

中华人民共和国国家标准

钢铁及合金化学分析方法 钨量的测定

GB/T 223.43—94

代替 GB 223.43—85
GB 223.44—85

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy
Determination of tungsten content

本标准包括了以下分析方法:

- (1) 辛可宁重量法。
- (2) 氯化四苯肼-硫氰酸盐-三氯甲烷萃取分光光度法。

第一篇 辛可宁重量法

1 主题内容与适用范围

本方法规定了用辛可宁重量法测定钨量。

本方法适用于合金钢、高温合金和精密合金中钨量的测定。测定范围:1.00%~22.00%。

2 方法提要

不含铌试样:在盐酸溶液中,经硝酸氧化、钨形成钨酸沉淀,加入辛可宁使钨沉淀完全,过滤,灼烧后用氢氧酸挥发除硅,灼烧至恒量,即为不纯三氧化钨质量。

含铌试样:将五氧化二铌和三氧化钨沉淀用碳酸钠熔融,经镁合剂沉淀分离铌后,再用 β -萘酚喹啉或罗丹明 B 沉淀钨,灼烧至恒量,为不纯三氧化钨质量。

将不纯三氧化钨用碳酸钠熔融,过滤。滤液中的钼、铬、钒分别以光度法测定校正之。滤纸上的沉淀为铁、钛等杂质,灼烧成氧化物后称量。由不纯三氧化钨质量中减去这些氧化物的质量,即得纯三氧化钨质量。

3 试剂

- 3.1 无水碳酸钠。
- 3.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 3.3 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。
- 3.4 盐酸(1+1)。
- 3.5 硫酸(1+1)。
- 3.6 硫酸(1+6)。
- 3.7 磷酸(1+1)。
- 3.8 氨水(1+1)。
- 3.9 辛可宁溶液(12.5%):用盐酸(3.4)配制,过滤后使用。
- 3.10 辛可宁洗液:移取 30 mL 辛可宁溶液(3.9)用水稀释至 1 L,混匀。
- 3.11 碳酸铵溶液(5%)。

- 3.12 镁合剂溶液:称取 4 g 硫酸镁及 8 g 氯化铵,溶于适量水中,加入 8 mL 氨水(ρ 0.90 g/mL)用水稀释至 100 mL,混匀。
- 3.13 镁合剂洗液:移取 25 mL 镁合剂溶液(3.12)用水稀释至 100 mL,混匀。
- 3.14 甲基红乙醇溶液(0.1%)。
- 3.15 酚酞乙醇溶液(0.1%)。
- 3.16 β -萘酚喹啉溶液(2%):称取 2 g β -萘酚喹啉,置于 200 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,滴加硫酸(3.5)使其溶解,以氨水(3.8)调至刚出现沉淀,立即加入 4 mL 硫酸(3.5),用水稀释至 100 mL。混匀。
- 3.17 β -萘酚喹啉洗液:移取 5 mL β -萘酚喹啉溶液(3.16),用水稀释至 100 mL,混匀。
- 3.18 罗丹明 B 溶液 称取 1 g 罗丹明 B,溶于 100 mL 热水中,混匀。
- 3.19 罗丹明 B 洗液 移取 10 mL 罗丹明 B 溶液(3.18),用水稀释至 1 L,加入 3 mL 盐酸(ρ 1.19 g/mL),混匀。
- 3.20 酒石酸溶液(50%)。

4 分析步骤

4.1 试样量

按表 1 称取试样。

表 1

含钨量, %	试样量, g
1.00~3.00	5.000~3.000
>3.00~6.00	3.000~1.500
>6.00~10.00	1.500~1.000
>10.00~22.00	1.000

试样量以其溶液中钨量为 100 mg 为宜。试样中钨量在 1~2% 时,试样量可控制在溶液中钨量为 50 mg 以上。钨量高于钨量时,可适量减少称样量。

4.2 测定

4.2.1 不含铈试样

4.2.1.1 将试样(4.1)置于 400 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸(3.4),低温加热溶解,边搅拌边缓慢滴加硝酸(3.2)至试样完全溶解,蒸发至糖浆状。加入 1~2 mL 硝酸(3.2),再蒸发至糖浆状(含高钨的试样则蒸发至溶液体积约为 10 mL)。

4.2.1.2 加入 30 mL 盐酸(3.4),加热使盐类溶解。加入 130 mL 热水,加热煮沸 1 h,缓慢加入 5 mL 辛可宁溶液(3.9),充分搅拌后,在 70~80℃ 保温 4 h 或放置过夜。用带有少量纸浆的慢速定量滤纸过滤,用辛可宁洗液(3.10)以倾泻法洗涤烧杯中沉淀 3 次,用相同洗液将沉淀移入漏斗中,并洗涤沉淀和滤纸 10 次。

4.2.1.3 将沉淀连同滤纸置于铂坩埚中,并将原烧杯壁沾有的钨酸用氨水(3.8)湿润过的滤纸片擦下,一并放入铂坩埚中。炭化,于 750~800℃ 的高温炉中灼烧 40 min。取出,冷却,用水湿润沉淀,加入 2 滴硫酸(3.5),加入 2~3 mL 氢氟酸(3.3),小心加热蒸发至冒尽硫酸白烟为止,再于 750~800℃ 的高温炉中灼烧 30 min。

4.2.1.4 取出,置于干燥器中冷却至室温,称量。再灼烧至恒量(m_1),即为坩埚及不纯三氧化钨的质量。

4.2.1.5 于坩埚中加入 5 g 碳酸钠(3.1),熔融,冷却,置于 200 mL 烧杯中,用热水浸取,加热溶解熔块,洗净坩埚后取出。将溶液煮沸并在 70~80℃ 保温 1~2 h。用带有少量纸浆的慢速定量滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中,以热碳酸铵溶液(3.11)洗涤沉淀和滤纸 10 次,再用热水洗 1~2 次并入滤液中,冷却

至室温,用水稀释至刻度,混匀。溶液供测定钼、铬、钒用。

4.2.1.6 将沉淀连同滤纸置于原铂坩埚中,炭化,于750~800℃的高温炉中灼烧30 min,取出,置于干燥器中,冷却至室温,称量,并灼烧至恒量(m_2),即为坩埚及铁、钛等氧化物质量。

4.2.1.7 钼的测定 移取1.00~10.00 mL溶液(4.2.1.5)两份(视钼量而定,如移取的溶液中钼量小于0.25 mg,则可适当多取滤液),分别置于100 mL烧杯中,用硫酸(3.5)酸化后,加入4 mL酒石酸溶液(3.20),加热蒸发至溶液体积小于10 mL,移入50 mL容量瓶中(溶液体积不得超过10 mL)。按GB 223.26《钢铁及合金化学分析方法 硫氰酸盐直接光度法测定钼量》测定钼量,并换算为三氧化钼的质量(m_3)。

4.2.1.8 钒的测定 移取25.00 mL溶液(4.2.1.5),置于100 mL烧杯中,用硫酸(3.5)酸化并过量1.6 mL,加入1.6 mL磷酸(3.7),加热蒸发至约10 mL,移入60 mL分液漏斗中,按GB 223.14《钢铁及合金化学分析方法 钽试剂萃取光度法测定钒量》测定钒量(m_4)。

4.2.1.9 铬的测定 移取25.00 mL溶液(4.2.1.5),置于100 mL容量瓶中,加入2滴酚酞乙醇溶液(3.15),滴加磷酸(3.7)至粉红色消失,加入4 mL硫酸(3.6)。按GB 223.12《钢铁及合金化学分析方法 碳酸钠分离二苯碳酰二肼光度法测定铬量》测定铬量,并换算为三氧化二铬的质量(m_5)。

4.2.2 含铈试样

4.2.2.1 先按4.2.1.1~4.2.1.3进行。

4.2.2.2 于铂坩埚中加入5 g碳酸钠(3.1)熔融,冷却,置于300 mL烧杯中,用热水浸取,稀释约150 mL,加热溶解熔块,洗净坩埚后取出。向溶液中加入纸浆,在不断的搅拌下加入25 mL镁合剂溶液(3.12),充分搅拌,于60~80℃保温2 h以上。用慢速定量滤纸过滤,以镁合剂洗液(3.13)洗涤沉淀和滤纸10次。保留滤液,弃去沉淀。

4.2.2.3 滤液(4.2.2.2)中加入2滴甲基红乙醇溶液(3.14),用盐酸(3.4)调至溶液呈红色后再过量3~4滴,加入35 mL β -萘酚喹啉溶液(3.16)[溶液中超过100 mg钨量时,按每30 mg钨量补加10 mL β -萘酚喹啉溶液(3.16)计算补充加入 β -萘酚喹啉溶液。],加热至60~70℃并保温1 h。用慢速定量滤纸过滤,以 β -萘酚喹啉洗液(3.17)洗涤沉淀和滤纸15次,将沉淀连同滤纸置于已灼烧至恒量的铂坩埚中,炭化,于750~800℃的高温炉中,灼烧40 min,取出,置于干燥器中冷却至室温,称量,并灼烧至恒量(m_1)(试样含钼时,以下按4.2.1.5~4.2.1.7进行)。

如用罗丹明B沉淀钨时,则于滤液(4.2.2.2)中加入2滴甲基红乙醇溶液(3.14),用盐酸(3.4)中和至溶液呈红色,再按每100 mL溶液加入1 mL过量盐酸(3.4)。加热至沸,边搅拌边加入25 mL罗丹明B溶液(3.18),煮沸,稍放置片刻,待沉淀沉降后用加入少量纸浆的慢速定量滤纸过滤,以罗丹明B洗液(3.19)洗涤沉淀和滤纸10次,将沉淀连同滤纸置于已灼烧至恒量的铂坩埚中,炭化,于750~800℃高温炉中,灼烧40 min,取出,置于干燥器中,冷却至室温,称量,并灼烧至恒量(m_1)(试样含钼时,以下按4.2.1.5~4.2.1.7进行)。

5 分析结果的计算

按下式计算钨的百分含量:

$$W(\%) = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 + m_4 + m_5)] \times 0.7930}{m} \times 100$$

式中: m_1 —— 坩埚及不纯氧化钨质量, g;

m_2 —— 坩埚及铁、钛等氧化物质量, g;

m_3 —— 三氧化钼质量, g;

m_4 —— 五氧化二钒质量, g;

m_5 —— 三氧化二铬质量, g;

m —— 试样量, g;

0.7930——三氧化钨换算为钨的换算系数。

6 精密度

本方法的精密度是在 1992 年选择 7 个水平,由 8 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
1.00~21.30	$\lg r = -1.3331 + 0.3587 \lg m$	$\lg R = -1.1764 + 0.4769m$

如果两个独立测试结果之间的差值超过表 2 精密度函数式计算出的重复性和再现性数值,则认为这两个结果是可疑的。

第二篇 氯化四苯肼-硫氰酸盐-三 氯甲烷萃取分光光度法

7 主题内容与适用范围

本方法规定了氯化四苯肼-硫氰酸盐-三氯甲烷萃取分光光度法测定钨量。

本方法适用于碳钢、合金钢和高温合金中钨量的测定。测定范围:0.050%~1.50%。

8 方法提要

用酸溶解试样。在 9.5 mol/L 盐酸溶液中,以氯化亚锡将高价铁、钨等离子还原为低价,加入氯化四苯肼后,再加入硫氰酸钠形成黄色的离子缔合物。在 7.5 mol/L 盐酸介质中,以三氯甲烷萃取缔合物,并测量其吸光度。

显色液中存在 1.5 mg 钼、6.0 mg 锰、0.075 mg 锆、0.75 mg 铜、7.5 mg 铬、0.75 mg 硼、3.75 mg 钴、0.75 mg 钒、0.125 mg 稀土、20.0 mg 镍、0.125 mg 钛、2.0 mg 铝对测定无影响。

9 试剂

- 9.1 三氯甲烷。
- 9.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 9.3 盐酸(1+1)。
- 9.4 磷酸(1+1)。
- 9.5 硝酸-盐酸混合酸:以 1 份硝酸(9.2)与 1 份盐酸(ρ 1.19 g/mL)混匀。
- 9.6 硫酸-磷酸混合酸:以 3 份硫酸(ρ 1.84 g/mL)与 3 份磷酸(ρ 1.70 g/mL)和 14 份水混匀。
- 9.7 氯化亚锡溶液(5%):称取 5.0 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于适量盐酸(ρ 1.19 g/mL)中,并用盐酸(ρ 1.19 g/mL)稀释至 100 mL,混匀。用时配制。
- 9.8 氯化亚锡洗液(3%):称取 3.0 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 70 mL 盐酸(ρ 1.19 g/mL)中,用水稀释至 100 mL,混匀。用时配制。
- 9.9 硫氰酸钠溶液(50%)。
- 9.10 氯化四苯肼溶液(1%):称取 1.0 g 氯化四苯肼溶于 80 mL 水中,过滤后用水稀释至 100 mL,混匀(如稍有混浊对测定无影响)。
- 9.11 钨标准溶液
 - 9.11.1 称取 0.630 5 g 预先于 800℃灼烧 30 min 并于干燥器中冷却至室温的三氧化钨(99.9%以上),置于 200 mL 烧杯中,加入 30 mL 10%氢氧化钠溶液,加热至溶解,冷却,移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.00 mg 钨。

9.11.2 移取 30.00 mL 钨标准溶液(9.11.1),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 300 μg 钨。

9.11.3 移取 50.00 mL 钨标准溶液(9.11.1),置于 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 250 μg 钨。

9.11.4 移取 10.00 mL 钨标准溶液(9.11.1),置于 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 50 μg 钨。

9.12 脱脂棉。

10 分析步骤

10.1 试样量

按表 3 称取试样。

表 3

含钨量, %	试样量, g
≤ 0.50	0.250 0
$> 0.50 \sim 1.00$	0.150 0
$> 1.00 \sim 1.50$	0.100 0

10.2 空白试验

随同试样做空白试验。

10.3 测定

10.3.1 将试样(10.1)置于 150 mL 锥形瓶中(如试样为高温合金和高合金钢,且称取试样中含铁量小于 50 mg 时,补充铁至试样中铁量为 50 mg),加入 15 mL 硫酸-磷酸混合酸(9.6)[难溶试样,可加入硝酸-盐酸混合酸(9.5),高硅试样可滴加数滴氢氟酸]加热溶解。滴加硝酸(9.2)氧化,高温加热至冒白烟并继续冒烟 1~2 min。取下,稍冷,加入 20 mL 水,煮沸溶解盐类,冷却,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

10.3.2 移取 5.00 mL 溶液,置于 100 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 氯化亚锡溶液(9.7),低温加热至微沸 30~60 s(煮沸温度不能过高,时间不能长)。取下,冷却。移入 125 mL 分液漏斗中,用 10 mL 盐酸(9.3)[试样含铌、钽时,改用 5 mL 磷酸(9.4)和 5 mL 盐酸(9.3)。工作曲线也同条件操作]分两次洗涤锥形瓶。洗涤液合并于分液漏斗中。

10.3.3 加入 2.0 mL 氯化四苯腂溶液(9.10),振荡 30 s,加入 2.0 mL 硫氰酸钠溶液(9.9),混匀。加入 20.0 mL 三氯甲烷(9.1),充分振荡 1 min(黄色缔合物在有机相中,温度低于 25 $^{\circ}\text{C}$ 时可稳定 2 h,高于 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,稳定性较差,宜逐个萃取)。静置,待有机相与水相完全分开后,将有机相移入另一只 125 mL 分液漏斗中[三价铁与氧化性物质能使有机相返红。为此,吸收皿、分液漏斗须预先用盐酸(9.3)清洗,再用水洗干净,凉干],加入 20 mL 氯化亚锡洗液(9.8),振荡 1 min,静置,待两相分开,将有机相通过预先置于分液漏斗末端排液管中的脱脂棉(9.12)至放出的有机相无红色,再放掉 1~2 mL,将部分余下的有机相移入吸收皿中(含钨量为 0.5~1.5% 时,用 1~2 cm 吸收皿;含钨量为 0.02~0.5% 时,用 3 cm 吸收皿)。以水为参比,于分光光度计波长 408 nm 处测量吸光度。

10.3.4 减去随同试样所做的空白试验的吸光度值。从工作曲线上查出相应的钨量。

10.4 工作曲线的绘制

称取与试样量相同的纯铁或碳素钢(含钨量小于 0.002%)6 份,分别置于 6 只 150 mL 锥形瓶中,按表 4 加入钨标准溶液,以下按 10.3.1~10.3.3 进行。减去补偿溶液(零浓度标准溶液)的吸光度值。以钨量为横坐标,吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线。

表 4

含钨量, %	加入的钨标准溶液	加入钨标准溶液的体积, mL
0.05~0.10	(9.11.4)	0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00
0.10~0.50	(9.11.3)	0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00
0.50~1.00	(9.11.2)	0.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00
1.00~1.50	(9.11.3)	0.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00

11 分析结果的计算

按下式计算钨的百分含量:

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

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钨量, g;

m —— 试样量, g。

12 精密度

本方法的精密度是 1993 年选择了 7 个水平由 8 个实验室共同实验确定的, 精密度见表 5。原始数据见附录 A。

表 5

水平范围, % (m/m)	重复性 r	再现性 R
0.05~1.50	$\lg r = -1.4559 + 0.6611 \lg m$	$\lg R = -1.3112 + 0.6327 \lg m$

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和再现性数值, 则认为这两个结果是可疑的。

附 录 A
(补充件)

A1 辛可宁重量法精密度实验原始数据(见表 A1)。

表 A1

数据 实验室	水平						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1.760	4.440	5.807	8.358	9.405	15.100	21.150
	1.724	4.409	5.820	8.344	9.443	15.062	21.210
	1.753	4.395	5.844	8.388	9.481	15.060	21.250
2	1.730	4.440	5.920	8.400	9.380	14.950	21.330
	1.740	4.460	6.000	8.430	9.390	14.940	21.360
	1.720	4.450	5.920	8.420	9.330	15.870	21.320
3	1.728	4.324	5.730	8.280	9.397	14.880	21.440
	1.690	4.456	5.778	8.382	9.484	15.075	21.270
	1.725	4.410	5.700	8.327	9.413	15.020	21.250
4	1.731	4.445	5.940	8.398	9.353	14.937	21.398
	1.738	4.445	5.948	8.414	9.365	14.953	21.395
	1.748	4.450	6.011	8.422	9.390	14.981	21.451
5	1.680	4.360	5.710	8.303	9.334	14.893	21.250
	1.720	4.326	5.710	8.310	9.312	14.885	21.240
	1.733	4.354	5.650	8.327	9.343	14.944	21.300
6	1.773	4.515	5.734	8.404	9.340	15.059	21.492
	1.762	4.594	5.773	8.449	9.394	15.098	21.469
	1.737	4.559	5.746	8.422	9.309	15.115	21.511
7	1.700	4.410	5.730	8.400	9.360	14.920	21.300
	1.750	4.470	5.770	8.380	9.410	14.860	21.200
	1.750	4.430	5.780	8.350	9.410	14.830	21.280
8	1.760	4.420	5.960	8.358	9.403	14.980	21.283
	1.733	4.425	5.854	8.342	9.463	14.969	21.387
	1.752	4.455	5.921	8.382	9.408	14.892	21.348

A2 氯化四苯砷-硫氰酸盐-三氯甲烷萃取分光光度法精密度试验原始数据(见表 A2)。

表 A2

数据 实验室	水平						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.050 5	0.138	0.465	0.686	1.042	1.344	1.466
	0.049 4	0.140	0.477	0.697	1.018	1.357	1.456
	0.049 1	0.138	0.469	0.704	1.033	1.348	1.469

续表 A2

数据 实验室	水平	1	2	3	4	5	6	7
	2	0.052 8 0.056 0 0.055 8	0.134 0.128 0.136	0.485 0.467 0.475	0.688 0.680 0.695	1.040 1.025 1.050	1.355 1.320 1.340	1.520 1.480 1.520
3	0.052 0 0.050 0 0.050 0	0.140 0.142 0.145	0.505 0.500 0.492	0.675 0.668 0.665	1.025 0.985 1.000	1.330 1.350 1.370	1.490 1.530 1.490	
4	0.052 0 0.056 0 0.056 0	0.138 0.140 0.142	0.500 0.493 0.508	0.697 0.683 0.718	1.035 1.023 0.992	1.355 1.355 1.330	1.527 1.506 1.550	
5	0.054 9 0.053 4 0.057 2	0.134 0.145 0.143	0.472 0.464 0.483	0.660 0.664 0.675	1.050 1.042 1.050	1.350 1.348 1.334	1.480 1.469 1.480	
6	0.053 0 0.055 0 0.058 0	0.137 0.141 0.143	0.479 0.482 0.486	0.671 0.681 0.660	1.018 1.034 1.053	1.320 1.332 1.357	1.510 1.530 1.500	
7	0.049 8 0.054 0 0.051 6	0.144 0.137 0.144	0.475 0.469 0.484	0.687 0.678 0.676	1.020 1.016 1.046	1.364 1.340 1.352	1.494 1.506 1.480	
8	0.054 0 0.053 2 0.056 0	0.135 0.134 0.138	0.468 0.464 0.464	0.667 0.660 0.660	1.015 1.023 1.006	1.285 1.292 1.290	1.475 1.470 1.475	

附加说明：

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由中国科学院金属研究所、大冶钢厂负责起草。

本标准主要起草人许子珊、吴清廉、吴秀丽。

本标准水平等级标记 GB/T 223.43—94 I