



中华人民共和国国家标准

GB/T 223.4—2008
代替 GB/T 223.4—1988

钢铁及合金 锰含量的测定 电位滴定或可视滴定法

Alloyed steel—Determination of manganese content—
Potentiometric or visual titration method

2008-05-30 发布

2008-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 223 的本部分代替 GB/T 223.4—1988《钢铁及合金化学分析方法 硝酸铵氧化容量法测定锰量》。

本部分与 GB/T 223.4—1988 相比较主要进行了以下修改：

- 修改了本部分名称,增加了电位滴定法;
- 增加了分析中对试剂和水的说明内容、修改溶液浓度的表示方法并删除了用滴定法校正钒、铈干扰所用的试剂;
- 修改称取试料量的表示并修改含钒、铈样品和不含钒、铈样品分析步骤相关条款,增加钒和铈的理论校正等内容;
- 修改了结果计算式及式中量的单位;
- 规范了精密度函数式的说明。

本部分的附录 A 和附录 B 是资料性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位:中国钢研科技集团公司。

本部分主要起草人:王晓辉、俞银谷、罗倩华、柯瑞华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

GB/T 223.4—1981、GB 223.4—1988。

钢铁及合金 锰含量的测定 电位滴定或可视滴定法

警告:使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本部分规定了用电位滴定法或可视滴定法测定锰含量。

本部分适用于合金钢中质量分数为 2%~25% 锰含量的测定。

钒、铈干扰测定结果。如果样品中铈含量小于 0.01% 或钒含量小于 0.005%, 干扰可以忽略。如果样品中铈含量大于 0.01% 或钒含量大于 0.005%, 可进行理论值校正。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)——第 1 部分:总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)——第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法(GB/T 20066—2006 ISO 14284:1996, IDT)

ISO 385-1 实验室玻璃仪器——滴定管——第 1 部分:一般要求

ISO 648 实验室玻璃仪器——单标线移液管

ISO 1042 实验室玻璃仪器——单标线容量瓶

ISO 3696 分析实验室用水——规格及检验方法

ISO 4942 钢铁——钒含量的测定——N-BPHA 分光光度法

ISO 4947 钢铁——钒含量的测定——电位滴定法

ISO 5725-3 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)——第 3 部分:标准测量方法精密度的中间度量

ISO 9647 钢铁——钒含量的测定——火焰原子吸收法

3 原理

试料以适当的酸溶解,加磷酸。在磷酸微冒烟的状态下,用硝酸铵将锰氧化至三价。以 N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液可视滴定三价锰,或用硫酸亚铁铵标准溶液进行电位滴定。如果试样含钒、铈,应对锰含量进行校正。

4 试剂

分析中,除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和 ISO 3696 规定的二级水。

4.1 硝酸铵, NH_4NO_3 。

4.2 尿素。

4.3 磷酸, ρ 约 1.69 g/mL。

4.4 硝酸, ρ 约 1.42 g/mL。

4.5 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。

4.6 硫酸, ρ 约 1.84 g/mL, 稀释为 1+3。

4.7 硫酸, ρ 约 1.84 g/mL, 稀释为 5+95。

4.8 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液(2 g/L)

将 0.20 g N-苯代邻氨基苯甲酸和 0.20 g 碳酸钠溶解于 100 mL 水中, 过滤后使用。

4.9 重铬酸钾溶液: $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.015\ 00\ \text{mol/L}$

称取 0.735 5 g 基准重铬酸钾(预先经 150℃ 烘干 2 h, 置于干燥器中冷却), 置于 250 mL 烧杯中, 用水溶解。将此溶液定量移入 1 000 mL 的单标线容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.10 锰标准溶液, 1.00 g/L

称取 1.000 g 金属锰[纯度 $\geq 99.9\%$ (质量分数)], 精确至 0.1 mg。置于 250 mL 烧杯中, 加入 40 mL 盐酸(4.5)。盖上表面皿, 缓慢加热至完全溶解。冷却, 将溶液定量移入 1 000 mL 单标线容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此标准溶液 1 mL 含 1.00 mg 锰。

4.11 硫酸亚铁铵标准滴定溶液, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.015\ \text{mol/L}$

4.11.1 溶液的制备

将 5.9 g 硫酸亚铁铵溶于 1 000 mL 硫酸(4.7)中, 混匀。

4.11.2 溶液的标定(用前标定)。

4.11.2.1 可视滴定法

4.11.2.1.1 标定

移取 20.00 mL 重铬酸钾溶液(4.9)3 份, 分别置于 250 mL 锥形瓶中。加入 20 mL 硫酸(4.6), 5 mL 磷酸(4.3)。加水至体积约 150 mL。以下操作按 7.2.2.1。

3 份溶液所消耗硫酸亚铁铵标准溶液毫升数的极差值不超过 0.05 mL, 取其平均值为 V_1 。

4.11.2.1.2 N-苯代邻氨基苯甲酸校正

移取 5.00 mL 重铬酸钾溶液(4.9)三份, 分别置于 250 mL 锥形瓶中。加 20 mL 硫酸(4.6), 5 mL 磷酸(4.3)。用硫酸亚铁铵标准溶液(4.11)滴定至接近终点。加 2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸(4.8)指示剂, 继续滴定至紫红色消失, 记下滴定管读数 V' 。再加入 5.00 mL 重铬酸钾溶液(4.9), 继续用硫酸亚铁铵标准溶液(4.11)滴定至终点, 记下滴定管读数 V'' 。计算 $(V'' - V')$, 三份溶液 $(V'' - V')$ 的平均值即为 2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液的校正值 V_0 。

4.11.2.1.3 计算

将滴定重铬酸钾标准溶液所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积进行校正后再进行计算。硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.11)的浓度为 c , 数值以 mol/L 表示, 按式(1)计算:

$$c = \frac{0.015\ 00 \times 20.00}{V_1 - V_0} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_1 ——滴定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.11)的平均体积, 单位为毫升(mL);

V_0 ——2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液的校正值, 单位为毫升(mL)。

4.11.2.2 电位滴定法

4.11.2.2.1 标定

移取 20.00 mL 锰标准溶液(4.10)3 份, 分别置于 300 mL 锥形瓶中。加 15 mL 磷酸(4.3), 加热蒸发至液面平静刚出现微烟(温度控制在 200℃~240℃)。取下锥形瓶, 立即加入 2 g 硝酸铵(4.1), 摇动

锥形瓶并排除氮氧化物。氮氧化物应除尽,可以吹去或加 0.5 g~1.0 g 尿素(4.2)。放置 1 min~2 min,使溶液降至 80℃~100℃。

将溶液转移至 400 mL 烧杯中。加 60 mL 硫酸(4.7),混匀。然后将溶液体积稀释至约 150 mL,冷却至室温。以下操作按 7.2.2.2 进行。

3 份溶液所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液毫升数的极差值不超过 0.05 mL,取其平均值为 V_2 。

4.11.2.2.2 计算

硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.11)的浓度为 c_1 ,数值以 mol/L 表示,按式(2)计算:

$$c_1 = \frac{1.00 \times 20.00}{54.94 \times V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_2 ——滴定锰标准溶液所需硫酸亚铁铵溶液(4.11)的平均体积,mL;

54.94——锰的摩尔质量,g/mol。

5 仪器

按照 ISO 385-1、ISO 648 或 ISO 1042 的要求,所用容量仪器需符合 A 级规定。

普通实验室仪器及

5.1 电位滴定装置,包括:

5.1.1 Pt 指示电极,表面应保持清洁、光亮。

5.1.2 Ag/AgCl,甘汞或硫酸汞(I)参比电极。

注:也可使用氧化还原电极。

6 取制样

按 GB/T 20066 或适当的钢国家标准取制样。

7 分析步骤

7.1 试料量

根据表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量

锰质量分数/%	试料/g
2~5	0.50
5~15	0.20
15~25	0.10

7.2 测定

7.2.1 试液制备

将试料(7.1)置于 300 mL 容量瓶中,加入 15 mL 磷酸(4.3)[高合金钢可先用 15 mL 盐酸(4.5)-硝酸(4.4)的混合酸(3+1)溶解],缓慢加热至完全溶解后,滴加硝酸(4.4)破坏碳化物。

继续加热,蒸发至液面平静刚出现微烟(温度控制在 200℃~240℃)。取下锥形瓶,立即加入 2 g 硝酸铵(4.1),摇动锥形瓶并排除氮氧化物。氮氧化物必须除尽,可以吹去或加 0.5 g~1.0 g 尿素(4.2)。放置 1 min~2 min。使溶液温度降至 80℃~100℃。

7.2.2 滴定

7.2.2.1 可视滴定

于溶液(7.2.1)中加入 60 mL 硫酸(4.7),摇匀。将溶液体积稀释至约 150 mL,冷却至室温。用硫酸亚铁铵标准溶液(4.11)滴定至接近终点。加 2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸(4.8)指示剂,继续滴定至紫

红色刚好消失,记录所加入的硫酸亚铁铵溶液(4.11)的体积 V_3 。

7.2.2.2 电位滴定

将溶液(7.2.1)转移至 400 mL 烧杯中,加入 60 mL 硫酸(4.7),摇匀。将溶液体积稀释至约 150 mL,冷却至室温。将盛有溶液(7.2.1)的烧杯置于磁搅拌器上搅拌。

将指示电极、参比电极(5.1.1 和 5.1.2)或氧化还原电极浸于溶液中,用硫酸亚铁铵溶液(4.11)缓慢滴定至接近终点。继续以每次 0.05 mL 的增量或逐滴加入,记录每次电位平衡时电位读数及滴定体积。继续滴加至过终点。从电位滴定曲线或 dE/dV 曲线确定终点。记录滴定终点所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积 V_4 。

7.2.3 钒和铈的理论校正

含钒和铈的样品,锰含量可以按理论值进行校正。1%钒相当于 1.08%锰,1%铈相当于 0.40%锰。

钒含量可以按 ISO 4942,ISO 4947 或 ISO 9647 规定的操作进行测定,也可以按适当的钢国家标准进行测定。

8 结果表示

8.1 计算方法

8.1.1 可视滴定

样品中的锰质量分数为 $w(\text{Mn})$,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w(\text{Mn}) = \frac{c \times (V_3 - V_0) \times 54.94}{m_0 \times 1\,000} \times 100 - 1.08 \times w(\text{V}) - 0.40 \times w(\text{Ce}) \quad \text{.....(3)}$$

式中:

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.11)的浓度, mol/L;

V_0 ——2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液的校正值, mL;

V_3 ——滴定锰、钒、铈消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.11)的体积, mL;

m_0 ——试料量, g;

54.94——锰的摩尔质量, g/mol;

$w(\text{V})$ ——样品中钒的质量分数, %;

$w(\text{Ce})$ ——样品中铈的质量分数, %。

如果样品中铈含量小于 0.01%或钒含量小于 0.005%,计算锰含量时可以忽略,上述公式(3)可简化为式(4):

$$w(\text{Mn}) = \frac{c \times (V_3 - V_0) \times 54.94}{m_0 \times 1\,000} \times 100 \quad \text{.....(4)}$$

8.1.2 电位滴定

样品中的锰含量为 $w(\text{Mn})$,数值以质量分数表示,按式(5)计算:

$$w(\text{Mn}) = \frac{c_1 \times V_4 \times 54.94}{m_0 \times 1\,000} \times 100 - 1.08 \times w(\text{V}) - 0.40 \times w(\text{Ce}) \quad \text{.....(5)}$$

式中:

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.11)的浓度, mol/L;

V_4 ——滴定锰、钒、铈消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.11)的体积, mL;

m_0 ——试料量, g;

54.94——锰的摩尔质量, g/mol;

$w(\text{V})$ ——样品中钒的质量分数, %;

$w(\text{Ce})$ ——样品中铈的质量分数, %。

如果样品中铈含量小于 0.01%或钒含量小于 0.005%,计算锰含量时可以忽略,上述公式(5)可简化为式(6):

$$w(\text{Mn}) = \frac{c_1 \times V_4 \times 54.94}{m_0 \times 1\,000} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

8.2 精密度

本部分的精密度试验由 11 个实验室,对 7 个水平的锰含量进行测定,每个实验室对每个水平的锰含量测定 3 次。

注 1: 3 次测定中的前两次是在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下进行,即由同一实验员、用同一仪器、相同的实验条件、同一校准,在最短的时间内进行测定。

注 2: 第三次测定由注 1 中的实验员,用同一台仪器,在不同时间(不同天),用新的校准进行。

所用试样和得到的平均值列于表 A.1 和表 A.2。

根据 GB/T 6379.1、GB/T 6379.2 和 ISO 5725-3,对得到的结果进行统计分析。

结果表明,锰含量与实验结果的重复性限(*r*)和再现性限(*R* 和 *R_w*)间呈对数关系(见注 3),汇总于表 2。数据图示由附录 B 给出。

注 3: 第一天所得的两个结果和第二天所得的结果,按 ISO 5725-3 规定的方法,计算重复性限(*r*)和再现性限(*R* 和 *R_w*)。

表 2 重复性限和再现性限结果

锰含量(质量分数)/%	重复性限 <i>r</i>	再现性限	
		<i>R_w</i>	<i>R</i>
2.00	0.023 227	0.036 768	0.066 777
5.00	0.041 239	0.061 381	0.131 181
10.00	0.063 665	0.090 448	0.218 625
12.00	0.071 369	0.100 158	0.250 063
15.00	0.082 077	0.113 472	0.294 755
20.00	0.098 287	0.133 280	0.364 359
22.00	0.104 334	0.140 578	0.390 869
25.00	0.113 034	0.150 997	0.429 479

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- b) 遵守本部分规定的程度;
- c) 分析结果及其表示;
- d) 测定中观察到的异常现象;
- e) 对分析结果可能有影响而本部分未包括的操作或者任选的操作。

附录 A
(资料性附录)
国际合作试验附加资料

试验所用样品列于表 A.1,国际合作试验所得详细结果见表 A.2。
表 A.2 是 2006 年由 5 个国家的 10 个实验室对钢铁样品进行国际合作分析试验的结果。
试验结果已经报出。精密度数据图示见附录 B。

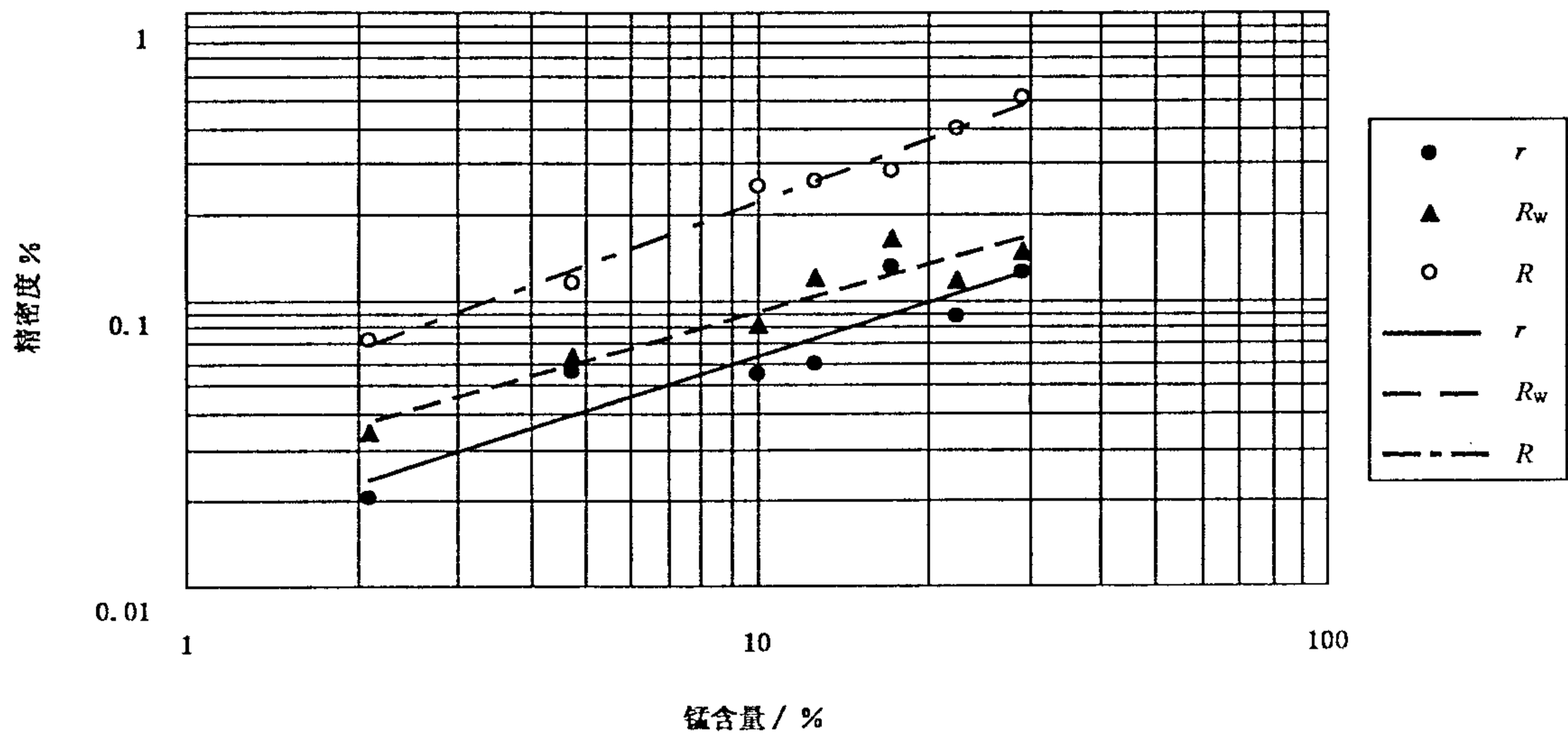
表 A.1 所用试样

样品序号	试 样	化学成分(质量分数)/%									
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu
1	GBW 01301	0.9	0.06	2.09	0.05	0.03	0.1	0.08			0.2
2	GBW 01657	0.07	0.5	4.76	0.03	0.01	11.5	4.5	3.1	0.02	0.1
3	YSBC 11301-93	0.06	0.9	10.03	0.02	0.003	18	5.7			
4	YSBC 11315-94	1.2	0.6	12.61	0.08	0.007	0.2	0.1			
5	BH 1004-1	0.06	0.6	17.22	0.09	0.008	9.3				
6	BH 0227	0.2	0.2	22.44	0.02	0.001	0.02	0.003			Al 2.2

表 A.2 国际合作试验所得详细结果

序号	试 样	锰含量(质量分数)/%			精密度数据		
		认可值	测定值	测定值	重复性限 r	再现性限	
			$\overline{w}_1(\text{Mn})$	$\overline{w}_2(\text{Mn})$		R_w	R
1	GBW 01301	2.09	2.087 9	2.088 9	0.020 264	0.034 535	0.072 097
2	GBW 01657	4.76	4.753 0	4.752 3	0.056 380	0.063 467	0.113 486
3	YSBC 11301-93	10.03	10.081 6	10.079 9	0.054 582	0.082 630	0.250 511
4	YSBC 11315-94	12.61	12.654 9	12.658 5	0.060 017	0.118 712	0.263 062
5	BH 1004-1	17.22	17.214 8	17.227 6	0.130 946	0.164 007	0.284 362
6	BH 0227	22.44	22.349 1	22.362 8	0.087 042	0.116 929	0.398 643
7	BH 0227	29.17 ^a	29.084 4	29.091 7	0.123 965	0.146 246	0.505 787
<p>$\overline{w}_1(\text{Mn})$:同一天的平均值;$\overline{w}_2(\text{Mn})$:不同天的平均值。</p> <p>^a 在进行国际合作试验时,本草案锰的含量(质量分数)范围为 2%~30%。但对于 30%的锰,没有找到合适的有证参考物质(CRM)。CRM BH0227 被当作两个样品进行试验,一个作为 22.44%的锰,另一个通过增加试料量,称取 0.13 g 试料,按 0.10 g 计算,作为 30%的锰。该列中,29.17%为 22.44%的 1.3 倍,高于正常认可值。根据 TC 17/SC 1 在 2006 年 10 月 18~20 的决定,范围变为 2%~25%。</p>							

附录 B
(资料性附录)
精密度数据图示



X ——锰的含量(质量分数),%

Y ——精密度(质量分数),%

$$\lg r = 0.6265 \lg \bar{w}_1(\text{Mn}) - 1.8226$$

$$\lg R_w = 0.5593 \lg \bar{w}_2(\text{Mn}) - 1.6029$$

$$\lg R = 0.7369 \lg \bar{w}_1(\text{Mn}) - 1.3972$$

图 B.1 锰含量($\bar{w}_1(\text{Mn})$ 或 $\bar{w}_2(\text{Mn})$)与重复性 r 及再现性 R_w 和 R 的对数关系

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
钢铁及合金 锰含量的测定
电位滴定或可视滴定法
GB/T 223.4—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2008年8月第一版 2008年8月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-32808

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 223.4—2008