



中华人民共和国国家标准

GB/T 21931.3—2008/ISO 11400:1992

镍、镍铁和镍合金 磷含量的测定 磷钒钼黄分光光度法

Nickel, ferronickel and nickel alloys—Determination of phosphorus content—
Phosphovanomolybdate molecular absorption spectrometric method

(ISO 11400:1992, IDT)



2008-05-30 发布

2008-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
镍、镍铁和镍合金 磷含量的测定
磷钒钼黄分光光度法
GB/T 21931.3—2008/ISO 11400:1992

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 10 千字
2008年8月第一版 2008年8月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-32593 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 21931.3—2008

前 言

GB/T 21931 的本部分等同采用国际标准 ISO 11400:1992《镍、镍铁和镍合金 磷含量的测定 磷钒钼黄分光光度法》。

本部分与 ISO 11400:1992 技术内容完全相同,为便于使用,本部分作了如下修改:

- a) “本国际标准”一词改为“本部分”;
- b) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- c) 删除国际标准的前言;
- d) 规范性引用文件采用国家标准。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由冶金工业信息标准研究院归口。

本部分起草单位:山西太钢不锈钢股份有限公司。

本部分主要起草人:戴学谦、胡建春、赵泳仙。

镍、镍铁和镍合金 磷含量的测定 磷钒钼黄分光光度法

警告:使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 21931 的本部分规定了磷钒钼黄分光光度法测定镍、镍铁和镍合金中磷含量。

本部分适用于镍,镍铁和镍合金中磷含量的测定。测定范围(质量分数):0.000 5%~0.05%。

可用络合效应和挥发性(如,铬)排除砷、铬、铅、铈、硅、钽、钛和钨等元素的干扰。在干扰元素含量低时,所测量的磷含量最低达到 0.000 5%(质量分数)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 21931 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义 (GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法 (GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

3 原理

试样以盐酸和硝酸混合酸溶样,高氯酸冒烟,盐酸挥铬。硅高的化合物和难溶物加氟化物助溶,在高氯酸和硝酸的介质中,将磷转化成磷钒钼黄杂多酸。磷钒钼黄用甲基异丁基酮萃取,含砷的化合物用柠檬酸络合。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

4.1 硝酸, ρ 1.42 g/mL。

4.2 盐酸, ρ 1.19 g/mL。

4.3 高氯酸, ρ 1.62 g/mL。

4.4 氢氟酸, ρ 1.15 g/mL。

4.5 硝酸,1+4。

4.6 柠檬酸溶液,500 g/L。称 500 g 柠檬酸溶于水中,稀释至 1 000 mL,混匀。

4.7 甲基异丁基酮(又名 4-甲基-2-戊酮)。

4.8 钼酸铵溶液,150 g/L。称 150 g 钼酸铵溶于水中,稀释至 1 000 mL,混匀。现用现配。如果空白值高或不稳定,需更换另一批号的试剂。

4.9 偏钒酸铵溶液,2.5 g/L。称 2.5 g 偏钒酸铵溶于水中,稀释至 1 000 mL,混匀。

4.10 亚硝酸钠溶液,50 g/L。称 50 g 亚硝酸钠溶于水中,稀释至 1 000 mL,混匀。

- 4.11 氟硼酸溶液,75 g/L。将 75 g 硼酸加入装有 600 mL 热水的烧杯中,加 50 mL 氢氟酸,直到硼酸溶解,用水稀释至 1 000 mL。将溶液保存于塑料瓶中。如果硼酸溶液结晶,在低温下加热使其溶解。
- 4.12 磷标准溶液:称取 4.394 2 g(准确至 0.000 1 g)预先在 110℃烘箱中干燥至恒重的基准磷酸二氢钾(KH_2PO_4),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水溶解,稀释至刻度,混匀。此溶液含磷 1.000 mg/mL。
- 4.12.1 磷标准溶液:移取 10.0 mL 磷标准溶液(4.12),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液含磷 0.010 0 mg/mL。

5 仪器

- 玻璃量器需用热盐酸(ρ 1.19 g/mL)清洗,然后用水洗净。
- 普通实验室用仪器及以下仪器。
- 5.1 具有 355 nm 波长的分光光度计。
- 5.2 可加热塑料烧杯,由聚四氟乙烯(PTFE)或者氟烷基聚合物(PFA)制成,PFA 烧杯底部有石墨,能耐 280℃下的酸雾。烧杯在分析前必须用盐酸(1+1),煮沸约 2 min,彻底清洗,然后用水洗净。
- 5.3 加热设备。

6 取制样

- 6.1 实验室样的采取和制备,应按协议程序进行,或按照相应的国家标准执行。
- 6.2 实验室试样一般为粉末状,颗粒状,铣屑或钻屑,不需要进行深加工。
- 6.3 如果实验室试样在钻、铣试样过程中被油或油脂污染,应用分析纯丙酮清洗并在空气中晾干。
- 6.4 如果试样的粒度变化大,应通过缩分来获取试样量。

7 分析步骤

- 警告 1:高氯酸具有强氧化性,与有机试剂接触能引起爆炸,所有冒烟过程均应在适合使用高氯酸的通风柜中进行。
- 警告 2:氢氟酸具有强烈的腐蚀性,它腐蚀皮肤和粘膜,造成严重皮肤灼伤,而且愈合慢。当皮肤接触到它时,应用水清洗并请医生诊断。

7.1 试料量

- 7.1.1 根据表 1 称取试料量(准确至 0.000 1 g)

表 1 试料量

试样中磷含量(质量分数)/%	试料量/g	干扰元素的最大值(质量分数)/%					
		As	Hf	Nb	Ta	Ti	W
0.000 5~0.010	1.0	0.05	0.1	1	0.1	2	2
0.002~0.040	0.25	0.2	0.5	5	0.5	10	8
0.005 0~0.050	0.10	0.5	1.5	10	1	25	25

7.2 空白测定

- 随同试料进行空白试验。

7.3 测定

- 7.3.1 将试料(7.1.1)放入可加热塑料烧杯中(5.2),加 5 mL 硝酸(4.1)和 5 mL 盐酸(4.2),如果试料中铌,硅,钽,或铅含量高,则加 7 mL 氢氟酸(4.4),盖上盖,低温加热至反应停止,加 10 mL 高氯酸(4.3),将盖子留下缝隙,使冒高氯酸烟至湿盐状。

- 注:镍和铜-镍合金,如蒙乃尔铜-镍合金(镍、铜、铝和硅的合金),用硝酸(1+1)溶解。
- 7.3.2 如试样中铬的含量(质量分数)小于 0.1%,可省去(7.4)步骤,直接从(7.5)操作。

7.4 排除铬干扰

如试料中铬的含量大于 0.1%，持续冒高氯酸烟，至烧杯盖上无明显滴液，并使铬氧化成高价态。逐滴加盐酸(4.2)至无黄烟释放，重复以上操作至无黄烟出现，取下，冷却至室温。

7.5 络合

7.5.1 加 25 mL 稀硝酸(4.5)和 4 mL 氢氟酸(4.4)于溶液中，继续加热 8 min~10 min，至盐类全部溶解。

注：难溶氧化物的完全溶解非常必要。如果难溶氧化物不完全溶解，再加 2 mL 氢氟酸(4.4)煮沸，如果沉淀还不溶，须减少称样量重新进行分析。

7.5.2 加 10 mL 亚硝酸钠溶液(4.10)，继续煮沸 10 min 还原残余铬，驱除氮氧化物，煮沸过程中，用水冲洗烧杯壁几次。

7.5.3 加 40 mL 氟硼酸溶液(4.11)，快速冷却混合溶液至 20℃~30℃。快速进行显色反应。

注：如果冷却溶液时间超过 10 min，氧化物可能再次沉淀。

7.6 显色和萃取

7.6.1 在澄清的冷却液中加入 10 mL 偏钒酸铵溶液(4.9)和 15 mL 钼酸铵溶液(4.8)，保持溶液温度 18℃~25℃至少 7 min，不超过 15 min。

7.6.2 移入标有 100 mL 刻度的 250 mL 分液漏斗中，如果必要，加水至 100 mL，加 10 mL 柠檬酸溶液(4.6)混匀后，立即加入 40 mL 甲基异丁基酮(4.7)，振荡分液漏斗 30 s，使液体分层，弃去下层液相(水相)。用一小块干燥滤纸擦干漏斗颈内，再用滤纸过滤有机相于干燥的小烧杯中，立即进行比色测量。

7.7 吸光度的测定

溶液的温度变化应保持在±1℃，用 1 cm 比色皿，以甲基异丁基酮作参比，于波长 355 nm 处在分光光度计(5.1)上测量其吸光度。

7.8 校准曲线的绘制

7.8.1 分别加入 0, 2.50 mL, 5.00 mL, 7.50 mL 和 10.00 mL 磷标准溶液(4.12.1)于 5 个可加热塑料烧杯中(5.2)。磷含量分别是 0, 0.025 mg, 0.050 mg, 0.075 mg, 0.10 mg，按(7.3.1~7.7)测量吸光度。

7.8.2 用含磷溶液的吸光度减去零浓度标准溶液的吸光度。以加入磷量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

8 结果表示

8.1 计算

8.1.1 将试料溶液的吸光度减去随同试料所做空白溶液的吸光度，从所绘曲线(7.8.2)中查出磷的含量。

8.1.2 按式(1)计算磷的质量分数，数值以%表示：

$$w(P) = \frac{m_2}{m_1 \times 10^3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 ——试样量，单位为克(g)；

m_2 ——曲线中查出的磷量，单位为毫克(mg)。

8.2 精密度

8.2.1 实验室测试

共有 6 个国家 8 个实验室通过 2 个金属镍和 4 个镍铁样品(4 个国家的 7 个实验室)，6 个镍基合金(6 个国家的 8 个实验室)的分析，对本方法进行了验证。在不同时间对试样进行了 3 次或 4 次测试。设定的样品成分由表 2 给出。

表 2 测试样品中设计成分的含量(质量分数) %

镍和镍铁									
试样	P	As	Cr	Fe	Si	Ni			
Ni No. 1	0.000 05	—	—	<0.01	—	—			
Ni No. 2	0.000 8	—	—	0.2	—	—			
Fe - Ni No. 1	0.01	<0.001	0.5	—	0.5	25			
Fe - Ni No. 2	0.01	0.1	4.5	—	5	25			
Fe - Ni No. 3	0.045	<0.001	0.5	—	0.6	25			
Fe - Ni No. 4	0.045	0.1	4.5	—	5	25			
镍合金									
试样	P	Co	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Nb	W
4D - 7	0.01	—	—	32	1	—	65	—	—
4D - 8	0.01	—	21	—	4	9	62	3	—
4D - 9	0.02	—	18	—	19	3	53	5	—
4D - 10	0.02	—	20	—	46	—	31	—	—
4D - 11	0.01	1	21	—	20	8	47	—	—
4D - 12	0.005	42	21	—	2	4	20	4	4

8.2.2 统计分析

8.2.2.1 根据 GB/T 6379 对实验室间测定结果进行评估,数据通过 GB/T 6379,用科克伦和狄克逊检验进行了统计和剔除。

8.2.2.2 如果实验室内的几组数据中,有一组偏离较远,根据原理进行剔除。如果实验室间的数据,偏离较远,根据狄克逊检验进行剔除。两种检验都适用在 95%的置信水平。

8.2.2.3 重复性和再现性的统计根据 GB/T 6379,置信度为 95%进行计算。统计分析结果在表 3 给出。

8.2.2.4 两个镍金属试样,有一个实验室的 2 号试样的结果经科克伦检验异常,予以剔除。1 号试样中磷含量在方法检测范围之下,检测数据无意义。

有一个实验室的 4 号镍铁样品的结果经科克伦检验异常,予以剔除。3 个实验室的镍合金数据被剔除。其中,4D - 12 的数据,经科克伦检验异常被剔除。4D - 9 和 4D - 10 的数据,经狄克逊检验异常被剔除。

表 3 统计分析的结果

参考样品	中位数(质量分数)/ %	试验室内标准偏差 <i>s_w</i>	试验室间标准偏差 <i>s_b</i>	重复性	再现性
Ni No. 2	0.000 91	0.000 07	0.000 12	0.000 2	0.000 4
Fe - Ni No. 1	0.010 0	0.000 4	0.000 2	0.001 2	0.001 4
Fe - Ni No. 2	0.010 0	0.000 4	—	0.001 2	0.001 2
Fe - Ni No. 3	0.043 7	0.001 4	0.002 1	0.003 8	0.006 8
Fe - Ni No. 4	0.042 5	0.001 0	0.001 0	0.002 7	0.003 8
4D - 7	0.012 0	0.000 6	0.000 7	0.001 6	0.002 6

表 3 (续)

参考样品	中位数(质量分数)/ %	试验室内标准偏差 s_w	试验室间标准偏差 s_b	重复性	再现性
4D-8	0.008 9	0.000 9	0.001 5	0.002 4	0.005 0
4D-9	0.014 8	0.000 8	0.000 6	0.002 3	0.002 8
4D-10	0.018 5	0.000 3	0.000 7	0.001 0	0.002 2
4D-11	0.013 5	0.000 6	0.000 8	0.001 6	0.002 7
4D-12 ^a	0.005 4	0.000 1	0.000 8	0.000 4	0.002 2
^a 合金样品 4D-12 为有证标准物质,标准号 BAM328-1,标准值(质量分数)为 0.005%。					

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- b) 遵守本部分规定的程度;
- c) 分析结果及其表示;
- d) 测定中观察到的异常现象;
- e) 对分析结果可能有影响而本部分未包括的操作,或者任选的操作。