



中华人民共和国国家标准

GB/T 5686.4—2008

代替 GB/T 5686.4—1998、GB/T 7730.3—1997、GB/T 8654.5—1988

锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 磷含量的测定 钼蓝光度法和碱量滴定法

Ferromanganese, ferromanganese-silicon, nitrogen-bearing ferromanganese and manganese metal—Determination of phosphorus content—Molybdenum blue photometric method and alkali content titrimetric method

2008-05-13 发布

2008-11-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本部分是对 GB/T 5686.4—1998《锰硅合金化学分析方法 磷钼蓝分光光度法测定磷量》、GB/T 7730.3—1997《锰铁化学分析方法磷量的测定》、GB/T 8654.5—1988《金属锰化学分析方法 钼蓝光度法测定磷量》的整合修订。

本部分代替 GB/T 7730.3—1997、GB/T 5686.4—1998 和 GB/T 8654.5—1988。

本部分与 GB/T 5686.4—1998、GB/T 7730.3—1997、GB/T 8654.5—1988 比较,其主要变化如下:

- 方法适用范围修改为锰铁、锰硅、氮化锰铁、金属锰和电解金属锰;
- 金属锰称样量修改为“1.000 0 g”;
- 统一采用聚四氟乙烯烧杯或铂金皿溶解(锰铁、锰硅、氮化锰铁)试样;
- 统一了锰铁、锰硅合金、氮化锰铁试样分解的操作;
- 对锰硅合金新增二次挥硅这一步骤;
- 统一了锰铁、锰硅合金、氮化锰铁、金属锰和电解锰试样还原、显色、比色操作。

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:江西新余钢铁有限责任公司。

本部分主要起草人:王长青、张绍华、张玉滨、杜春萍、陈贤红。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 5686.4—1998;
- GB/T 7730.3—1997;
- GB/T 8654.5—1988。

锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 磷含量的测定 钼蓝光度法和碱量滴定法

警告：使用本部分的人员应有正规实验室工作实践经验。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

本部分规定了用钼蓝分光光度法和碱量滴定法测定锰铁、硅锰合金、氮化锰铁、金属锰和电解锰中磷的含量。

本部分适用于锰铁、硅锰合金、氮化锰铁、金属锰中磷含量的测定，测定范围(质量分数)：0.003 0%~0.650%。方法一：钼蓝分光光度法，适用于锰铁、锰硅合金、氮化锰铁、金属锰中硅含量的测定，测定范围(质量分数)：0.003 0%~0.450%，方法二：碱量法，适用于锰铁合金的测定，测定范围(质量分数)：0.080%~0.650%。

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：钼蓝分光光度法

3.1 方法提要

试料用硝酸分解，加高氯酸蒸发至冒烟，使磷氧化成正磷酸，加亚硫酸氢钠使铁等被还原，加入钼酸铵及硫酸胂，生成磷钼蓝，于分光光度计波长 825 nm 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 硝酸， ρ 1.42 g/L。

3.2.2 盐酸， ρ 1.19 g/mL。

3.2.3 氢氟酸， ρ 1.15 g/mL。

3.2.4 氢溴酸， ρ 1.38 g/mL。

3.2.5 高氯酸， ρ 1.67 g/mL。

3.2.6 亚硫酸氢钠溶液，100 g/L。

3.2.7 钼酸铵溶液。称取 20 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于 1 000 mL 温水中，加入 700 mL 硫酸(1+1)，冷却，用水稀释至 1 000 mL 混匀。

3.2.8 硫酸胂溶液。称取 1.5 g 硫酸胂溶解于水中，用水稀释至 1 000 mL 混匀。

3.2.9 显色剂溶液。使用时移取 25 mL 钼酸铵(3.2.7)、10 mL 硫酸胂溶液(3.2.8)和 65 mL 混匀。

3.2.10 磷标准溶液。称取 0.439 4 g 预先在 105℃ 烘至恒量并保存于干燥器中的磷酸二氢钾(基准试剂)溶解于水中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 磷。

3.2.11 磷标准溶液。移取 50.00 mL 磷标准溶液(3.2.10)置于 250 mL 瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

此溶液 1 mL 0.02 mg 磷。

3.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

3.4 取制样

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

3.5 分析步骤

安全须知: 通常在有氨气、亚硝酸蒸气或有机物同时存在时冒高氯酸烟可能会引起爆炸。酸冒烟操作必须在通风橱内进行。

3.5.1 试料量

按表 1 称取试料, 精确至 0.000 1 g。

表 1

样 品	质量(质量分数)/%	试样量/g	比色皿/cm
金属锰	0.003~0.01	1.000	3
	0.01~0.07	1.000	1
锰硅	<0.150	0.500	1
	0.150~0.450	0.200	
锰铁	<0.100	0.500	1
	0.100~0.300	0.300	
	0.300~0.450	0.200	

3.5.2 空白试验

随同试样做空白试验。

3.5.3 测定

3.5.3.1 试样分解

3.5.3.1.1 金属锰、电解锰试料分解

将试料(3.5.1)置于 250 mL 烧杯中, 用少量水湿润, 盖上表面皿, 缓慢加入 20 mL 硝酸(3.2.1), 加热使试样完全分解, 加入 10 mL 高氯酸(3.2.5), 加热蒸发至冒白烟, 在高氯酸蒸气沿烧杯壁呈回流状态下保持加热约 10 min, 取下, 以下操作按 3.5.3.2 进行。

3.5.3.1.2 锰铁、锰硅合金、氧化锰试料分解

3.5.3.1.2.1 将试料(3.5.1)置于 200 mL 聚四氟乙烯烧杯(或 100 mL 铂皿)中, 加入 20 mL 硝酸(3.2.1), 放冷水浴中, 若试液中含硅量 ≤ 50 mg 时, 一次性逐滴加入 5 mL 氢氟酸(3.2.3)进行分解。含硅量在 50 mg~70 mg 时(大于 70 mg 有干扰), 可采取补加 5 mL 氢氟酸、5 mL 高氯酸进行二次挥硅。

3.5.3.1.2.2 加入 10 mL 高氯酸(3.2.5), 加热蒸发至冒烟约 5 min, 驱除氢氟酸。冷却后, 用温水洗涤至 150 mL 烧杯中, 盖上表面皿。

3.5.3.1.2.3 继续加热蒸发至冒高氯酸烟, 并回流约 10 min, 除尽硝酸, 冷却。若试液中含砷 ≤ 5 mg 时, 可直接按(3.5.3.1.2.2)操作。试液中含砷量在 5 mg~9 mg 时(大于 9 mg 时有干扰), 加入 5 mL 盐酸(3.2.2), 加热使二氧化锰分解, 继续加热蒸发至刚冒高氯酸烟, 冷却。加入 5 mL 氢溴酸(3.2.4), 取下表面皿, 低温加热蒸发, 当高氯酸烟出现时, 盖上表面皿, 继续加热蒸发至冒高氯酸烟, 并回流约 10 min, 使砷及溴化氢完全逸出, 冷却。以下操作按 3.5.3.2 进行。

3.5.3.2 还原、显色、比色操作

3.5.3.2.1 稍冷后, 加入约 30 mL 温水使可溶性盐类溶解, 滴加亚硫酸氢钠(3.2.6)使二氧化锰等分

解,用中速滤纸过滤于250 mL容量瓶中,用温水洗涤至无酸性,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。

3.5.3.2.2 移取25.00 mL试液(3.5.3.2.1)于100 mL容量瓶中,加入10 mL亚硫酸氢钠(3.2.6),在沸水浴中加热至溶液呈无色,取下立即加入25 mL显色剂溶液(3.2.9)再于沸水浴中加热15 min,取下流水冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。

3.5.3.2.3 将试液(3.5.3.2.2)移入与表1相应的比色皿中,以随同试样的空白溶液为参比,于分光光度计波长825 nm处测量其吸光度。从校准曲线上查出相应的磷量。

3.5.4 校准曲线绘制

3.5.4.1 金属锰、电解锰高含量磷(质量分数0.020%~0.070%)校准曲线绘制

3.5.4.1.1 移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL磷标准溶液(3.2.10)置于一组100 mL烧杯中,分别加入5 mL高氯酸(3.2.5),加热蒸发至冒高氯酸烟,取下,以下按3.5.3.2进行。

3.5.4.1.2 将试液(3.5.4.1.1)移入1 cm比色皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长825 nm处测量其吸光度,以磷量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

3.5.4.2 金属锰、电解锰低含量磷(质量分数0.003%~0.020%)校准曲线绘制

3.5.4.2.1 移取0 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL磷标准溶液(3.2.11)置于一组100 mL烧杯中,分别加入5 mL高氯酸(3.2.5),加热蒸发至冒高氯酸烟,取下,以下按3.5.3.2进行。

3.5.4.2.2 将试液(3.5.4.2.1)移入3 cm比色皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长825 nm处测量其吸光度,以磷量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

3.5.4.3 锰铁、铸铝合金、氯化锰校准曲线绘制

3.5.4.3.1 移取0 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL磷标准溶液(3.2.10)置于一组100 mL烧杯中,分别加入5 mL高氯酸(3.2.5),加热蒸发至冒高氯酸烟,取下,以下按3.5.3.2进行。

3.5.4.3.2 将试液(3.5.4.3.1)移入1 cm比色皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长825 nm处测量其吸光度,以磷量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

3.6 结果的计算

按下按公式(1)计算磷的百分含量:

$$w(P)(\%) = \frac{m \times r}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得的磷量,单位为克(g);

r ——试液分取比;

m ——试样量,单位为克(g)。

3.7 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

%

磷量(质量分数)	允许差
0.003 0~0.005 0	0.000 8
>0.005 0~0.015 0	0.001 5
>0.015 0~0.035	0.003
>0.035~0.050	0.004
>0.050 0~0.100	0.008

表 2 (续)

%

磷量(质量分数)	允 许 差
>0.050~0.150	0.010
>0.150~0.300	0.015
>0.300~0.450	0.020

4 方法二:碱量滴定法

4.1 方法提要

试样用硝酸溶解,高氯酸冒烟,在硝酸-硝酸铵介质中,生成磷钼酸铵沉淀。用过量的氢氧化钠标准溶液溶解沉淀,以硝酸标准溶液反滴定。根据氢氧化钠标准溶液的消耗量,计算磷的质量分数。

4.2 试剂

4.2.1 硝酸铵,固体。

4.2.2 盐酸, ρ 1.19 g/mL。4.2.3 硝酸, ρ 1.42 g/mL。

4.2.4 硝酸, 1+50。

4.2.5 硝酸, 1+5 000。

4.2.6 氢氟酸, ρ 1.15 g/mL。4.2.7 高氯酸, ρ 1.67 g/mL。

4.2.8 氢溴酸, 40.0 g/L。

4.2.9 氢氧化铵, ρ 0.90 g/mL。

4.2.10 亚硝酸钠溶液, 200 g/L。

4.2.11 钼酸铵溶液。称取 40 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 置于 500 mL 烧杯中, 加入 300 mL 水, 微热溶解, 加入 80 mL 氨水 (4.2.9), 冷却。将此溶液缓慢地注入 600 mL 硝酸 (1+1) 中, 将烧杯置于流水中冷却, 并不停地搅拌, 使用时需过滤。

4.2.12 硝酸钾溶液 (10 g/L), 预先用硝酸中和至中性。

4.2.13 溴百里酚蓝指示剂溶液 (10 g/L)。称取 0.1 g 溴百里酚蓝置于 150 mL 烧杯中, 加入 20 mL 乙醇 (950 g/L) 溶解, 加水稀释至 100 mL。

4.2.14 酚酞指示剂溶液 (1 g/L)。称取 0.1 g 酚酞置于 150 mL 烧杯中, 加入 50 mL 乙醇 (950 g/L) 溶解, 加水稀释至 100 mL。

4.2.15 氢氧化钠标准溶液, 0.1 mol/L。贮存于带有碱石灰管的聚乙烯瓶中。

4.2.15.1 配制

称取 4 g 氢氧化钠, 置于 2 000 mL 锥形瓶中, 加水约 1 L, 溶解, 加入新配制的饱和氢氧化钡溶液至不再生成沉淀, 剧烈摇动, 隔绝二氧化碳放置 2 d~3 d, 取上面的澄清溶液。

4.2.15.2 标定

4.2.15.2.1 称取 2.000 0 g~2.500 0 g 预先于盛有硫酸的真空干燥器中干燥过的氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, 基准试剂), 置于 200 mL 烧杯中, 加水溶解, 移入 250 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

4.2.15.2.2 移取 25.00 mL 溶液 (4.2.15.3.1), 置于 250 mL 锥形瓶中, 滴加 3 滴~4 滴溴百里酚蓝溶液 (4.2.13), 用欲标定的氢氧化钠标准溶液 (4.2.15.1) 滴定至溶液由黄变蓝即为终点。

若无氨基磺酸 (基准试剂), 可按 4.2.15.3.2 进行。

4.2.15.2.3 称取 0.500 0 g 预先于 105℃~110℃干燥过的邻苯二甲酸氢钾 (基准试剂), 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 经煮沸驱除 CO_2 的温水溶解, 滴加 3 滴~4 滴酚酞溶液 (4.2.14), 用欲标定的氢氧化钠标准溶液 (4.2.15.1) 滴定至溶液呈粉红色即为终点。

按公式(2)计算氢氧化钠标准溶液的浓度:

$$c = \frac{m_2}{VM} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m_2 ——称取氨基磺酸或邻苯二甲酸氢钾的量,单位为克(g);

V ——标定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

M ——氨基磺酸或邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量(分别为 0.097 1 和 0.204 2),单位为克每毫摩尔(g/mmol)。

4.2.16 硝酸标准滴定溶液, 0.1 mol/L。

4.2.16.1 配制: 移取 7.5 mL 硝酸(4.2.3), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

4.2.16.2 标定: 移取 25.00 mL 氢氧化钠标准溶液(4.2.15.1)置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 2 滴 ~ 3 滴酚酞溶液(4.2.14), 用硝酸标准滴定溶液滴定至红色刚消失。

按公式(3)计算硝酸标准滴定溶液相当于氢氧化钠标准溶液的换算因数(f):

$$f = \frac{25.00}{V_1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

25.00——移取氢氧化钠标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_1 ——标定时消耗硝酸标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

4.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

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

称取试料 0.500 g, 精确至 0.000 1 g。

4.5.2 空白试验

随同试样做空白试验。

4.5.3 测定

4.5.3.1 将试料(4.4.1)置于 250 mL 烧杯中, 盖上表皿, 加入 20 mL 硝酸(4.2.3) 5 mL 盐酸(4.2.2), 低温加热至试样溶解, 加入 10 mL 高氯酸(4.2.7)。若试料难溶, 可将试料(4.4.1)置于铂皿中, 加入 20 mL 硝酸(4.2.3), 滴加 3 滴 ~ 5 滴氢氟酸(4.2.6), 低温加热至试料溶解, 加入 10 mL 高氯酸(4.2.7), 加热蒸发至开始冒高氯酸白烟, 冷却, 将试液移入 250 mL 烧杯中, 盖上表皿。

4.5.3.2 继续加热蒸发至冒高氯酸白烟, 并回流约 15 min。

4.5.3.3 冷却[如溶液中含 0.5 mg 以上砷时, 加入 5 mL 盐酸(4.2.2); 加热分解二氧化锰, 加热至高氯酸开始冒烟, 放冷, 加入 5 mL 氢溴酸(4.2.8), 缓慢加热蒸发至发生高氯酸白烟, 盖上表皿。加热使高氯酸烟回流 10 min, 驱除砷及氢溴酸, 冷却]。加入约 30 mL 温水, 加热使可溶性盐类溶解, 滴加亚硝酸钠溶液(4.2.10), 使二氧化锰还原, 煮沸, 驱除氧化氮等, 用滤纸过滤, 并用温硝酸(4.2.4)洗至无铁离子反应止。滤纸及洗液收集于 500 mL 锥形瓶内。

4.5.3.4 滴加氨水(4.2.9)至刚出现氢氧化铁沉淀, 立即用硝酸(4.2.3)中和并过量 5 mL, 滴加亚硝酸钠溶液(4.2.10), 使二氧化锰还原, 煮沸, 除去氮氧化物, 取下。加水稀释至约 100 mL, 加入 3 g 硝酸铵(4.2.1)。

4.5.3.5 加入 100 mL 钼酸铵溶液(4.2.1), 在 50℃ 的水浴中使溶液升温至约 50℃, 充分摇动锥形瓶约 3 min, 在室温下静置 30 min ~ 60 min。

4.5.3.6 用加有少量滤纸浆的滤纸过滤,用硝酸(4.2.4)洗涤锥形瓶内壁及沉淀至无铁离子反应,再用硝酸(4.2.5)洗涤锥形瓶内壁3次,沉淀5次,再用硝酸钾溶液(4.2.12)洗涤锥形瓶内壁2次,洗沉淀1次。

4.5.3.7 取硝酸钾溶液的第3次洗涤液5 mL置于5 mL量杯中,滴加2滴酚酞溶液(4.2.14),由滴定管加入0.1 mL氢氧化钠标准溶液(4.2.15.1),摇匀,若溶液呈红色,则认为已洗净。

4.5.3.8 将沉淀及滤纸一起置于原锥形瓶中,加入约50 mL经煮沸驱除CO₂的水,充分摇动锥形瓶,使滤纸呈浆状,加入氢氧化钠标准溶液(4.2.15.1)使沉淀溶解并过量5 mL,加入3滴酚酞溶液(4.2.14),用硝酸标准滴定溶液(4.2.15.1)滴定至溶液红色刚消失即为终点。

4.6 结果的计算

按公式(4)计算磷的质量分数:

$$w(P)(\%) = \frac{c_1[(V_2 - fV_3) - (V_4 - fV_5)] \times 0.001347}{m_3} \times 100 \quad \text{.....(4)}$$

式中:

c_1 ——标定后氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——溶解沉淀时加入氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——滴定试液时消耗硝酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——随同试样空白试验加入氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_5 ——随同试样空白试验消耗硝酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

f ——硝酸标准滴定溶液相当于氢氧化钠标准溶液的换算因数;

0.001347——磷的摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);

m_3 ——试样量,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3所列允许差。

表 3

%

磷量(质量分数)	允 许 差
0.080~0.150	0.010
>0.150~0.300	0.015
>0.300~0.450	0.020
>0.450~0.650	0.025

5 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- 鉴别试样、实验室和分析日期等资料;
- 遵守本部分规定的程度;
- 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
锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰
磷含量的测定
钼蓝光度法和碱量滴定法
GB/T 5686.4—2008

*

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 14 千字
2008年7月第一版 2008年7月第一次印刷

*

书号:155066·1-32260 定价 14.00 元

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 5686.4—2008