



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 7730.1—2002  
代替 GB/T 7730.1—1987

---

## 锰铁及高炉锰铁 锰含量的测定 电位滴定法和硝酸铵氧化滴定法

Ferromanganese and blast furnace ferromanganese—  
Determination of manganese content—Potentiometric  
method and titrimetric method after ammonium nitrate oxidation

2002-09-11 发布

2003-04-01 实施

中华人民共和国  
国家质量监督检验检疫总局 发布

## 前 言

在《锰铁及高炉锰铁》总标题下包括若干独立部分,本部分是其中的一部分。

本部分包括方法一电位滴定法和方法二硝酸铵氧化滴定法。

本部分与原标准 GB/T 7730.1—1987 的主要变化如下:

——增加了“方法二 硝酸铵氧化滴定法。”

本部分由原国家冶金工业局提出。

本部分由冶金工业信息标准研究院提出并归口。

本部分起草单位:新余钢铁有限责任公司。

本部分主要起草人:方法一:段清国、周学政、范 青;

方法二:曾 波、姚汝胜、吴万琴。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 7730.1—1987。

## 锰铁及高炉锰铁 锰含量的测定 电位滴定法和硝酸铵氧化滴定法

**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和硝酸铵氧化滴定法测定锰含量的原理、试剂和材料、仪器、取制样、分析步骤、结果计算等。

本部分适用于锰铁及高炉锰铁中锰含量的测定,测定范围(质量分数):50.00%~95.00%。方法一不适用于铬含量(质量分数)>0.5%、钒含量(质量分数)>0.4%的锰铁及高炉锰铁中锰含量的测定。

### 2 规范性引用文件

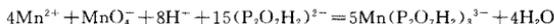
下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 4010 铁合金化学分析用试样的采取和制备

### 3 方法一 电位滴定法

#### 3.1 原理

试剂用硝酸、盐酸、高氯酸及氢氟酸溶解,在中性焦磷酸钠介质中,用高锰酸钾标准滴定溶液进行电位滴定测定锰含量。其反应式如下:



#### 3.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

3.2.1 高氯酸( $\rho$ 1.67 g/mL)。

3.2.2 氢氟酸( $\rho$ 1.15 g/mL)。

3.2.3 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL)。

3.2.4 盐酸( $\rho$ 1.19 g/mL)。

3.2.5 盐酸(1+2)。

3.2.6 盐酸(1+4)。

3.2.7 焦磷酸钠饱和溶液:称取 145 g 焦磷酸钠( $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),置于 2 000 mL 锥形瓶中,加约 1 000 mL 温水,在不断搅拌下低温加热(局部温度不允许超过 60℃),直至试剂完全溶解为止,冷却。用时配制。

#### 3.2.8 高锰酸钾(重结晶)

称取 50 g 高锰酸钾于带磨口的 500 mL 锥形瓶(3.3.1)中,加入 200 mL 热水使之溶解。将锥形瓶(3.3.1)与回流冷凝器(3.3.2)连接,煮沸该溶液 20 min,用微孔玻璃滤器真空快速地抽滤热溶液。将滤液倾入 500 mL 烧杯中,再置于冰水浴中冷却并剧烈地搅拌,使细结晶形沉淀物沉淀,静置 10 min。倾泻出溶液,以玻璃刮勺转移结晶物至另一微孔玻璃滤器内,抽滤几分钟,除去大部分母液。

GB/T 7730.1—2002

结晶物再用 160 mL 蒸馏水(不允许用离子交换水)溶解,重复再结晶一次。

重结晶的高锰酸钾经抽滤 5 min,以玻璃刮勺将结晶物转移至直径 150 mm 的表皿中,在空气中干燥,应注意避光及防尘。用玻璃刮勺研碎至结晶物质不再成块时,在 110℃ 干燥 2 h。然后将其放入带有磨口玻璃塞的称量瓶中。贮于暗处。重结晶后的高锰酸钾中锰含量(质量分数)为 34.76%。

3.2.9 高锰酸钾标准滴定溶液 [ $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ ]

3.2.9.1 配制

称取 1.60 g 高锰酸钾,置于 2 000 mL 锥形瓶中,以 1 000 mL 水溶解,放置 6 d,用玻璃棉或 4 号微孔玻璃滤器过滤,滤液保存于棕色玻璃瓶中,混匀。

3.2.9.2 标定

称取 1.250 0 g 重结晶高锰酸钾(3.2.8),置于 300 mL 锥形瓶中,以少许水润湿,以下按 3.5.3 进行。标定与测定应同时进行。

按式(1)计算高锰酸钾标准滴定溶液相当于锰的质量浓度  $\rho_1$ ,单位为克每毫升(g/mL):

$$\rho_1 = \frac{m_1}{V_1 - V_2} \times 0.3476 \times r \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$m_1$ ——称取的重结晶高锰酸钾的质量,单位为克(g);

$V_1$ ——标定时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_2$ ——空白试验时消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.3476——1 g 重结晶高锰酸钾中的锰含量;

$r$ ——试液分取比。

3.3 仪器

3.3.1 带磨口的锥形瓶,容积为 500 mL。

3.3.2 回流冷凝器,带有装在锥形瓶(3.3.1)上的磨口回流冷凝器。

3.3.3 微孔玻璃过滤器,  $G_4$ 。

3.3.4 电位滴定仪,配有铂电极饱和甘汞电极,或配有铂电极和银电极。

3.3.5 酸度计,配有玻璃电极和饱和甘汞电极。

3.3.6 电磁搅拌器。

3.3.7 搅棒,以聚四氟乙烯密封的小钢棒。

3.4 取制样

按 GB/T 4010 规定进行取制样,试样应通过 0.125 mm 筛孔。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料量

称取 0.50 g 试料,精确至 0.000 1 g。

3.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.3 测定

3.5.3.1 将试料(3.5.1)置于 300 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 硝酸(3.2.3)、20 mL 盐酸(3.2.4)、3 滴~4 滴氢氟酸(3.2.2),于低温加热使试料溶解。

3.5.3.2 取下锥形瓶,稍冷却,加入 10 mL 高氯酸(3.2.1),加热至冒高氯酸浓烟,继续加热至二氧化锰沉淀析出,取下锥形瓶,冷却。

3.5.3.3 加入 20 mL 盐酸(3.2.6),低温加热至溶液清亮,用水仔细地冲洗瓶壁并继续加热数分钟,加入 100 mL 热水,冷却至室温。移入 250 mL 容量瓶中,用水冲洗锥形瓶内壁,冷却,以水稀释至刻度,混匀。

3.5.3.4 移取 50.00 mL 溶液(3.5.3.3)于 600 mL 烧杯中,用水稀释至 100 mL,加入 250 mL 焦磷酸钠饱和溶液(3.2.7),将盛有待测溶液的烧杯置于电磁搅拌器(3.3.6)上,放入搅棒(3.3.7)。

3.5.3.5 启动电磁搅拌器,逐滴加入盐酸(3.2.5),在酸度计(3.3.5)上调节溶液至 pH6.5~7.0。取出电极以水充分洗涤。试样中若含铬,应在调节 pH 值 30 min 后再进行滴定。

3.5.3.6 插入铂电极(3.3.4)和饱和甘汞电极或银电极(3.3.4)。开动电磁搅拌器(3.3.6),用高锰酸钾标准溶液(3.2.9),缓慢滴定至观察到电位滴定仪(3.3.4)的指示快速增加至少 100 mV 时即为终点。

### 3.6 结果计算

按式(2)计算试样中的锰含量(质量分数):

$$\omega(\text{Mn})(\%) = \frac{\rho(V_3 - V_4)}{m_2 \cdot \gamma} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$V_3$ ——滴定试料溶液时消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_4$ ——空白试验消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m_2$ ——试料量,单位为克(g);

$\gamma$ ——试液分取比。

### 3.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 1 所列允许差。

表 1 允许差

%

锰含量(质量分数)	允许差
50.00~75.00	0.40
>75.00~95.00	0.50

### 3.8 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- b) 遵守本标准规定的程度;
- 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标准未包括的操作或者任选的操作。

## 4 方法二 硝酸铵氧化滴定法

### 4.1 原理

试料经酸溶解后,于磷酸介质中,在 220 C~240 C 温度下,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,用硫酸亚铵标准滴定溶液滴定,测得锰的含量。

### 4.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

#### 4.2.1 硝酸铵。

#### 4.2.2 硝酸( $\rho$ 1.42 g/mL)。

#### 4.2.3 磷酸( $\rho$ 1.70 g/mL)。

4.2.4 重铬酸钾标准滴定溶液 [ $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.035\ 00\ \text{mol/L}$ ]:称取 1.176 3 g 基准重铬酸钾(预先经 150 C 烘干 2 h 置于干燥器中冷却至室温),溶于水后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

GB/T 7730.1—2002

4.2.5 锰标准溶液(1 mg/mL)

称取 10 g 电解锰(纯度大于 99.95%)于 400 mL 烧杯中,加入 50 mL 水、5 mL 硝酸(4.2.2),放置几分钟至电解锰表面变亮,取出用水洗净再用丙酮清洗,于 100°C 干燥 10 min。

称取 1.000 0 g 处理过的电解锰于 400 mL 烧杯中,加入 20 mL 硫酸(1+1),100 mL 水,煮沸溶液至清亮,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1 mL 含 1 mg 锰。

4.2.6 硫酸亚铁铵标准滴定溶液(约 0.035 mol/L)

4.2.6.1 配制

称取 13.72 g 硫酸亚铁铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O],用硫酸(5+95)溶解并稀释至 1 000 mL,混匀。

4.2.6.2 标定

4.2.6.2.1 用重铬酸钾标准溶液(4.2.4)标定

移取 25.00 mL 重铬酸钾标准滴定溶液(4.2.4)于 250 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 硫酸(1+3),5 mL 磷酸(4.2.3),用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.6.1)滴定,近终点时加 2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液(4.2.7),继续滴定溶液紫红色消失即为终点。

按式(3)计算硫酸亚铁铵标准滴定溶液相当于锰的质量浓度 ρ<sub>2</sub>,单位为克每毫升(g/mL):

$$\rho_2 = \frac{c \times 25.00 \times 54.94 \times 10^{-3}}{V_3 - V_4} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

c——重铬酸钾标准滴定溶液(4.2.4)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V<sub>3</sub>——滴定消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V<sub>4</sub>——滴定空白时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

25.00——移取重铬酸钾标准滴定溶液(4.2.4)的体积,单位为毫升(mL);

54.94——锰的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

4.2.6.2.2 空白值的测定

移取 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液(4.2.4)于 250 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 硫酸(1+3),5 mL 磷酸(4.2.3)及 60 mL 水,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.6)滴定,接近终点时,加入 2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液(4.2.7),继续滴定至终点,再移取 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液(4.2.4)于上述锥形瓶中,再用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.6)滴定至终点,其两次滴定体积之差即为空白值。

4.2.6.2.3 用锰标准溶液(4.2.5)标定

移取 50.00 mL 锰标准溶液(4.2.5)于 300 mL 锥形瓶中,以下按 4.5.3 进行,并随同标定做空白试验。

按式(4)计算锰标准溶液相当于锰的质量浓度 ρ<sub>3</sub>,单位为克每毫升(g/mL):

$$\rho_3 = \frac{m_3}{V_6 - V_5} \dots\dots\dots(4)$$

式中: m<sub>3</sub>——移取的锰标准溶液(4.2.5)中锰的质量,单位为克(g);

V<sub>6</sub>——标定时消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V<sub>5</sub>——空白试验时消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

4.2.7 N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液:称取 0.2 g N-苯代邻氨基苯甲酸及 0.2 g 无水硫酸钠于水中溶解,再用水稀释至 100 mL,混匀,过滤后使用。

4.3 仪器与设备

分析中仅使用通常的实验仪器、设备。

4.4 取制样

按 GB/T 4010 规定进行取制样,试样应通过 0.125 mm 筛孔。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料量

称取 0.100 g 试料,精确至 0.000 1 g。

4.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.3 测定

将试料(4.5.1)置于 300 mL 锥形瓶中,加 15 mL 磷酸(4.2.2)、5 mL 硝酸(4.2.1),加热至试料完全溶解。继续加热,蒸发至液面平静刚出现微烟取下(约 220 C~240 C),立即加入 3 g 硝酸铵(4.2.1),除尽氮氧化物,稍冷,加入 60 mL 蒸馏水,混匀,冷至室温,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.2.6)滴定至溶液呈浅红色,加入 2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸溶液(4.2.4),继续滴定至亮黄色即为终点。

若试样中含钒、铈时,应采取以下方法进行校正:1%的钒相当于 1.08%的锰,0.1%的铈相当于 0.04%的锰。

4.6 结果计算

按式(5)计算试样中的锰含量(质量分数):

$$w(\text{Mn})(\%) = \frac{(V_7 - V_8)\rho_2}{1\,000 \times m_4} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$V_7$ ——滴定所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_8$ ——滴定空白所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m_4$ ——试料量,单位为克(g)。

4.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2 允许差

%

含锰量(质量分数)	允许差
50.00~75.00	0.40
>75.00~95.00	0.50

4.8 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期的资料;
- b) 遵守本标准规定的程度;
- 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标准未包括的操作或者任选的操作。