

中华人民共和国国家标准

钢铁及合金化学分析方法 载体沉淀-钼蓝光度法测定锑量

GB/T 223.47—94

代替 GB 223.47—85

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy
The carrier precipitation-molybdenum blue photometric method for
the determination of antimony content

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用载体沉淀-钼蓝光度法测定锑量。

本标准适用于碳钢、合金钢、高温合金、精密合金和生铁中锑量的测定。测定范围：0.000 3%~0.10%。

2 方法提要

在硝酸介质中，以二氧化锰为载体沉淀锑与大量铁、铬、镍、钴、铝、铜等分离。钨预先过滤除去。铈、钛有干扰，在硫酸溶液中有酒石酸存在下，用甲基异丁基酮萃取锑和碘离子形成的配合物而与铈、钛等分离。在硫酸溶液中，锑与磷钼杂多酸形成配合物，用乙酸丁酯萃取，测量其吸光度。

显色溶液中，含 250 mg 锰(Ⅱ)、100 mg 铁(Ⅱ)、300 mg 镍(Ⅱ)、30 mg 铬(VI)、0.1 mg 砷(V)、50 mg 硅(Ⅳ)、0.5 mg 钨(VI)、5 mg 钴(Ⅱ)、0.1 mg 钛(Ⅳ)、10 mg 铝(Ⅲ)、2 mg 铜(Ⅱ)、5 mg 铈(Ⅳ)、0.5 mg 锌(Ⅱ)、1.0 mg 铋(Ⅲ)、0.5 mg 钒(V)、1 000 mg 钠(I)、1 500 mg 铵离子以下不影响测定。

3 试剂

- 3.1 抗坏血酸。
- 3.2 碘化铵。
- 3.3 抗坏血酸溶液(1%)。用时配制。
- 3.4 碘化铵溶液(1.0 g/mL)。
- 3.5 盐酸(ρ 1.19 g/mL)，优级纯。
- 3.6 盐酸(1+1)。
- 3.7 硝酸(ρ 1.42 g/mL)，优级纯。
- 3.8 硝酸(1+1)。
- 3.9 硝酸(1+3)。
- 3.10 硝酸(1+4)。
- 3.11 氨水(ρ 0.90 g/mL)，优级纯。
- 3.12 氨水(1+9)。
- 3.13 高锰酸钾溶液(4%)。
- 3.14 硫酸锰溶液(5%)。
- 3.15 酒石酸钾钠溶液(2%)。

- 3.16 亚硫酸钠溶液(10%)。
- 3.17 甲基橙溶液(0.1%)。
- 3.18 显色剂溶液:称取 0.055 g 磷酸氢二钾和 3.61 g 钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于水中并稀释至 1 000 mL,混匀。
- 3.19 硫酸(1+1)。
- 3.20 硫酸(1+9)。
- 3.21 酒石酸溶液(20%)。
- 3.22 酒石酸溶液(30%)。
- 3.23 氢氧化钾溶液(40%)。
- 3.24 洗涤液:移取 6 mL 硫酸(3.19),3 mL 碘化铵溶液(3.4),用水稀释至 50 mL,加少量抗坏血酸(3.1)以还原析出之碘。
- 3.25 反萃取溶液:于 100 mL 水中,加入 2~3 滴盐酸(3.5),混匀。
- 3.26 甲基异丁基酮。
- 3.27 乙酸丁酯。
- 3.28 无水乙醇。
- 3.29 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。
- 3.30 过氧化氢(ρ 1.10 g/mL)。
- 3.31 铈标准溶液
- 3.31.1 称取 0.274 3 g 预先在干燥器中干燥过的酒石酸铈钾($\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100.0 μg 铈。
- 3.31.2 移取 25.00 mL 铈标准溶液(3.31.1),置于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10.0 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
0.000 3~0.000 5	2.000
>0.000 5~0.001	1.000
>0.001~0.005	0.500 0
>0.005~0.01	0.200 0
>0.01~0.1	0.100 0

4.2 空白试验

随同试样做空白试验。

4.3 测定

4.3.1 合金钢、不锈钢、高温合金、精密合金

4.3.1.1 将试样(4.1)置于 500 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(3.7)与适量盐酸(3.5)的混合酸,盖上表皿,低温加热溶解后,煮沸驱尽氮氧化物,加水稀释溶液体积至 120 mL,加入 3 mL 硝酸(3.7)。

4.3.1.2 煮沸、滴加高锰酸钾溶液(3.13)至出现红色并产生稳定的沉淀后过量 3~5 mL,煮沸 1 min,再加入 5 mL 高锰酸钾溶液(3.13)至沉淀呈褐色,煮沸 5 min(注意保持体积不小于 120 mL),取下静

置,使沉淀下沉,用中速滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及沉淀 3~5 次。

4.3.1.3 用 10 mL 盐酸(3.6)和 2 mL 过氧化氢(3.30)混合液从滤纸上溶解沉淀于原烧杯中,用少量水洗涤滤纸 3~5 次。将烧杯置于电热板上煮沸,分解过氧化氢。

4.3.1.4 加水稀释体积至 120 mL,加 5 mL 硝酸(3.7),以下按 4.3.1.2 和 4.3.1.3 重复操作一次。如称取 0.1 g 试样可省去此步骤。

4.3.1.5 冷却至室温(如称取试样中含铈量超过 30 μg 时,则移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,分取 10~20 mL),加入 1 g 碘化铵(3.2),溶解后,滴加亚硫酸钠溶液(3.16)还原析出的碘并过量 1~2 滴,加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液(3.15),1 滴甲基橙溶液(3.17),用氨水(3.11 和 3.12)中和至黄色,再用硫酸(3.20)中和至红色,加入 2 mL 硫酸(3.20),冷却。稀释体积至约 25 mL,加入 1.5 mL 抗坏血酸溶液(3.3),混匀,加入 5 mL 显色剂溶液(3.18),混匀。移入 125 mL 分液漏斗中,放置 20 min(室温低于 20 $^{\circ}\text{C}$ 放置 30~40 min),加 10.0 mL 乙酸丁酯(3.27),振荡 1 min,静置分层后,弃去水相,滴加约 0.5 mL 无水乙醇(3.28),轻轻晃动至清,分液漏斗尾端塞少许脱脂棉,将有机相移入 3 cm 吸收皿中,以乙酸丁酯为参比液,于分光光度计波长 660 nm 处测量吸光度,减去随同试验的空白溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铈量。

4.3.2 碳素钢,低合金钢

4.3.2.1 将试样(4.1)置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(3.8)[如称取 2 g 试样,补加 10 mL 硝酸(3.8),1 g 试样补加 5 mL 硝酸(3.8)],低温加热分解后,用中速滤纸滤去碳化物,滤液收集于 500 mL 烧杯中,用水洗涤 3~5 次。

4.3.2.2 加水稀释体积至 120 mL(如称取 0.2 g 试样则稀释体积至 140 mL),加入 5 mL 硫酸锰溶液(3.14),以下按 4.3.1.2~4.3.1.5 进行。

4.3.3 含钨钢

4.3.3.1 将试样(4.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(3.7)和 15 mL 盐酸(3.5),低温加热分解(注意不要加水),用慢速滤纸滤去碳化物及钨酸,滤液收集于 500 mL 烧杯中,用 15 mL 硝酸(3.9)洗涤沉淀及滤纸。

4.3.3.2 加水稀释体积至 120 mL,加 5 mL 硫酸锰溶液(3.14),以下按 4.3.1.2~4.3.1.5 进行。

4.3.4 硅钢、生铁

4.3.4.1 将试样(4.1)置于 250 mL 烧杯中,加入 40~90 mL 硝酸(3.10)(称取 0.2 g 以下试样加入 40 mL;0.5 g 试样加入 50 mL;1 g 试样加入 60 mL;2 g 试样加入 90 mL),低温加热分解[含高硅低铈试样在试样溶解后加入几滴氢氟酸(3.29)],用中速滤纸滤去碳化物,滤液收集于 500 mL 烧杯中,用水洗涤滤纸 3~5 次。

4.3.4.2 用水稀释体积至 120 mL,加 5 mL 硫酸锰溶液(3.14),以下按 4.3.1.2~4.3.1.5 进行。

4.3.5 含铈或钨、铈钢

4.3.5.1 将试样(4.1)置于 500 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(3.7)和 15 mL 盐酸(3.5),低温加热溶解,煮沸驱逐氮氧化物。

4.3.5.2 用水稀释体积至 120 mL,以下按 4.3.1.2 进行。

4.3.5.3 打开滤纸,用 20 mL 硫酸(3.20)和 2~3 mL 过氧化氢(3.12)混合液溶解沉淀于原烧杯中,用少量水洗涤滤纸 3~5 次,将烧杯置于电热板上加热分解过氧化氢,继续加热冒硫酸烟。

4.3.5.4 冷却,加入 10 mL 酒石酸溶液(3.21)[称取 2 g 试样时,加 10 mL 酒石酸溶液(3.22)],溶解可溶性盐类,加入 20 mL 氢氧化钾溶液(3.23),摇动使铈等完全溶解,边摇动边滴加硫酸(2.19)至溶液呈现酸性,再边摇动边滴加 6 mL 硫酸(2.19),冷却。

4.3.5.5 加入 1 g 抗坏血酸(3.1),3 mL 碘化铵溶液(3.4),混匀后移入 125 mL 分液漏斗中,稀释溶液体积至 50 mL,加入 10 mL 甲基异丁基酮(3.26),振荡 3 min,分层后弃去水相,用洗涤液(3.24)洗涤漏斗及有机相两次,每次约 10 mL,弃去水相,加入 10 mL 反萃取溶液(3.25),上下晃动 1 min,分层后水

相放入原烧杯中,向分液漏斗中再加入 10 mL 反萃取液(3.25)萃取,水相并入原烧杯中。

4.3.5.6 以下按 4.3.1.5 中自加入 1 g 碘化铵(3.2)开始往下进行。

4.3.6 含钛钢

4.3.6.1 按 4.3.5.1 至 4.3.5.3 进行。

4.3.6.2 冷却,加入 4 mL 硫酸(3.19),以下按 4.3.5.5~4.3.5.6 进行。

4.4 工作曲线的绘制

4.4.1 测定碳素钢、低合金钢、硅钢、生铁合金钢、不锈钢、高温合金和精密合金时,工作曲线的绘制。

4.4.1.1 移取 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 mL 铈标准溶液(3.31.2)分别置于 7 个 150 mL 烧杯中,以下按 4.3.1.5 中自加 1 g 碘化铵(3.2)开始进行至测量吸光度止。减去试剂空白的吸光度,以铈量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4.4.2 测定含铈和含钨、铈钢时工作曲线的绘制

4.4.2.1 移取 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 mL 铈标准溶液(3.31.2),分别置于 7 个 150 mL 烧杯中,以下按 4.3.5.4~4.3.5.6 进行至测量吸光度止。减去试剂空白的吸光度,以铈量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4.4.3 测定含钛钢时工作曲线的绘制

4.4.3.1 移取 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 mL 铈标准溶液(3.31.2)分别置于 7 个 150 mL 烧杯中,各加入 6 mL 硫酸(3.19),以下按 4.3.5.5~4.3.5.6 进行至测量吸光度止。减去试剂空白的吸光度,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:

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

式中: V_1 ——分取试液体积, mL;

V ——试液总体积, mL;

m_1 ——从工作曲线上查得的铈量, g;

m ——试样量, g。

6 精密度

本标准的精密度是在 1992 年选择 8 个水平,由 8 个实验室共同试验确定的。精密度见表 2。

表 2

水平范围, % (m/m)	重复性 r	再现性 R
0.000 6~0.090	$\lg r = -1.521 8 + 0.726 3 \lg m$	$\lg R = -1.135 6 + 0.779 3 \lg m$

如果两个独立测试结果之间的差值超过表中所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)

原始数据 实验室	水平							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.000 63	0.001 58	0.002 82	0.002 74	0.005 27	0.008 64	0.051 1	0.091 0
	0.000 62	0.001 75	0.002 73	0.002 91	0.005 20	0.009 06	0.050 2	0.094 0
	0.000 62	0.001 51	0.002 85	0.002 71	0.005 04	0.008 80	0.048 5	0.092 0
2	0.000 50	0.001 58	0.003 06	0.003 12	0.006 53	0.009 90	0.043 0	0.092 0
	0.000 55	0.001 80	0.003 48	0.002 86	0.006 92	0.009 80	0.043 0	0.093 0
	0.000 60	0.001 93	0.003 37	0.002 79	0.007 44	0.009 50	0.044 5	0.094 0
3	0.000 67	0.001 54	0.002 56	0.002 85	0.004 99	0.008 80	0.048 0	0.090 5
	0.000 67	0.001 59	0.002 68	0.002 78	0.004 78	0.009 30	0.048 3	0.088 5
	0.000 68	0.001 50	0.002 60	0.002 88	0.004 78	0.009 05	0.047 0	0.087 5
4	0.000 61	0.001 72	0.002 82	0.002 83	0.005 78	0.008 74	0.041 7	0.090 5
	0.000 62	0.001 56	0.002 90	0.002 93	0.005 95	0.008 73	0.042 4	0.091 6
	0.000 57	0.001 40	0.002 92	0.002 95	0.005 97	0.008 75	0.042 5	0.094 6
5	0.000 50	0.001 60	0.002 70	0.003 20	0.005 40	0.008 50	0.042 5	0.087 5
	0.000 60	0.001 90	0.002 80	0.003 20	0.005 70	0.008 40	0.045 0	0.088 0
	0.000 65	0.001 50	0.003 20	0.003 00	0.005 40	0.008 70	0.045 0	0.085 0
6	0.000 61	0.001 95	0.002 38	0.003 00	0.004 70	0.008 70	0.045 0	0.084 0
	0.000 59	0.001 57	0.002 98	0.003 40	0.005 40	0.008 80	0.048 0	0.089 0
	0.000 63	0.001 52	0.002 80	0.002 80	0.005 10	0.008 90	0.050 0	0.092 0
7	0.000 40	0.001 60		0.002 70	0.004 10		0.044 0	0.082 0
	0.000 42	0.001 30	—	0.002 90	0.004 26	—	0.045 0	0.086 0
	0.000 50	0.001 58		0.002 50	0.004 50		0.045 0	0.086 0
8	0.000 61	0.001 46	0.002 58	0.002 62	0.004 78	0.008 65	0.044 7	0.090 6
	0.000 56	0.001 47	0.002 50	0.002 64	0.004 47	0.008 75	0.045 0	0.088 0
	0.000 62	0.001 47	0.002 56	0.002 54	0.004 47	0.008 40	0.043 4	0.088 0

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负责起草。
本标准主要起草人柯瑞华。

本标准水平等级标记 GB/T 223.47—94 I