

中华人民共和国国家标准

钢铁及合金化学分析方法 萃取分离-偶氮氯膦mA分光光度 法测定稀土总量

GB/T 223.49—94

代替 GB 223.49—85

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy
Extraction separation-chlorophosphonazo mA spectrophotometric
method for the determination of the total rare earth content

1 主题内容与适用范围

本标准规定了 PMBP-苯萃取分离-偶氮氯膦 mA 分光光度法测定稀土总量。

本标准适用于碳钢、合金钢、高温合金和精密合金中稀土总量的测定。测定范围：0.001 0%~0.20%。

2 方法提要

在 pH 为 2 左右时，用乙酰丙酮-三氯甲烷萃取分离铁。pH 为 5.5 时，在硫氰酸铵和磺基水杨酸存在下，用 PMBP-苯萃取稀土与其他共存元素分离。用稀盐酸反萃取。偶氮氯膦 mA 与稀土生成蓝色配合物，于分光光度计波长 670 nm 处测量其吸光度。

以一定量的草酸和 Zn-EDTA 存在下钪的显色曲线作为测定稀土总量的工作曲线。

3 试剂

3.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.2 盐酸(1+24)。

3.3 硝酸(ρ 1.42g/mL)。

3.4 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

3.5 氨水(1+2)。

3.6 乙酰丙酮-三氯甲烷混合液：二份乙酰丙酮与三份三氯甲烷混匀。

3.7 抗坏血酸溶液(10%)。用时现配。

3.8 硫氰酸铵溶液(60%)：将 300 g 硫氰酸铵溶于水，用水稀释至 500 mL，混匀。

3.9 磺基水杨酸溶液(60%)：将 300 g 磺基水杨酸溶于少量水后，以氨水(3.4)中和至 pH5 左右，用水稀释至 500 mL，混匀。

3.10 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(pH5.5)：将 77 g 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)溶于 420 mL 水中，加入 11 mL 冰乙酸，混匀。

3.11 萃洗液：于 100 mL 硫氰酸铵溶液(3.8)中，加入 10 mL 磺基水杨酸溶液(3.9)、120 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(3.10)、270 mL 水，混匀。

3.12 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰-5-吡唑酮(PMBP)-苯溶液(0.5%)：称取 2.5 g PMBP 溶于 500 mL 苯

中,混匀。

3.13 PMBP-苯溶液(1%):称取 5 g PMBP 溶于 500 mL 苯中,混匀。

3.14 PMBP-苯溶液(2%):称取 10 g PMBP 溶于 500 mL 苯中,混匀。

3.15 草酸溶液(2.5%)。

3.16 Zn-EDTA 溶液:将 14.7 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和 25 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)用水溶解并稀释至 1 000 mL,混匀。

3.17 偶氮氯膦 mA 溶液(0.02%)。

3.18 钆标准溶液。

3.18.1 称取 0.115 4 g 预先在 750℃灼烧 20 min 并在干燥器中冷却至室温的高纯氧化钆,置于 100 mL 烧杯中,加入 40 mL 盐酸(1+1),加热使之完全溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.10 mg 钆。

3.18.2 移取 10.00 mL 钆标准溶液(3.18.1),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.010 mg 钆。

3.18.3 移取 10.00 mL 钆标准溶液(3.18.2),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.001 0 mg 钆。

4 分析步骤

4.1 试样量

按表 1 称取试样。

表 1

稀土总量,%	试样量,g
0.001 0~0.010	1.000 0
>0.010~0.020	0.500 0
>0.020~0.050	0.200 0
>0.050~0.20	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 钢铁、铁基及铁镍基合金试样

4.3.1.1 将试样(4.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 10~30 mL(根据试样而定)适宜比例的盐酸(3.1)、硝酸(3.3)混合酸,加热溶解,蒸发至约 3 mL,加入 50 mL 水,加热煮沸 2 min,移入 100 mL 容量瓶中,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。如有沉淀,干过滤。

4.3.1.2 移取 10.00 mL 试液,置于 50 mL 分液漏斗中(稀土总量为 0.10~0.20%时,移取 5.00 mL,并省去以下除铁步骤),用氨水(3.5)仔细调 pH 到 2 左右,用 10 mL 乙酰丙酮-三氯甲烷混合液(3.6)振荡 1 min,铁被萃取到有机相中,分层后弃去有机相。如试液还呈深红色,再以氨水(3.5)调节 pH2 左右,用 10 mL 乙酰丙酮-三氯甲烷混合液(3.6)再萃取一次,分层后弃去有机相。

注:为减少试液的损失,在调 pH 时可将精密 pH 试纸剪成小片检查。当含铁量高时,加入氨水后会出现氢氧化铁的沉淀,充分振荡后会溶解,当达 pH2 左右时沉淀不消失也无妨。

4.3.1.3 加入 2 mL 抗坏血酸溶液(3.7),混匀,放置 5 min。加入 5 mL 硫氰酸铵溶液(3.8)、2 mL 磺基水杨酸溶液(3.9),用氨水(3.5)调节至 pH3~4(用精密 pH 试纸检查),加入 5 mL 缓冲溶液(3.10),混匀,加入 15 mL PMBP-苯溶液(3.12)[稀土总量为 0.10%~0.20%,移取 5.00 mL 试液又不除铁时,用

PMBP-苯溶液(3.13);稀土总量为0.050~0.10%,移取10.00 mL试液又不除铁时,用PMBP-苯溶液(3.14),振荡1 min,静置分层后,弃去水相。有机相每次用5.0 mL萃洗液(3.11)萃洗两次,每次振荡10 s,静置分层后弃去水相,再用4~5 mL水冲洗分液漏斗壁2次,弃去水相。

4.3.1.4 向有机相中加入5.0 mL盐酸(3.2),振荡0.5 min,静置分层后,将水相放入25 mL容量瓶中,用4~5 mL水冲洗漏斗壁2次,水相合并于25 mL容量瓶中。

4.3.1.5 加入1.0 mL草酸溶液(3.15)、1.0 mL Zn-EDTA溶液(3.16)、5.00 mL偶氮氯膦mA溶液(3.17),用水稀释至刻度,混匀(如测定以重稀土为主要含量时,发色温度不要超过26℃)。将部分溶液移入3 cm吸收皿中,以随同试样的空白为参比,于分光光度计波长670 nm处测量吸光度,从工作曲线上查出相应的稀土总量。

4.3.2 非铁基试样

按4.3.1.1进行后,移取10.00 mL试液于50 mL分液漏斗中,以下按4.3.1.3~4.3.1.5进行。

4.4 工作曲线的绘制

移取0.00、1.00、2.00、4.00、7.00、10.00 mL钆标准溶液(3.18.3),置于25 mL容量瓶中,加入5 mL盐酸(3.2),用水稀释至约17 mL,加入1.0 mL草酸溶液(3.15)、1.0 mL Zn-EDTA溶液(3.16)、5.00 mL偶氮氯膦mA溶液(3.17),稀释至刻度,混匀,将部分溶液移入3 cm吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长670 nm处测量其吸光度,以钆量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制稀土总量的工作曲线。

5 分析结果的计算

按下式计算稀土总量的百分含量:

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

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稀土总量, g;

m ——试样量, g。

6 精密度

本标准的精密度是1993年选择了6个水平由7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
0.002 6~0.15	$\lg r = -1.558 9 + 0.768 0 \lg m$	$\lg R = -1.290 1 + 0.697 3 \lg m$

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)

水平 实验室	1	2	3	4	5	6
1	0.002 40	0.006 10	0.015 4	0.041 0	0.086 8	0.149
	0.002 44	0.006 20	0.016 0	0.044 5	0.091 0	0.148
	0.002 45	0.006 30	0.015 6	0.042 5	0.087 5	0.150
2	0.002 85	0.006 00	0.015 5	0.045 0	0.093 2	0.154
	0.002 58	0.005 92	0.014 8	0.044 8	0.092 8	0.156
	0.002 82	0.006 40	0.014 7	0.045 2	0.095 2	0.160
3	0.002 96	0.006 18	0.016 0	0.042 1	0.082 4	0.147
	0.002 80	0.006 52	0.016 2	0.042 5	0.082 4	0.152
	0.002 81	0.006 58	0.015 4	0.041 6	0.081 0	0.150
4	0.002 52	0.006 50	0.013 5	0.044 1	0.091 6	0.160
	0.002 52	0.006 56	0.012 2	0.044 4	0.090 0	0.158
	0.002 54	0.006 60	0.012 3	0.044 6	0.092 4	0.157
5	0.002 80	0.006 75	0.014 9	0.046 3	0.092 0	0.157
	0.003 15	0.006 69	0.015 4	0.045 0	0.094 5	0.152
	0.002 95	0.006 81	0.016 0	0.046 0	0.094 0	0.156
6	0.001 85	0.006 10	0.013 4	0.046 0	0.092 5	0.154
	0.001 90	0.006 10	0.014 3	0.043 3	0.084 0	0.152
	0.001 80	0.005 60	0.014 5	0.043 8	0.093 0	0.158
7	0.002 60	0.006 27	0.016 2	0.042 5	0.091 6	0.146
	0.002 61	0.006 01	0.016 4	0.044 2	0.090 8	0.147
	0.002 56	0.006 08	0.016 5	0.043 0	0.091 6	0.149

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。

本标准主要起草人余定志。

本标准水平等级标记 GB/T 223.49—94 I