

试验研究

三价锰容量法测定锰碳合金球中的锰

文书贤¹,李凤超²

(1 济南济钢铁合金厂,山东 济南 250105;2 济南高新区泉东标准物质研究所,山东 济南 250100)

摘要:采用三价锰容量法测定锰碳合金球中锰含量,因合金中碳含量高(30%以上),磷酸溶样后加入高氯酸溶解难溶碳化物,同时加入硝酸铵定量氧化锰。温度控制在200℃左右,高氯酸用量以5~9 mL为宜,分析结果稳定准确,相对标准偏差在0.184 2%~0.223 4%,加标回收率在96%~103%。

关键词:三价锰容量法;锰碳合金球;锰

中图分类号:O655.2

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2010)06-0041-02

济南济钢铁合金厂开发生产的锰碳合金球,主要原料是高纯碳粉、金属锰粉,加入黏结剂压制成球。锰碳合金球作为新型炼钢材料,需要对其中的锰含量做出准确分析。目前有关锰碳合金球锰测定的国家标准分析方法尚未见报道,参考有关文献^[1-4],本实验选定三价锰容量法。由于锰碳合金球含碳量高达30%以上,遇到的主要问题是碳不能完全溶解,溶液混浊,干扰终点判定。

有资料^[2]显示,高氯酸具有破坏颗粒碳化物的作用,同时能够使锰定量氧化。由此,本实验选择加磷酸溶样后,再加入适量高氯酸溶解样品,取得较好效果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

可调式电炉或电热板(0~2 kW)。磷酸(ρ 1.70 g/mL),硝酸铵(固体),高氯酸(ρ 1.67 g/mL),硫酸(5:95)。N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂(0.2%):称取0.2 g试剂与0.2 g碳酸钠于水中加热溶解,稀释至100 mL,过滤后使用。重铬酸钾标准溶液(0.015 mol/L):称取0.735 5 g基准重铬酸钾(于140~150℃烘1 h),置于250 mL烧杯中,加水溶解后移入1 000 mL容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。硫酸亚铁铵标准溶液(0.015 mol/L):称取5.880 g硫酸亚铁铵溶于硫酸(5:95)中稀释至1 000 mL,摇匀。所用试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

称取碳锰合金球试样0.100 0 g,置于300 mL锥形瓶中,加入15~20 mL磷酸,加热至完全溶解后,加入适量高氯酸,冒完高氯酸烟后,滴加硝酸破坏碳化物,继续加热,蒸发至液面平静出现微烟,取下,立

即加入2 g硝酸铵,摇动锥形瓶排除氮氧化物,放置1~2 min,待温度降至80~100℃时,加60 mL硫酸(5:95),摇匀,冷却至室温,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,接近终点时加2滴N-苯代邻氨基苯甲酸溶液,继续滴定至紫红色消失即为终点。

按下式计算锰的百分含量:

1)用理论值计算锰含量:

$$\text{Mn}\% = \frac{C \times V \times 54.94}{m \times 1000} \times 100$$

式中: C 为硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L; V 为滴定锰所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL; 54.94为锰的摩尔质量, g/mol; m 为称取试样质量, g。

2)用滴定度计算锰的结果:

$$\text{Mn}\% = \frac{T \times V}{m} \times 100$$

式中 T 为硫酸亚铁铵标准溶液对锰的滴定度, g/mL。

2 结果与讨论

2.1 高氯酸对溶样的影响

针对碳含量较高的合金试样,采用常规的硝酸混合酸或硝酸无法完全破坏碳化物,严重影响测定结果,而采用硫酸或高氯酸发烟的办法,经实验验证能够完全破坏碳化物^[1-2],故本实验选择高氯酸发烟的办法破坏硅锰合金球中的碳化物。

2.2 高氯酸用量的选择

按上述溶样方法,高氯酸用量在5 mL以下实验时,溶液浑浊,碳化物不能够完全破坏;加入9 mL以上,易引起锰的还原,使测定值偏低。由此,本实验选择高氯酸加入量控制在5~9 mL。

2.3 加入高氯酸时实验温度的选择

有资料^[3-4]表明,在加入高氯酸时,氧化温度是关键,必需严格控制,温度高于250℃时,易生成焦磷酸锰,使结果偏低。因此,在本实验过程中选择电炉温度控制在200℃左右。

收稿日期:2010-05-07

作者简介:文书贤,女,1980年生,2005年毕业于山东理工大学材料化学专业。现为济南济钢铁合金厂质量工程师,从事质量检验工作。

3 样品分析

按本法的分析步骤分别对试样独立进行6次平行测定,考察方法的精密度;为了检验方法的准确度,准确称取4份试样,在试样中分别加入1、2、3、4

mL锰标准溶液(1.00 mg/mL),按实验方法操作进行回收率实验。实验结果见表1。

由表1数据可以看出,本法测定结果准确、可靠,测定的标准偏差与相对标准偏差均符合样品测定的要求。

表1 锰碳合金球试样锰的分析结果(质量分数)

样品号	本法测定值/%	平均值/%	标准偏差/%	RSD/%	加标量/mg	加标后测定值/mg	回收率/%
1 [#] 锰碳合金球	39.74, 39.86, 39.74,	39.83	0.084 6	0.212 4	1.00, 2.00,	40.80, 41.88,	97, 102,
	39.86, 39.96, 39.80				3.00, 4.00	42.90, 43.80	102, 100
2 [#] 锰碳合金球	38.72, 38.76, 38.60,	38.71	0.071 3	0.184 2	1.00, 2.00,	39.68, 40.70,	97, 99,
	38.66, 38.72, 38.80				3.00, 4.00	41.72, 42.80	100, 102
3 [#] 锰碳合金球	37.57, 37.50, 37.60,	37.61	0.075 4	0.200 5	1.00, 2.00,	38.58, 39.53,	97, 96,
	37.59, 37.70, 37.69				3.00, 4.00	40.61, 41.66	100, 101
4 [#] 锰碳合金球	36.68, 36.70, 36.56,	36.70	0.082 0	0.223 4	1.00, 2.00,	37.76, 38.67,	106, 98,
	36.80, 36.72, 36.76				3.00, 4.00	39.80, 40.82	103, 103

4 结 语

采用磷酸和高氯酸发烟的方法溶解锰碳合金球中的难溶碳化物,调节电炉温度在200℃时进行溶样,溶样效果良好,测定结果稳定,准确度高。样品测定的相对标准偏差在0.184 2%~0.223 4%,加标回收率在96%~103%。

参考文献:

- [1] 刘兴沂,梁彦平,苏文兴.高氯酸氧化三价锰滴定法测定硅锰铝合金中的锰[J].山东冶金,2007,29(1):45-46.
- [2] 李恩.磷酸——三价锰容量法测定锰铁中锰铁含量的一点补充[J].科技信息,2008(25):385.
- [3] 张彬.合金铸铁中铬的测定[J].理化检验-化学分册,2004,40(4):238-242.
- [4] 戴长文,戴晓弘.一种计算高氯酸分解温度的稳定势标度[J].科学通报,1990(19):26.

Determination of the Manganese in Manganese-carbon Alloy Ball by Trivalent Manganese Volumetric Method

WEN Shu-xian¹, LI Feng-chao²

(1 Jinan Jigang Iron Alloy Factory, Jinan 250105, China;

2 Jinan High-tech Development Zone Springs East Reference Material Research Institute, Jinan 250100, China)

Abstract: The determination of manganese content in manganese-carbon alloy ball adopted trivalent manganese volumetric method. Because of high carbon content (30% above) in the alloy, insoluble carbides were dissolved by adding perchloric acid after the sample was dissolved by phosphoric acid, at the same time, adding to ammonium nitrate for quantificational oxidation of the manganese. The temperature was controlled at about 200℃ and the feasible amount of the perchloric acid was from 5 mL to 9 mL. The analysis results were stable and accurate. The RSD was from 0.184 2% to 0.223 4% and the recovery was between 96% and 103%.

Key words: trivalent manganese volumetric method; manganese-carbon alloy ball; manganese

(上接第40页)

Determination of the Nickel and Cobalt in Ore by Photometric Method

CUI Dong-yan, GUO Shou-peng, WANG Su-fen

(Shandong Metallurgical Research Institute, Jinan 250014, China)

Abstract: Sample was molten by Na₂O₂ and then leached by HCl. Nickel and cobalt in the ore sample was determined respectively by photometry. After perchloric acid smoked and removing the chromium by hydrochloric acid, the interference of chromium in determination of cobalt was eliminated. The test results showed that the linearity of the method was fine. The regression equations of nickel and cobalt are as follows: $A_{Ni}=0.002\ 00+4.30\times C(\%)$, $r=0.999\ 9$; $A_{Co}=0.001\ 82+0.358\times C(\%)$, $r=0.999\ 8$. The relative standard deviations were less than 2.02% all and the recovery was between 99.1% and 102%.

Key words: photometric method; ore; cobalt; nickel

常见单位符号大小写混淆示例

单位名称	错误符号	标准符号	单位名称	错误符号	标准符号	单位名称	错误符号	标准符号
米	M	m	帕[斯卡]	pa	Pa	摩[尔]	Mol	mol
秒	S	s	瓦[特]	w	W	升	l	L
吨	T	t	赫兹	HZ, H _z	Hz	千克	Kg	kg