

GB/T 7730.3—1997

前 言

本标准方法 I 钼蓝分光光度法测定磷量采用 JIS G 1311—1987《钢铁化学分析方法》中 6 钼蓝分光光度法测定磷量。方法 II 碱量滴定法测定磷采用 ASTM E31—1989《钢铁化学分析方法》碱量滴定法测定磷量。本标准此次修订将原 GB 7730.4—87 碱量滴定法和 GB 7730.4—87 钼蓝分光光度法合并为 GB/T 7730.3—1997 方法 I 钼蓝分光光度法；方法 II 碱量滴定法。

磷量测定法 1987 年两个标准方法都是等效采用 JIS G 1311—1977 的两个方法，即钼蓝光度法和碱量滴定法，但 JIS G 1311—1977 在 1987 年已作了修订，修订后删除了碱量滴定法，由于我国钢铁含量高，所以还需要保留碱量滴定法，这次修订后的碱量滴定法等效采用 ASTM E31《钢铁化学分析方法》碱量滴定法测定磷量，它和 GB 7730.3—1987 及 JIS G 1311—1977 在技术内容上等效。

ASTM E31 碱量滴定法测定磷量，测定范围：0.02%~0.40%；GB/T 7730.3 碱量滴定法测定磷量，测定范围：0.080%~0.650%。

本标准以生效之日起代替 GB 7730.3—1987《钢铁及高炉钢铁化学分析》碱量滴定法测定磷量和 GB 7730.4—1987《钢铁及高炉钢铁化学分析》钼蓝分光光度法测定磷量。

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信息标准研究院归口。

本标准由新余钢铁有限责任公司、冶金部信息标准研究院负责起草。

本标准方法 I 主要起草人：吴太白、张水梅、付韬、詹昭香。

本标准方法 II 主要起草人：尤其伸、段清国、詹昭香、付卫东。

本标准 1987 年 3 月 31 日首次发布。

中华人民共和国国家标准

锰铁化学分析方法 磷量的测定

Methods for chemical analysis of ferromanganese
The determination of phosphorus content

UDC 669.15'74
: 543.06

GB/T 7730.3—1997

代替 GB 7730.3—87
GB 7730.4—87

1 范围

本标准适用于碳素锰铁、中碳锰铁、低碳锰铁及高炉锰铁中磷量的测定。

本标准规定了以下两个方法测定锰铁中磷量。

方法 I : 钼蓝分光光度法测定范围: 0.050%~0.450%。

方法 II : 磷量滴定法测定范围: 0.080%~0.650%。

2 方法 I : 钼蓝分光光度法测定

2.1 方法提要

试样用硝酸分解, 加高氯酸蒸发至冒烟, 使磷氧化成正磷酸, 加亚硫酸氢钠使铁等被还原, 加入钼酸铵及硫酸胂, 生成磷钼蓝, 于分光光度计波长 825 nm 处测量其吸光度。

2.2 试剂

2.2.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

2.2.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

2.2.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

2.2.4 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

2.2.5 氢溴酸(ρ 1.38 g/mL)。

2.2.6 亚硫酸氢钠溶液(100 g/L)。

2.2.7 显色剂溶液

2.2.7.1 钼酸铵溶液: 称取 20 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 置于 1 000 mL 烧杯中, 加水溶解, 加入 700 mL 硫酸(1+1), 冷却后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

2.2.7.2 硫酸胂溶液: 称取 1.5 g 硫酸胂, 置于 200 mL 烧杯中, 加水溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

2.2.7.3 使用时, 取 25 mL 钼酸铵溶液(2.2.7.1) 10 mL 硫酸胂溶液(2.2.7.2) 及 65 mL 水置于 150 mL 烧杯中, 摇匀。

2.2.8 磷标准溶液: 称取 0.439 4 g 预先于 105℃~110℃ 干燥并达到恒量, 在干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾(基准试剂), 置于 200 mL 烧杯中, 用水溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 磷。

2.3 试样

试样应通过 0.125 mm 筛孔。

2.4 分析步骤

2.4.1 试样量

国家技术监督局 1997-11-11 批准

1998-05-01 实施

GB/T 7730.3—1997

按表 1 称取试样量。

表 1 试样的称取量

磷量, %	试样量, g
<0.100	0.5000
≥0.100~0.300	0.300 0
>0.300~0.450	0.200 0

2.4.2 空白试验

随同试样做空白试验。

2.4.3 测定

2.4.3.1 将试样(2.4.1)置于 250 mL 烧杯中盖上表皿,加入 20 mL 硝酸(2.2.2)、5 mL 盐酸(2.2.1),低温加热至试样溶解,加入 10 mL 高氯酸(2.2.3)。若试样难溶可将试样(2.4.1)置于铂皿中,加入 20 mL 硝酸(2.2.2)滴加 3~5 滴氢氟酸(2.2.4),低温加热至试样溶解,加入 10 mL 高氯酸(2.2.3),加热蒸发至开始冒高氯酸白烟,冷却,将试液移入 250 mL 烧杯中盖上表皿。

2.4.3.2 继续加热蒸发至冒高氯酸白烟,并回流约 15 min,加热除尽硝酸,冷却。

2.4.3.3 若分取的试液中含 1.5 mg 以上砷时,加入 5 mL 盐酸(2.2.1),加热使二氧化锰分解,继续加热蒸发至刚冒高氯酸白烟,冷却。加入 5 mL 氢溴酸(2.2.5),取下表皿,低温加热蒸发,当高氯酸白烟出现时,盖上表皿,继续加热蒸发至冒高氯酸白烟,并回流约 10 min,使砷及溴化氢完全逸出,冷却。

2.4.3.4 加约 30 mL 温水使可溶性盐类溶解,滴加亚硫酸氢钠溶液(2.2.6),以还原和溶解二氧化锰,用中速滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中,用温水洗涤至无酸性,冷却,用水稀释至刻度,摇匀。

2.4.3.5 移取 25.00 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 亚硫酸氢钠溶液(2.2.6),在沸水浴中加热至溶液无色,立即加入 25 mL 显色剂溶液(2.2.7.3),再于沸水浴中加热 15 min,取下,流水冷却至室温,用水稀释至刻度,摇匀。

2.4.3.6 将部分溶液移入 1 cm 比色皿中,以随同试样的空白试验溶液为参比,于分光光度计波长 825 nm 处测量其吸光度。

2.4.4 工作曲线绘制

2.4.4.1 移取 0、1.00、3.00、5.00、7.00、9.00 mL 磷标准溶液(2.2.8),分别置于一组 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 高氯酸(2.2.3),加热蒸发至冒高氯酸白烟,冷却。以下按 2.4.3.4~2.4.3.5 进行。

2.4.4.2 将部分溶液(2.4.4.1)移入 1 cm 比色皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 825 nm 处测量其吸光度,以磷量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

2.5 分析结果的计算

按公式(1)计算磷的百分含量:

$$P(\%) = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得的磷量, g;

m ——试样量, g;

V ——试液总体积, mL;

V_1 ——分取试液体积, mL。

2.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

GB/T 7730.3—1997

表 2 允许差

%

磷 量	允许差
$\geq 0.050 \sim 0.100$	0.008
$> 0.100 \sim 0.150$	0.010
$> 0.150 \sim 0.300$	0.015
$> 0.300 \sim 0.450$	0.020

3 方法 I: 碱量滴定法

3.1 方法提要

试样用硝酸溶解,高氯酸冒烟,在硝酸-硝酸铵介质中,生成磷钼酸铵沉淀。用过量氢氧化钠标准溶液溶解沉淀,以硝酸标准溶液反滴定。根据氢氧化钠标准溶液的消耗量,计算磷的百分含量。

3.2 试剂

3.2.1 硝酸铵(固体)。

3.2.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.2.3 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.2.4 硝酸(1+50)。

3.2.5 硝酸(1+5 000)。

3.2.6 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

3.2.7 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

3.2.8 氢溴酸(40.0 g/L)。

3.2.9 氢氧化铵(ρ 0.90 g/mL)。

3.2.10 亚硝酸钠溶液(200 g/L)。

3.2.11 钼酸铵溶液:称取 40 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 置于 500 mL 烧杯中,加入 300 mL 水,微热溶解,加入 80 mL 氨水(3.2.9),冷却。将此溶液缓慢地注入 600 mL 硝酸(1+1)中,将烧杯置于流水中冷却,并不停地搅拌,使用时需过滤。

3.2.12 硝酸钾溶液(10 g/L):预先用硝酸中和至中性。

3.2.13 溴百里酚蓝溶液(1 g/L):称取 0.1 g 溴百里酚蓝置于 150 mL 烧杯中,加入 20 mL 乙醇(950 g/L)溶解,加水稀释至 100 mL。

3.2.14 酚酞溶液(1 g/L):称取 0.1 g 酚酞置于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 乙醇(950 g/L)溶解,加水稀释至 100 mL。

3.2.15 氢氧化钠标准溶液, $c_{\text{NaOH}}=0.1 \text{ mol/L}$ 。

3.2.15.1 配制

称取 4 g 氢氧化钠,置于 2 000 mL 锥形瓶中,加水约 1 L,溶解,加入新配制的饱和氢氧化钡溶液至不再生成沉淀,剧烈摇动,隔绝二氧化碳放置 2d~3d,取上面的澄清溶液。

3.2.15.2 保存

贮存于带有碱石灰管的聚乙烯瓶中。

3.2.15.3 标定

3.2.15.3.1 称取 2.000 0 g~2.500 0 g 预先于盛有硫酸的真空干燥器中干燥过的氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$,基准试剂),置于 200 mL 烧杯中,加水溶解,移入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

移取 25.00 mL 溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,滴加 3~4 滴溴百里酚蓝溶液(3.2.13),用欲标定的氢氧化钠标准溶液(3.2.15.1)滴定至溶液由黄变蓝即为终点。

若无氨基磺酸(基准试剂),可按 3.2.15.3.2 进行。

GB/T 7730.3—1997

3.2.15.3.2 称取 0.500 0 g 预先于 105℃~110℃干燥过的邻苯二甲酸氢钾(基准试剂),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 经煮沸驱除 CO₂ 的温水溶解,滴加 3~4 滴酚酞溶液(3.2.14),用欲标定的氢氧化钠标准溶液(3.2.15.1)滴定至溶液呈微红色即为终点。

按公式(2)计算氢氧化钠标准溶液的浓度:

$$c = \frac{m_1}{VM} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:*c*——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

*m*₁——称取氨基磺酸或邻苯二甲酸氢钾的量, g;

V——标定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

M——氨基磺酸或邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量(分别为 0.097 1 和 0.204 2), g/mmol。

3.2.16 硝酸标准溶液, *c*HNO₃=0.1 mol/L。

3.2.16.1 配制

移取 7.5 mL 硝酸(3.2.3),置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

标定:移取 25.00 mL 氢氧化钠标准溶液(3.2.15.1)置于 250 mL 锥形瓶中,加入 2~3 滴酚酞溶液(3.2.14),用硝酸标准溶液滴定至红色刚消失。

按公式(3)计算硝酸标准溶液相当于氢氧化钠标准溶液的换算因数(*f*):

$$f = \frac{25.00}{V_1} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:25.00——移取氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

*V*₁——标定时消耗硝酸标准溶液的体积, mL。

3.3 试样

试样应通过 0.125 mm 筛孔。

3.4 分析步骤

3.4.1 试样量

称取试样 0.500 0 g。

3.4.2 空白试验

随同试样做空白试验。

3.4.3 测定

3.4.3.1 将试样(3.4.1)置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 20 mL 硝酸(3.2.3)5 mL 盐酸(3.2.2),低温加热至试样溶解,加入 10 mL 高氯酸(3.2.7)。若试样难溶,可将试样(3.4.1)置于铂皿中,加入 20 mL 硝酸(3.2.3),滴加 3~5 滴氢氟酸(3.2.6),低温加热至试样溶解,加入 10 mL 高氯酸(3.2.7),加热蒸发至开始冒高氯酸白烟,冷却,将试液移入 250 mL 烧杯中,盖上表皿。

3.4.3.2 继续加热蒸发至冒高氯酸白烟,并回流约 15 min。

3.4.3.3 冷却[如溶液中含 0.5 mg 以上砷时,加入 5 mL 盐酸(3.2.2);加热分解二氧化锰,加热至高氯酸开始冒烟,放冷,加入 5 mL 氢溴酸(3.2.8),缓慢加热蒸发至发生高氯酸白烟,盖上表皿。加热使高氯酸烟回流 10 min,驱除砷及氢溴酸,放冷],加入约 30 mL 温水,加热使可溶性盐类溶解,滴加亚硝酸钠溶液(3.2.10),使二氧化锰还原,煮沸,驱除氧化氮等,用滤纸过滤,并用温硝酸(3.2.4)洗至无铁离子反应止。滤纸及洗液收集于 500 mL 锥形瓶内。

3.4.3.4 滴加氨水(3.2.9)至刚出现氢氧化铁沉淀,立即用硝酸(3.2.3)中和并过量 5 mL,滴加亚硝酸钠溶液(3.10),使二氧化锰还原,煮沸,除去氮氧化物,取下。加水稀释至约 100 mL,加入 3 g 硝酸铵(3.2.1)。

3.4.3.5 加入 100 mL 钼酸铵溶液(3.2.11),在 50℃的水浴中使溶液升温至约 50℃,充分摇动锥形瓶约 3 min,在室温下静置 30 min~60 min。

GB/T 7730.3—1997

3.4.3.6 用加有少量滤纸浆的滤纸过滤,用硝酸(3.2.4)洗涤锥形瓶内壁及沉淀至无铁离子反应,再用硝酸(3.2.5)洗涤锥形瓶内壁3次,沉淀5次,再用硝酸钾溶液(3.2.12)洗涤锥形瓶内壁2次,洗沉淀1次。

3.4.3.7 取硝酸钾溶液的第3次洗涤液5 mL置于5 mL量杯中,滴加2滴酚酞溶液(3.2.14),由滴定管加入0.1 mL氢氧化钠标准溶液(3.2.15.1),摇匀,若溶液呈红色,则认为已洗净。

3.4.3.8 将沉淀及滤纸一起置于原锥形瓶中,加入约50 mL经煮沸驱除CO₂的水,充分摇动锥形瓶,使滤纸呈浆状,加入氢氧化钠标准溶液(3.2.15.1)使沉淀溶解并过量5 mL,加入3滴酚酞溶液(3.2.14),用硝酸标准溶液(3.2.16.1)滴定至溶液红色刚消失即为终点。

3.5 分析结果的计算

按公式(4)计算磷的百分含量:

$$P(\%) = \frac{c[(V_2 - f \cdot V_3) - (V_4 - f \cdot V_5)] \times 0.001347}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

- 式中: *c*——标定后氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;
- V*₂——溶解沉淀时加入氢氧化钠标准溶液的体积, mL;
- V*₃——滴定试液时消耗硝酸标准溶液的体积, mL;
- V*₄——随同试样空白试验加入氢氧化钠标准溶液的体积, mL;
- V*₅——随同试样空白试验消耗硝酸标准溶液的体积, mL;
- f*——硝酸标准溶液相当于氢氧化钠标准溶液的换算因数;

0.001347——磷的摩尔质量, g/mmol。

3.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表3所列允许差。

表3 允许差 %

磷 量	允 许 差
0.080~0.150	0.010
>0.150~0.300	0.015
>0.300~0.450	0.020
>0.450~0.650	0.025