

钢铁及合金化学分析方法

二安替比林甲烷磷钼酸重量法测定磷量

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy
The diantipyryl methane phosphomolybdate gravimetric method
for the determination of phosphorus content

UDC 669.14/.15
:543.06

GB 223.3—88

代替 GB 223.3—81
方法一

本标准适用于生铁、铁粉、碳钢、合金钢、高温合金中磷量的测定。测定范围：0.01%~0.80%。
本标准遵守 GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

磷在 0.24~0.60 mol/l 盐酸溶液中，加入二安替比林甲烷、钼酸钠混合沉淀剂，生成二安替比林甲烷磷钼酸沉淀 $[(C_{12}H_{14}N_2O_4)_2H_2P(Mo_7O_{21})_2]$ 。当溶液中共存 360 mg 镍、175 mg 锰、80 mg 铝、50 mg 钴、30 mg 钒、20 mg 铁、5 mg 锆、3 mg 铈不干扰测定。硅大于 80 μg 用氢氟酸处理。铁、铬、钒在 EDTA 存在下用硫酸铍作载体，氢氧化铵沉淀分离后不干扰测定；含钨试样以草酸络合钨，用上述方法氢氧化铵两次分离；铈、钽的干扰用铜铁试剂分离；砷、锡用氢溴酸挥发。

2 试剂

- 2.1 草酸：固体。
- 2.2 硫酸铵：固体。
- 2.3 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)：固体。
- 2.4 高氯酸(ρ 1.67 g/ml)。
- 2.5 硝酸(ρ 1.42 g/ml)。
- 2.6 盐酸(ρ 1.19 g/ml)。
- 2.7 盐酸(1+1)。
- 2.8 盐酸(4+96)。
- 2.9 盐酸(0.5+100)。
- 2.10 盐酸-硝酸混合酸：三份盐酸(2.6)和一份硝酸(2.5)混合。
- 2.11 盐酸-氢溴酸混合酸：二份盐酸(2.6)和一份氢溴酸(ρ 1.49 g/ml)混合。
- 2.12 氢氟酸(1+2)。
- 2.13 硫酸(1+1)。
- 2.14 氢氧化铵(ρ 0.90 g/ml)。
- 2.15 氢氧化铵(5+95)。
- 2.16 过氧化氢(1+1)。
- 2.17 硫酸铍(BeSO₄·4H₂O)溶液(2%)：称取 10 g 试剂用适量水溶解，加入 10 ml 硫酸(2.13)，用水稀释至 500 ml 混匀。
- 2.18 铜铁试剂溶液(6%)。
- 2.19 混合沉淀剂：42 ml 5%钼酸钠溶液、41 ml 盐酸(2.6)、17 ml 5%二安替比林甲烷盐酸(4+96)

溶液,使用时现混合。

2.20 混合溶剂:100 ml 丙酮、100 ml 水及 5 ml 氢氧化铵(2.14)混匀,用时现配。

3 分析步骤

3.1 试样量

按表 1 称取试样。

表 1

含量范围, %		0.01~0.02	0.02~0.1	0.1~0.5	0.5 以上
试样量, g		1.000 0	0.500 0	0.200 0	0.100 0
加高氯酸(2.4), ml		15	12	10	8
加 EDTA (2.3)量, g	镍基	2	1	0.5	0.5
	铁基	8	4	2	2

3.2 空白试验

随同试样做空白试验。

3.3 测定

3.3.1 将试样(3.1)置于烧杯中,加 10 ml 盐酸-硝酸混合酸(2.10),加热溶解(不易溶解试样可补加盐酸或硝酸助溶)。按表 1 加高氯酸(试样中含锰超过 2% 加 20 ml),加热蒸发至刚冒高氯酸烟,取下稍冷,加入 2 ml 氢氟酸(2.12),再蒸发至刚冒烟,稍冷,加入 10 ml 盐酸-氢溴酸混合酸(2.11),继续蒸发至冒白烟驱砷,稍冷,再加入 5 ml 盐酸-氢溴酸混合酸(2.11),重复驱砷一次,继续加热蒸发冒白烟至烧杯内部透明,并维持 3~4 min(若试样中含锰超过 2% 时,冒烟至烧杯内部透明,并维持 20~30 min),并蒸发至糖浆状。

3.3.2 冷却,加 30 ml 热水溶解盐类,按表 1 的规定加入 EDTA 及 10 ml 硫酸铵溶液(2.17),用氢氧化铵(2.14)调节至 pH 3~4,用水稀释至约 100 ml,煮沸并保持微沸 3~4 min,加入 10 ml 氢氧化铵(2.14),再煮沸 1 min,用流水冷却。

注:① 含钨试样在加 EDTA 前先加 2 g 草酸(2.1)。沉淀过滤洗净后,用盐酸(2.6)溶解,加 0.5 g EDTA(2.3)用氢氧化铵(2.14)再沉淀分离一次。

② 被测试液中含钒 5 mg 以下时,先滴加 2 ml 过氧化氢(2.16),再加入 10 ml 氢氧化铵(2.14)后,煮沸 1 min,稍冷,再缓缓加入 3 ml 过氧化氢(2.16),充分搅拌,室温放置 40 min 后,冷却。

3.3.3 用中速滤纸过滤,以氢氧化铵(2.15)洗净,用水洗 2 次。

3.3.4 沉淀用 8 ml 热盐酸(2.7)溶解于原烧杯中,用水洗净滤纸,并稀释至 100 ml。

3.3.5 如试样中含铌、钽、锆、钒及含 5 mg 以上钛时,将 3.3.3 洗净的沉淀及滤纸移入原烧杯中,加入 7 ml 硫酸(2.13)、2 ml 高氯酸(2.4)、2 g 硫酸铵(2.2)、10 ml 硝酸(2.5),蒸发至冒硫酸烟驱尽高氯酸,冷却,用少量水洗表皿及杯壁,加入 3 ml 氢氟酸(2.12)、络合铌、钽等,用水稀释至约 100 ml,冷却至约 15℃,滴加铜铁试剂溶液(2.18)至沉淀完全并过量 2 ml,放置 50~60 min,过滤,用盐酸(2.8)洗净,滤液和洗液合并,加入 15 ml 硝酸(2.5)蒸发至冒硫酸烟,用水洗表皿及杯壁,重复冒烟,冷却,加入 2 g 草酸(2.1),用水溶解盐类并稀释至约 80 ml,用氢氧化铵(2.14)中和至 pH 3~4,煮沸 1 min,加入 10 ml 氢氧化铵(2.14)煮沸,冷却,以下按 3.3.3 至 3.3.4 款进行。

3.3.6 将 3.3.4 或 3.3.5 溶液加热至 40~100℃,加入 10 ml 混合沉淀剂(2.19)(如被测试液中含磷超过 300 μg 时,加入 15 ml 混合沉淀剂,超过 400 μg 时,加入 20 ml 混合沉淀剂,补加 20 ml 水),搅匀,在 40~60℃ 处放置 30 min 以上,用 G5 玻璃坩埚式过滤器过滤,沉淀全部移入坩埚中,用盐酸(2.9)

洗涤坩埚及沉淀 10~15 次,水洗 2 次,于 110~115℃ 烘干,置于干燥器中冷却,称量,并反复烘干至恒量。用 20 ml 混合溶剂(2.20)分 2 次溶解沉淀,用水洗 6~8 次,再烘干,置于干燥器中冷却,称量,并反复烘干至恒量。

4 分析结果的计算

按下式计算磷的百分含量:

$$P(\%) = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.01023}{m_0} \times 100$$

式中: m_1 —— 沉淀加坩埚质量, g;

m_2 —— 坩埚加残渣质量, g;

m_3 —— 随同试样所做空白沉淀加坩埚质量, g;

m_4 —— 随同试样所做空白坩埚加残渣质量, g;

m_0 —— 试样量, g;

0.01023——二安替比林甲烷磷钼酸换算成磷的换算系数。

5 精密度

本标准中所列精密度是指在 1987 年由十个试验室对六个均匀分布在本方法测定范围内相同的均匀试样,按本方法分析步骤,共同进行试验后,汇总数据,遵照 GB 6379—86《测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性》进行统计计算得出的重复性 r 及再现性 R (见表 2)。

表 2

水平, % (m/m)	重复性 r	再现性 R
0.01~0.80	$r = 0.001475 + 0.02574 m$	$\lg R = -1.5755 + 0.5238 \lg m$

重复性是用本方法在正常和正确操作情况下,由同一操作人员,在同一实验室内,使用同一仪器,并在短期内,对相同试样所作两个单次测试结果,在 95% 概率水平两个独立测试结果的最大差值。

再现性是用本方法在正常和正确操作情况下,由两名操作人员,在不同实验室内,对相同试样各作单次测试结果,在 95% 概率水平两个独立测试结果的最大差值。

如果两个独立测试结果之间差值超过了相应的重复性和再现性数值,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 试验室	1	2	3	4	5	6
1	0.016 5	0.041 0	0.097 2	0.146	0.384	0.792
	0.016 7	0.042 0	0.100 0	0.146	0.382	0.794
	0.016 9	0.042 0	0.098 3	0.147	0.381	0.791
2	0.013 3	0.041 9	0.096 6	0.134	0.371	0.799
	0.014 5	0.041 9	0.099 7	0.147	0.379	0.771
	0.015 4	0.040 3	0.097 2	0.141	0.382	0.786
3	0.014 7	0.044 2	0.101	0.142	0.381	0.780
	0.013 7	0.041 9	0.107	0.144	0.379	0.784
	0.013 3	0.040 5	0.101	0.142	0.379	0.786
4	0.014 1	0.040 1	0.104	0.145	0.383	0.792
	0.014 0	0.040 3	0.105	0.147	0.384	0.794
	0.014 2	0.040 3	0.104	0.145	0.383	0.793
5	0.013 9	0.039 3	0.102	0.147	0.383	0.776
	0.013 9	0.040 1	0.102	0.140	0.384	0.778
	0.013 8	0.041 1	0.100	0.141	0.384	0.776
6	0.013 9	0.040 4	0.103	0.147	0.380	0.789
	0.013 9	0.041 1	0.103	0.147	0.382	0.784
	0.013 9	0.039 6	0.103	0.147	0.380	0.788
7	0.016 2	0.041 5	0.106	0.145	0.375	0.773
	0.016 2	0.043 0	0.104	0.149	0.377	0.779
	0.016 3	0.041 7	0.109	0.149	0.374	0.777
8	0.014 2	0.042 6	0.102	0.139	0.380	0.807
	0.013 8	0.043 6	0.101	0.145	0.382	0.799
	0.013 1	0.043 8	0.104	0.144	0.379	0.780
9	0.015 5	0.040 1	0.105	0.148	0.376	0.777
	0.015 1	0.039 9	0.099 2	0.146	0.375	0.780
	0.015 5	0.039 7	0.099 7	0.149	0.374	0.776
10	0.014 7	—	0.096 7	0.138	0.381	0.785
	0.015 1	—	0.095 1	0.135	0.378	0.782
	0.015 7	—	0.094 4	0.137	0.379	0.788

附加说明:

本标准由冶金工业部钢铁研究总院技术归口。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院负责起草。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院起草。

本标准主要起草人曹宏耀。

本标准水平等级标记 GB 223.3—88 I