



中华人民共和国国家标准

GB/T 4699.3—2007
代替 GB/T 4699.3—1984、GB/T 5687.3—1985

铬铁、硅铬合金和氮化铬铁 磷含量的测定 钼磷钼蓝分光光度法和钼蓝分光光度法

Ferrochromium, silicochromium and nitrogen-bearing ferrochromium—
Determination of phosphorus content—
Molybdobismuthylphosphoric blue spectrophotometric method and
the molybdenum blue spectrophotometric method

2007-10-25 发布

2008-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 4699 的本部分是对 GB/T 4699.3—1984《硅铬合金化学分析方法 钼蓝光度法测定磷量》和 GB/T 5687.3—1985《铬铁化学分析方法 钼蓝光度法测定磷量》的整合修订。

本部分包括了铋磷钼蓝分光光度法和钼蓝光度法两个测定铬铁、硅铬合金、氮化铬铁中磷含量的分析方法。

本部分代替 GB/T 4699.3—1984《硅铬合金化学分析方法 钼蓝光度法测定磷量》和 GB/T 5687.3—1985《铬铁化学分析方法 钼蓝光度法测定磷量》。

本部分与 GB/T 4699.3—1984 和 GB/T 5687.3—1985 比较,主要变化为:新增加了铋磷钼蓝分光光度法。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由冶金工业信息标准研究院归口。

本部分起草单位:四川川投峨眉铁合金(集团)有限责任公司。

本部分主要起草人:唐华应、方艳。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 4699.3—1984;

——GB/T 5687.3—1985。

铬铁、硅铬合金和氮化铬铁 磷含量的测定 铋磷钼蓝分光光度法和钼蓝分光光度法

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

GB/T 4699 的本部分规定了用铋磷钼蓝分光光度法和钼蓝分光光度法测定磷含量。

本部分适用于铬铁、真空微碳铬铁、氮化铬铁和硅铬合金中磷含量的测定,铋磷钼蓝分光光度法测定范围(质量分数):0.008%~0.080%;钼蓝光度法测定范围(质量分数):<0.15%。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 4699 的本部分中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 铋磷钼蓝分光光度法

3.1 原理

试料用盐酸-过氧化氢或者用硝酸-氢氟酸分解,在高氯酸冒烟状态下,用盐酸挥铬;或用无水碳酸钠-过氧化钠混合熔剂熔融分解。在硫酸介质中,用硫代硫酸钠还原高价砷,磷与硝酸铋、钼酸铵形成三元配合物,用抗坏血酸还原后磷形成铋磷钼蓝,于分光光度计上 700 nm 波长处测量其吸光度。

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 过氧化钠,固体。

3.2.2 无水碳酸钠,固体。

3.2.3 高氯酸,ρ1.67 g/mL。

3.2.4 盐酸,ρ1.19 g/mL。

3.2.5 过氧化氢,ρ1.10 g/mL,优级纯。

3.2.6 硝酸,ρ1.42 g/mL。

3.2.7 氢氟酸,ρ1.15 g/mL。

3.2.8 硫酸,1+1。

3.2.9 硫酸,1+2

3.2.10 亚硫酸钠溶液,100 g/L。称取 100 g 无水亚硫酸钠,溶于水后,用水稀释至 1 000 mL。

3.2.11 硫代硫酸钠溶液,5 g/L。1 L 中含 10 g 无水亚硫酸钠,用时配制。

3.2.12 硝酸铋溶液,30 g/L。称取 30 g 硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$,溶解于 100 mL 硝酸(1.42 g/L)中,待完全溶解后,加入 900 mL 水、4 g 尿素,混匀。

3.2.13 钼酸铵溶液,33 g/L。称取 33 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,置于 400 mL 烧杯中,加入

200 mL 水,温热溶解,过滤后加入 800 mL 水,混匀。

3.2.14 抗坏血酸溶液,12 g/L。乙醇(1+1)溶液,用时配制。

3.2.15 硫酸铁铵溶液,90 g/L。

3.2.16 磷标准溶液

3.2.16.1 称取 0.659 1 g 预先在 105℃~110℃烘至恒量的磷酸二氢钾(基准试剂)于 250 mL 烧杯中,以水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含磷 150 μg。

3.2.16.2 移取 25.00 mL 溶液(3.2.16.1)于 500 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含磷 7.50 μg。

3.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

3.4 取制样

按照 GB/T 4010 的规定进行取制样。高碳铬铁、氮化铬铁试样应通过 0.098 mm 筛孔,硅铬合金试样应通过 0.125 mm 筛孔,中、低、微碳铬铁和真空微碳铬铁的试样(钻取)应通过 1.68 mm 筛孔。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料量

称取 0.50 g 试样,精确至 0.000 1 g。

3.5.2 空白试验

随同试料进行空白试验。

3.5.3 测定

3.5.3.1 试料的分解与分析试液的制备

3.5.3.1.1 试料的酸溶分解方法 I(硅铬合金适用)

将试料(3.5.1)置于 100 mL 铂皿中,加入 20 mL 硝酸(3.2.6),逐滴缓慢加入 5 mL~8 mL 氢氟酸(3.2.7)进行分解。微热溶解试样至无明显反应。加入 12 mL 高氯酸(3.2.3)加热至冒高氯酸烟,待液体变红后,用温水将溶液转移入 150 mL 的锥形瓶中。继续加热至冒高氯酸烟,当铬氧化时,分 8 次~10 次共滴加 5 mL~6 mL 盐酸(3.2.4)挥去大量铬。加入 8 mL 高氯酸(3.2.3),继续冒烟至近干,取下。加入 18 mL 硫酸(3.2.8),沿杯壁加入少量水,加热溶解盐类。取下,加入 8 mL 亚硫酸钠溶液(3.2.10)。冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,混匀,干过滤。弃去最初滤液。以下按 3.5.3.2 操作。

3.5.3.1.2 试料的酸溶分解方法 II(中、低、微碳铬铁和真空微碳铬铁适用)

将试料(3.5.1)置于 150 mL 的锥形瓶中,加入 5 mL 过氧化氢(3.2.5)、10 mL 盐酸(3.2.4),微热溶解试样至无明显反应。加入 12 mL 高氯酸(3.2.3),加热至冒高氯酸烟,当铬氧化时,分 8 次~10 次共滴加 5 mL~6 mL 盐酸(3.2.4)挥去大量铬。加入 8 mL 高氯酸(3.2.3),继续冒烟至近干,取下。加入 18 mL 硫酸(3.2.8),沿杯壁加入少量水,加热溶解盐类。取下,加入 8 mL 亚硫酸钠溶液(3.2.10)。冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,混匀,干过滤。弃去最初滤液。以下按 3.5.3.2 操作。

3.5.3.1.3 试料的碱熔分解法(高碳铬铁、氮化铬铁适用)

将试料(3.5.1)置于已经盛有 6 g 过氧化钠(3.2.1)、4 g 无水碳酸钠(3.2.2)的镍坩埚中,搅匀。再在上面覆盖 2 g 过氧化钠(3.2.1)。置于 750℃ 高温炉内熔融 10 min,取出。稍冷,用热水浸提于 200 mL 塑料杯中。缓慢的边搅边加入 50 mL 硫酸(3.2.9)、20 mL 亚硫酸钠溶液(3.2.10)。冷却至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.5.3.2 显色与测定

3.5.3.2.1 移取 20.00 mL 试液(3.5.3.1.1 或 3.5.3.1.2 或 3.5.3.1.3)两份分别于两个 50 mL 容量瓶中,各加入 10 mL 硫代硫酸钠溶液(3.2.11),5 mL 硝酸铋溶液(3.2.12),混匀。一份作显色溶液,一份作参比溶液。

3.5.3.2.2 显色溶液:加入 5 mL 钼酸铵溶液(3.2.13),混匀,5 mL 抗坏血酸溶液(3.2.14),混匀,用水稀至刻度,混匀。

3.5.3.2.3 参比溶液:加入 5 mL 水、5 mL 抗坏血酸溶液(3.2.14),用水稀释至刻度,混匀。

3.5.3.2.4 静置 15 min,于分光光度计上 700 nm 波长处,用适当吸收皿,以对应参比溶液调零,测量其吸光度,减去随同试料空白溶液的吸光度得到试料溶液的净吸光度。从校准曲线上查得相应的磷量。

3.5.4 校准曲线的绘制

3.5.4.1 分别移取 0、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 磷标准溶液(3.2.16.2)分别置于 8 个 50 mL 的容量瓶中,加入 2.0 mL 硫酸铁铵溶液(3.2.15)、3.0 mL 硫酸(3.2.9)、10 mL 硫代硫酸钠溶液(3.2.11)、5 mL 硝酸铋溶液(3.2.12),混匀。以下按照 3.5.3.2.2 进行。室温静置 15 min,用蒸馏水为参比,于分光光度计上 700 nm 波长处,用适当吸收皿测量其吸光度。

3.5.4.2 校准曲线系列每一溶液的吸光度减去零浓度溶液的吸光度,为磷校准曲线系列溶液的净吸光度,以磷量(μg)为横坐标,净吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

3.6 分析结果的计算

按式(1)计算试样中磷的含量(质量分数) $w(P)$,数值以%表示:

$$w(P)(\%) = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——自校准曲线上查得的磷量,单位为微克(μg);

m ——试料量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试液的总体积,单位为毫升(mL)。

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 %

磷含量(质量分数)	允 许 差
0.008~0.020	0.004
>0.020~0.040	0.006
>0.040~0.080	0.008

4 方法二 磷钼蓝分光光度法

4.1 原理

试料用高氯酸分解或者用过氧化钠熔融,使磷氧化成正磷酸或者用硝酸-氢氟酸分解,在高氯酸冒烟状态下,用高氯酸和氯化钠除去铬;以亚硫酸氢钠将铁等还原,加入钼酸铵和硫酸胍使之反应,生成磷钼蓝,于分光光度计上 825 nm 波长处测量其吸光度。

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 过氧化钠,固体。

4.2.2 氯化钠,固体,干燥后使用。

4.2.3 高氯酸,ρ1.67 g/mL。

4.2.4 盐酸,ρ1.19 g/mL。

4.2.5 硝酸,ρ1.42 g/mL。

4.2.6 氢氟酸, ρ 1.15 g/mL。

4.2.7 溴饱和盐酸。

4.2.8 盐酸, 1+1。

4.2.9 硫酸, 1+1。

4.2.10 氨水, ρ 0.90 g/mL。

4.2.11 氨水, 1+50。

4.2.12 三氯化铁溶液, 10 g/L。

4.2.13 亚硫酸氢钠溶液, 100 g/L。

4.2.14 抗坏血酸溶液, 12 g/L。乙醇(1+1)溶液, 用时配制。

4.2.15 显色剂溶液。

4.2.15.1 称取 20 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 溶解在 100 mL 温水中, 然后加 700 mL 硫酸(4.2.9), 冷却后用水洗实至 1 L, 混匀。

4.2.15.2 称取 1.5 g 硫酸胂, 溶解于水中, 并稀释至 1 L, 混匀。

4.2.15.3 使用时取 25 mL 钼酸铵溶液(4.2.15.1)、10 mL 硫酸胂溶液(4.2.15.2)及 65 mL 水混匀。每次使用 25 mL。

4.2.16 磷标准溶液

称取 0.439 4 g 预先在 105℃~110℃烘至恒量的磷酸二氢钾(基准试剂)于 250 mL 烧杯中, 以水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含磷 100 μg 。

4.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

4.4 取制样

按照 GB/T 4010 的规定进行取制样。高碳铬铁、氮化铬铁试样应通过 0.098 mm 筛孔, 硅铬合金试样应通过 0.125 mm 筛孔, 中、低、微碳铬铁和真空微碳铬铁的试样(钻取)应通过 1.68 mm 筛孔。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料量

称取 0.50 g 试样, 精确至 0.000 1 g。

4.5.2 空白试验

随同试料进行空白试验。

4.5.3 测定

4.5.3.1 试料的分解与分析试液的制备

4.5.3.1.1 试料的酸溶分解方法 I (硅铬合金适用)

将试料(4.5.1)置于 100 mL 铂皿中, 加入 20 mL 硝酸(4.2.5), 把铂皿放在冷水浴中, 逐滴缓慢加入 5 mL~10 mL 氢氟酸(4.2.6)进行分解。微热溶解试样至无明显反应。加入 15 mL 高氯酸(4.2.3), 加热至冒高氯酸烟, 待液体变红后, 用温水将溶液转移入 300 mL 的烧杯中。继续加热至冒白烟, 在高氯酸的蒸气沿烧杯壁呈回流状态下保持加热约 10 min。

在加热该溶液的同时, 分次加入 5 mL 盐酸(4.2.4), 使铬挥发。继续加热将被还原的铬氧化后, 再加入 5 mL 盐酸(4.2.4), 反复挥铬。然后边加热边加入约 1 g 氯化钠(4.2.2), 使铬挥发, 再反复进行氯化钠的操作, 至不再出现氯化铬酰棕色蒸气, 继续使之产生白烟以除去氯。

自然冷却后, 加 40 mL 水溶解可溶性盐类。用放有少量纸浆的滤纸过滤入 200 mL 容量瓶中, 用温水洗涤滤纸 4 次~5 次, 流水冷却至室温, 用水稀释至刻度, 混匀。以下按 4.5.3.2 操作。

4.5.3.1.2 试料的酸溶分解方法 II (中、低、微碳铬铁和真空微碳铬铁适用)

将试料(4.5.1)置于 300 mL 的烧杯中, 盖上表皿, 加入 20 mL 溴饱和盐酸(4.2.7)加热至试样完全

溶解,再加入 20 mL 高氯酸(4.2.3),待蒸发至冒白烟,继续加热,在高氯酸的蒸气沿烧杯壁呈回流状态下保持加热约 10 min。

在加热该溶液的同时,分次加入 5 mL 盐酸(4.2.4),使铬挥发。继续加热将被还原的铬氧化后,再加入 5 mL 盐酸(4.2.4),反复挥铬。然后边加热边加入约 1 g 氯化钠(4.2.2),使铬挥发,再反复进行加氯化钠的操作,至不再出现氯化铬酰棕色蒸气,继续使之产生白烟以除去氯。

自然冷却后,加 40 mL 水溶解可溶性盐类。用放有少量纸浆的滤纸过滤入 200 mL 容量瓶中,用温水洗涤滤纸 4 次~5 次,流水冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。以下按 4.5.3.2 操作。

4.5.3.1.3 试料的碱熔分解法(高碳铬铁、氮化铬铁适用)

将试料(4.5.1)置于已经盛有 10 g 过氧化钠(4.2.1)的镍坩埚中,搅匀。再在上面覆盖 1 g 过氧化钠(4.2.1)。置于 750℃ 高温炉内熔融 10 min,取出。稍冷,用热水浸提于 500 mL 烧杯中。缓慢的边搅边加入硫酸(4.2.9)中和并过加 10 mL。加入 3 mL 三氯化铁溶液(4.2.12),用氨水(4.2.10)中和并过量 5 mL,慢慢煮沸 1 min,沉淀用中速定量滤纸过滤,用氨水(4.2.11)洗涤。

将沉淀用水和盐酸(4.2.8)冲洗入 300 mL 烧杯中,加热溶解后,加入 10 mL 高氯酸(4.2.3),待蒸发至冒白烟,使才残存的铬氧化,然后边加热边加入约 1 g 氯化钠(4.2.2),使铬挥发,再反复进行加氯化钠的操作,至不再出现氯化铬酰棕色蒸气,继续使之产生白烟以除去氯。

自然冷却后,加 40 mL 水溶解可溶性盐类。用放有少量纸浆的滤纸过滤入 200 mL 容量瓶中,用温水洗涤滤纸 4 次~5 次,流水冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。以下按 4.5.3.2 操作。

4.5.3.2 显色与测定

4.5.3.2.1 移取 25.00 mL 试液(4.5.3.1.1 或 4.5.3.1.2 或 4.5.3.1.3)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 亚硫酸氢钠溶液(4.2.13),在沸水浴中加热至溶液无色,立即加入 25 mL 显色剂溶液(4.2.15.3),再在沸水浴中加热 15 min,取下,流水冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。

4.5.3.2.2 将部分溶液移入适当吸收皿中,于分光光度计上 825 nm 波长处,用水为参比调零,测量其吸光度,减去随同试料空白溶液的吸光度得到试料溶液的净吸光度。从校准曲线上查得相应的磷量。

4.5.4 校准曲线的绘制

4.5.4.1 分别移取 0、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 磷标准溶液(4.2.16)分别置于一组 100 mL 的烧杯中,加入 5 mL 高氯酸(4.2.3),加热蒸发至高氯酸冒白烟。自然冷却后,加 40 mL 水溶解可溶性盐类。用放有少量纸浆的滤纸过滤入 250 mL 容量瓶中,用温水洗涤滤纸 4 次~5 次,流水冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。以下按 4.5.3.2.1 操作,将部分溶液移入当吸收皿中,于分光光度计上 825 nm 波长处,用水为参比调零,测量其吸光度。

4.5.4.2 校准曲线系列每一溶液的吸光度减去零浓度溶液的吸光度,为磷校准曲线系列溶液的净吸光度,以磷量(μg)为横坐标,净吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

4.6 分析结果的计算

按式(2)计算试样中磷的含量(质量分数) $w(\text{P})$,数值以%表示:

$$w(\text{P})(\%) = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——自校准曲线上查得的磷量,单位为微克(μg);

m ——试料量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

V ——试液的总体积,单位为毫升(mL)。

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 %

磷含量(质量分数)	允 许 差
≤0.010	0.004
>0.010~0.040	0.006
>0.040~0.060	0.008
>0.060~0.10	0.010
>0.10~0.15	0.015

5 试验报告

试验报告应包括下列内容：

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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铬铁、硅铬合金和氮化铬铁
磷含量的测定
铋磷钼蓝分光光度法和钼蓝分光光度法
GB/T 4699.3—2007

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2008年3月第一版 2008年3月第一次印刷

*

书号: 155066·1-30808

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 4699.3-2007