

中华人民共和国国家标准

钢铁及合金化学分析方法

GB/T 223.33-94

萃取分离-偶氮氯膦 mA 光度法测定铈量

代替 GB 223.33-84

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy
The chlorophosponago mA photometric method for the
determination of cerium content after extraction separation

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用萃取分离-偶氮氯膦 mA 光度法测定铈量。

本标准适用于碳钢、合金钢、高温合金、精密合金中铈量的测定。测定范围:0.001 0%~0.20%。

2 方法提要

在 7~8 mol/L 的盐酸介质中,用甲基异丁基酮萃取分离铁。在 pH5.5 用 PMBP-苯萃取稀土使其与其他共存元素分离。用 PMBP-钒(V)将铈(III)氧化为铈(IV),使之与其他稀土分离。铈与偶氮氯膦 mA 生成蓝色配合物,测量其吸光度。

3 试剂

3.1 甲基异丁基酮(MIBK)。

3.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.3 盐酸(2+1)。

3.4 盐酸(1+9)。

3.5 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.6 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

3.7 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

3.8 氨水(1+1)。

3.9 氨水(1+9)。

3.10 抗坏血酸溶液(10%)。用前配制。

3.11 盐酸-抗坏血酸反萃取液:称取 2 g 抗坏血酸溶解于 98 mL 水中,加 2 mL 盐酸(3.2),混匀。用前配制。

3.12 草酸溶液(5%)。

3.13 磺基水杨酸溶液(60%):称取 60 g 磺基水杨酸,加适量水溶解,以氨水(3.7)中和至 pH5 左右,用水稀释至 100 mL,混匀。

3.14 硫氰酸铵溶液(60%)。

3.15 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(pH5.5):称取 77 g 乙酸铵,溶于 500 mL 水中,加 11 mL 冰乙酸,混匀。

3.16 二甲基黄乙醇溶液(0.2%)。

3.17 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑酮-[5](PMBP)-苯溶液(0.5%):称取 2.5 g PMBP 溶于 500 mL

苯中。

3.18 萃洗液:移取 100 mL 硫氰酸铵溶液(3.14),加 10 mL 磺基水杨酸溶液(3.13)和 120 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(3.15),加 270 mL 水,混匀。

3.19 钒溶液:称取 1.15 g 偏钒酸铵溶于约 50 mL 水中,加 10 mL 盐酸(3.3),用水稀释至 100 mL,混匀。

3.20 PMBP 三氯甲烷溶液(5%)。

3.21 PMBP-钒(V)溶液:移取 10 mL 钒溶液(3.19),置于 100 mL 分液漏斗中,加 10 mL 水、20 mL PMBP 三氯甲烷溶液(3.20),萃取 2 min,分层后将有机相贮于干燥的磨口滴瓶中,立即加入 2 mL 无水乙醇,混匀。

3.22 稀土萃取液:称取 12.5 g 一氯乙酸,溶于水中,加 5 g 无水乙酸钠和 0.8 mL 盐酸(3.2),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

3.23 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(1%)。

3.24 偶氮氯膦 mA 溶液(0.05%)。

3.25 铈标准溶液

3.25.1 称取 0.122 8 g 预先于高温炉中经 750℃灼烧 30 min,在干燥器中冷却至室温的二氧化铈基准试剂,置于烧杯中,加入 30 mL 硝酸(1+1)、2 mL 过氧化氢(30%),加热溶解,煮沸破坏过量的过氧化氢,冷至室温,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 500.0 μg 铈。

3.25.2 移取 10.00 mL 铈标准溶液(3.25.1),置于 1 000 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(3.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 5.0 μg 铈。

4 分析步骤

4.1 试样量

按表 1 称取试样。

表 1

含 铈 量, %	试 样 量, g
0.001~0.01	1.000
>0.01~0.04	0.500 0
>0.04~0.10	0.200 0
>0.10~0.20	0.100 0

4.2 空白试验

称取与试样主要成分含量相近但不含铈的标准样品或配制与试样主要成份含量相近的合成试液,随同试样做空白试验。

4.3 测量

4.3.1 含铁量大于 15%的试样

4.3.1.1 将试样(4.1)置于 150 mL 锥形瓶中,加入 15~30 mL 适宜比例的盐酸(3.2)-硝酸(3.5)混合酸,加热使试样溶解,加入 10 mL 高氯酸(3.6),继续加热蒸发至冒高氯酸烟。取下冷却,加水溶解盐类,移入 50 mL 容量瓶中,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。试液若混浊则静置使沉淀下沉或干过滤。

4.3.1.2 移取 5.00 mL 试液置于 100 mL 分液漏斗中,加入 8.0 mL 盐酸(3.2)、10 mL 甲基异丁基酮(3.1)。

4.3.1.3 振荡 1 min,静置分层后将水相移入 200 mL 烧杯中,有机相再用 5 mL 盐酸(3.3)萃洗一次,合并水相。加 1 mL 硝酸(3.5),加热蒸发至冒高氯酸烟,取下稍冷,用少量水冲洗杯壁,将溶液移入 100 mL 分液漏斗中(保持体积约 15 mL)。

4.3.1.4 加入 1~2 mL 抗坏血酸溶液(3.10)、5 mL 硫氰酸铵溶液(3.14)、2 mL 磺基水杨酸溶液(3.13)、1~2 滴二甲基黄乙醇溶液(3.16),用氨水(3.9)调节溶液至变为黄色,再用盐酸(3.4)调至恰好变为红色,然后加入 5 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(3.15),混匀,加入 20 mL PMBP-苯溶液(3.17),振荡 2 min,静置分层后弃去水相。有机相中加入 10 mL 萃洗液(3.18),振荡 15 s,静置分层后弃去水相。

4.3.1.5 向有机相中加入 3 滴 PMBP-钒(V)溶液(3.2.1),混匀,然后加入 10 mL 稀土萃取液(3.22),振荡 2 min,静置分层后弃去水相,再加入 5 mL 稀土萃取液(3.22),振荡 15 s,静置分层后弃去水相。

4.3.1.6 有机相中加入 10 mL 盐酸-抗坏血酸反萃取液(3.11),振荡 2 min 还原并反萃取铈,水相移入 200 mL 烧杯中。有机相再加入 5 mL 盐酸-抗坏血酸反萃取液(3.11),振荡 15 s,合并水相,弃去有机相。向合并的水相中加入 5 mL 硝酸(3.5)、4 滴高氯酸(3.6),加热蒸发至刚冒高氯酸烟,取下稍冷,加水溶解盐类,冷却至室温。

4.3.1.7 加入 5 mL 草酸溶液(3.12)、2 mL EDTA 溶液(3.23)、2.0 mL 偶氮氯膦 mA 溶液(3.24),混匀,移入 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以随同试样操作的空白试验溶液为参比液,于分光光度计波长 678 nm 处测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的铈量。

4.3.2 含铁量小于、等于 15% 的试样

4.3.2.1 将试样(4.1)置于 150 mL 锥形瓶中,加入 15~30 mL 适宜比例的盐酸(3.2)-硝酸(3.5)混合酸,加热使试样溶解,蒸发溶液至体积约为 10 mL,取下冷却,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.3.2.2 移取 5.00 mL 试液,置于 100 mL 分液漏斗中,以下按 4.3.1.4~4.3.1.7 进行。

4.4 工作曲线的绘制

4.4.1 含铁量大于 15% 的试样

移取 5.00 mL 在 4.3.1.1 制得的空白试验溶液 6 份,分别置于 6 个 100 mL 分液漏斗中,再分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL 铈标准溶液(3.25.2)和 8.0、8.8、9.6、11.2、12.8、14.4 mL 盐酸(3.2),加入 10 mL 甲基异丁基酮(3.1),以下按 4.3.1.3~4.3.1.7 进行。以未加铈标准溶液的一份(即随同试样操作的空白试验溶液)为参比液测量吸光度。以铈量为横坐标、吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4.4.2 含铁量小于、等于 15% 的试样

移取 5.00 mL 在 4.3.2.1 制得的空白试验溶液 6 份,分别置于 6 个 100 mL 分液漏斗中,再分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL 铈标准溶液(3.25.2),以下按 4.3.1.4~4.3.1.7 进行。以未加铈标准溶液的一份(即随同试样操作的空白试验溶液)为参比液测量吸光度。以铈量为横坐标、吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

5 分析结果的计算

按下式计算铈的百分含量:

$$Ce(\%) = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1} \times 100$$

式中: V_1 ——分取试液的体积, mL;

V ——试液的总体积, mL;

m_1 ——从工作曲线上查得的铈量, g;

m ——试样量, g。

6 精密度

本标准的精密度是 1992 年选择了 7 个水平由 7 个实验室共同试验结果确定的。精密度见表 2。

表 2

水平范围, % (m/m)	重 复 性 r	再 现 性 R
0.002 0~0.090	$\lg r = -1.500 2 + 0.666 7 \lg m$	$\lg R = -1.087 0 + 0.785 5 \lg m$

如果两个独立测试结果之间的差值超过表列精密度函数式计算出的重复性或再现性数值,则认为这两个结果是可疑的。

附录 A
精密度试验原始数据
(补充件)

水平 实验室	1	2	3	4	5	6	7
1	0.002 70	0.007 63	0.007 92	0.015 8	0.019 8	0.042 1	0.083 8
	0.002 24	0.008 20	0.007 98	0.015 7	0.019 6	0.043 6	0.081 8
	0.002 60	0.008 30	0.008 10	0.016 4	0.022 4	0.046 0	0.081 8
2	0.002 00	0.007 00	0.007 60	0.015 2	0.024 0	0.041 0	0.096 0
	0.002 60	0.007 20	0.007 70	0.015 6	0.023 0	0.042 0	0.093 0
	0.002 20	0.006 80	0.008 30	0.014 8	0.024 0	0.042 0	0.097 0
3	0.002 20	0.008 20	0.008 10	0.015 8	0.022 0	0.049 0	0.091 5
	0.002 10	0.008 00	0.008 00	0.015 0	0.021 0	0.046 0	0.092 5
	0.002 10	0.008 00	0.008 40	0.015 6	0.020 8	0.047 3	0.093 7
4	0.002 00	0.007 30	0.008 50	0.016 0	0.017 1	0.041 5	0.084 0
	0.002 10	0.007 40	0.009 80	0.015 5	0.020 5	0.040 5	0.089 0
	0.002 60	0.007 50	0.008 80	0.017 0	0.019 5	0.046 0	0.092 5
5	0.001 90	0.007 00	0.009 80	0.015 2	0.019 6	0.042 0	0.088 5
	0.002 10	0.007 60	0.007 60	0.015 0	0.020 0	0.042 6	0.090 0
	0.002 30	0.007 70	0.008 50	0.015 4	0.021 0	0.044 6	0.090 1
6	0.002 04	0.007 00	0.010 0	0.015 2	0.018 7	0.046 2	0.085 0
	0.002 14	0.007 40	0.010 3	0.015 8	0.018 9	0.043 6	0.088 2
	0.002 10	0.007 40	0.010 5	0.016 3	0.019 7	0.047 2	0.089 2
7	0.001 90	0.007 15	0.008 00	0.014 9	0.021 4	0.048 0	0.088 8
	0.002 05	0.005 90	0.009 00	0.015 7	0.020 0	0.048 3	0.088 3
	0.001 85	0.006 90	0.009 00	0.015 2	0.020 8	0.049 5	0.087 5

附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院、首钢总公司冶金研究所负责起草。

本标准主要起草人顿宝成、林凤茹、毕玉琴。

本标准水平等级标记 GB/T 223.33—94 I