

F_CL_HS_DHJG_As_004

低合金钢—砷含量的测定—次磷酸盐还原—碘量法

1 范围

本推荐方法用次磷酸盐还原-碘量法测定碳素钢、低合金钢和硅钢中砷的含量。
本方法适用于碳素钢、低合金钢和硅钢中质量分数 0.01%~3.00% 的砷含量的测定。

2 原理

试样以酸溶解，高氯酸冒烟，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，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滴定溶液回滴，根据所消耗标准滴定溶液的体积，计算砷的质量分数。

3 试剂

分析中，除另有说明外，仅使用分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

3.1 硝酸， ρ 约 1.42g/mL，1+1

3.2 盐酸， ρ 约 1.19g/mL

3.3 高氯酸， ρ 约 1.67g/mL

3.4 王水，盐酸+硝酸=3+1

3.5 氯化亚锡溶液，400g/L

400g 氯化亚锡溶于 500mL 盐酸中，用水稀释至 1000mL，混匀。

3.6 氯化亚锡溶液，100g/L

100g 氯化亚锡溶于 100mL 盐酸中，用水稀释至 1000mL，混匀。

3.7 氯化铜溶液，100 g/L

100g 氯化铜溶于 500mL 盐酸中，用水稀释至 1000mL，混匀。

3.8 次磷酸—盐酸洗液

5 g 次磷酸钠溶于 1000mL 盐酸（1+3）中。

3.9 亚砷酸钠标准滴定溶液， $c(1/2 \text{Na}_3\text{AsO}_3)=0.010$ 或 0.020 mol/L

3.9.1 配制

称取 0.4946 或 0.9892g 三氧化二砷(质量分数大于 99.95%)，精确至 0.0001g。置于 250mL 烧杯中，加入 15mL 氢氧化钠溶液（200g/L）溶解，移入 1000mL 容量瓶中，加 2 滴酚酞乙醇溶液（10g/L），滴加硫酸（1+1）至红色消失，加入 5g 碳酸钠，冷却至室温，混匀。

3.10 碘标准溶液， $c(1/2\text{I}_2)=0.010$ 或 0.020 mol/L

3.10.1 配制

称取 1.269 或 2.538g 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。

3.10.2 碘标准溶液相当于亚砷酸钠标准溶液的体积的标定：

移取三份 15mL 碳酸氢钠饱和溶液，分别置于 250mL 锥形瓶中，各加 100mL 水，2mL 淀粉溶液（10g/L），滴加碘标准溶液（0.01mol/L 或 0.02 mol/L）至浅蓝色后，加入 20.00mL 亚砷酸钠标准溶液(0.01mol/L 或 0.020 mol/L)，用碘标准溶液滴定至浅蓝色，三份所消耗碘标准溶液的毫升数的极差值不得超过 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下式计算：

$$K = \frac{20.00}{V}$$

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。

4 操作步骤

4.1 称样

称取按下表称取试样，精确至 0.0001g。

砷的质量分数，%	称样量，g
0.01%~0.05	2.0
>0.05%~0.5	1.0
>0.5%~1.0	0.50
>1.0%~3.0	0.20

4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

4.3 试料分解

4.3.1 对于不含钨、钼、钒、钛、铌钢试样

将试料置于 250mL 锥形瓶中，加入 10~30mL 王水，缓慢加热至试料完全溶解，加入 3~7 mL 高氯酸[试样含硅量大于 10mg 时，多加 3~5mL 高氯酸，加热冒烟至近干，加 30mL 盐酸 (1+1) 溶解盐类，用脱脂棉过滤于另一个 250mL 锥形瓶中，用 50mL 盐酸 (1+1) 分数次洗净锥形瓶和脱脂棉，]，继续加热至近干，取下稍冷，加入 70 mL 盐酸 (1+1)，微热使盐类溶解。

4.3.2 对于含钨、钼、钒、钛、铌钢及高镍铬钢试样

将试料置于 250mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 10~30mL 盐酸硝酸混合酸 (1+1)，缓慢加热，加 2~5mL 氢氟酸、20 mL 磷酸、5mL 硫酸，加热蒸发至冒白烟 2~3 min 用水吹洗杯壁，再加热蒸发至冒白烟 2~3 min，取下稍冷，加入 25mL 盐酸 (1+1)，微热使盐类溶解，冷却，移入 250 mL 锥形瓶中，用 50 mL 盐酸 (1+1) 分数次洗涤烧杯，洗涤溶液并入烧杯中。

4.3.3 对于不含钨、钼、钒、钛、铌的含硒、碲钢试样

将试料置于 250mL 锥形瓶中，加入 10~20mL 王水，缓慢加热至试料完全溶解，加入 3~7mL 高氯酸，继续加热至近干，取下稍冷，加入 30 mL 盐酸 (1+3)，微热使盐类溶解。加入 25~40mL 硫酸肼溶液 (100g/L)，混匀。在 30~40min 内，慢慢升温至 80~90C，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），取下稍冷。加氯化亚锡溶液 (100g/L)，放置 20min，用垫有适量脱脂棉加纸浆的漏斗过滤入 250 mL 锥形瓶中，以盐酸 (1+1) 洗涤 6~7 次，于滤液中加 50 mL 盐酸。

4.4 砷的还原

4.4.1 不含钨、钼、钒、钛、铌钢或不含钨、钼、钒、钛、铌钢的含硒、碲钢试样

于 4.3.1 和 4.3.3 的溶液中滴加氯化亚锡溶液 (100g/L) 还原至黄色消失，加入 1mL 氯化铜溶液 (100 g/L)，[含锆试样加入 10mL 磷酸]，6g 次磷酸钠，摇动使其溶解，然后于锥形瓶口塞上插有 $\phi 6\sim 8\text{mm}$ 、长 50~60cm 玻璃管的胶塞，加热微沸 30min，取下，流水冷却至室温。取下胶塞。用次磷酸-盐酸洗液洗涤玻璃管和胶塞。用垫有适量脱脂棉并加纸浆的漏斗过滤，以次磷酸钠-盐酸洗液洗涤沉淀 6~7 次，再用氯化铵溶液 (50g/L) 洗涤 12~14 次（洗出液 pH 为 5~6）。

4.4.2 含钨、钼、钒、钛、铌钢及高镍铬钢

于 4.3.2 的溶液中滴加氯化亚锡溶液 (100g/L) 还原至黄色消失，按试样量加入不同量的次磷酸钠(2g 试样，加 12g；1g 试样，加 8g；小于 1g 试样，加 6g)，摇动使其溶解。以下

按 4.4.1 进行。

4.4.3 滴定

将 4.4.1 和 4.4.2 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（0.010 或 0.02 mol/L）至黄色不褪并过量 3mL 以上，用少量水冲洗瓶壁，加水至 70mL 左右，以亚砷酸钠标准滴定溶液（0.010 或 0.020 mol/L）滴定至无色并过量数毫升，加入指示剂 2mL 淀粉溶液（10g/L），用碘标准溶液（0.010 或 0.02 mol/L）滴定至浅蓝色为终点。

须在 2h 内完成洗涤玻璃管、过滤和滴定等步骤，否则使砷的结果偏低。

5 计算

按下式计算砷的含量，以质量分数表示：

$$w_{As} = \frac{[(V_1K - V_2) - (V_3K - V_4)] \times c \times 0.01498}{m} \times 100$$

式中： w_{As} —As 的质量分数，%；

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滴定溶液体积，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亚砷酸钠标准滴定溶液体积，mL；

m — 试料的质量，g；

K — 碘标准溶液相当于亚砷酸钠标准滴定溶液的体积比；

c — 亚砷酸钠标准滴定溶液的浓度 $[c(1/2Na_3AsO_3)]$ mol/L；

0.014998 —1.00mL 亚砷酸钠标准滴定溶液 $[c(1/2Na_3AsO_3)=1.0000$ mol/L]相当的砷的质量，g。