

中华人民共和国国家标准

钢铁及合金化学分析方法 电位滴定法测定钴量

GB/T 223.20—94

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy

代替 GB 223.20—82

The potentiometric titration method for
the determination of cobalt content

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用电位滴定法测定钴量。

本标准适用于合金钢、高温合金和精密合金中钴量的测定。测定范围:3.00%以上。

2 方法提要

在柠檬酸铵存在下的氨性介质中,以铁氰化钾氧化钴,过量的铁氰化钾以硫酸钴标准溶液返滴定。

在被滴定的溶液中,铬小于 30 mg,铜小于 5 mg,锰小于 3 mg 不干扰测定。

3 试剂

3.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.3 硝酸(1+3)。

3.4 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

3.5 磷酸(ρ 1.69 g/mL)。

3.6 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

3.7 硫酸铵溶液(25%)。

3.8 柠檬酸铵溶液(30%)。

3.9 钴标准溶液

称取 2.000 0 g 金属钴(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 30 mL 硝酸(3.3),加热溶解后冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 2.00 mg 钴。

3.10 硫酸钴标准溶液

3.10.1 称取 5 g 硫酸钴和 50 g 硫酸铵,置于 400 mL 烧杯中,加入 300 mL 水溶解,过滤于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.10.2 将硫酸钴标准溶液(3.10.1)用等体积水稀释,混匀。

3.11 铁氰化钾标准溶液

3.11.1 称取 11 g 铁氰化钾,置于 400 mL 烧杯中,加入 200 mL 水溶解,过滤于 1000 mL 棕色容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。放置一天后使用。

3.11.2 将铁氰化钾标准溶液(3.11.1)用等体积水稀释,混匀。

3.12 K 值的确定

于 500 mL 烧杯中,加入 25 mL 硫酸铵溶液(3.7)、50 mL 柠檬酸铵溶液(3.8)、10.00 mL 铁氰化钾标准溶液(3.11.1 或 3.11.2)和 90 mL 氨水(3.6),用水稀释至约 400 mL,置于电磁搅拌器上,以铂电极为指示电极,钨电极为参比电极,以下滴定操作按 5.2.3 进行。

$$K = \frac{10.00}{V_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中: K——硫酸钴标准溶液相当于铁氰化钾标准溶液的体积比;

V_1 ——滴定所消耗硫酸钴标准溶液的体积,mL;

10.00——加入铁氰化钾标准溶液的体积,mL。

注:在滴定溶液中,含钴大于等于 20~60 mg 用铁氰化钾标准溶液(3.11.1)、硫酸钴标准溶液(3.10.1)。含钴 4~20 mg 用铁氰化钾标准溶液(3.11.2)、硫酸钴标准溶液(3.10.2)。

3.13 T 值的确定

于三个 150 mL 烧杯中,分别移取与试样的含钴量相近的钴标准溶液(3.9),此为待滴定溶液。以下另取 500 mL 烧杯按分析步骤 5.2.2 和 5.2.3 进行。三份溶液所消耗的硫酸钴标准溶液毫升数的极差值不超过 0.05 mL,取其平均值。

$$T = \frac{m_1}{V_2 - V_1 K} \dots\dots\dots(2)$$

式中: T——铁氰化钾标准溶液对钴的滴定度,mg/mL;

V_2 ——加入的铁氰化钾标准溶液的体积,mL;

V_1 ——滴定所消耗的硫酸钴标准溶液的体积,mL;

K——硫酸钴标准溶液相当于铁氰化钾标准溶液的体积比;

m_1 ——移取的钴标准溶液相当的钴量,mg。

4 仪器

电位滴定仪,附有铂电极和钨电极。

5 分析步骤

5.1 试样量

按表 1 称取试样。

表 1

含钴量, % (m/m)	试样量, g
3.00~6.00	0.500 0
>6.00~10.00	0.400 0
>10.00~15.00	0.300 0
>15.00~20.00	0.250 0
>20.00~30.00	0.200 0

续表 1

含钴量, % (m/m)	试样量, g
>30.00	0.100 0

5.2 测定

5.2.1 将试样(5.1)置于 150 mL 锥形瓶中,加入 10~30 mL 适宜比例的盐酸(3.1)和硝酸(3.2)混合酸,微热至试样全溶后,加入 10 mL 磷酸(3.5)、5 mL 高氯酸(3.4),加热至冒高氯酸烟,至高氯酸气泡刚消失,立即取下,稍冷。加入 50 mL 水,摇动溶解盐类。冷却至室温。此为待滴定溶液。

5.2.2 于 500 mL 烧杯中加入 25 mL 硫酸铵溶液(3.7)、50 mL 柠檬酸铵溶液(3.8)。准确加入一定量的铁氰化钾标准溶液(3.11.1 或 3.11.2)(视试液中含钴量而定,并过量 5~10 mL),再加入 90 mL 氨水(3.6)。然后,在不断搅拌下沿杯壁缓慢倒入待滴定溶液,用水洗净锥形瓶,并稀释至约 400 mL,冷却至 25℃ 以下,放置时间不超过 2 h。

5.2.3 将试液置于电磁搅拌器上,插入电极,以硫酸钴标准溶液(3.10.1 或 3.10.2)滴定。记录滴定的毫升数及相对应的电位值,直至出现电位突跃后,过滴 1~2 mL。以滴定的毫升数及对应的电位值绘制滴定曲线,确定终点电位和消耗硫酸钴标准溶液的毫升数。

6 分析结果的计算

按式(3)计算钴的百分含量:

$$Co(\%) = \frac{(V_2 - V_1K) \times T}{m \times 1000} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

- 式中: V_2 ——加入的铁氰化钾标准溶液的体积, mL;
- V_1 ——滴定消耗的硫酸钴标准溶液的体积, mL;
- K ——硫酸钴标准溶液相当于铁氰化钾标准溶液的体积比;
- T ——铁氰化钾标准溶液对钴的滴定度, mg/mL;
- m ——试样量, g。

7 精密度

本标准的精密度是在 1990 年选择 6 个水平由 7 个实验室共同试验结果确定的。精密度见表 2。

表 2

水平范围 % (m/m)	重 复 性 r	再 现 性 R
6.30~26.52	$\lg r = -1.308 9$ $+0.281 2 \lg m$	$\lg R = -0.786 8$ $+0.083 49 \lg m$

如果两个独立测试结果之间的差值超过表 2 所列精密度函数式计算出的重复性或再现性数值,则认为这两个结果是可疑的。

附录 A
精密度试验原始数据
(补充件)

表 A1

数据 水平 实验室	水平					
	1	2	3	4	5	6
1	6.24	8.02	12.11	15.29	19.64	26.46
	6.24	8.05	12.11	15.29	19.64	26.50
	6.27	8.07	12.15	15.31	19.60	26.46
2	6.44	8.17	12.19	15.37	19.69	26.50
	6.32	8.17	12.13	15.44	19.79	26.60
	6.36	8.20	12.07	15.47	19.61	26.47
3	6.19	8.00	12.08	15.32	19.68	26.69
	6.20	8.01	12.07	15.30	19.73	26.54
	6.25	8.04	12.06	15.32	19.67	26.64
4	6.30	8.24	12.12	15.23	19.75	26.77
	6.24	8.18	12.12	15.34	19.69	26.71
	6.30	8.18	12.06	15.29	19.80	26.77
5	6.40	8.07	12.11	15.40	19.96	26.49
	6.35	8.16	12.12	15.38	20.06	26.43
	6.34	8.17	12.19	15.43	20.02	26.54
6	6.22	8.11	12.25	15.27	19.67	26.29
	6.18	8.13	12.24	15.27	19.72	26.33
	6.18	8.10	12.19	15.24	19.71	26.35
7	6.38	8.08	12.06	15.28	19.70	26.43
	6.40	8.07	12.12	15.28	19.72	26.45
	6.39	8.10	12.06	15.25	19.71	26.47

附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院负责起草。

本标准由冶金工业部抚顺钢厂和钢铁研究总院起草。

本标准主要起草人孙景义、王玉兴。

本标准水平等级标记 GB/T 223.20—94 I