



中华人民共和国国家标准

GB/T 223.32—94

钢铁及合金化学分析方法 次磷酸钠还原-碘量法测定砷量

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

1994-09-26 发布

1995-06-01 实施

国家技术监督局 发布

中华人民共和国国家标准

钢铁及合金化学分析方法 次磷酸钠还原-碘量法测定砷量

GB/T 223.32—94

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

代替 GB 223.32—84

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用次磷酸钠还原——碘量法测定砷量。

本标准适用于生铁、碳钢及合金钢中砷量的测定。测定范围：0.010%~3.00%。

2 方法提要

试样用氧化性酸溶解后，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，用次磷酸钠将砷还原为元素砷。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、钽、钒、钼、锆等的干扰，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。

3 试剂

3.1 次磷酸钠。

3.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.3 盐酸(1+1)。

3.4 盐酸(1+3)。

3.5 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.6 王水。

3.7 盐酸-硝酸混合酸：盐酸(3.2)与硝酸(3.5)等体积混合。

3.8 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

3.9 磷酸(ρ 1.70 g/mL)。

3.10 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

3.11 硫酸(1+1)。

3.12 氯化亚锡溶液(40%)：40 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 50 mL 盐酸(3.2)中，加热溶解至清亮，用水稀释至 100 mL，混匀。

3.13 氯化亚锡溶液(10%)：10 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 10 mL 盐酸(3.2)中，加热溶解至清亮，用水稀释至 100 mL，混匀。

3.14 氯化铜溶液(10%)：10 g 氯化铜溶于 50 mL 盐酸(3.2)中，用水稀释至 100 mL，混匀。

3.15 次磷酸钠-盐酸洗液：5 g 次磷酸钠(3.1)溶于 1 000 mL 盐酸(3.4)中。

国家技术监督局 1994-09-26 批准

1995-06-01 实施

3.16 氯化铵溶液(5%)。

3.17 淀粉溶液(1%)。

3.18 碳酸氢钠饱和溶液。

3.19 硫酸肼溶液(10%):试剂溶于热水。用时配制。

3.20 亚砷酸钠标准溶液

3.20.1 亚砷酸钠标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_3\text{AsO}_3\right)=0.010\ 00\ \text{mol/L}\right]$:称取 0.494 6 g 三氧化二砷(As_2O_3 , 基准试剂),置于 250 mL 烧杯中,加入 15 mL 氢氧化钠溶液(20%),微热溶解后,冷却,用水吹洗杯壁,加水至约 150 mL,加入 2 滴酚酞乙醇溶液(1%),滴加硫酸(3.11)至红色消失,加入 5 g 碳酸钠,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.20.2 亚砷酸钠标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_3\text{AsO}_3\right)=0.020\ 00\ \text{mol/L}\right]$:

称取 0.989 2 g 三氧化二砷(As_2O_3 , 基准试剂),置于 250 mL 烧杯中,以下按 3.20.1 配制。

3.21 碘标准溶液

3.21.1 碘标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)=0.010\ 00\ \text{mol/L}\right]$,

3.21.1.1 配制

称取 1.269 g 碘和 40 g 碘化钾,置于 250 mL 烧杯中,加 50 mL 水,碘溶解完全后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.21.1.2 标定

取三份 15 mL 碳酸氢钠饱和溶液(3.18),分别置于 250 mL 锥形瓶中,各加入 100 mL 水、2 mL 淀粉溶液(3.17),滴加碘标准溶液(3.21.1.1)至浅蓝色后,加入 20.00 mL 亚砷酸钠标准溶液(3.20.1),用碘标准溶液(3.21.1.1)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 0.05 mL,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。

3.21.2 碘标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)=0.020\ 00\ \text{mol/L}\right]$ 。

3.21.2.1 配制

称取 2.538 g 碘和 40 g 碘化钾,置于 250 mL 烧杯中,加 50 mL 水,碘溶解完全后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.21.2.2 标定

取三份 15 mL 碳酸氢钠饱和溶液(3.18),分别置于 250 mL 锥形瓶中,各加入 100 mL 水、2 mL 淀粉溶液(3.17),滴加碘标准溶液(3.21.2.1)至浅蓝色后,加入 20.00 mL 亚砷酸钠标准溶液(3.20.2),用碘标准溶液(3.21.2.1)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 0.05 mL,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 3.21.1.2 进行计算。

4 分析步骤

4.1 试样量

按表 1 称取试样。

表 1

含砷量, %	试样量, g
0.010~0.050	2.000
>0.050~0.50	1.000
>0.50~1.00	0.500 0
>1.00~3.00	0.100 0

4.2 空白试验

随同试样做空白试验。

4.3 测定

4.3.1 试样的溶解

4.3.1.1 不含钨、钼、钒、钛、铌、钢

将试样(4.1)置于 250 mL 锥形瓶中,加入 10~30 mL 王水(3.6),低温加热溶解后,加入 3~7 mL 高氯酸(3.8)[试样含硅量大于 10 mg 时,多加 3~5 mL 高氯酸(3.8)],加热冒烟至近干,加入 30 mL 盐酸(3.3)溶解盐类,用脱脂棉过滤于另一 250 mL 锥形瓶中,用 50 mL 盐酸(3.3)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 70 mL 盐酸(3.3),微热使盐类溶解。

4.3.1.2 含钨、钼、钒、钛、铌、钢及高铬镍钢

将试样(4.1)置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加 10~30 mL 盐酸-硝酸混合酸(3.7),微热溶解后,用水吹洗杯壁。加入 2~5 mL 氢氟酸(3.10)、20 mL 磷酸(3.9)、5 mL 硫酸(3.11),加热蒸发至冒白烟 2~3 min,取下稍冷,用水吹洗杯壁,再加热至冒白烟 2~3 min,取下冷却,加入 25 mL 盐酸(3.3),加热溶解盐类,冷却,移入 250 mL 锥形瓶中,用 50 mL 盐酸(3.3)分数次洗涤烧杯,洗液并入锥形瓶中。

4.3.1.3 不含钨、钼、钒、钛、铌的含硒、碲钢

将试样(4.1)置于 250 mL 烧杯中,加入 10~20 mL 王水(3.6)或盐酸-硝酸混合酸(3.7),待溶解完后,加入 3~7 mL 高氯酸(3.8),加热冒高氯酸白烟至近干,取下稍冷,加入 30 mL 盐酸(3.4),加热至约 60℃使盐类溶解,加入 25~40 mL 硫酸肼溶液(3.19),混匀。在 30~40 min 内,慢慢升温至 80~90℃,使硒、碲完全析出沉淀(此期间,升温不能太快或太高,否则沉淀吸附砷,使砷的结果偏低;如升温过慢或温度低,硒、碲沉淀不完全,使砷的结果偏高),取下冷却。加入 10 mL 氯化亚锡溶液(3.13),放置 20 min,用垫有适量脱脂棉并加纸浆的漏斗过滤入 250 mL 锥形瓶中,用盐酸(3.3)洗涤 5~6 次,于滤液中加 50 mL 盐酸(3.2)。

4.3.2 砷的还原

4.3.2.1 不含钨、钼、钒、钛、铌、钢或不含钨、钼、钒、钛、铌的含硒、碲钢

于 4.3.1.1 和 4.3.1.3 的溶液中滴加氯化亚锡溶液(3.12)还原铁至黄色消失,加 1 mL 氯化铜溶液(3.14)[含锆试样加入 10 mL 磷酸(3.9)],加入 6 g 次磷酸钠(3.1),摇动使其溶解,然后于锥形瓶口塞上插有 $\phi 6 \sim 8$ mm,长 500~600 mm 的玻璃管的胶塞,加热微沸 30 min,取下,流水冷却至室温。取下胶塞,用次磷酸钠-盐酸洗液(3.15)洗涤玻璃管和胶塞,用垫有适量脱脂棉并加有纸浆的漏斗过滤,用次磷酸钠-盐酸洗液(3.15)洗涤锥形瓶及沉淀 6~7 次,再用氯化铵溶液(3.16)洗涤锥形瓶及沉淀 12~14 次(洗出液 pH 为 5~6)。

4.3.2.2 含钨、钼、钒、钛、铌及高铬镍钢

于 4.3.1.2 的溶液中,加 1 mL 氯化铜溶液(3.14),按试样量加入不同量的次磷酸钠(3.1)(2 g 试样,加 12 g;1 g 试样,加 8 g;小于 1 g 试样,加 6 g),摇动使其溶解。以下按 4.3.2.1 进行。

4.3.3 滴定

将 4.3.2.1 和 4.3.2.2 所得的沉淀,连同纸浆脱脂棉移入原锥形瓶中,用 15 mL 碳酸氢钠饱和溶

液(3.18)洗涤漏斗,洗液并入锥形瓶中,用一小片滤纸将漏斗及锥形瓶口擦净,滤纸片放入锥形瓶内,振荡使纸浆及脱脂棉散开后,在摇动下加入碘标准溶液〔含砷量小于0.10%,用(3.21.1);含砷量大于0.10%,用(3.21.2)〕至黄色不退,并过量3~5 mL,用少量水吹洗瓶壁,放置数分钟,使砷完全溶解。加水至约70 mL,用亚砷酸钠标准溶液〔含砷量小于0.10%,用(3.20.1);含砷量大于0.10%,用(3.20.2)〕滴定至无色,并过量数毫升,加入2 mL 淀粉溶液(3.17),再用碘标准溶液〔含砷量小于0.10%,用(3.21.1);含砷量大于0.10%,用(3.21.2)〕滴定至淡蓝色为终点。

须在2 h内完成过滤、洗涤和滴定等步骤,否则将使砷结果偏低。

5 分析结果的计算

按式(2)计算砷的百分含量:

$$\text{As}(\%) = \frac{[(V_1K - V_2) - (V_3K - V_4)] \times c \times 0.01498}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V_1 ——加入及滴定所消耗碘标准溶液体积, mL;

V_2 ——滴定所消耗亚砷酸钠标准溶液体积, mL;

V_3 ——随同试样空白试验加入及滴定所消耗碘标准溶液体积, mL;

V_4 ——随同试样空白试验滴定所消耗亚砷酸钠标准溶液体积, mL;

K ——碘标准溶液相当于亚砷酸钠标准溶液的体积比(见3.21);

c ——亚砷酸钠标准溶液的浓度 $\left[c \left(\frac{1}{2} \text{Na}_3\text{AsO}_3 \right) \right]$, mol/L;

m ——试样量, g;

0.01498——1.00 mL 亚砷酸钠标准溶液 $\left[c \left(\frac{1}{2} \text{Na}_3\text{AsO}_3 \right) = 1.000 \text{ mol/L} \right]$ 相当的砷的质量, g。

6 精密度

本标准的精密度是1992年选择37个水平,由8个实验室共同试验结果确定的。精密度见表2。

表2

水平范围, % (m/m)	重复性 r	再现性 R
0.010~0.65	$\lg r = -1.3550 + 0.7048 \lg m$	$R = 0.003029 + 0.08661m$

如果两个独立测试结果之间的差值超过表(2)中所列精密度函数式计算出的重复性或再现性数值,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)

数据 实验室	水 平	As-1	As-2	As-3	As-4	As-5	As-6	As-7
1		0.011 6	0.041 9	0.111	0.162	0.231	0.340	0.617
		0.011 7	0.042 6	0.106	0.162	0.228	0.338	0.622
		0.011 3	0.042 4	0.109	0.161	0.230	0.339	0.624
2		0.013 0	0.043 0	0.104	0.156	0.212	0.326	0.595
		0.013 5	0.042 0	0.108	0.156	0.225	0.334	0.629
		0.013 1	0.042 3	0.106	0.162	0.223	0.334	0.610
3		0.011 6	0.040 7	0.099 6	0.155	0.215	0.307	0.608
		0.012 6	0.041 0	0.101	0.154	0.211	0.313	0.602
		0.012 9	0.040 7	0.103	0.157	0.214	0.312	0.611
4		0.009 7	0.041 4	0.105	0.144	0.218	0.333	0.620
		0.010 6	0.042 8	0.101	0.142	0.212	0.332	0.630
		0.012 0	0.045 2	0.107	0.146	0.211	0.331	0.619
5		0.014 2	0.045 7	0.120	0.167	0.244	0.358	0.624
		0.013 7	0.043 2	0.105	0.154	0.223	0.339	0.617
		0.016 0	0.047 8	0.102	0.149	0.222	0.332	0.634
6		0.009 7	0.043 1	0.108	0.152	0.198	0.326	0.607
		0.010 4	0.044 1	0.118	0.158	0.219	0.345	0.629
		0.010 2	0.042 4	0.108	0.166	0.229	0.324	0.615
7		0.013 1	0.045 3	0.109	0.163	0.232	0.315	0.650
		0.014 2	0.044 3	0.110	0.160	0.228	0.312	0.638
		0.012 4	0.043 8	0.108	0.165	0.226	0.319	0.635
8		0.011 5	0.042 2	0.105	0.153	0.211	0.319	0.640
		0.012 2	0.042 6	0.107	0.157	0.221	0.324	0.627
		0.012 9	0.043 7	0.116	0.157	0.217	0.325	0.634

附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院、柳州钢铁厂起草。

本标准主要起草人黄祖贤、喻银谷、何晓蓓。

本标准水平等级标记 GB/T 223.32—94 I

(京)新登字 023 号

GB/T 223.32—94

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
钢铁及合金化学分析方法
次磷酸钠还原-碘量法测定砷量
GB/T 223.32—94

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
电 话:8522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1/2 字数 10 千字
1995 年 4 月第一版 1995 年 4 月第一次印刷
印数 1—2 500

*

书号: 155066·1-11419 定价 8.00 元

*

标 目 261—59



GB/T 223.32-1994