

钢铁及合金化学分析方法
次磷酸盐还原-碘量法测定砷量

UDC 669.14/.15
:543.243
:546.19
GB 223.32-84

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy
The hypophosphite reduction-iodimetric method
for the determination of arsenic content

本标准适用于生铁、碳钢及合金钢中砷量的测定。测定范围：0.050~3.00%。
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

试样用酸溶解后，高氯酸冒烟驱除硝酸，在盐酸介质中，用氯化亚锡还原三价铁，以铜为催化剂，用次磷酸盐将砷还原为元素砷，在弱碱性介质中，用碘溶液将砷溶解，过量的碘用亚砷酸钠标准溶液回滴，计算砷的百分含量。

钨、铌、锆、钛、钒、钼等的干扰，可加入磷酸掩蔽；硒、碲的干扰在稀盐酸溶液中用硫酸肼和氯化亚锡还原沉淀分离。

2 试剂

- 2.1 次磷酸钠。
- 2.2 盐酸（比重1.19）。
- 2.3 盐酸（1+1）。
- 2.4 盐酸（1+3）。
- 2.5 硝酸（比重1.42）。
- 2.6 硝酸（1+1）。
- 2.7 王水：硝酸（2.5）与盐酸（2.2）按（1+3）混合。
- 2.8 盐酸-硝酸混合酸：硝酸（2.5）与盐酸（2.2）等体积混合。
- 2.9 高氯酸（比重1.67）。
- 2.10 磷酸（比重1.70）。
- 2.11 氢氟酸（比重1.15）。
- 2.12 硫酸（1+1）。
- 2.13 氯化亚锡溶液（40%）：40g氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）溶于50ml盐酸（2.2）中，用水稀释至100ml，混匀。
- 2.14 氯化亚锡溶液（10%）：10g氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）溶于10ml盐酸（2.2）中，用水稀释至100ml，混匀。
- 2.15 氯化铜溶液（10%）：10g氯化铜溶于50ml盐酸（2.2）中，用水稀释至100ml，混匀。
- 2.16 次磷酸钠-盐酸洗液：5g次磷酸钠溶于1000ml盐酸（2.4）中。
- 2.17 氯化铵溶液（5%）。
- 2.18 淀粉溶液（1%）。
- 2.19 碳酸氢钠饱和溶液。

2.20 硫酸脲溶液 (10%): 试剂溶于热水。用时配制。

2.21 亚砷酸钠标准溶液 (0.0200 N): 称取0.9892g三氧化二砷 (基准试剂), 置于250ml烧杯中, 加入15ml 20%氢氧化钠溶液使之溶解, 移入1000ml容量瓶中, 加入2滴1%酚酞乙醇溶液, 滴加硫酸(2.12)至红色消失, 加入5g碳酸钠, 冷却至室温, 用水稀释至刻度, 混匀。

2.22 碘标准溶液 (0.02N): 称取2.55g碘和40g碘化钾, 置于250ml烧杯中, 加入50ml水, 碘完全溶解后, 移入1000ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

碘标准溶液相当于亚砷酸钠标准溶液的体积比的标定: 取三份15ml碳酸氢钠饱和溶液(2.19), 分别置于250ml锥形瓶中, 各加入100ml水、2ml淀粉溶液(2.18), 滴加碘标准溶液(2.22)至浅蓝色后, 加入20.00ml亚砷酸钠标准溶液(2.21), 用碘标准溶液(2.22)滴定至浅蓝色, 三份所消耗碘标准溶液的毫升数, 其极差值不得超过0.05ml, 取其平均值。

碘标准溶液相当于亚砷酸钠标准溶液的体积比按式(1)计算:

$$K = \frac{20.00}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: K ——碘标准溶液相当于亚砷酸钠标准溶液的体积比;

V ——标定时所消耗碘标准溶液的体积, ml。

3 分析步骤

3.1 试样量

按表1称取试样量

表 1

砷含量, %	试样量, g
0.05 ~ 0.50	1.0000
>0.50 ~ 1.00	0.5000
>1.00 ~ 3.00	0.2000

3.2 空白试验

随同试样做空白试验。

3.3 测定

3.3.1 不含钨、钼、钒、钛、铌钢

3.3.1.1 将试样置于250ml锥形瓶 (不含砷) 中, 加入10ml王水(2.7) [高铬镍钢用盐酸-硝酸混合酸(2.8)溶解], 缓慢加热溶解后, 加入3~5ml高氯酸(2.9) [含硅量大于10mg时, 多加入3ml高氯酸(2.9)], 加热冒烟至近干, 加入30ml盐酸(2.3)溶解盐类, 用脱脂棉过滤于另一250ml锥形瓶中, 用50ml盐酸(2.3)分数次洗净锥形瓶和脱脂棉, 继续加热冒烟至近干, 取下稍冷, 加入70ml盐酸(2.3), 微热使盐类溶解。

3.3.1.2 滴加氯化亚锡溶液(2.14)还原铁至黄色消失, 加入1ml氯化铜溶液(2.15) [含锆试样此时加入10ml磷酸(2.10)]、6g次磷酸钠(2.1), 塞上插有50~60cm长玻璃管的胶塞, 加热煮沸30min, 取下, 流水冷却至室温。取下胶塞, 用次磷酸钠-盐酸洗液(2.16)洗涤玻璃管和胶塞, 用垫有少量脱脂棉并加纸浆的漏斗过滤, 以次磷酸钠-盐酸洗液(2.16)洗涤沉淀6~7次, 再用氯化铵溶液(2.1)洗涤12~14次 (洗出液为pH 5~6)。须在2h内完成洗涤玻璃管、过滤和滴定等步骤, 否则将使砷的结果偏低。

3.3.1.3 将沉淀连同纸浆脱脂棉移入原锥形瓶中, 用15ml碳酸氢钠饱和溶液(2.19)洗漏斗, 并用小块滤纸将漏斗及瓶口擦净, 将滤纸放入锥形瓶中, 振摇使纸浆及脱脂棉散开后, 在摇动下加入碘标准溶液(2.22)至黄色不褪并过量3ml以上, 用少量水冲洗瓶壁, 放置数分钟, 使砷全部溶解, 加水