

中华人民共和国国家标准

GB/T 223.55—2008
代替 GB/T 223.55~223.56—1987

钢铁及合金 碲含量的测定 示波极谱法

Iron, steel and alloy—Determination of tellurium content—
Oscillo-polarographic method

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的本部分是对GB/T 223.55—1987《钢铁及合金化学分析方法 示波极谱(直接)法测定碲量》和GB/T 223.56—1987《钢铁及合金化学分析方法 巯基棉分离-示波极谱法测定碲量》的整合修订。

本部分代替GB/T 223.55—1987和GB/T 223.56—1987。

本部分与GB/T 223.55—1987、GB/T 223.56—1987相比较,主要进行了以下修改:

- 增加了分析中对试剂和水的说明内容及标准溶液的标题并修改溶液浓度的表示方法;
- 修改称取试料量表示;
- 修改“表1”中碲的质量分数范围;
- 修改碲标准溶液的加入量并删除“标准加入法”的有关内容;
- 修改结果计算式及式中量的表示;
- 改正了方法二中的错误:碲含量为0.000 04%~0.000 10%的允许差由“0.000 40%”改为“0.000 040%”;
- 方法二中增加了0.20 μg/mL的碲标准溶液。

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。

本部分负责起草单位:中国钢研科技集团公司。

本部分主要起草人:王明海、张月霞。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 223.55—1987;
- GB/T 223.56—1987。

钢铁及合金 碲含量的测定

示波极谱法

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 的本部分规定了用示波极谱(直接)法和巯基棉分离-示波极谱法测定钢铁及合金中的碲含量。

本部分示波极谱(直接)法适用于纯铁、生铸铁及低合金钢中质量分数 0.001%~0.050%碲含量的测定;本部分巯基棉分离-示波极谱法适用于生铸铁,高、中、低合金钢及高温合金中质量分数为 0.000 04%~0.001%的碲含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 223 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 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法

3 方法一:示波极谱(直接)法

3.1 原理

用盐酸硝酸分解试料,蒸发除尽硝酸,在硫酸-氯化钠-盐酸羟胺混合底液中,碲(IV)在峰电位 -0.78 V (对饱和甘汞电极)处,有一稳定、灵敏的示波极谱电流峰。测量其导数电流峰高,碲的浓度在 $0.20\text{ }\mu\text{g}/25\text{ mL}\sim 15\text{ }\mu\text{g}/25\text{ mL}$ 范围内,峰高与浓度成正比。

75 mg 钙(II),50 mg 镁(II)、钴(II),15 mg 铁(III),10 mg 锌(II),5 mg 铅(II)、铝(III),2.5 mg 铬(III)、铈(I)、锆(IV),2.0 mg 锰(II)、钼(VI),1.0 mg 铜(II)、镍(II),0.5 mg 砷(III)、铍(II)、铋(III)、镉(II)、镓(III)、铟(III)、铌(V)、锡(IV)、钽(V)、钛(IV)、钒(V),250 μg 铈(III),50 μg 银(I)、金(III)、锡(II)、钨(VI),100 μg 铪(IV),15 μg 铬(IV),5 μg 铼(VII)存在,不干扰 2.5 μg 碲(IV)的测定。硒(IV)严重干扰,可加入氢溴酸蒸发除去。凡未超过上述限量者,试样经处理后,可以直接测定其中碲含量。

3.2 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相当纯度的水。

3.2.1 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。

3.2.2 硝酸, ρ 约 1.42 g/mL。

3.2.3 高氯酸, ρ 约 1.67 g/mL。

3.2.4 氢溴酸, ρ 约 1.49 g/mL。

3.2.5 硫酸,1+1。取 100 mL 水,置于有刻度的 250 mL 烧杯中,缓缓加入 100 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),边加边搅拌,冷却后,用水稀释至 200 mL 刻度处,搅匀,放入试剂瓶中,备用。

3.2.6 氯化钠溶液,300 g/L。

3.2.7 盐酸羟胺溶液,200 g/L。

3.2.8 碲标准溶液

3.2.8.1 碲储备液,100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。称取 0.100 0 g 金属碲(质量分数不小于 99.95%),置于 100 mL 烧杯中,加 20 mL 硝酸(1+1),加热溶解。加 10 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),蒸发至冒烟,稍冷,以少量水冲洗杯壁、表面皿,再反复冒烟两次,赶尽硝酸。冷却至室温,用水溶解,并移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 碲。

3.2.8.2 碲标准溶液,10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。移取 20.00 mL 碲储备液(3.2.8.1),置于 200 mL 容量瓶中,加 2 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10.0 μg 碲。

3.3 仪器

使用通常的实验室仪器及下列仪器:

示波极谱仪、三电极系统、滴汞电极为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极。

3.4 取制样

按照 GB/T 20066 或适当的国家标准取制样。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料量

称取约 0.100 g 试样,精确至 0.000 1 g。

3.5.2 空白试验

称取与试样料量相同纯铁(不含碲)随同试料做空白试验。

3.5.3 测定

3.5.3.1 将试料(3.5.1)置于 100 mL 烧杯中。

3.5.3.2 加入 5 mL 盐酸(3.2.1)、1 mL 硝酸(3.2.2),加热至完全溶解后,加 1 mL 高氯酸(3.2.3),加热蒸发至冒烟。稍冷,加 1 mL 盐酸(3.2.1)、1 mL 氢溴酸(3.2.4),于较低温度下蒸发至冒烟。吹少量水,再蒸发至冒白烟,并使溶液呈湿盐状。加 5 mL 盐酸(3.2.1)微热溶解盐类。移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.5.3.3 按表 1 分取试液(3.5.3.2)置于 100 mL 烧杯中。加入 1 mL 硫酸(3.2.5),加热蒸发至冒硫酸烟。稍冷,加入 1 mL 硫酸(3.2.5)、15 mL 氯化钠溶液(3.2.6),微热至全溶。移入已盛有 1.25 mL 盐酸羟胺溶液(3.2.7)的 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

表 1

碲质量分数/%	分取试液量/mL	相当取样量/g
$\geq 0.001 \sim 0.005 0$	10.00	0.02
$> 0.005 0 \sim 0.025$	5.00	0.01
$> 0.025 \sim 0.05$	2.50	0.005

3.5.3.4 将部分溶液(3.5.3.3)移入电解池中,示波极谱(导数),原点电位 -0.55 V ,于适当倍率下,测量峰电位为 -0.78 V 处电流峰高。

3.5.3.5 减去随同试料空白试验的碲电流峰高,通过校准曲线转换为相应的碲的质量。

3.5.4 校准曲线绘制

移取 0, 0.10 mL, 0.20 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.50 mL, 5.00 mL 碲标准溶液(3.2.8.2),置于 7 个已预先称好 0.100 0 g 纯铁(质量分数 $\geq 99.98\%$)的 100 mL 烧杯中,按照 3.5.3.2~3.5.3.4 进行。减去试剂空白电流峰高,以碲的质量(μg)为横坐标,峰高(h)与倍率(s)的乘积($h \times s$)值为纵坐标,绘制校准曲线。

3.6 结果计算

碲的含量以质量分数 w_{Te} 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_{Te} = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——试液分取体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——从校准曲线上查得的碲的质量的数值,单位为微克(μg)。

3.7 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。用标准试样校验时,分析结果与标准试样的标准值之差,应不大于表2所列允许差的二分之一。

表 2

碲的质量分数/%	允许差/%
0.001 0~0.002 5	0.000 3
>0.002 5~0.005 0	0.000 8
>0.005 0~0.007 5	0.001 0
>0.007 5~0.025	0.002 0
>0.025~0.050	0.003

4 方法 2: 巯基棉分离-示波极谱法

4.1 原理

试料用盐酸、硝酸分解,蒸发除尽硝酸,于含有足够量酒石酸的 6 mol/L 的盐酸溶液中,以一定流速经巯基棉柱,可使痕量碲与大量主体及共存元素分离。破坏巯基棉,以氢溴酸除去硒后,在硫酸、氯化钠、盐酸羟胺底液中,碲(IV)在峰电位 -0.78 V (对饱和甘汞电极)处,有一稳定电流峰,测量左侧峰高。碲(IV)的浓度在 $0.04\ \mu\text{g}/5\ \text{mL}$ ~ $3\ \mu\text{g}/5\ \text{mL}$ 范围内,峰高与浓度成正比。

在 100 mL 溶液中,含有 0.6 g 铁(III)、0.15 g 镍(II)、40 mg 铬(III),不影响碲在巯基棉上的定量吸附。易水解元素如钨、铌等,于过滤除去,不影响碲的定量回收。

4.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用认可的优级纯试剂和二次蒸馏水或相当纯度的水。

4.2.1 酒石酸,固体。

4.2.2 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。

4.2.3 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL,稀释为 1+1。

4.2.4 硝酸, ρ 约 1.42 g/mL。

4.2.5 高氯酸, ρ 约 1.67 g/mL。

4.2.6 氢溴酸, ρ 约 1.49 g/mL。

4.2.7 硫酸,1+1。取 100 mL 水,置于有刻度的 250 mL 烧杯中,缓缓加入 100 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),边加边搅拌,冷却后,用水稀释至 200 mL 刻度处,搅匀,放入试剂瓶中,备用。

4.2.8 洗涤液:300 mL 盐酸(4.2.3)中加入 1 g 酒石酸(4.2.1),并用适量氯化钠(固体)饱和,混匀。

4.2.9 混合底液:于 200 mL 容量瓶中依次加入 8 mL 硫酸(4.2.7)、120 mL 氯化钠溶液(300 g/L)和 10 mL 盐酸羟胺溶液(200 g/L),以水稀释至刻度,混匀。

4.2.10 巯基棉的制备:棕色广口瓶中,依次加入 100 mL 硫代乙醇酸(ρ 约 1.3 g/mL)、70 mL 乙酸酐(ρ 约 1.08 g/mL)、32 mL 乙酸(ρ 约 1.05 g/mL)、0.3 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL)、10 mL 水,混匀。冷却后,加入 30 g 医用脱脂棉,放平,浸泡均匀,盖盖。置于烘箱内,控温在 38°C ~ 39°C 。四天后取出,以水

冲洗到中性,平放于搪瓷盘中,其中盖以粗滤纸,再置于烘箱内,控温在 $38^{\circ}\text{C}\sim 39^{\circ}\text{C}$ 烘干。将制得的巯基棉放于棕色广口瓶中,暗处保存,备用。

4.2.11 巯基棉柱的制备:均匀放 0.1 g 巯基棉于聚乙烯管(内径 7 mm ,长 120 mm ,下端内径 $1.5\text{ mm}\sim 2\text{ mm}$)内(放巯基棉长约 $70\text{ mm}\sim 80\text{ mm}$)。将其上端紧套于已放满水(包括相连的下口管中)的 60 mL 梨形分液漏斗的下管口,控制流速为 $(1\sim 2)$ 滴/s,以水洗两遍后,备用。

4.2.12 砷标准溶液

4.2.12.1 砷储备液, $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。称取 0.1000 g 金属砷(光谱纯),置于 100 mL 烧杯中,加 20 mL 硝酸(1+1),加热溶解。加 10 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),蒸发至冒烟,稍冷,以少量水冲洗杯壁及表面皿,再反复冒烟两次,赶尽硝酸。稍冷,加 $20\text{ mL}\sim 30\text{ mL}$ 水溶解盐类,并移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $100\text{ }\mu\text{g}$ 砷。

4.2.12.2 砷标准溶液 A, $10.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。移取 20.00 mL 砷储备液(4.2.12.1),置于 200 mL 容量瓶中,加 2 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $10.0\text{ }\mu\text{g}$ 砷。

4.2.12.3 砷标准溶液 B, $2.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。移取 20.00 mL 砷标准溶液 A(4.2.12.2),置于 100 mL 容量瓶中,加 1 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $2.0\text{ }\mu\text{g}$ 砷。

4.2.12.4 砷标准溶液 C, $0.20\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。移取 10.00 mL 砷标准溶液 B(4.2.12.3),置于 100 mL 容量瓶中,加 1 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $0.20\text{ }\mu\text{g}$ 砷。

4.3 仪器

使用通常的实验室仪器及下列仪器:

示波极谱仪、三电极系统、滴汞电极为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极。

4.4 取制样

按照 GB/T 20066 或适当的国家标准取制样。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料量

称取 0.500 g 试样,精确至 0.0001 g 。

4.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.3 测定

4.5.3.1 将试料(4.5.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(4.2.2)和 2 mL 硝酸(4.2.4),加热至完全溶解。加 5 mL 高氯酸(4.2.5),加热蒸发至冒浓烟。稍冷,用少量水冲洗杯壁及表面皿,再蒸发至冒浓烟。加少量水(不大于 10 mL)、 10 mL 盐酸(4.2.2)、 10 g 酒石酸(4.2.1),加热使完全溶解,并微沸。移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。用快速滤纸干过滤。移取 10.00 mL 滤液,置于 150 mL 烧杯中,补加水及盐酸(4.2.2),使盐酸最后浓度为 6 mol/L ,体积为 100 mL 。

4.5.3.2 将试液(4.5.3.1)分两次倒入连有巯基棉柱的分液漏斗中,以一定流速流经巯基棉柱(4.2.11)(注意保持分液漏斗下口水柱),弃去流出液,每次用 20 mL 洗涤液(4.2.8)洗柱两次,每次用 20 mL 盐酸(4.2.3)洗柱三次,再用水洗柱三次,最后一次让水流尽。用洗耳球压尽巯基棉中的水分。

4.5.3.3 取下柱,取出其中巯基棉,置于 50 mL 烧杯中。加 10 mL 硝酸(4.2.4)、 1 mL 高氯酸(4.2.5),加热破坏巯基棉,并至冒高氯酸烟,此时溶液清澈、透亮。

4.5.3.4 取下烧杯,以少量水洗烧杯壁及表面皿。加 5 滴硫酸(4.2.7)、 1 mL 盐酸(4.2.2)、 1 mL 氢溴酸(4.2.6)蒸发至冒高氯酸烟。取下烧杯,稍冷,用少量水洗杯壁,再加 1 mL 盐酸(4.2.2)、 1 mL 氢溴酸(4.2.6),重复上述操作,至冒高氯酸烟殆尽,取下烧杯,用少量水洗杯壁,蒸发至冒高氯酸烟。再重复三次,直至高氯酸烟除尽。吹水,蒸发至冒少许硫酸烟,取下。

4.5.3.5 沿杯壁加入 5.00 mL 混合底液(4.2.9),摇匀,将该溶液移入小电解池中,示波极谱(导数)。原点电位 -0.55 V ,适当倍率下,测量峰电位为 -0.78 V 处电流左侧峰高。

4.5.3.6 减去试剂空白电流左侧峰高,通过校准曲线转换为相应的砷的质量。

4.5.4 校准曲线绘制

移取 0, 0.20 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL 砷标准溶液 C(4.2.12.4) 置于 8 个 50 mL 烧杯中, 分别加入 5 滴硫酸(4.2.7), 蒸发至刚冒硫酸烟, 取下, 以下按 4.5.3.5 进行。减去试剂空白电流峰高。以砷质量(μg)为横坐标, 左侧峰高(h)与倍率(s)的乘积值为纵坐标, 绘制校准曲线。

4.6 结果计算

砷的含量以质量分数 w_{Te} 计, 数值以 % 表示, 按式(2)计算:

$$w_{\text{Te}} = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V ——试液总体积的数值, 单位为毫升(mL);

V_1 ——试液分取体积的数值, 单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值, 单位为克(g);

m_1 ——从校准曲线上查得的砷的质量的数值, 单位为微克(μg)。

4.7 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。用标准试样校验时, 分析结果与标准试样的标准值之差, 应不大于表 3 所列允许差的二分之一。

表 3 允许差

砷的质量分数/%	允许差/%
0.000 04~0.000 10	0.000 04
>0.000 10~0.000 25	0.000 06
>0.000 25~0.000 50	0.000 15
>0.000 50~0.001 0	0.000 2

10 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。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
钢 铁 及 合 金 碳 含 量 的 测 定
示 波 极 谱 法

GB/T 223.55—2008

*

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

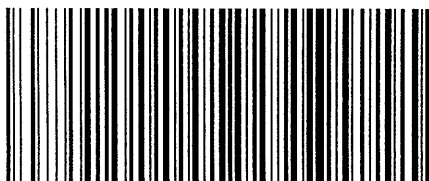
*

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 · 1-32343 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 223.55—2008