



中华人民共和国国家标准

GB/T 223.31—2008/ISO 17058:2004
代替 GB/T 223.31—1994

钢铁及合金 砷含量的测定 蒸馏分离-钼蓝分光光度法

Iron, steel and alloy—Determination of arsenic content—
Distillation-molybdenum blue spectrophotometric method

(ISO 17058:2004, IDT)

2008-05-13 发布

2008-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会



前 言

GB/T 223 的本部分等同采用 ISO 17058:2004《钢铁 砷含量的测定 分光光度法》。

为便于使用,本部分做了下列编辑性修改:

- 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”中,被引用的国际文件或所引用的具体章条与国内文件完全一致的,用国内文件代替。

本部分代替 GB/T 223.31—1994《钢铁及合金化学分析方法 蒸馏分离-钼蓝分光光度法测定砷量》。

本部分与 GB/T 223.31—1994 相比较,主要做了以下修改:

- 还原剂由“20 mL 硫酸阱-溴化钾混合溶液”改为“2 g 硫酸阱-溴化钾混合物”,同时,减少了加入蒸馏瓶中酸的体积,缩短了蒸馏时间;
- 校准曲线由统一采用 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷标准溶液配制调整为对不同含量段的校准曲线采用不同浓度的砷标准溶液配制;
- 增加了 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷标准溶液。

本部分的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会归口。

本部分主要起草单位:中国钢研科技集团公司。

本部分主要起草人:罗倩华、余定志、戈儒彬。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 223.31—1984、GB/T 223.31—1994。

钢铁及合金 砷含量的测定

蒸馏分离-钼蓝分光光度法

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 223 的本部分规定了用蒸馏分离-钼蓝分光光度法测定砷含量。

本部分适用于钢铁及合金中质量分数为 0.000 5%~0.10% 砷含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为 GB/T 223 的本部分的条款。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:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法 (GB/T 6379.2—2004, ISO 5725-2:1994, IDT)

GB/T 20066—2006 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法 (ISO 14284:1996, IDT)

ISO 385-1:1984 实验室玻璃仪器 滴定管 第 1 部分:基本要求

ISO 648:1977 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

ISO 1042:1998 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

ISO 3696:1987 分析实验室用水规格和试验方法

ISO 5725-3 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 3 部分:标准测量方法精密度的中间度量

3 原理

将试料溶于盐酸、硝酸混合酸中,加入硫酸,继续加热至冒硫酸白烟。在硫酸及盐酸介质中,加硫酸肼及溴化钾使砷还原,并以 AsCl_3 形式蒸馏分离。蒸馏液以硝酸吸收,并使 As(III) 氧化为 As(V) 。以硫酸肼为还原剂,砷与钼酸铵形成钼蓝络合物。在波长 840 nm 处进行分光光度测定。

4 试剂与材料

分析中,除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和 ISO 3696:1987 规定的三级水。

4.1 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。

4.2 硝酸, ρ 约 1.40 g/mL。

4.3 硝酸, ρ 约 1.40 g/mL, 稀释为 3+1。

4.4 混合酸:将一体积的硝酸(4.2)加入到四体积的盐酸(4.1)中。

4.5 硫酸, ρ 约 1.84 g/mL。

4.6 硫酸, ρ 约 1.84 g/mL, 稀释为 1+1。在水中冷却并不断搅拌的同时,将一定体积的硫酸(4.5)分

若干次加入等体积的水中。

4.7 硫酸, ρ 约 1.84 g/mL, 稀释为 1+6。在水中冷却并不断搅拌的同时, 将一定体积的硫酸(4.5)分若干次加入六倍体积的水中。

4.8 还原剂粉末混合物。按一定比例, 称取 2.5 g 硫酸肼和 10 g 溴化钾, 置于研钵中, 用研棒研细, 并混合好, 备用。

4.9 钼酸铵溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 10 g/L。

4.10 硫酸肼溶液, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$, 0.6 g/L。

4.11 砷标准溶液

4.11.1 贮备液, 每升相当于 0.20 g 砷。称取 0.132 0 g 三氧化二砷(As_2O_3), 精确至 0.000 1 g, 置于 100 mL 烧杯中, 慢慢加入 10 mL 硝酸(4.2), 盖上表面皿, 缓慢加热, 直到完全溶解。加入 2 mL 硫酸(4.6), 缓慢加热, 赶尽氮氧化物, 继续蒸发至冒大量白烟。取下稍冷, 以少量水冲洗表面皿及杯壁, 再次加热蒸发冒大量白烟。取下冷却, 加约 10 mL 水, 微热, 直到盐类溶解, 溶液变得清澈为止。冷至室温, 将溶液定量转移至 500 mL 单标线容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此贮备液 1 mL 含 0.2 mg 砷。

4.11.2 标准溶液 A, 每升相当于 0.01 g 砷。移取 25.00 mL 贮备液(4.11.1), 于 500 mL 单标线容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。用时现配。此标准溶液 1 mL 含 10 μg 砷。

4.11.3 标准溶液 B, 每升相当于 0.002 g 砷。移取 50.00 mL 标准溶液(4.11.2), 于 250 mL 单标线容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。用时现配。此标准溶液 1 mL 含 2 μg 砷。

4.12 溴化钾。

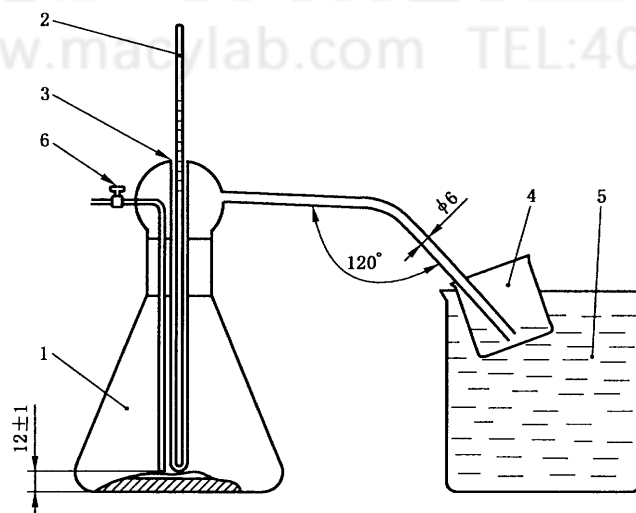
5 仪器与设备

所有玻璃量器应符合 ISO 385-1:1984, ISO 648:1997 和 ISO 1042:1998 规定的 A 级。

通常使用普通实验室设备及下列仪器:

5.1 分光光度计, 适合在 840 nm 处, 用 4 cm(或 1 cm)吸收皿测定溶液的吸光度。

5.2 蒸馏装置, 见图 1。



- 1—锥形瓶(蒸馏瓶), 250 mL;
- 2—温度计;
- 3—温度计套管;
- 4—吸收液烧杯, 100 mL;
- 5—冷却水烧杯, 1 000 mL;
- 6—阀。

图 1 定砷蒸馏装置

6 取制样

按照 GB/T 20066—2006 或适当的钢的国家标准进行取制样。

7 分析步骤

7.1 试料量

按表 1 称取试料,精确至 0.1 mg。

表 1 试料量

砷含量(质量分数)/%	试料量/g
0.000 5~0.001	1.0
>0.001~0.006	0.50
>0.006~0.100	0.10

7.2 空白试验

与试料分析平行,用同样的分析步骤、同样质量的试剂做空白试验。

7.3 测定

7.3.1 试液的制备

将试料(7.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL~20 mL 混合酸(4.4),盖上表面皿,缓慢加热,直到完全溶解。冷却,移去表面皿,加入 20 mL 硫酸(4.6),盖上表面皿并留一小口,使得烟能排出,并蒸发冒大量白烟。取下,冷却。

7.3.2 蒸馏

定量地将试液(7.3.1)移入蒸馏瓶中,用约 10 mL 水冲洗表面皿及杯壁。如有不溶硫酸盐存在,加少量水,微热,直到盐类完全溶解为止。用水冷却后,加入 10 mL 盐酸(4.1)、2.0 g 还原剂粉末混合物(4.8),混匀。加入 10 mL 硝酸(4.3)于吸收液烧杯中,将吸收液烧杯置于盛有冷水的冷却水烧杯中。连接好蒸馏装置,于低温电炉上加热蒸馏瓶,直到温度达到 125℃时停止加热,整个蒸馏过程在 6 min~10 min 之内。打开阀,以免溶液从吸收液烧杯倒流。取下蒸馏瓶,用少量水冲洗出气管下端,将洗涤液并入吸收液烧杯中。加入 3.5 mL 硫酸(4.7),混匀。

盖上表面皿并留一小口,使得烟能够排出,并蒸发至冒大量白色硫酸烟。在此过程中不应起泡。取下,冷却,用水冲洗表面皿和烧杯壁,再次蒸发至冒白烟,以驱赶氮氧化物。取下,冷却,用水冲洗表面皿,定量地将溶液移入 50 mL 单标线容量瓶中。

7.3.3 有色络合物的形成

加入 2.5 mL 钼酸铵溶液(4.9)和 2.5 mL 硫酸胍溶液(4.10)于容量瓶中,用水稀至刻度,混匀。于沸水浴中加热 10 min,取出,冷却至室温。

7.3.4 分光光度测定

以水为参比,调节分光光度计吸光度为零。用 4 cm(或 1 cm)吸收皿,于波长约 840 nm 处,对显色液进行分光光度测定。

7.4 校准曲线的建立

7.4.1 校准溶液的制备

对砷含量(质量分数)为 0.000 5%~0.030%和砷含量(质量分数)为 0.030%~0.100%的,分别按表 2 和表 3,将相应体积的砷标准溶液(4.11.2,4.11.3)加入一系列 50 mL 单标线容量瓶中。于每个容量瓶中分别加入 2.5 mL 硫酸(4.7)。按 7.3.3 进行。

7.4.2 分光光度测定

以水为参比,调节分光光度计吸光度为零。用 4 cm(或 1 cm)吸收皿,于波长约 840 nm 处,对一定

范围的校准溶液进行分光光度测定。

7.4.3 校准曲线的绘制

计算校准溶液和校准空白液的差值得净吸光度。

由净吸光度与相应的砷的质量(μg)作通过原点的直线。

对砷含量(质量分数)为 0.000 5%~0.030%的校准溶液,用 4 cm 吸收皿,见表 2。

对砷含量(质量分数)为 0.030%~0.100%的校准溶液,用 1 cm 吸收皿,见表 3。

表 2

砷标准溶液(4.11.3) 体积/mL	相应砷质量/μg	试样中砷含量(质量分数)/%		
		0.10 g 试料	0.50 g 试料	1.00 g 试料
0 ^a	0	0	0	0
2.0	4			0.000 4
4.0	8	0.008	0.001 6	0.000 8
6.0	12	0.012	0.002 4	
8.0	16	0.016	0.003 2	
10.0	20	0.020	0.004	
15.0	30	0.030	0.006	
^a 空白。				

表 3

砷标准溶液(4.11.2)体积/mL	相应砷质量/μg	试样中砷含量(质量分数)/% 0.10 g 试料
0 ^a	0	0
2.0	20	0.020
4.0	40	0.040
6.0	60	0.060
8.0	80	0.080
10.0	100	0.100
^a 空白。		

8 结果表示

8.1 计算方法

利用校准曲线(见 7.4),将试液和空白液的吸光度转换为砷的质量(μg)。

按式(1)计算 w_{As} ,以质量分数(%)表示:

$$w_{As} = \frac{(m_1 - m_0)}{m \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——试液中砷的质量,μg;

m_0 ——空白液中砷的质量,μg;

m ——试料质量(7.1),g。

8.2 精密度

本部分的精密度试验由 8 个实验室,对 9 个水平的砷含量进行测定,每个实验室对每个水平的砷含量测定 4 次。

注 1: 4 次测定中的前两次是在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下进行,即由同一实验员、用同一仪器、相同的实验条件、同一校准,在最短的时间内进行测定。

注 2: 第三次和第四次测定由注 1 中的实验员,用同一台仪器,在不同时间(不同天),用新的校准进行。

所用试样和得到的平均值列于表 A. 2。

根据 GB/T 6379.1、GB/T 6379.2 和 ISO 5725-3, 对得到的结果进行统计分析。

结果表明, 砷含量与实验结果的重复性限(r)和再现性限(R_w 和 R)间呈对数关系(见注 3), 汇总于表 4。数据图示由附录 B 给出。

注 3: 由第一天所得的两个结果, 按 GB/T 6379.2 计算重复性限(r)和再现性限(R)。由第一天所得的第一个结果和第二天所得的结果, 按 GB/T 6379.3 计算实验室内的再现性限(R_w)。

表 4 重复性限和再现性限结果

砷含量(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限	
		R_w	R
0.000 50	0.000 178	0.000 167	0.000 184
0.001 00	0.000 267	0.000 263	0.000 313
0.002 00	0.000 400	0.000 412	0.000 532
0.005 00	0.000 682	0.000 747	0.001 072
0.010 00	0.001 022	0.001 173	0.001 823
0.020 00	0.001 531	0.001 840	0.003 098
0.050 00	0.002 611	0.003 338	0.006 248
0.100 00	0.003 911	0.005 238	0.010 620

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- 遵守本部分规定的程度;
- 分析结果及其表示;
- 测定中观察到的异常现象;
- 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。

附录 A
(资料性附录)

国际合作试验附加资料

所用试样列于表 A.1。国际合作试验中获得的砷含量的详细结果,见表 A.2。

表 A.2 是 1999 年由 3 个国家的 8 个实验室对钢铁样品进行国际分析试验的结果得到的。

试验结果在 2000 年 ISO/TC 17/SC 1 N 1272 文件报出。图示精密度数据见附录 B。

表 A.1 所用样品

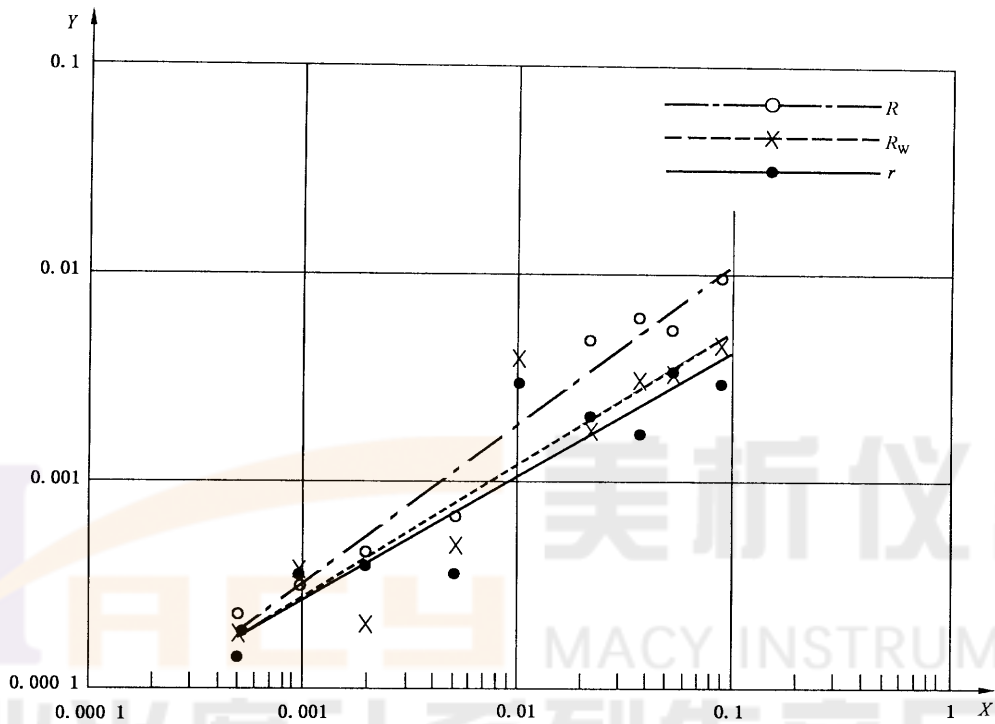
编号	样品	As	C	Si	Mn	Cr	Ni	其他
1	NIST SRM 2167	0.000 5	0.051	0.026	0.022	0.001 5	0.002	Cu0.001 4; Sn0.006; Sb0.002 0
2	GSBH41009-93	0.001 0	3.89	1.58	0.65	0.008 1	0.005 8	Ti0.042; Sb0.000 16
3	GSBH40107-96	0.002 2	0.24	0.24	0.49	0.013	0.015	Cu0.017
4	JSS 169-7	0.005	0.047	0.21	0.42	(0.1)	0.046	Mo0.068; Ti(0.01); Sn(0.01)
5	BCS461	0.011	0.082	0.44	0.64	15.20	5.16	
6	NIST SRM 50c	0.022	0.719	0.311	0.342	4.13	0.069	V1.16; W18.44
7	GBW 01361	0.037	0.318	0.325	0.348	1.93	0.204	Mo1.19; V0.301; Sn0.014; Sb0.008 6
8	BCS453	0.052	0.210	0.36	—	0.24	0.114	Cu0.15; Sn0.019; Ti0.016; W0.30
9	BYSC 18201-94	0.092	0.076	1.64	1.10	0.013	0.025	Mo0.020; Nb0.012; Sn0.009; Pb0.003 8

表 A.2 国际合作试验中获得的砷含量的详细结果

编号	样品	砷含量(质量分数)/%			精密度数据		
		认可值	测定值		重复性限 <i>r</i>	再现性限	
			\bar{w}_{As1}	\bar{w}_{As2}		R_w	R
1	NIST SRM 2167	0.000 5	0.000 517	0.000 500	0.000 140	0.000 181	0.000 221
2	GSBH41009-93	0.001 0	0.001 000	0.000 985	0.000 349	0.000 360	0.000 302
3	GSBH40107-96	0.002 2	0.001 983	0.001 983	0.000 379	0.000 198	0.000 437
4	JSS 169-7	0.005	0.005 13	0.005 19	0.000 343	0.000 469	0.000 648
5	BCS461	0.011	0.010 0	0.010 3	0.002 800	0.003 757	0.002 892
6	NIST SRM 50c	0.022	0.022 3	0.022 2	0.001 980	0.001 771	0.004 606
7	GBW 01361	0.037	0.037 4	0.037 75	0.001 617	0.002 914	0.005 879
8	BCS453	0.052	0.054 0	0.053 9	0.003 130	0.003 130	0.005 099
9	BYSC 18201-94	0.092	0.090 7	0.090 9	0.002 800	0.004 246	0.009 116

\bar{w}_{As1} : 同一天的平均值;
 \bar{w}_{As2} : 不同天的平均值。

附录 B
(资料性附录)
精密度数据图示



X——砷含量(质量分数), %;

Y——精密度(质量分数), %。

$$\log r = 0.5829 \log \bar{w}_{As1} - 1.8248$$

$$\log R_w = 0.65 \log \bar{w}_{As2} - 1.6308$$

$$\log R = 0.7654 \log \bar{w}_{As1} - 1.2084$$

图 B.1 砷含量(\bar{w}_{As1} 或 \bar{w}_{As2})与重复性限(r)和再现性限(R_w 和 R)的对数关系图

M **MACY** **美析仪器**
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
中华人民共和国
国家标准
钢铁及合金 砷含量的测定
蒸馏分离-钼蓝分光光度法
HTTP://www.macylab.com TEL: 010-68533533

GB/T 223.31—2008/ISO 17058:2004

*

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

*

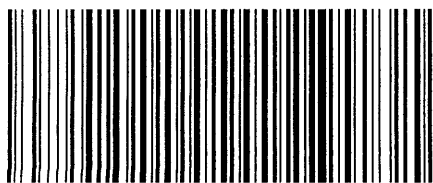
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2008年8月第一版 2008年8月第一次印刷

*

书号: 155066·1-32341 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 223.31-2008