

××××-××-××实施

××××-××-××发布

镍合金化学分析方法

第2部分:磷含量的测定

钼蓝分光光度法

Methods for chemical analysis of nickel alloys –

Part 2: Determination of phosphorus content –

Molybdenum blue molecular absorption spectrometric method

 (ISO 9388:1992, Nickel alloys - Determination of phosphorus content - Molybdenum blue molecular absorption spectrometric method,MOD)

（送审稿）

GB/T XXXX.2—202×

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.40

CCS H 13

CCSCC霜ccccs

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

发布

×

前言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是GB/T XXXX《镍合金化学分析方法》的第2部分。GB/TXXXX已经发布了以下部分；

——第1部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法；

——第2部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——第3部分：硅含量测定 氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法；

——第4部分：钒含量测定 氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第5部分：铝含量的测定 氧化亚氮-火焰原子吸收光谱分析法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件修改采用ISO 9388:1992《镍合金 磷含量的测定 钼蓝分光光度法》。 本文件与ISO 9388:1992 相比在结构上有较多调整，附录A中列出了本文件与ISO 9388:1992 的章条编号对照一览表。

本文件与ISO 9388:1992 相比存在技术性差异，在所涉及的条款的外侧页边空白位置用垂直单线（|）进行了标示。附录 B 给出了相应技术性差异及其原因。

本文件做了下列编辑性改动：

——为与现有标准协调，将标准名称改为《镍合金化学分析方法 第2部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》。

——

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：广东省科学院工业分析检测中心、深圳中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、金川集团股份有限公司、甘肃精普检测科技有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限有限公司、酒泉钢铁（集团）股份有限公司、呼伦贝尔驰宏矿业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、蒯丽君、郝俊、黄世明，唐国进、张顺娘、龙秀甲、王玮、敏勇、张力久、薛婷婷、庄丽丽、杨志伟、吕长宽

引  言

 镍合金普遍用于仪器仪表、电子通讯、压力容器、耐蚀装置，广泛用于航天航空以及高端特殊用途的机器设备制造等工业，是工业发展重要的金属原料之一。磷是镍合金中的重要成分，磷的加入可显著提高镍合金的持久寿命，增强合金的机械加工性和硬度，镍合金中磷含量的测定对镍合金的生产使用具有重要意义。镍合金化学分析方法国际标准已经存在数十年，随着我国工业进步，对高端金属材料镍合金的生产和进出口需求增大，为此，将国际标准转化为国家标准对助力有色工业发展升级和国内制造业发展具有重要意义。GB/T XXXX旨在建立一套完整且切实可行的检验镍合金中铬、磷、铌、钼、铝、钒、硅、钴、铜等元素的标准方法，转化以下国际标准：

——ISO 7592:2017镍合金 铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法；

——ISO 9388:1992镍合金 磷含量的测定 钼蓝分子吸收光谱法；

——ISO 7530-1:2015镍合金 火焰原子吸收光谱分析 第1部分：钴、铬、铜、铁和锰的测定；

——ISO 11435:2011镍合金 钼含量的测定 电感耦合等离子体/原子发射光谱法；

——ISO 7530-7:1992镍合金 火焰原子吸收光谱分析第7部分：铝含量的测定；

——ISO 7530-8:1992镍合金 火焰原子吸收光谱分析第8部分：硅含量的测定；

——ISO 7530-9:1993镍合金 火焰原子吸收光谱分析第9部分：钒含量的测定；

——ISO 22033:2011镍合金 铌含量的测定 电感耦合等离子体/原子发射光谱法；

——ISO 11436:1993镍和镍合金 总硼含量的测定 姜黄分子吸收光谱法。

GB/T XXXX拟由9个部分组成：

——第1部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法；

——第2部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——第3部分：硅含量测定 氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法；

——第4部分：钒含量测定 氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第5部分：铝含量测定 氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第6部分：钼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第7部分：钴、铬、铜、铁和锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第8部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第9部分：总硼含量的测定 姜黄素分光光度法。

本文件可以确保国家标准的先进性，促进我国镍合金检测技术的进步，保证行业从业人员在生产、应用、科研、检测过程中有标准可依，填补我国在镍合金中磷含量的测定化学分析方法的空白。

镍合金化学分析方法

第2部分：磷含量的测定

钼蓝分光光度法

警告——使用本文件的人员应有正规实验室工作实践经验。本文件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

本文件描述了镍合金中磷含量的测定方法。

本文件适用于镍合金中磷含量的测定。测定范围：0.0010%~0.025%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 12806 实验室玻璃仪器单标线容量瓶管（GB/T 12806—2011，ISO 1042:1998，NEQ）

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经盐酸和硝酸分解，溶解于盐酸中，硫酸冒烟赶尽盐酸。Cr3+被过硫酸铵氧化成Cr6+。磷与三价铁反应生成磷酸铁沉淀，过滤后即可与铬分离。正磷酸铁沉淀在氢氟酸-硝酸混合酸中溶解。硼酸、酒石酸和硫酸的加入，络合游离的氟离子，消除砷的干扰，并除去氮氧化物。用异丁醇提取磷钼杂多酸，还原磷钼杂多酸为磷钼蓝，并在水相中反萃。于分光光度计700nm处测量吸光度，计算磷的质量分数。

5 试剂或材料

除非另有说明，在分析过程中仅使用认可的分析纯试剂以及蒸馏水或相当纯度的水。

5.1 盐酸（*ρ*=1.18 g/mL）。

5.2 硝酸（*ρ=*1.41 g/mL）。

5.3 硫酸（*ρ=*1.84 g/mL）。

5.4 氢氟酸（*ρ=*1.15 g/mL，48%（*m*/*m*）HF）。

5.5 氨水溶液（ρ=0.89g/mL）。

5.6 三氯甲烷

5.7 异丁醇

5.8 硝酸-盐酸混合酸（1+5），将25 mL硝酸(5.2)和125 mL盐酸(5.1)小心混合，用时现配。

**警示：混合酸性质不稳定且具有高腐蚀性。静置时会释放有毒气体（氯气），配置时应在通风橱内进行，且不应贮存于密闭容器中。**

5.9 盐酸溶液（1+1）。

5.10 硝酸溶液（1+1）。

5.11 硫酸溶液（1+1）：边搅拌边缓慢向100mL水中加入100mL硫酸。

5.12 硼酸溶液（40 g/L）：将40克硼酸溶解于1L水中，混匀。

5.13 草酸溶液（10 g/L）：将1克草酸[(COOH)2·H2O]溶解于100mL水中，混匀。

5.14 氨基磺酸溶液（50 g/L）：将5克氨基磺酸(NH2SO3H)溶解于100mL水中，混匀。

5.15 酒石酸溶液（100 g/L）：将10克酒石酸溶解于100mL水中，混匀。

5.16 硝酸钠溶液（10 g/L）：将5克硝酸钠溶解于500mL水中，混匀。

5.17 过硫酸铵溶液（100 g/L）：将20克过硫酸铵[(NH4)2S2O8]溶解于200mL水中，混匀。每隔三天重新配置。

5.18 硝酸铁溶液（0.18mol/L）：将7.2克[Fe(NO3)3·9H2O]溶解于含有3 mL 硝酸（5.2）的约75mL水中，稀释至100 mL，混匀。

5.19 硝酸银溶液（15 g/L）：将3克硝酸银溶于含有200 mL水中，稀释至100 mL，混匀，贮存于棕色玻璃瓶中。

5.20 钼酸钠溶液（50 g/L）：将50克二水钼酸钠（Na2MoO4·2H2O）和40 g氢氧化钠溶解于200 mL水中，稀释至1000 mL。

5.21 氯化钠+异丁醇洗液

称取23克氯化钠于烧杯中，用少量水溶解，加入50 mL盐酸（5.1），稀释至约900 mL，加入60mL异丁醇(5.7)，摇晃溶解。稀释至1000mL，混匀。

5.22 还原溶液

5.22.1 称取10克氯化亚锡（SnCl2·2H2O）于150mL烧杯中，加入25mL盐酸（5.1），加热溶解。冷却至室温后，用水稀释至50mL。溶液贮存于磨口试剂瓶中可稳定至少一周时间。

5.22.2 移取5.0mL氯化亚锡溶液（5.22.1）至250mL容量瓶中，加入10mL硫酸（5.11），用水稀释至刻度，混匀。用时现配。

5.23磷标准贮存溶液（\*mg/L）

称取预先经105 ℃～110 ℃烘干的0.4394g磷酸二氢钾（ωKH2p04≥99.99 %）于烧杯中，加入5mL硝酸（5.10），加入100 mL水，盖上表面皿，低温溶解。待溶解完全后，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100 µg磷。

5.24磷标准溶液（\*mg/L）

移取10.00 mL磷标准贮存溶液（5.23）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含10 µg磷。

6 仪器设备

 除普通的实验玻璃器皿，还应具备下列仪器设备：

6.1 250 mL塑料烧杯。可加热至150 ℃，PMP或碳氟聚合物较为推荐。

6.2 塑料漏斗。

6.3 250 mL的分液漏斗。每个样品的测定需要两个分液漏斗。推荐使用带有聚四氟乙烯活塞或塑料活塞的漏斗。

6.4 容量瓶：符合GB/T 12806的A级要求。

6.5 紫外可见分光光度计：配有1 cm或2cm的吸收皿。

7 取样及制样

7.1样品的取样和制备应按买卖双方的协议程序进行，在发生争议时，按相应的国家标准进行。

7.2样品以铣或钻加工而成，不需要进一步的制备。

7.3若样品被铣或钻孔过程中产生的油或油脂污染，应用高纯度丙酮清洗，然后在空气中干燥。

7.4若样品中含有颗粒或颗粒大小相差较大的碎片，则测试样品宜采用随机分样器分取。

8 试验步骤

8.1 试料

按表1称取样品（7），精确至0.0001g。

表1试料量

|  |  |
| --- | --- |
| 质量分数/% | 试料量/g |
| 0.0010～0.010 | 0.30 |
| ＞0.010～0.025 | 0.20 |

8.2 空白试验

随同试料做空白试验。

8.3 **测定次数**

独立地进行两次测定，取其平均值。

8.4 测定

8.4.1将试料（8.1）置于150mL烧杯中，加入7mL硝酸-盐酸混合酸（5.8），盖上表皿，加热片刻。把烧杯从电炉上取下，待反应平静后，再次加热直至完全溶解。加入5 mL 硫酸溶液(5.11)，加热至冒硫酸烟，不能蒸干。取下冷却至室温，加入5 mL硝酸（5.2)和30 mL水使盐类溶解。将溶液转移至400 mL烧杯中（将溶液中可能含有难溶金属的水解物全部转移入烧杯中，如有必要，可使用橡胶刮勺）。

注1：通常试样的分解过程较剧烈，不需要过长的加热时间。难溶的镍基高温合金，可适量增加硝酸-盐酸混合酸（5.8）用量至15 mL～20 mL。铜含量高的合金，应加入7mL硝酸溶液（5.10）。这种情况下，省略步骤8.4.1，直接按8.4.2进行。

8.4.2把溶液稀释至150 mL，加入3mL硝酸铁溶液（5.18），加热至近沸。加入10 mL硝酸银溶液（5.19）和30mL过硫酸铵溶液（5.17）。加热沸腾10min~15min，分解过量的过硫酸铵，用水稀释至250 mL。边搅拌边加入10 mL氨水溶液（5.5），至沉淀不再消失并过量15 mL，沉淀静置15 min。沉淀用快速滤纸过滤，加入少量纸浆。用硝酸钠溶液（5.16）洗至滤液中无黄色的Cr6+。

8.4.3 把沉淀和滤纸转移至已预先加入2mL氢氟酸（5.4）的聚四氟乙烯烧杯中，用10mL硝酸溶液(5.10)洗原沉淀用烧杯，合并溶液于聚四氟乙烯烧杯中。小心加热至沉淀溶解，用塑料棒把滤纸搅散。用塑料漏斗，11cm的中速滤纸过滤，滤液用100mL 聚四氟乙烯烧杯收集。用5mL水洗沉淀两次，再用30mL硼酸溶液（5.12）洗一次。继续用水洗至滤液为60mL~70mL。

注2：重要的是保证在沉淀前所有的铬离子都被氧化成六价铬离子，且洗沉淀和滤纸至滤液中无六价铬离子。水合氧化物可在滤纸浆的存在下被快速过滤和洗涤。

8.4.4把滤液转移至250mL分液漏斗(最好带有四氟乙烯活塞)中。加入2 mL酒石酸溶液（5.15），1mL氨基磺酸溶液（5.14）和10 mL钼酸钠溶液（5.20）。混匀，加入20 mL异丁醇（5.7），强烈振荡2 min。静置分层后，下层水相移入另外一个分液漏斗中。向该分液漏斗中加入5 mL钼酸钠溶液（5.21）和10 mL异丁醇（5.7）。强烈振荡2 min，静置分层后弃去下层水相。把两次萃取的有机相合并，振摇片刻，静置后，弃去可能残留的水相。用20mL氯化钠+异丁醇洗液（5.21）洗涤有机相，振荡30 s。弃去水相，用20mL 氯化钠+异丁醇洗液（5.21）重复洗涤有机相两次，弃去洗涤液。

8.4.5向有机相中，依次加入40mL三氯甲烷（5.6），30mL水，10mL氯化亚锡溶液（5.22.2）和2 mL草酸溶液(5.13)。立刻振荡1 min，静置分层后，弃去下层有机相。把水相移入已预先加入5 mL盐酸溶液(5.9)的100 mL容量瓶中，用水冲洗分液漏斗并合并入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。放置至少20 min。

注3：氯化亚锡溶液和草酸溶液加入后，应立即摇匀。至少放置20 min才可显色完全。显色完全后的溶液可至少稳定20 h。

8.4.6将部分溶液移入2 cm吸收皿中，以水为参比，于分光光度计700 nm处测量吸光度。

8.5 工作曲线的绘制

8.5.1分别移取0 mL、0.50 mL，1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL磷标准溶液（5.24）于一组400 mL烧杯中，再加入5 mL硝酸（5.2），以下按8.3.2至8.3.5进行。

8.5.2 将部分溶液移入2 cm吸收皿中，以系列标准溶液中零浓度溶液为参比，于分光光度计700 nm处，测量吸光度，以磷的质量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

9 试验数据处理

磷含量以质量分数*w*P计，按公式（1）计算：

……………………………（1）

式中：

*m*1——自工作曲线上查得的磷量，单位为毫克（mg）；

*m*0——自工作曲线上查得的试剂空白中的磷量，单位为毫克（mg）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）。

结果保留两位有效数字。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）情况不超过5 %。重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得。

表2重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*P/% | 0.0015 | 0.0062 | 0.011 | 0.021 |
| *r/*% | 0.0003 | 0.0004 | 0.0013 | 0.0016 |

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5 %，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*P/% | 0.0015 | 0.0062 | 0.011 | 0.021 |
| *R/*% | 0.0005 | 0.0006 | 0.003 | 0.004 |

11试验报告

试验报告应至少给出以下几个方面的内容：

──试验对象；

──本文件编号；

──分析结果及其表示；

──与基本分析步骤的差异；

──观察到的异常现象；

──试验日期。

附录A

（资料性）

本文件与ISO 9388：1992结构编号对照一览表

表A.1给出了本文件与ISO 9388：1992结构编号对照一览表。

表A.1 本文件与ISO 9388：1992结构编号对照情况

|  |  |
| --- | --- |
| 本文件结构编号 | ISO 9388：1992 结构编号 |
| 1 | 1 |
| 2 | 2 |
| 3 | - |
| 4 | 3 |
| 5 | 4 |
| 5.1 | - |
| 5.2 | - |
| 5.3 | - |
| 5.4 | 4.2 |
| 5.5 | 4.10 |
| 5.6 | 4.8 |
| 5.7 | 4.9 |
| 5.8 | 4.1 |
| 5.9 | - |
| 5.10 | - |
| 5.11 | 4.3 |
| 5.12 | 4.4 |
| 5.13 | 4.5 |
| 5.14 | 4.6 |
| 5.15 | 4.7 |
| 5.16 | - |
| 5.17 | 4.12 |
| 5.18 | 4.13 |
| 5.19 | 4.14 |
| 5.20 | 4.15 |
| 5.21 | 4.16 |
| 5.22 | 4.17 |
| 5.22.1 | 4.17.1 |
| 5.22.2 | 4.17.2 |
| 5.23 | 4.18 |
| 5.24 | - |
| 6 | 5 |
| 6.1 | 5.1 |
|  6.2 | 5.2 |
| 6.3 | 5.3 |
| 6.4 | 5.4 |
| 6.5 | 5.6 |
| 7 | 6 |
| 8.1 | 7.1.1 |
| 8.2 | 7.6 |
| 8.3 | 7.8 |
| 8.4 | 7 |
| 8.4.1 | 7.1.2-7.1.3 |
| 8.4.2 | 7.2.1 |
| 8.4.3 | 7.2.2 |
| 8.4.4 | 7.3.1-7.3.2 |
| 8.4.5 | 7.4 |
| 8.4.6 | 7.5 |
| 8.5.1 | 7.7.1 |
| 8.5.2 | 7.7.2-7.7.3 |
| 9 | 8.1.2 |
| 10 | 8.2.1 |
| 11 | 10 |
| 附录A | - |
| - | 4.11,5.5,8.2.2,9,附录A |

附录B

（资料性）

本文件与ISO 9388：1992技术差异及其原因

表B.1给出了本文件与ISO 9388：1992技术差异及其原因一览表。

表B.1 本文件与ISO 9388：1992技术差异及其原因

| 本文件结构编号 | 技术差异 | 原因 |
| --- | --- | --- |
| 5 | 试剂增加了盐酸和硝酸 | 原国际标准中只有盐酸/硝酸混合酸，根据国内标准的习惯，增加了盐酸和硝酸 |
| 5 | 删除了原标准中的硝酸铵溶液（4.11），改为硝酸钠溶液（5.16） | 硝酸铵在我国属于管控试剂，且易燃易爆，实验室无法获得，通过试验，证实了硝酸钠具有同样的效果且易于获得 |
| 5 | 原国际标准中使用移液枪移取100 µg/mL的磷标准溶液配置工作曲线，修改为增加5.24磷标准溶液10 µg/mL，并用移液管移取磷标准溶液。 | 移液管更符合国内实验室的使用习惯，因而修改为磷标准贮存溶液，增加磷标准溶液 |
| 5 | 调整各试剂的顺序 | 适应我国标准文件编制要求 |
| 6 | 删除了原国际标准中的微量洗液管（5.5） | 在国内实验室中，移液管更为常用 |
| 6 | 将原国际标准中的125 mL分液漏斗更改为250 mL分液漏斗 | 在后续试验的萃取过程中，溶液体积较大，250 mL分液漏斗更适用 |
| 8 | 更改称样量为0.30 g和0.20 g。 | 适应我国标准文件编制要求 |
| 8 | 原先国际标准中1cm或2cm比色皿改为2cm | 通过试验，对于两段含量范围的磷，用2cm比色皿都可得到满意的结果，为提高操作性，更改为2cm比色皿 |
| 8 | 调整本节内容顺序 | 适合我国标准文件编制要求 |
| 9 | 更改了公式中10-4为10-3$×$100% | 适应我国标准文件编制要求 |
| 9 | 将结果与表述改为试验数据的处理 | 适应我国标准文件编制要求 |
| 10 | 精密度数据修改 | 重新组织国内精密度试验，用国内实际验证数据确定方法精密度 |
| 11 | 修改实验报告内容 | 符合我国标准文件编制要求 |