-1	5.29	0.364	0.985	0.368	1.47	0.178	0.541	—	—
IRSID201-1	12.33	0.291	0.843	0.363	—	0.202	(0.02)	—	—
IRSID279-1	15.64	0.088	0.516	0.258	—	1.603	(0.02)	—	—
CTIFA	(19.5)	(2.5)	(0.45)	(0.655)	(1.4)	(1.2)	(0.02)	—	—
IRSIDB	(27.0)	(0.02)	(0.27)	(0.115)	(0.016)	(0.15)	(0.014)	—	(0.32)
NBS890	32.4	2.91	0.67	0.62	0.018	0.397	0.45	—	—

注:带括号的数值表示不确定值。

附录 C  
(资料性附录)  
方法二 精密度数据的图示

方法二中铬含量与重复性限( $r$ )和再现性限( $R$ )之间的对数关系见图 C.1。

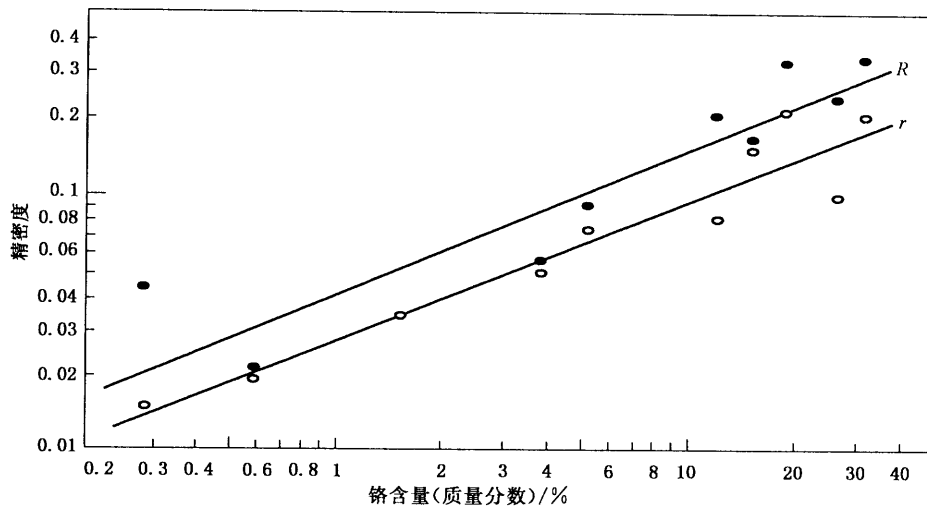


图 C.1 方法二中铬含量与重复性限( $r$ )和再现性限( $R$ )之间的对数关系

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
钢 铁 及 合 金 铬 含 量 的 测 定  
可 视 滴 定 或 电 位 滴 定 法  
GB/T 223.11—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

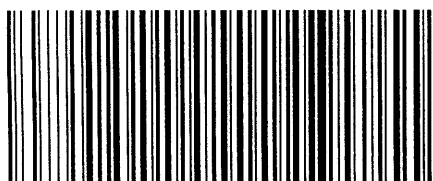
中 国 标 准 出 版 社 秦 皇 岛 印 刷 厂 印 刷  
各 地 新 华 书 店 经 销

\*

开 本 880×1230 1/16 印 张 1.25 字 数 28 千 字  
2008 年 12 月 第 一 版 2008 年 12 月 第 一 次 印 刷

\*

书 号 : 155066 · 1-35067 定 价 18.00 元



GB/T 223.11-2008

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