

前 言

YB/T 190 在《连铸保护渣化学分析方法》总标题下,包括以下部分。本标准是其中的第 11 部分。

高氯酸脱水重量法测定二氧化硅含量;

EDTA 滴定法测定氧化铝含量;

EGTA 滴定法测定氧化钙含量;

CyDTA 滴定法测定氧化镁含量;

火焰原子吸收光谱法测定氧化钾、氧化钠含量;

燃烧气体容量法和红外线吸收法测定游离碳含量;

燃烧气体容量法和红外线吸收法测定碳含量;

邻菲罗啉分光光度法和火焰原子吸收光谱法测定铁含量;

火焰原子吸收光谱法测定氧化锂含量;

离子选择电极法测定氟含量;

高碘酸钠(钾)光度法和火焰原子吸收光谱法测定氧化锰含量。

本标准由冶金工业信息标准研究院提出并归口。

本标准负责起草单位:武汉钢铁集团公司、天津钢管公司。

本标准参加起草单位:宝山钢铁股份有限公司、本溪钢铁公司、伊川保护渣厂。

本标准主要起草人:张穗忠、黄龙、赵希文、龚宜勇、齐艳云。

中华人民共和国黑色冶金行业标准

连铸保护渣化学分析方法
高碘酸钠(钾)光度法和火焰原子吸收
光谱法测定氧化锰含量

YB/T 190.11—2001

Methods for chemical analysis of continuous casting mold powder
The sodium (potassium) periodate photometric method and the
flame atomic absorption spectrometric method for the
determination of manganese oxide content

1 范围

本标准规定了高碘酸钠(钾)光度法和火焰原子吸收光谱法测定氧化锰含量的方法提要、试剂、仪器、试样、分析步骤、结果计算和允许差。

本标准适用于连铸保护渣中氧化锰含量的测定。第一篇 高碘酸钠(钾)光度法,测定范围:0.50%~5.00%(质量分数)。第二篇 火焰原子吸收光谱法,测定范围:0.50%~5.00%(质量分数)。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 2007.2 1987 散装矿产品的取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 7728 1987 冶金产品化学分析 火焰原子吸收光谱法通则

GB/T 8170—1987 数值修约规则

第一篇 高碘酸钠(钾)光度法测定氧化锰含量

3 方法提要

试料以盐酸、氢氟酸、硝酸分解,高氯酸冒烟至近干,稀硝酸溶解盐类,在磷酸介质中用高碘酸钠(钾)将锰氧化至七价,测量吸光度。

4 试剂

4.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

4.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

4.4 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

4.5 磷酸(ρ 1.69 g/mL)。

4.6 高碘酸钠(钾)溶液(50 g/L):称取 5 g 高碘酸钠(钾)于 250 mL 烧杯中,加 60 mL 水,10 mL 硝酸(4.2),温热溶解后冷却,用水稀释至 100 mL,混匀。

国家经济贸易委员会 2001-07-09 批准

2002-01-01 实施

4.7 亚硝酸钠溶液(10 g/L)。

4.8 氧化锰标准溶液：

4.8.1 称取 0.774 5 克金属锰[$\geq 99.95\%$ (质量分数)，预先用稀硝酸溶解表面氧化物，用水洗净后于乙醇中再洗 3~4 次，室温晾干]于 300 mL 烧杯中，加 50 mL 硝酸(1+3)，加热溶解，煮沸驱尽氮氧化物，冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液每毫升含氧化锰 1.00 mg。

4.8.2 移取 50.00 mL 氧化锰标准溶液(4.8.1)于 250 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸(1+3)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液每毫升含 200.0 μg 氧化锰。

4.9 不含还原物质的水：1 000 mL 去离子水中加入 10 mL 磷酸(4.5)，加热煮沸，加少量高碘酸钠(钾)固体，继续煮沸几分钟，冷却后使用。

5 试样

按 GB/T 2007.2 的规定制备试样。

试样应全部通过 0.097 mm(160 目)筛孔。预先于 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h，置于干燥器中冷却至室温。

6 分析步骤

安全须知：通常在有氨、亚硝酸蒸气或有机物存在时，冒高氯酸烟可能会引起爆炸，操作应在抽风柜中进行。

6.1 测定次数

同一试样应称取两份试样进行测定。

6.2 试料量

称取试料 0.200 0 g。

6.3 空白试验

随同试样做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.2)置于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中，用少量水湿润，加入 5 mL 盐酸(4.1)，5 mL 氢氟酸(4.4)、10 mL 硝酸(4.2)，低温加热 30 min，加 5 mL 高氯酸(4.3)，低温加热至冒高氯酸烟，继续加热冒烟至近干。稍冷，加入 2 mL 硝酸(4.2)，用少量水冲洗杯壁，继续加热 5 min 溶解盐类，冷却至室温。将试液移入容量瓶中(氧化锰的质量分数 0.50%~1.00%，移入 100 mL 容量瓶中；氧化锰的质量分数 1.00%~5.00%，移入 250 mL 容量瓶中)，用水稀释至刻度，混匀。试液用慢速滤纸干过滤。

注：若试样含碳量太高而影响刻度的观察，可待沉淀下沉后再用水稀释至刻度。

6.4.2 分取 25.00 mL 滤液于 250 mL 锥形瓶中，加入 15 mL 磷酸(4.5)，10 mL 高碘酸钠(钾)溶液(4.6)，加水至体积约 60 mL，加热至微沸并保持 2 min~3 min，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用不含还原物质的水(4.9)稀释至刻度，混匀。

6.4.3 将部分显色液移入 2 cm 吸收皿中，向剩余的显色液中边摇动边滴加亚硝酸钠溶液(4.7)至刚好褪色，以此溶液作参比，在分光光度计波长 525 nm 处测量吸光度，从工作曲线上查出相应的氧化锰量。

6.5 工作曲线的绘制

移取 0、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氧化锰标准溶液(4.8.2)于 250 mL 锥形瓶中，加 1 mL 硝酸(4.2)，以下按 6.4.2~6.4.3 操作，测量吸光度。工作曲线系列每一标准溶液的吸光度减去零浓度标准溶液的吸光度为净吸光度，以氧化锰量为横坐标，净吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

7 分析结果计算

7.1 按式(1)计算氧化锰的质量分数：

$$w(\text{MnO})(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_s} \times 10^5 \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: m_0 ——分取试液中的试料量,单位为 g;

m_1 ——自工作曲线上查得的空白试验溶液中氧化锰的量,单位为 μg ;

m_2 ——工作曲线上查得的试液中的氧化锰的含量,单位为 g。

7.2 最终结果计算:

当所得试样的两个有效分析值之差不大于表 1 所规定的试样允许差时,则可予以平均计算为最终分析结果。数字修约按 GB/T 8170 的规定进行。

8 允许差

表 1

%

氧化锰的质量分数	允许差
0.50~1.00	0.04
>1.00~2.00	0.07
>2.00~3.00	0.10
>3.00~4.00	0.15
>4.00~5.00	0.20

第二篇 火焰原子吸收光谱法测定氧化锰含量

9 方法提要

试料以盐酸、氢氟酸、硝酸分解,高氯酸冒烟至近干。在盐酸介质中,将试样溶液喷入空气-乙炔火焰中,用锰空心阴极灯作光源,于原子吸收光谱仪波长 248.3 nm 处测量吸光度。

10 试剂

10.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

10.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

10.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

10.4 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

10.5 氯化锶溶液(100 g/L):称取 168 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,用水稀释至 1 000 mL。

10.6 氧化锰标准溶液:

10.6.1 称取 0.774 5 g 金属锰[$\geq 99.95\%$ (质量分数),预先用稀硝酸溶解表面氧化物,用水洗净后乙醇中再洗 3~4 次,室温晾干]于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(1+3)加热溶解,煮沸驱尽氮氧化物,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,此溶液每毫升含氧化锰 1.00 mg。

10.6.2 移取 50.00 mL 氧化锰标准溶液(10.5.1)于 250 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(1+3),用水稀释至刻度,混匀。此溶液每毫升含 200.0 μg 氧化锰。

11 仪器

原子吸收光谱仪,备有空气-乙炔燃烧器,锰空心阴极灯。空气-乙炔气体要足够纯净(不含油、水和锰),以提供稳定清澈的贫燃火焰。

按 GB/T 7728 对原子吸收光谱仪性能的判断,所用原子吸收光谱仪应达到下列要求:

11.1 精密度的最低要求

用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度,并计算其吸光度平均值和标准偏差。该标准偏差不得超过吸光度平均值的 1%。

用最低浓度的标准溶液(不是零浓度标准溶液)测量 10 次吸光度,并计算其吸光度平均值和标准偏差。该标准偏差不得超过最高标准溶液吸光度平均值的 0.5%。

11.2 特征浓度

锰的特征浓度应小于 $0.10 \mu\text{g/mL}$ 。

11.3 检出限

锰的检出限应小于 $0.05 \mu\text{g/mL}$ 。

11.4 校准曲线的线性

校准曲线按浓度等分成五段,最高段吸光度差值与最低段吸光度差值之比不应小于 0.7。

12 试样

按 GB/T 2007.2 的规定制备试样。

试样应全部通过 0.097 mm (160 目)筛孔。预先于 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。

13 分析步骤

安全须知:通常在有氨、亚硝酸蒸气或有机物存在时,冒高氯酸烟可能会引起爆炸,操作应在抽风柜中进行。

13.1 测定次数

同一试样应称取两份试料进行测定。

13.2 试料量

称取试料 0.2000 g 。

13.3 空白试验

随同试样做空白试验。

13.4 测定

13.4.1 将试料(13.2)置于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水湿润,加入 10 mL 盐酸(10.1)、 5 mL 氢氟酸(10.4)、 5 mL 硝酸(10.2),低温加热 30 min ,加 5 mL 高氯酸(10.3),低温加热至冒高氯酸烟,继续加热冒烟至近干。稍冷,加入 5 mL 盐酸(10.1),用少量水冲洗杯壁,加热 5 min 溶解盐类,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 氯化锶溶液(10.5),用水稀释至刻度,混匀。

注:若试样含碳量太高而影响刻度的观察,可待沉淀下沉后再用水稀释至刻度。

13.4.2 氧化锰的质量分数为 $0.50\% \sim 2.50\%$,分取 20.00 mL 试液至 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(10.1)、 5 mL 氯化锶溶液(10.5),用水稀释至刻度,混匀;氧化锰的质量分数为 $1.00\% \sim 5.00\%$,分取 10.00 mL 试液至 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(10.1) 5 mL 氯化锶溶液(10.5),用水稀释至刻度,混匀。按 GB/T 7728 的要求和操作将原子吸收光谱仪调节至最佳工作条件,以空气-乙炔火焰,于波长 279.5 nm 处,用水调零点,测量吸光度,从校准曲线上查出相应氧化锰的浓度。

13.5 校准曲线的绘制

13.5.1 移取 0.100 mL 、 2.00 mL 、 3.00 mL 、 4.00 mL 、 5.00 mL 氧化锰标准溶液(10.6.2)至 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(10.1)、 5 mL 氯化锶溶液(10.5),用水稀释至刻度,混匀。

13.5.2 在原子吸收光谱仪上,以空气-乙炔火焰,于波长 279.5 nm 处,用水调零点,测量吸光度。

13.5.3 校准曲线系列每一标准溶液的吸光度减去零浓度标准溶液的吸光度为净吸光度,以氧化锰浓度为横坐标,净吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

14 分析结果计算

14.1 按式(2)计算氧化锰的质量分数:

$$w(\text{MnO})(\%) = \frac{(c_1 - c_0) \times f \times 100}{m \times 10^4} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: c_0 ——校准曲线上查得的空白试验溶液氧化锰的浓度,单位为 $\mu\text{g/mL}$;

c_1 ——校准曲线上查得的试样溶液氧化锰的浓度,单位为 $\mu\text{g/mL}$;

f ——稀释倍数;

m ——试料量,单位为 g 。

14.2 最终结果计算:

当所得试样的两个有效分析值之差不大于表2所规定的试样允许差时,则可予以平均计算为最终分析结果。数字修约按 GB/T 8170 的规定进行。

15 允许差

表 2

%

氧化锰的质量分数	允 许 差
0.50~1.00	0.04
>1.00~2.00	0.07
>2.00~3.00	0.10
>3.00~4.00	0.15
>4.00~5.00	0.20

16 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 鉴别试料、实验室的分析日期等资料;
- 遵守本标准规定的程度;
- 分析结果及其表示;
- 测定中观察到的异常现象;
- 对分析结果可能有影响本标准未包括的操作,或者任选的操作。