

快速准确测定钢中钼含量

长特三厂中试 杨道兴

【摘要】 通过实验详细研究了在硫酸介质中以铜(II)作催化剂,抗坏血酸作还原剂,用硫氰酸盐光度法测定钢中钼含量时,硫酸的酸度,磷酸浓度,硫氰酸盐的浓度,铁(III)的影响情况,得出了一种快速准确测定钢中钼含量的分析方法,适宜测定钼含量 $\geq 0.05\%$ 的钢中钼含量的测定。

【关键词】 铁(III) 硫氰酸盐 硫酸的酸度

TG11 B

常用的测定钢中钼含量的硫氰酸盐光度法有三种。一种是在硫酸和高氯酸介质中用氯化亚锡作还原剂的方法,该方法准确度高,但钒、钨、铜、钴的影响严重,其允许存在量很小。第二种是在高氯酸介质中用抗坏血酸作还原剂的方法,该方法稳定性很好。第三种是在硫酸介质中用抗坏血酸作还原剂的方法,其稳定性较第二种差。第二、第三种方法,由于采用抗坏血酸作还原剂,因而钒、钨、钴不影响,在高氯酸介质中铜的允许存在量较大,在硫酸介质中铜的允许存在量与硫酸的浓度有关。后两种方法,由于铁(III)还原不彻底,铁(III)的影响严重,第三种比第二种较小。后两种方法采用三价铁离子作催化剂加速钼的显色反应因而其准确度较差,只适宜用基体和含量相近的标样作近似准确的分析。我厂生产的钢,品种多,基体差异很大,多数钢的钨、钼、钴、铜的含量高,因而,第一种方法适用范围小,后两种方法由于铁(III)的影响,准确度较差,又难以满足分析要求。鉴于用抗坏血酸作还原剂的情况下,除了铁(III)之外,钢中其余元素皆不影响,对钼(VI)与硫氰酸盐的显色反应,铜(II)的催化效果比Fe(III)好,且铜(II)形成硫氰酸盐配合物的吸收对钼在测定可忽略不计,铁(III)在硫酸介质中比在高氯酸介质中影响小以及硫酸成本较低的特点,本文通过实验,得出了一种在硫酸介质中以Cu²⁺作催化剂通过增大抗坏血酸用量,将Fe³⁺的影响定量化的测定钢中钼含量的快速、准确测定方法。

1 主要试剂及仪器

- 钼标液 0.0 \geq 000mg 钼(VI)/ml, $[H_2SO_4] \doteq 0.00736M, [H_3PO_4] \doteq 0.0006M$
- 铜标液 {0.2174mg Cu²⁺/ml [HClO₄] $\doteq 0.011M$ }
- 铁标液 $\geq 0.000mg Fe^{3+}/ml$ { [HClO₄] $\doteq 0.6M$ }
- 硫酸 (1:1)
- 磷酸 $\geq 85\%$
- 抗坏血酸 0.85 M
- 硫氰酸铵 3.30 M
- 722 光栅分光光度计

2 试验方法

显色液:于 50 毫升量瓶中加入钼标液 5.00 毫升,1.00 毫升铜标液,摇匀。加入 x₁ 毫升硫酸,摇匀。加入 x₂ 毫升磷酸,摇匀。加入 x₃ 毫升铁标液,摇匀。加入 x₄ 毫升抗坏血酸,摇匀。溶液冷至室温且紫色退为无色加入 y 毫升硫氰酸铵,摇匀。用水稀至刻度,摇匀。

参比液:除不加铜标液和硫氰酸铵外,其余同显色液。

室温放置 30~40 分钟后,于 722 光栅分光光度计上,选取 3cm 比色皿, $\lambda = 450nm$,以参比液为参比,测其吸光度。

3 结果及讨论

3.1 在不含铁(III)情况下,钼的显色反

应随硫氰酸盐浓度,硫酸浓度,磷酸浓度等的变化之变化情况

当 $y = 4.00$, $x_3 = 0.00$, $x_4 = 5.00$ 时,控制不同的 x_1 和 x_2 测得的吸光度为 a {根据不

同的 x_2 分为 a_1, a_2, a_3 } 当 $y = 5.00$, $x_3 = 0.00$, $x_4 = 5.00$ 时,控制不同的 x_1 和 x_2 测得的吸光度为 b {根据不同的 x_2 分为 b_1, b_2, b_3 } ,见表 1。

表 1

a, b 与 x_1, x_2, y 关系表

x_1	a_1	a_2	a_3	b_1	b_2	b_3
	$y = 4.00$ $x_2 = 0.00$	$y = 4.00$ $x_2 = 0.50$	$y = 4.00$ $x_2 = 1.00$	$y = 5.00$ $x_2 = 0.00$	$y = 5.00$ $x_2 = 0.50$	$y = 5.00$ $x_2 = 1.00$
3.00	0.685	0.676	0.666	0.710	0.707	0.690
4.00	0.710	0.709	0.689	0.741	0.726	0.709
5.00	0.726	0.733	0.708	0.738	0.739	0.726
6.00	0.735	0.737	0.719	0.740	0.741	0.736
7.00	0.738	0.745	0.736	0.746	0.744	0.741
8.00	0.735	0.746	0.739	0.742	0.751	0.749
9.00	0.742	0.750	0.738	0.748	0.753	0.747
10.00	0.743	0.745	0.746	0.750	0.750	0.744
11.00	0.746	0.755	0.746	0.753	0.748	0.746
12.00	0.747	0.754	0.751	0.752	0.754	0.757

由表 1 可以看出,对于不同的 x_1 , a_1 和 a_2 相近, b_1 和 b_2 相近, a_3 比 a_1 和 a_2 偏低, b_3 比 b_1 和 b_2 偏低。说明磷酸与钼(VI)和钼(V)有效强的配合能力,随着溶液中磷酸浓度的增高,溶液的吸光度偏低。

当 $x_1 \geq 9.00$ 时, a_1, a_2 保持稳定, $x_1 \geq 10.00$ 时, a_3 保持稳定。 $x_1 \geq 8.00$ b_1, b_2, b_3 保持稳定。因此,对于不含铁或铁含量极低的钢中钼含量之测定,当 $y = 4.00$ 时,选择 $x_1 \geq 10.00$, 当 $y = 5.00$, 选择 $x_1 \geq 8.00$ 可测得准确结果。

表 2

c 与 x_1, x_2, x_3 关系表

x_3	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
	$x_1 = 7.00$ $x_2 = 0.50$	$x_1 = 8.00$ $x_2 = 0.50$	$x_1 = 9.00$ $x_2 = 0.50$	$x_1 = 7.00$ $x_2 = 1.00$	$x_1 = 8.00$ $x_2 = 1.00$	$x_1 = 9.00$ $x_2 = 1.00$
0.00	0.735	0.745	0.746	0.730	0.738	0.741
1.00	0.766	0.778	0.802	0.768	0.781	0.810
2.00	0.817	0.816	0.842	0.796	0.821	0.841
3.00	0.856	0.840	0.866	0.829	0.857	0.889
4.00	0.861	0.878	0.900	0.874	0.908	0.935
5.00	0.896	0.920	0.916	0.886	0.944	0.958

由表 2 可知, $(c_2 - 0.745)$, $(c_5 - 0.738)$ 几乎与 x_3 成正比, 而 $(c_1 - 0.735)$ 和 $(c_4 - 0.730)$ 与 x_3 近似成正比。 $(c_3 - 0.746)$ 和 $(c_6 - 0.741)$ 与 x_3 线性关系极差。因此, 当 $y = 4.00$ 时, 可选择 x_1 为 7.00 或 8.00, 最好选择 8.00。由表 2 有以下关系式:

$$(c_1 - 0.735) \approx 0.0347x_3$$

$$(c_2 - 0.745) \approx 0.0338x_3$$

$$(c_4 - 0.730) \approx 0.0335x_3$$

$$(c_5 - 0.738) \approx 0.0414x_3$$

当 $x_4 = 20.0$, $y = 5.00$ 对不同 x_1, x_2, x_3 测得吸光度 d (分为 $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6$), 见

当 $x_1 = 7.00 \sim 9.00$ 时, a_2, a_3 保持稳定, 因此, 对于含铁的钢中钼的测定, 为降低铁(III)之影响, 当 $y = 4.00$ 时, 可选择 $x_1 = 7.00 \sim 9.00$ 。当 $y = 5.00$ 时, 可选择 $x_1 = 8.00 \sim 10.00$ 。

3.2 铁(III)对钼(VI)与硫氰酸盐形成配合物的影响

当 $x_4 = 20.0$, $y = 4.00$ 时, 对不同的 x_1, x_2, x_3 测得吸光度为 c (分为 $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6$), 见表 2。

表 3。

表 3 d 与 x_1, x_2, x_3 关系表

x_3	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
	$x_1=8.00$ $x_2=0.50$	$x_1=9.00$ $x_2=0.50$	$x_1=10.00$ $x_2=0.50$	$x_1=8.00$ $x_2=1.00$	$x_1=9.00$ $x_2=1.00$	$x_1=10.00$ $x_2=1.00$
0.00	0.752	0.755	0.756	0.745	0.745	0.749
1.00	0.815	0.817	0.834	0.804	0.825	0.843
2.00	0.852	0.861	0.894	0.858	0.878	0.901
3.00	0.893	0.906	0.954	0.905	0.924	0.976
4.00	0.934	0.946	0.982	0.963	0.991	1.028
5.00	0.975	0.981	1.038	1.0165	1.040	1.098

由表 3 可以看出, d_3 与 x_3 之间规律性差。其余当 $x_3=1.00\sim 5.00$ 时, Fe^{3+} 的影响几乎与 x_3 成正比, 即 $(d_1 - 0.755)$, $(d_2 - 0.755)$, $(d_4 - 0.745)$, $(d_5 - 0.745)$, $(d_6 - 0.745)$ 分别与 x_3 几乎成正比。但从 $x_3=0.00$ 到 $x_3=1.00$, 有一个较大的跳跃。因此当 $y=5.00$ 时, 宜选择 x_1 为 8.00 或 9.00, 当 $x_2=0.50$ 时对 $(d-0.755)$, 当 $x_2=1.00$ 时对 $(d-0.745)$ 。两者分别对 x_3 进行过原点的抛物线回归(用最小二乘法)有下列关系式:

$$(d_1 - 0.755) = -1.81 \times 10^{-3} x_3^2 + 0.0525 x_3$$

$$(d_2 - 0.755) = -3.205 \times 10^{-3} x_3^2 + 0.0608 x_3$$

$$(d_4 - 0.745) = -2.97 \times 10^{-4} x_3^2 + 0.0554 x_3$$

$$(d_5 - 0.745) = -2.245 \times 10^{-3} x_3^2 + 0.0697 x_3$$

$$(d_6 - 0.745) = -3.446 \times 10^{-3} x_3^2 + 0.0865 x_3$$

在进行样品分析时, 设试样中的铁的百分含量为 Z , 50 毫升量瓶中的试样量为 G (mg), 将不同条件下的铁钼换算关系列在表 4(设 1.00% Fe 在不同条件下相应的钼的百分含量为 $Mo\%$)。

4 样品分析方法

称取试样 0.1000~1.0000g(钼含量 < 0.50%, 称 1.0000g, 钼含量 0.50%~1.000%, 称 0.5000g, 钼含量 1.00%~2.00%, 称 0.2000g, 钼含量 72.00% 称 0.1000g)于 250 毫升广口烧杯中, 加入适量

适当比例硝盐混酸低温加热至试样分解完全后, 加入 10.0 毫升硫酸($\tau=1.84$), 10.0 毫升磷酸($\geq 85\%$), 5.0 毫升(70~72%)高氯酸, 摇匀, 加热至冒尽高氯酸烟, 刚冒硫酸磷酸浓烟时, 取下冷至室温。加入 50 毫升水, 摇匀。加入煮沸至溶液澄清透明并持续 10~20s, 取下, 冷至室温。用水稀至 100.00 毫升, 摇匀, 得母液。

表 4 1.00% Fe 与 $Mo\%$ 换算关系

	$Mo\%$ $y=4.00$	$Mo\%$ $y=5.00$
1.00% Fe		
$x_1=7.00$	$2.32 \times 10^{-4} Z$	
$x_2=0.50$		
1.00% Fe		
$x_1=7.00$	$2.32 \times 10^{-4} Z$	
$x_2=1.00$		
1.00% Fe		
$x_1=8.00$	$2.27 \times 10^{-4} Z$	$-5.98 \times 10^{-9} GZ^2 + 3.48 \times 10^{-4} Z$
$x_2=0.50$		
1.00% Fe		
$x_1=8.00$	$2.80 \times 10^{-4} Z$	$-9.97 \times 10^{-10} GZ^2 + 3.72 \times 10^{-4} Z$
$x_2=1.00$		
1.00% Fe		
$x_1=9.00$		$-1.061 \times 10^{-8} GZ^2 + 4.03 \times 10^{-4} Z$
$x_2=0.50$		
1.00% Fe		
$x_1=9.00$		$-7.53 \times 10^{-9} GZ^2 + 4.68 \times 10^{-4} Z$
$x_2=1.00$		
1.00% Fe		
$x_1=10.00$		$-12.05 \times 10^{-8} GZ^2 + 5.81 \times 10^{-4} Z$
$x_2=1.00$		

显色液, 分取 5.00 毫升或 10.00 毫升母液于 50 毫升量瓶中, 加入 1.00 毫升铜标液, 加入(1:1)硫酸[控制量瓶中含有 7.00~9.00 毫升(1:1)硫酸], 摇匀; 于冷水浴中冷至室温。加入 20.00 毫升 0.85M 抗坏血酸, 摇匀。加入 4.00 或 5.00 毫升 3.30M 硫氰

酸铵,摇匀。用水稀至刻度,摇匀。

参比液:除不加铜标液和硫氰酸铵,其余同显色液。

室温放置 35 分钟后,于 722 光栅分光光度计上,选取 $\lambda = 450\text{nm}$,适当大小比色皿,测其吸光度。

结果计算:三价铁的影响根据显色液中硫酸、磷酸、硫氰酸铵的浓度情况,按表 4 换算关系,换算为相应钼的百分含量,然后按一般吸光光度换算结果。

5 方法检验

用三个标样按样品分析方法分析,测得

(上接第 60 页)

弹簧钢是我厂今年大力开发和发展的钢种之一,弹簧钢以剥皮材为主,弹簧钢生产工序相对较多,生产控制点和控制环节比较多,对表面及内在质量的要求较严,因此,整个生产环节中容易出现问题的点相对增多,弹簧钢对质量的稳定性提出的要求更加苛刻,因此,生产环节的程序化、工艺操作的规范化尤为重要,直接关系到我厂弹簧钢的发展前景和冷拔分厂的今后的生产方向。

结合我厂的实际情况,稳定质量应该从头做起,首先,加大原材料的采购力度,对原辅材料的质量从严把关,适当放宽货币采购额度,尽可能将少量的资金用于采购质优价廉的原辅材料,一切从真正能够降低成本为出发点,在质量和价格矛盾时以质量为先,事实证明,质量好的原辅材料对成材率,劳动强度、消耗等降本空间是可以弥补采购质量好的原材料所多支出的采购费用的。虽然,我厂目前的采购形势依然严峻,但决不能牺牲质量,牺牲质量会导致我厂成本上升,从而生存形势更加严峻,进入恶性循环的怪圈。其次,加强质量稳定的根本方法是加强现场控制,加大工艺监督,严格操作规程,严肃操作纪律,从严治厂。由于我厂的生产环节多,管理部门多,职能交叉多,对产品的生产过程控

如下结果,见表 5。

表 5 标样分析结果

样名	标准值 Mo%	测得值 Mo%
179-2 25Cr ₂ MoV	0.34	0.337 0.339 0.341
BH1010-2 12Cr ₃ MoVSiTiB	1.16	1.147 1.155 1.149
205 GR2,GH140	2.27	2.29 2.28 2.295

从表 5 可以看出,样品分析方法的准确度和重视性皆很好,满足标准样品分析要求。

参考文献

1. 潘教素,陈亚森,严恒太,显色剂及其在冶金分析中的应用
2. 简明化学分析手册,北京大学出版社

制松散,我厂质量控制点的实际作用不够明显,质量监督的现场监控力量较弱,事后汇报较多,这种现象对我厂提高质量水平,稳定质量不利,因此,加强现场管理,加大现场质量控制尤为重要,生产单位的经济效益应直接和质量挂钩,以经济手段进行奖惩,产量、质量、成本三条线进行考核,加大质量考核力度,尽量从源头上杜绝质量问题的发生,质量稳定和产品质量的好坏是反映一个企业生存和发展的最简洁的尺子。再次,稳定质量必须从加强领导质量意识开始,领导是一个单位的组织者和工作的推动者,领导对质量问题的重视可以带动整个单位对质量的重视,对质量和品种的重视不能只是停留在口头上,应该体现在行动上,体现在平时的工作中。从内部考核制度上将质量发展和质量稳定作为一项重要内容,使得职工能够象关心自己的收入一样关心质量,人人从自身做起,稳定质量就不在是太难的事情了。

质量稳定的根本意义在于能够切切实实的降低成本,真真正正的抓住市场,抓住用户,稳定质量、提高成材率所带来的巨大效应是任何降本手段都不能比拟的。质量稳定就是四厂信誉、客户、资金稳定的基础,也是四厂扭亏解困的根本保证。