

# 中华人民共和国国家标准

## 钢铁及合金化学分析方法 乙酸丁酯萃取光度法测定磷量

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy  
The butyl acetate extraction photometric method  
for the determination of phosphorus content

UDC 669.14/.15  
:543.06

GB 223.62—88

代替 GB 223.3—81  
方法三

本标准适用于生铁、铁粉、碳钢、合金钢、高温合金、精密合金中磷量的测定。测定范围 0.001%~0.05%。

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》。

本标准遵守 GB 7729—87《冶金产品化学分析 分光光度法通则》。

### 1 方法提要

在 0.65~1.63 mol/l 硝酸介质中，磷与钼酸铵生成的磷钼杂多酸可被乙酸丁酯萃取，用氯化亚锡将磷钼杂多酸还原并反萃取至水相，于波长 680 nm 处，测量其吸光度。

在萃取溶液中含 2.5 μg 锆，20 μg 砷，25 μg 铌、钽，50 μg 钛，500 μg 钽，1.5 mg 钨，2 mg 铜，3 mg 钴，5 mg 铬、铝，50 mg 镍不干扰测定。

超出上述限量，砷用盐酸、氢溴酸驱除；钒用亚铁还原；锆以氢氟酸掩蔽；铬氧化成高价后加盐酸挥发除去；钨在 EDTA 氨性溶液中以铍作载体将磷沉淀分离；铌、钛、锆、钽用铜铁试剂、三氯甲烷萃取除去。

### 2 试剂

- 2.1 草酸：固体。
- 2.2 铜铁试剂：固体。
- 2.3 硼酸：固体。
- 2.4 乙酸丁酯。
- 2.5 三氯甲烷。
- 2.6 氢溴酸(ρ 1.49 g/ml)。
- 2.7 高氯酸(ρ 1.67 g/ml)。
- 2.8 盐酸(ρ 1.19 g/ml)。
- 2.9 盐酸(1+5)。
- 2.10 硝酸(1+2)。
- 2.11 硝酸(1+2)，用硝酸(ρ 1.42 g/ml)煮沸除去二氧化氮冷却后配制。
- 2.12 硫酸(1+2)。
- 2.13 氢氟酸(1+10)。
- 2.14 氢氧化铵(ρ 0.90 g/ml)。
- 2.15 氢氧化铵(1+50)。
- 2.16 硫酸亚铁溶液(5%)：每 100 ml 中含 1 ml 硫酸(1+1)。

- 2.17 亚硝酸钠溶液(10%)。
- 2.18 硼酸溶液(2%)。
- 2.19 钼酸铵溶液(10%)。
- 2.20 氯化亚锡溶液(1%):称取1g氯化亚锡( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶于8ml盐酸(2.8)中,用水稀释至100ml,用时现配。
- 2.21 硫酸铍溶液(2%):用硫酸(1+100)配制。
- 2.22 乙二胺四乙酸二钠(简称EDTA)溶液(10%)。
- 2.23 铜铁试剂溶液(6%)。
- 2.24 磷标准溶液
- 2.24.1 称取0.4393g基准磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (预先经105℃烘干至恒量),用适量水溶解,加入10ml硝酸( $\rho$  1.42 g/ml),移入1000ml容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液1ml含100 $\mu\text{g}$ 磷。
- 2.24.2 移取20.00ml磷标准溶液(2.24.1),置于1000ml容量瓶中,加5ml硝酸( $\rho$  1.42 g/ml),用水稀释至刻度,混匀。此溶液1ml含2 $\mu\text{g}$ 磷。

### 3 分析步骤

#### 3.1 试样量

按表1称取试样。

表 1

含量范围, %	0.001~0.01	0.01~0.03	0.03~0.05
试样量, g	1.000	0.300 0	0.200 0
加硝酸(2.10), ml	40	25	20
加高氯酸(2.7), ml	15	10	8

#### 3.2 空白试验

随同试样做空白试验。

#### 3.3 测定

##### 3.3.1 试样溶样

##### 3.3.1.1 一般试样

将试样(3.1)置于锥形瓶中,按表1加入硝酸,加热溶解〔不能溶解的试样可加10~15ml盐酸(2.8)助溶〕,按表1加入高氯酸,加热蒸发冒烟至锥形瓶内部透明并回流5~6min(试样中含锰超过2%时多加7~8ml高氯酸,蒸发冒烟至锥形瓶内部透明并回流20~25min),蒸发至近干,冷却。

##### 3.3.1.2 含铬量超过50mg试样

按3.3.1.1溶样,蒸发至冒烟,铬氧化成六价后,滴加2~3ml盐酸(2.8)挥铬,重复操作2~3次,继续蒸发至锥形瓶内部透明并回流3~4min并蒸发至近干,冷却。

##### 3.3.1.3 含砷超过限量试样

按3.3.1.1溶样蒸发至冒烟,稍冷,加10ml盐酸(2.8)、5ml氢溴酸(2.6)驱砷,继续蒸发至锥形瓶内部透明并回流3~4min,再蒸发至近干,冷却。

##### 3.3.2 盐类的溶解及干扰元素的处理

##### 3.3.2.1 一般试样

加入30ml硝酸(2.10)加热溶解盐类,滴加亚硝酸钠溶液(2.17)至铬还原成低价并过量数滴,煮沸驱除氮氧化物,冷却至室温。将溶液移入100ml容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

### 3.3.2.2 含钨试样

将 3.3.1 所得的盐类用 20 ml 水溶解,加入 10 ml 硫酸铍溶液(2.21)、10 ml EDTA 溶液(2.22)、2 g 草酸(2.1),用氢氧化铵(2.14)中和至 pH 3~4,用水稀释至约 90 ml,煮沸 2~3 min,再加 10 ml 氢氧化铵(2.14),煮沸 1 min,冷却至室温,过滤,用氢氧化铵(2.15)洗净,沉淀用水洗入原锥形瓶中,加 30 ml 硝酸(2.10)溶解残留在滤纸上的沉淀,滤纸洗净后弃去,以下按 3.3.2.1 滴加亚硝酸钠溶液(2.17)开始进行。

### 3.3.2.3 含锆试样

按 3.3.2.1 进行到冷却至室温后,加入 5 ml 氢氟酸(2.13)摇匀,加 20 ml 硼酸溶液(2.18)后将溶液移入 100 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

### 3.3.2.4 含钛、铌、钽、钼试样

将 3.3.1 所得到的盐类,加 10 ml 水、15 ml 硫酸(2.12)溶解盐类,滴加亚硝酸钠溶液(2.17)还原六价铬后,煮沸驱除氮氧化物,取下,趁热加 5 ml 氢氟酸(2.13)摇匀,冷却至室温。将溶液移入 100 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

移取 10.00 ml 试液置于 60 ml 分液漏斗中,加 0.4~0.8 g 铜铁试剂(2.2)、20 ml 三氯甲烷(2.5),振荡 1 min,静置分层后,弃去有机相,于水溶液中加入 1 ml 铜铁试剂溶液(2.23)、10 ml 三氯甲烷(2.5),振荡 40 s,静置分层后弃去有机相,于水溶液中再加 10 ml 三氯甲烷(2.5),振荡 30 s,静置分层后弃去有机相〔如铜铁试剂尚未洗净,则再用三氯甲烷(2.5)洗涤一次〕,加 0.04~0.1 g 硼酸(2.3)、1 ml 硝酸(2.11)振荡 10~15 s。以下按 3.3.3.2 步骤自加入 15 ml 乙酸丁酯(2.4)开始进行。

注:含钨、钛、铌、钽、钼、锆试样,先按含钨试样处理后,再按含钛、铌、钽、钼、锆试样处理。

### 3.3.3 显色

3.3.3.1 从 3.3.2.1 或 3.3.2.2 或 3.3.2.3 所得的溶液中移取 10.00 ml 试液置于 60 ml 分液漏斗中。

3.3.3.2 向分液漏斗中加入 2~3 滴硫酸亚铁溶液(2.16)(3.3.2.2 的溶液中不加),15 ml 乙酸丁酯(2.4)、5 ml 钼酸铵溶液(2.19),剧烈振荡 40~60 s,静置分层后,弃去下层水相,加 10 ml 盐酸(2.9),振荡 15 s,静置分层后,弃去下层水相,加 15.00 ml 氯化亚锡溶液(2.20),振荡 20~30 s,静置分层。

### 3.3.4 测量

将水相溶液移入 3 cm 吸收皿中,以水为参比,在分光光度计上,于波长 680 nm 处,测量其吸光度,减去随同试样空白的吸光度,从工作曲线上查出相应的磷量。

### 3.4 工作曲线的绘制

移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 磷标准溶液(2.24.2),分别置于 6 个 60 ml 分液漏斗中,加 3 ml 硝酸(2.11),用水稀释至 10 ml,以下按 3.3.3.2 步骤自加入 15 ml 乙酸丁酯(2.4)开始进行。测量其吸光度,减去试剂空白的吸光度,以磷量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

## 4 分析结果的计算

按下式计算磷的百分含量:

$$P(\%) = \frac{m_1 \times V}{m_0 \times V_1} \times 100$$

式中:  $V_1$  ——分取试液体积, ml;

$V$  ——试液总体积, ml;

$m_1$  ——从工作曲线上查得磷量, g;

$m_0$  ——试样量, g。

## 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》进行统计分析得出的重复性 $r$ 和再现性 $R$ (见表2)。

表 2

水平,%( $m/m$ )	重复性 $r$	再现性 $R$
0.001~0.05	$r = 0.0005925 + 0.02695m$	$\lg R = -1.6242 + 0.5558 \lg m$

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据,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	0.005 9	0.011 7	0.019 5	0.030 5	0.043 4	0.052 0
	0.006 0	0.011 7	0.020 0	0.028 5	0.044 0	0.051 5
	0.006 2	0.010 8	0.018 8	0.028 8	0.042 3	0.052 2
2	0.007 24	0.010 27	0.021 07	0.029 0	0.044 1	0.054 1
	0.007 31	0.011 33	0.021 13	0.030 7	0.044 1	0.053 8
	0.0067 6	0.012 33	0.020 33	0.030 7	0.044 5	0.054 7
3	0.006 30	0.010 5	0.020 0	0.028 3	0.044 3	0.051 2
	0.006 30	0.011 0	0.020 6	0.029 0	0.044 5	0.050 5
	0.006 30	0.011 5	0.021 0	0.029 0	0.044 5	0.050 5
4	0.006 11	0.010 0	0.022 6	0.026 9	0.040 1	0.048 4
	0.006 24	0.010 0	0.022 6	0.026 9	0.041 3	0.049 6
	0.006 16	0.009 89	0.022 8	0.026 7	0.040 9	0.049 2
5	0.005 90	0.010 8	0.021 0	0.031 0	0.042 5	0.052 5
	0.005 90	0.011 3	0.021 7	0.031 0	0.043 5	0.051 2
	0.005 80	0.011 4	0.021 0	0.030 0	0.043 5	0.051 0
6	0.005 94	0.009 7	0.019 2	0.026 8	0.045 2	0.051 7
	0.005 94	0.009 8	0.019 4	0.027 8	0.045 4	0.051 0
	0.005 96	0.009 5	0.019 2	0.028 0	0.045 0	0.051 2
7	0.006 40	0.011 5	0.023 0	0.026 5	0.042 5	0.050 5
	0.006 25	0.012 5	0.022 5	0.027 5	0.042 5	0.051 5
	0.006 40	0.011 0	0.022 0	0.027 5	0.042 0	0.050 0
80	0.006 56	0.009 65	0.019 5	0.029 1	0.044 9	0.051 8
	0.006 46	0.010 6	0.019 2	0.028 0	0.045 4	0.050 7
	0.006 78	0.010 2	0.019 7	0.029 1	0.043 8	0.051 8
9	0.006 30	0.009 80	0.020 5	0.028 4	0.044 2	0.050 6
	0.006 10	0.009 70	0.020 3	0.028 6	0.043 6	0.052 1
	0.006 40	0.009 10	0.020 4	0.028 4	0.044 4	0.052 0
10	0.006 32	0.011 8	0.020 8	0.028 0	0.043 0	0.050 0
	0.006 24	0.012 0	0.020 4	0.027 2	0.043 3	0.050 4
	0.006 34	0.011 6	0.020 4	0.028 5	0.043 6	0.050 1

**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、湘潭钢铁厂钢铁研究所起草。

本标准主要起草人曹宏耀。

本标准水平等级标记 GB 223.62—88 I