

中华人民共和国国家标准

钢铁及合金化学分析方法
亚砷酸钠-亚硝酸钠滴定法测定锰量

Methods for chemical analysis
of iron, steel and alloy
The sodium arsenite-sodium nitrite titrimetric method for the determination of manganese content

UDC 669.14/.15
: 543.06

GB 223.58—87

代替 GB 223.4—81
中方法一

本标准适用于生铁、碳钢、合金钢和铁粉中锰量的测定。测定范围：0.10%~2.50%。

本标准遵守 GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

试样经酸溶解，在硫酸、磷酸介质中，以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵将锰氧化成七价，用亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液滴定。试液中含钴 5mg 以上时影响终点的观察，可加入镍抵消钴离子色泽的影响。

2 试剂

- 2.1 硝酸(ρ 1.42g/ml)。
- 2.2 硝酸(2+98)。
- 2.3 盐酸(ρ 1.19g/ml)。
- 2.4 高氯酸(ρ 1.67g/ml)。
- 2.5 硫酸(ρ 1.84g/ml)。
- 2.6 硫酸(2+3)。
- 2.7 氢氟酸(ρ 1.15g/ml)。
- 2.8 氢氧化铵(ρ 0.90g/ml)。
- 2.9 硫酸-磷酸混合酸：将 150ml 硫酸(2.5)、150ml 磷酸(ρ 1.70g/ml)缓慢加入到 700ml 水中，并不断搅拌、冷却。
- 2.10 硫酸-磷酸混合酸：硫酸(2.5)、磷酸(ρ 1.70g/ml)和水按等体积混合，冷却。
- 2.11 王水：三份盐酸(2.3)和一份硝酸(2.1)混合。
- 2.12 硝酸银溶液(0.5%)：称取 0.5g 硝酸银溶于水中，滴加数滴硝酸(2.1)，用水稀释至 100ml，贮于棕色瓶中。
- 2.13 氧化锌悬浮液：称取 50g 氧化锌，加 200ml 水，用时搅拌。
- 2.14 过硫酸铵溶液(20%)：用时配制。
- 2.15 氯化钠溶液(0.4%)：称取 4g 氯化钠，用硫酸(2.6)溶解，并稀释至 1l。
- 2.16 高锰酸钾溶液(0.16%)。
- 2.17 锰标准溶液。
 - 2.17.1 称取 1.4383g 基准高锰酸钾，置于 600ml 烧杯中，加入 30ml 水溶解，加 10ml 硫酸(1+1)，滴加

过氧化氢($\rho 1.10\text{g/ml}$)至红色恰好消失,加热煮沸 5~10min,冷却,移入 1000ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1ml 含 $500\mu\text{g}$ 锰。

2.17.2 称取 0.5000g 电解锰[99.99%。电解锰处理方法:将电解锰放入硫酸(5+95)中清洗,待表面氧化锰洗净后,取出,立即用蒸馏水反复洗涤,再放入无水乙醇中洗 4~5 次,取出放入干燥器中干燥后,方可使用],置于 250ml 烧杯中,加 20ml 硝酸(1+3),加热溶解,煮沸驱尽氮氧化物,取下冷却至室温,移入 1000ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1ml 含 $500\mu\text{g}$ 锰。

2.18 亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液:称取 1.63g 亚砷酸钠和 0.86g 亚硝酸钠,置于 1000ml 烧杯中,用水溶解并稀释至 1000ml,混匀。

或称取 1.25~1.30g 三氧化二砷,置于 1000ml 烧杯中,加 25ml 15% 氢氧化钠溶液,低温加热溶解,用水稀释至 200ml,滴加硫酸(2.6)使溶液呈酸性并过量 2~3ml,然后用 15% 碳酸钠溶液中和至 pH6~7,再加 0.86g 亚硝酸钠,用水稀释至 1000ml,混匀。

亚砷酸钠-亚硝酸钠溶液的标定:称取与试样相近似的铁(含锰量不大于 0.002%)三份,分别置于 300ml 锥形瓶中,加 30ml 硫酸-磷酸混合酸(2.9),加热溶解后,滴加硝酸(2.1)破坏碳化物,煮沸驱尽氮氧化物,取下冷却,分别加入锰标准溶液(锰量与试样中锰量相似),用水稀释至体积约 80ml,以下按 3.2.2 进行。三份溶液所消耗亚砷酸钠-亚硝酸钠溶液的毫升数的极差值不超过 0.05ml,取其平均值。

亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液对锰的滴定度按式(1)计算:

$$T = \frac{V_1 c}{V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中: T ——亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液对锰的滴定度, g/ml;

V_1 ——移取锰标准溶液的体积, ml;

V_2 ——滴定所消耗亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液体积的平均值, ml;

c ——锰标准溶液的浓度, g/ml。

3 分析步骤

3.1 试样量

按表 1 称取试样量。

表 1

锰 量, %	试 样 量, g
0.10~1.00	0.5000
>1.00~2.50	0.2500

3.2 测定

3.2.1 试样的溶解

3.2.1.1 含铬小于 5mg 的试样

将试样(3.1)置于 300ml 锥形瓶中,加 30ml 硫酸-磷酸混合酸(2.9),加热溶解后,滴加硝酸(2.1)破坏碳化物,煮沸驱尽氮氧化物。如溶液中仍有黑色不溶物,则应将溶液蒸发至刚冒硫酸烟时,小心滴加 2ml 硝酸(2.1)以破坏碳化物,继续加热冒硫酸烟至溶液清澈,取下冷却。用水稀释至体积约 80ml。

注:溶液中含铬大于 5mg 时,则按钴一份和镍四份的比例加入镍溶液[称取 47.85g 硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)用水溶解,滴加数滴硫酸(2.5),用水稀释至 100ml。此溶液 1ml 含 10mg 镍],然后稀释至体积约 80ml。

3.2.1.2 含铬大于 5mg 的试样

将试样(3.1)置于 300ml 锥形瓶中,加 10~20ml 王水(2.11),加热溶解[高硅试样可滴加数滴氢氟酸(2.7)],加 10ml 高氯酸(2.4),加热蒸发冒烟使三价铬氧化至六价铬后,分数次滴加盐酸(2.3),每加

入盐酸后须加热至冒烟。蒸发至糖浆状,取下稍冷,沿瓶壁加 15ml 硫酸-磷酸混合酸(2.10),加热蒸发至冒硫酸烟 1~1.5min,取下冷却,加水稀释至体积约 80ml(含钴大于 5mg 时见 3.2.1.1)。

上述步骤也可按下述方法进行,称取 0.5000~1.0000g 试样,置于 300ml 锥形瓶中,加 10~15ml 王水(2.11),加热溶解〔高硅试样可滴加数滴氢氟酸(2.7)〕,加 10ml 硫酸(2.5),加热蒸发至冒硫酸烟,冷却,小心加 100ml 水,加热使盐类溶解。滴加氢氧化铵(2.8)至出现少量氢氧化物沉淀,再滴加硫酸(2.6)至沉淀溶解,将溶液移入 250ml 容量瓶中,分次加入氧化锌悬浮液(2.13)至出现较多的氢氧化物沉淀,再过量 15ml,冷却后,用水稀释至刻度,混匀,干过滤。移取 100ml 滤液,置于 300ml 锥形瓶中,加 15ml 硫酸-磷酸混合酸(2.10)。

3.2.1.3 生铁试样

将试样(3.1)置于 300ml 锥形瓶中,加 30ml 硫酸-磷酸混合酸(2.9),低温加热溶解〔如试样难溶可加 1ml 硝酸(2.1)助溶,如溶液蒸发太多时,可添加少量水〕,滴加硝酸(2.1)氧化,煮沸驱尽氮氧化物,用快速滤纸过滤于另一个 300ml 锥形瓶中,用硝酸(2.2)洗涤锥形瓶和滤纸数次,加水稀释至体积约 80ml。

3.2.2 滴定

向溶液(3.2.1.1 或 3.2.1.2 或 3.2.1.3)中,加 10ml 硝酸银溶液(2.12)、10ml 过硫酸铵溶液(2.14),低温加热煮沸 45s,取下,放置 2min,再用流水冷却至室温,加 10ml 氯化钠溶液(2.15),摇匀,立即用亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液(2.18)以不变的速度进行滴定(每分钟不超过 6ml),当溶液呈微红色时,以更慢的速度滴定至粉红色消失为终点〔为检验滴定是否过量,可在滴定后的试液中,加 1 滴高锰酸钾溶液(2.16),如溶液呈微红色说明滴定正常〕。

4 分析结果的计算

按式(2)计算锰的百分含量:

$$\text{Mn}(\%) = \frac{TV}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中: T ——亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液对锰的滴定度, g/ml;

V ——滴定所消耗亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液的体积, ml;

m_0 ——试样量, g。

5 精密度

本标准中所列精密度是在 1986 年由十个试验室对七个均匀分布在本方法测定范围内相同的均匀试样,按本方法的分析步骤,共同进行试验后,汇总数据,遵照 GB 6379—1986《测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性》国家标准,进行统计分析得出的重复性(r)及再现性(R)列于表 2。

表 2

水平, % (m/m)	重 复 性 r	再 现 性 R
0.10~2.50	$\lg r = -1.7366 + 0.04822 \lg m$	$R = 0.004 + 0.0321m$

重复性是用本方法在正常和正确操作情况下,由同一操作人员,在同一实验室内,使用同一仪器,并在短期内,对相同试样所作两个单次测试结果,在 95% 概率水平两个独立测试结果的最大差值。

再现性是用本方法在正常和正确操作情况下,由两名操作人员,在不同实验室内,对相同试样各作单次测试结果,在 95% 概率水平两个独立测试结果的最大差值。

如果两个独立测试结果之间差值超过了相应的重复性和再现性数值,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)

实验室 \ 水平	1	2	3	4	5	6	7
1	0.102	0.617	0.782	1.018	1.594	2.037	2.512
	0.102	0.597	0.754	1.020	1.540	2.031	2.508
	0.098	0.595	0.753	0.960	1.586	2.036	2.545
2	0.095	0.603	0.738	0.971	1.553	1.972	2.507
	0.100	0.601	0.746	0.974	1.560	1.990	2.490
	0.105	0.600	0.745	0.983	1.563	2.004	2.486
3	0.098	0.600	0.775	0.919	1.544	2.009	2.563
	0.099	0.599	0.731	0.901	1.551	2.014	2.552
	0.098	0.593	0.745	0.911	1.544	2.018	2.530
4	0.100	0.585	0.747	0.968	1.545	1.961	2.472
	0.099	0.584	0.748	0.972	1.540	1.968	2.448
	0.105	0.591	0.745	0.979	1.553	1.982	2.464
5	0.102	0.595	0.753	1.010	1.547	2.000	2.499
	0.102	0.595	0.747	0.992	1.544	2.000	2.462
	0.103	0.595	0.747	1.003	1.544	1.989	2.457
6	0.098	0.587	0.746	0.996	1.546	2.068	2.516
	0.097	0.596	0.747	0.995	1.541	2.072	2.493
	0.098	0.594	0.745	0.988	1.554	2.059	2.522
7	0.098	0.591	0.744	0.982	1.551	1.992	2.518
	0.098	0.580	0.744	0.977	1.546	1.971	2.539
	0.099	0.592	0.744	0.978	1.547	2.002	2.530
8	0.098	0.597	0.742	0.986	1.570	2.013	2.541
	0.101	0.595	0.745	0.984	1.560	2.011	2.537
	0.099	0.593	0.743	0.981	1.557	2.018	2.552
9	0.100	0.594	0.778	0.989	1.648	1.995	2.556
	0.100	0.589	0.761	0.994	1.637	2.018	2.578
	0.095	0.594	0.772	0.994	1.614	2.006	2.567
10	0.102	0.592	0.743	0.993	1.515	1.972	2.525
	0.105	0.594	0.760	0.995	1.515	1.964	2.530
	0.105	0.595	0.754	1.006	1.522	1.972	2.542

附加说明：

本标准由冶金工业部钢铁研究总院技术归口。

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钢铁研究总院起草。

本标准主要起草人柯瑞华。

本标准水平等级标记 GB 223.58—87 I