

·试验研究·

高氯酸氧化三价锰滴定法测定硅锰铝合金中的锰

刘兴沂¹, 梁彦平², 苏文星²

(1 莱芜钢铁股份有限公司 品质保证部, 山东 莱芜 271104; 2 山西海鑫钢铁集团有限公司, 山西 运城 043801)

摘要:利用锰的价态变化原理,以硝酸、氢氟酸、磷酸溶解试样,在大量磷酸存在的情况下,用高氯酸在200℃左右时,将二价锰氧化为三价锰,以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定三价锰,借此测定锰含量,测定结果表明,相对标准偏差小于0.105%,完全能满足硅锰铝合金中锰测定准确的需要。

关键词:硅锰铝合金;三价锰滴定法;锰;高氯酸氧化;新型复合脱硫剂;脱氧剂

中图分类号:O655.2

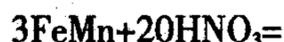
文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2007)01-0045-02

1 前言

硅锰铝合金中,硅含量一般在20%~25%,锰的含量在30%~35%,铝的含量在30%~35%。硅锰铝合金作为新型复合脱硫剂、脱氧剂及去气剂,需要对其中的锰含量做出准确分析。目前,有关硅锰铝合金中锰测定的国家标准分析方法尚未见报道,也没有现成的分析方法可循,鉴于此,参考有关文献^[1-5],试验制定了硅锰铝合金中锰的快速分析方法,取得了较好的效果,满足了炼钢生产的需要。

试样以硝酸、氢氟酸、磷酸溶解后:



在磷酸介质中以高氯酸将二价锰氧化为三价:



以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定锰:



2 实验部分

2.1 试剂

硝酸(ρ 为1.42g/mL);氢氟酸(ρ 为1.15g/mL);磷酸(ρ 为1.70g/mL);高氯酸(ρ 为1.67g/mL);硫酸(5+95);N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂,称取0.2g该指示剂,溶解于100mL 0.2%的碳酸钠水溶液中;硫酸亚铁铵标准溶液 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 0.05mol/L,称取20g硫酸亚铁铵,溶解于1000mL硫酸(5+95)中,摇匀,备用。滴定度可用硅锰合金标准样品,按相同操作条件求得。或移取0.05mol/L重铬酸钾标准溶液20mL于300mL锥形瓶中,加硫磷混合酸40mL(内含硫酸6mL,磷酸3mL),指示剂3滴,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至亮绿色为终点。计算出硫酸亚铁铵标准溶液的摩尔浓度。

2.2 试验方法

称取0.2000g试样于聚四氟乙烯烧杯中,加8mL硝酸,5mL氢氟酸,8mL高氯酸,在低温电炉或电热板上加热使试样完全溶解,并加热蒸发至刚冒浓白烟以驱除过剩的氢氟酸,取下稍冷却,沿瓶壁加几十纳米到几百纳米之间。钛主要以TiN的形式存在,还有TiS和TiC。TiN呈方形或矩形;TiS一般为椭圆形、圆形和不规则形状等;TiC多为圆形和椭圆形。根据析出尺寸可知,析出顺序应为TiN—TiS—TiC。铌主要以尺寸较大的碳氮化物形式存在,以椭圆为主,也有圆片形及有棱多边形。析出的部位主要在奥氏体晶内、晶界上。铌和钛的复合析出物尺寸较小,形状不规则。

Analysis of the Inclusion and Precipitate of Ti and Nb Microalloy Q345B Plate

FENG Chang-fu^{1,2}, GUAN Xiao-jun¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2 Shandong Metallurgical Industry General Company, Jinan 250014, China)

Abstract: The inclusion and precipitate of Ti and Nb microalloy Q345B heavy plate are observed and analyzed by electron probe and transmission electron microscope (TEM). The results show that the inclusions are mainly the oxide of manganese and calcium, sulfide and their complex inclusion; the oxides are mostly spherical or inclusions and the sulfide is strip inclusion; the precipitates are mainly niobium, titanium and their compound; the titanium exist with the form of square or rectangle TiN; the niobium exist by larger size and ellipsoidal carbon-nitride, separating out in the austenite and the grain boundary.

Key words: Q345B; heavy plate; titanium; niobium; microalloy; inclusion; precipitate

20mL磷酸,移入250mL锥形瓶中,用水冲洗净烧杯,在电炉加热冒白烟至所生成的小气泡刚停止(注意观察至液面平静)时取下,稍冷却(60~70℃),加80mL硫酸(5+95),摇动使试液稀释均匀后用流水冷却至室温,先用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至微红色时,加N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂3滴,继续用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至樱桃红色变亮绿色为终点。

按下式计算锰的百分含量:

(1)用理论值计算锰含量的结果:

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

式中C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L;

V——滴定锰所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL;

54.94——锰的摩尔质量, g/mol;

m——称取试样质量, g。

(2)用滴定度计算锰的结果:

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

式中T——硫酸亚铁铵标准溶液对锰的滴定度, g/mL。

3 试验结果与讨论

用硅锰合金标样及硅锰铝合金试样试验测定的锰含量结果见表1。

表1 硅锰合金标样及硅锰铝合金试样试验锰结果对照 %

样品号	标准值	本法测定值(n=6)	平均值	标准偏差	RSD
GSBH42016-96	66.53	66.76, 66.60, 66.76, 66.72, 66.76, 66.80	66.73	0.0700	0.1050
GSBH42021-97	68.18	68.38, 68.34, 68.40, 68.18, 68.40, 68.34	68.38	0.0415	0.8496
GSBH42022-97	63.56	63.68, 63.80, 63.56, 63.80, 63.92, 63.76	63.76	0.0612	0.1920
GBW01427	66.66	66.78, 66.92, 66.92, 66.96, 67.00, 66.92	66.92	0.0371	0.1109
YSBC25616-97	65.54	65.74, 65.68, 65.74, 65.54, 65.40, 65.62	65.62	0.0660	0.2013
硅锰铝合金试样(4)		35.80, 35.86, 35.90, 35.90, 35.82, 35.86	35.86	0.0408	0.1139
硅锰铝合金试样(5)		34.69, 34.76, 34.80, 34.80, 34.86, 34.78	34.78	0.0560	0.1610
硅锰铝合金试样(6)		33.57, 33.50, 33.60, 33.69, 33.60, 33.59	33.59	0.0611	0.1820

试样先在聚四氟乙烯烧杯中加热溶解至刚冒浓白烟后,移入250mL锥形瓶中,再加热冒白烟氧化二价锰为三价,这样可减轻氢氟酸对锥形瓶的侵蚀。硅锰铝合金中因含硅量较高,加少量氢氟酸才能使试样溶解完全。

加高氯酸的作用,一是高氯酸是仅次于磷酸、硫酸的高沸点酸,加入后冒白烟时,能除去低沸点的硝酸、氢氟酸和氟硅酸,消除对锰的干扰,二是高氯酸是氧化剂,冒白烟时能将Mn²⁺氧化为Mn³⁺。本方法之关键是试样冒磷酸烟,温度太高,冒烟时间太长,易生成焦磷酸盐不溶解;反之,温度太低,锰氧化不完全,同样使结果偏低,所以观察氧化温度要以冒烟至高氯酸所生成的小气泡刚停止、液面平静时为宜。

磷酸是锰的良好稳定剂,磷酸与锰生成的络合

物(MnPO₄)较稳定,并且在适当温度(220℃)下不致分解。由于三价锰的络合物用水稀释时会逐渐发生水解,所以应采用稀硫酸(5+95)稀释并冷却后迅速滴定。硫酸亚铁铵标准溶液的浓度易改变,所以每次测定最好按同样操作方法对标样与试样一同滴定,以求得标准溶液的滴定度。

参考文献:

- [1] 国家机械工业委员会.工业分析(高级化学分析工培训教材)[M].北京:机械工业出版社,1988.
- [2] 吴诚.金属材料化学分析[M].上海:上海交通大学出版社,2003.
- [3] 鞍钢钢铁研究所.实用冶金分析[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1990.
- [4] 徐盘明,赵祥大.实用金属材料分析方法[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1990.
- [5] 成文,方平.合金钢化学分析[M].北京:冶金工业出版社,1973.

Determination of Manganese Content in Silicon-manganese-aluminum Alloy by Perchloric-acid-oxidation-trivalent-manganese Titrimetric Method

LIU Xing-yi¹, LIANG Yan-ping², SU Wen-xing²

(1 The Quality Department of Laiwu Iron and Steel Co., Ltd., Laiwu 271104, China;

2 Shanxi Haixin Iron and Steel Group Co., Ltd., Yuncheng 043801, China)

Abstract: Adopting the principle of valent state change of manganese, the samples are dissolved by nitric acid, hydrofluoric acid and phosphoric acid. In the presence of a large quantity of phosphoric acid, at about 200℃, perchloric acid is used to oxidize bivalent manganese into trivalent manganese, with N-phenylated anthranilic acid as a tracer agent, the standard solution of ammonium ferrous sulphate is used to titrate trivalent manganese, by which the content of manganese is determined, showing a satisfactory result, with a relative standard deviation less than 0.105%, thus fully meeting the requirement in accuracy.

Key words: silicon-manganese-aluminum alloy; trivalent manganese titrimetric method; manganese; perchloric acid oxidation; new-type composite desulphurizer; deoxidizing agent