



中华人民共和国国家标准

GB/T 223.30—94

钢铁及合金化学分析方法 对-溴苦杏仁酸沉淀分离-偶氮胂Ⅲ分光 光度法测定锆量

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy
The arsenazo Ⅲ spectrophotometric method
for the determination of zirconium content
after separation by p-bromomandelic acid

1994-09-26发布

1995-06-01实施

国家技术监督局 发布

中华人民共和国国家标准

钢铁及合金化学分析方法 对-溴苦杏仁酸沉淀分离-偶氮胂Ⅲ分光光度测定锆量

GB/T 223.30-94

代替 GB 223.30-84

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy

The arsenazo III spectrophotometric method
for the determination of zirconium content
after separation by p-bromomandelic acid

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用对-溴苦杏仁酸沉淀分离-偶氮胂Ⅲ分光光度法测定锆量。

本标准适用于碳钢、合金钢、高温合金和精密合金中锆量的测定。测定范围：0.005 0%~0.30%。

2 方法提要

用盐酸-硝酸混合酸溶解试样。加钨酸钠溶液，经高氯酸冒烟后，加对-溴苦杏仁酸沉淀，使锆与铁、铝、钒、钛、钼和稀土等定量分离。在 6 mol/L 硝酸介质中锆与偶氮胂Ⅲ生成绿色配合物，测量其吸光度。铈、钽干扰测定。当显色液中含铈量小于 0.6 mg、含钽量小于 0.2 mg 时，可用过氧化氢掩蔽。

3 试剂

3.1 焦硫酸钾。

3.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.3 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.4 硝酸(1+3)。

3.5 盐酸-硝酸混合酸：盐酸(3.2)、硝酸(3.3)与水等体积混合。

3.6 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。

3.7 对-溴苦杏仁酸溶液(5%)：称取 5 g 对-溴苦杏仁酸，置于 250 mL 烧杯中，加入 25 mL 无水乙醇，使其完全溶解，用水稀释至 100 mL，混匀。

3.8 钨酸钠溶液：称取 11.2 g 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，置于 250 mL 烧杯中，加 100 mL 水，完全溶解后，移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 约含 12.5 mg 钨。

3.9 洗涤液：于塑料瓶中加入 500 mL 水、20 mL 对-溴苦杏仁酸溶液(3.7)和 20 mL 盐酸(3.2)，混匀。

3.10 酒石酸溶液(50%)。

3.11 尿素溶液(15%)。用时配制。

3.12 偶氮胂Ⅲ溶液(0.2%)。

3.13 过氧化氢(1+9)。

3.14 锆标准溶液。

国家技术监督局 1994-09-26 批准

1995-06-01 实施

3.14.1 称取 0.176 6 g 预先于 100℃ 以下温度烘 1 h 后并置于干燥器中冷却至室温的氯化锆 ($ZrO_2 \cdot 8H_2O$) 基准试剂, 置于 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 硝酸(3.4) 溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用硝酸(3.4) 稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 50.0 μ g 锆。

3.14.2 移取 25.00 mL 锆标准溶液(3.14.1) 置于 500 mL 容量瓶中, 用硝酸(3.4) 稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 2.5 μ g 锆。

4 分析步骤

4.1 试样量

按表 1 称取试样。

表 1

含量, %	试样量, g
0.005 0~0.010	0.500 0
>0.010~0.08	0.250 0
>0.08~0.16	0.125 0
>0.16~0.30	0.062 5

4.2 测定

4.2.1 将试样置于 150 mL 高型烧杯中, 加入 20 mL 盐酸-硝酸混合酸(3.5), 加热使试样完全溶解[如试样难溶, 可用适宜比例的盐酸(3.2)-硝酸(3.3)混合酸溶解]。加 5 mL 高氯酸(3.6)、1 mL 钨酸钠溶液(3.8)(如溶液中已含有 12.5 mg 的钨, 则不需再加, 如不是, 则补充至 12.5 mg)。加热冒高氯酸烟至杯口[称取试样 0.500 0 g 时, 则加 6 mL 高氯酸(3.6), 冒烟至杯口的时间不必太长, 控制在溶液体积 4~5 mL 即可。冒烟时需不断摇动, 以防崩溅]。取下, 稍冷, 加 13 mL 水溶解盐类, 加 12 mL 对-溴苦杏仁酸溶液(3.7), 加热至刚沸, 取下, 放置 60 min。

4.2.2 用中速滤纸过滤, 将沉淀全部移至滤纸上。用洗涤液(3.9)洗涤沉淀和滤纸 8~10 次。粘附在烧杯壁上少量难以被洗涤液冲洗下来的沉淀, 用小片滤纸擦净, 滤纸片放入原漏斗中。

4.2.3 将沉淀连同滤纸移入 50 mL 瓷坩埚中, 低温碳化后, 于 750℃ 高温炉中灼烧 20 min, 取出, 冷却。加入 1.5 g 焦硫酸钾(3.1), 在 600~650℃ 熔融至透明, 冷却。加入 20 mL 酒石酸溶液(3.10), 缓慢加热至熔块溶清。取下, 稍冷, 将溶液移入预先盛有 3 mL 硝酸(3.3) 的 100 mL 容量瓶中, 用水洗净坩埚, 洗液并入容量瓶中, 冷却至室温, 用水稀释至刻度, 混匀。

4.2.4 称取 7.5 g 焦硫酸钾(3.1), 置于 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 水、15 mL 硝酸(3.3), 加热溶解安全, 加 100 mL 酒石酸溶液(3.10), 取下, 冷却至室温, 移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 作为底液。

4.2.5 移取 5.00 mL 试液(4.2.3), 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 过氧化氢(3.13), 混匀, 加入 2 mL 尿素溶液(3.11)、20 mL 硝酸(3.3), 混匀, 冷却至室温, 加入 2.00 mL 偶氮胂 III 溶液(3.12), 用水稀释至刻度, 混匀, 此为显色液。

4.2.6 移取 5.0 mL 底液(4.2.4), 置于 50 mL 容量瓶中, 除不加试液外, 其余同显色液操作, 此为参比液。

4.2.7 将显色液(4.2.5)移入 3 cm 吸收皿中, 以参比液(4.2.6)为参比, 于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸收度, 从工作曲线上查出相应的锆量。

4.3 工作曲线的绘制

移取 5.0 mL 底液(4.2.4) 6 份, 分别置于 6 个 50 mL 的容量瓶中, 各加入 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL 锆标准溶液(3.14.2), 加入 2 mL 过氧化氢(3.13), 混匀, 加入 2 mL 尿素溶液(3.11)、

20 mL 硝酸(3.3), 混匀, 冷却至室温, 加入 2.00 mL 偶氮胂Ⅲ溶液(3.12), 用水稀释至刻度, 混匀。以不加锆标准溶液的显色液做参比, 于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸光度, 以锆量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。

5 分析结果的计算

按下式计算锆的百分含量:

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

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锆量, g;

m ——试样量, g。

6 精密度

本标准的精密度是 1993 年选择了 7 个水平由 9 个实验室共同实验确定的。精密度见表 2。原始数据见附录 A。

表 2

水平范围, % (m/m)	重复性 r	再现性 R
0.010~0.28	$r = 0.000\ 832\ 2 + 0.055\ 83m$	$\lg R = -1.163\ 0 + 0.723\ 2 \lg m$

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
精密度试验原始数据
(补充件)

实验室	水平						
	Zr-1	Zr-2	Zr-3	Zr-4	Zr-5	Zr-6	Zr-7
1	0.011 8	0.013 6	0.030 0	0.057 2	0.070 8	0.103	0.280
	0.011 4	0.014 0	0.028 4	0.057 0	0.069 0	0.106	0.289
	0.011 3	0.013 5	0.029 2	0.055 2	0.071 2	0.102	0.285
2	0.010 7	0.015 0	0.029 8	0.052 8	0.071 9	0.102	0.285
	0.010 5	0.014 6	0.030 0	0.056 8	0.071 3	0.103	0.275
	0.010 1	0.015 2	0.031 0	0.054 5	0.072 0	0.100	0.270
3	0.009 8	0.014 0	0.021 0	0.048 0	0.065 0	0.090	0.268
	0.009 5	0.013 0	0.023 0	0.051 0	0.067 0	0.093	0.272
	0.010 0	0.011 6	0.024 0	0.052 0	0.070 0	0.098	0.284
4	0.011 7	0.015 6	0.029 5	0.055 0	0.072 4	0.096 0	0.285
	0.011 6	0.014 6	0.029 8	0.054 8	0.069 4	0.101	0.282
	0.011 0	0.013 8	0.029 3	0.053 0	0.072 4	0.097 9	0.280
5	0.010 4	0.013 8	0.029 4	0.054 9	0.070 2	0.101	0.255
	0.010 2	0.013 5	0.028 2	0.054 6	0.069 7	0.103	0.262
	0.010 4	0.012 7	0.028 2	0.054 3	0.069 8	0.099 9	0.259
6	0.010 7	0.013 0	0.029 5	0.058 0	0.075 1	0.097 6	0.268
	0.010 0	0.014 8	0.031 0	0.060 0	0.074 4	0.101	0.281
	0.009 50	0.011 4	0.031 0	0.061 2	0.073 8	0.109	0.270
7	0.010 3	0.013 7	0.030 0	0.058 6	0.069 2	0.112	0.270
	0.010 0	0.012 2	0.029 5	0.058 0	0.068 8	0.114	0.266
	0.010 0	0.013 0	0.029 0	0.058 0	0.069 0	0.106	0.272
8	0.010 2	0.012 8	0.028 3	0.055 1	0.073 6	0.106	0.282
	0.010 7	0.012 9	0.028 9	0.055 6	0.073 1	0.103	0.281
	0.009 90	0.012 3	0.028 2	0.055 2	0.071 0	0.100	0.272
9	0.009 79	0.011 9	0.023 2	0.051 9	0.069 6	0.100	0.262
	0.009 81	0.012 2	0.023 2	0.051 8	0.069 4	0.099 7	0.265
	0.009 65	0.011 9	0.024 7	0.051 2	0.068 6	0.099 1	0.260

附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由上海第一钢铁厂起草。

本标准主要起草人张国英、潘伯春、贾永禄、张庆钟。

本标准水平等级标记 GB/T 223.30—94 I