

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，边加边搅拌、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，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)。

冶金工业部 1987-04-03 批准

1988-03-14 实施

过氧化氢(ρ 1.10g/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 μ 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,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 μ 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25ml15%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