

中华人民共和国国家标准

钢铁及合金化学分析方法
盐酸羟胺-碘量法测定硒量

UDC 669.14/.15
: 543.06
GB 223.52-87

Methods for chemical analysis
of iron, steel and alloy
The hydroxylamine hydrochloride-iodometric
method for the determination of selenium content

本标准适用于不锈钢和普碳钢中硒量的测定。测定范围:0.05%~1.00%。
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

试样用盐酸、硝酸溶解,加热蒸干(不超过 120℃)。在 4~6mol/l 盐酸介质中,用盐酸羟胺还原亚硒酸(IV)成元素硒,使其与锰、镍、铬、铁、铜等干扰元素分离。以硝酸溶解元素硒生成亚硒酸,用碘化钾与亚硒酸作用析出等当量的碘,以硫代硫酸钠标准溶液滴定。

2 试剂

- 2.1 盐酸羟胺。
- 2.2 碘化钾。
- 2.3 尿素。
- 2.4 盐酸(ρ 1.19g/ml)。
- 2.5 盐酸(1+1)。
- 2.6 盐酸(1+3)。
- 2.7 硝酸(ρ 1.42g/ml)。
- 2.8 硝酸(1+1)。
- 2.9 王水:三份盐酸(2.4)和一份硝酸(2.7)混合。
- 2.10 氢氧化铵(ρ 0.90g/ml)。
- 2.11 硫氰酸铵溶液(5%)。
- 2.12 淀粉溶液(5%):称取 5g 可溶性淀粉,用 10ml 水调成糊状,倾入 90ml 沸水中,煮沸至淀粉全部溶解,冷却,用时配制。
- 2.13 硒标准溶液(600 μ g/ml):称取 0.3000g 纯金属硒(99.9%以上)置于 250ml 烧杯中,加入 50ml 硝酸(2.7)在水浴上加热,溶解完全后,取下,冷却至室温,以水移入 500ml 容量瓶中,并稀释至刻度,混匀。
- 2.14 硫代硫酸钠标准溶液(约 0.01mol/l)的配制及标定
 - 2.14.1 配制:称取 2.48g 结晶状硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶解于新煮沸后冷却的水中,加 0.1g 无水碳酸钠,溶解完全后,用新煮沸并已冷却的水稀释至 1000ml,混匀,贮于棕色瓶中,放置二至三天后,标定使用。

2.14.2 标定:准确移取一定量的硒标准溶液(2.13)(其含硒量应与试样含量相近)三份,分别置于600ml烧杯中,加入约15ml硝酸(2.7),以氢氧化铵(2.10)中和至呈中性(以广范pH试纸试之),然后加入10ml硝酸(2.7),以水稀释体积为400ml。加热至80℃左右,加入3g尿素(2.3),搅动后,放置20min左右,再冷至室温,加入3g碘化钾(2.2),速搅动溶解后,将烧杯置于暗处静置2~3min,加入5ml淀粉溶液(2.12),用硫代硫酸钠标准溶液(2.14.1)滴定至蓝色完全消失即为终点。三份硒标准溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液毫升数的极差值,不超过0.05ml,取其平均值。

按下式计算硫代硫酸钠标准溶液对硒的滴定度:

$$T = \frac{V \times 0.0006}{V_1}$$

式中: T ——硫代硫酸钠标准溶液对硒的滴定度, g/ml;

V ——移取硒标准溶液的体积, ml;

0.0006——硒标准溶液的浓度, g/ml;

V_1 ——滴定所消耗硫代硫酸钠标准溶液体积的平均值, ml。

3 分析步骤

3.1 试样量

按表1称取试样。

表1

硒 量, %	试 样 量, g
0.05~0.20	2.0000
>0.20~0.50	1.0000
>0.50~1.00	0.5000

3.2 测定

3.2.1 将试样(3.1)置于400ml烧杯中加入溶样酸(不锈钢试样加入15~20ml王水(2.9),普碳钢试样加入15~20ml硝酸(2.8)),并盖上表皿低温溶解后(于普碳钢试液中加入5ml盐酸(2.4)),在不超过120℃处加热蒸发至干,以驱尽硝酸。

3.2.2 将蒸干的盐类中加入50ml盐酸(2.5),慢慢加热至盐类溶解立即取下烧杯,冷至室温,加入10ml水和2~3g盐酸羟胺(2.1),加热并不断搅动使盐酸羟胺溶解,继续加热至微沸数分钟(不锈钢试液3~5min,普碳钢试液10min左右),使硒呈元素状态析出并凝聚沉降,然后于60~70℃保温约2h。用带有活动底板铺有石棉的古氏坩埚或者用底内铺有一层石棉的3号烧结玻璃坩埚进行抽滤,用盐酸(2.6)洗涤至无铁离子[以硫氰酸铵溶液(2.11)检查],再用水洗5~6次。

注:过滤用的酸洗石棉用硝酸(2.7)煮沸数分钟处理后,抽滤,以水洗5~6次使用。

3.2.3 将坩埚连同沉淀一起放回原烧杯中,加入40~50ml硝酸(2.7),慢慢加热蒸发溶液体积至20ml左右,取下烧杯,用水洗出坩埚洗液并入溶液中,然后将溶液转入600ml烧杯中,以水冲洗原烧杯并入溶液中。用氢氧化铵(2.10)及硝酸(2.8)调节至呈中性(以广范pH试纸试之),加入10ml硝酸(2.7),用水稀释体积为400ml,加热至80℃左右,加入3g尿素(2.3),搅动溶解后,放置20min左右,再冷至室温,加入3g碘化钾(2.2),速搅动溶解后,将烧杯置于暗处静置2~3min,加入5ml淀粉溶液(2.12),用硫代硫酸钠标准溶液(2.14.1)滴定至蓝色完全消失即为终点。

注：试液中的石棉过滤与否不影响滴定。

4 分析结果的计算

按下式计算硒的百分含量：

$$\text{Se}(\%) = \frac{VT}{m_0} \times 100$$

式中： T ——硫代硫酸钠标准溶液对硒的滴定度，g/ml；

V ——滴定试样溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

m_0 ——试样量，g。

5 允许差

实验室之间分析结果的差值，应不大于表2所列允许差。用标准试样校核时，分析结果与标准试样的标准值之差，应不大于表2所列允许差的二分之一。

表 2

%

硒 量	允 许 差
0.050~0.100	0.010
>0.100~0.250	0.018
>0.250~0.500	0.026
>0.500~1.000	0.036

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。

本标准主要起草人张英琪。

本标准水平等级标记 GB 223.52-87 I