



中华人民共和国国家标准

GB/T 4324.12—2012
代替 GB/T 4324.12—1984

钨化学分析方法 第 12 部分：硅量的测定 氯化-钼蓝分光光度法

Methods for chemical analysis of tungsten—
Part 12: Determination of silicon content—
Chlorization-molybdenum blue spectrophotometry

2012-12-31 发布

2013-10-01 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 4324《钨化学分析方法》分为 28 部分：

- 第 1 部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 2 部分：铋量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 3 部分：锡量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 4 部分：锑量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 5 部分：砷量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 6 部分：铁量的测定 邻二氮杂菲分光光度法；
- 第 7 部分：钴量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 8 部分：镍量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法、火焰原子吸收光谱法和丁二酮肟重量法；
- 第 9 部分：镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法；
- 第 10 部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 11 部分：铝量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 12 部分：硅量的测定 氯化-钼蓝分光光度法；
- 第 13 部分：钙量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 14 部分：氯化挥发后残渣量的测定 重量法；
- 第 15 部分：镁量的测定 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 16 部分：灼烧损失量的测定 重量法；
- 第 17 部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 18 部分：钾量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 19 部分：钛量的测定 二安替比林甲烷分光光度法；
- 第 20 部分：钒量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 21 部分：铬量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 22 部分：锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 23 部分：硫量的测定 燃烧电导法和高频燃烧红外吸收法；
- 第 24 部分：磷量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 25 部分：氧量的测定 脉冲加热惰气熔融-红外吸收法；
- 第 26 部分：氮量的测定 脉冲加热惰气熔融-热导法和奈氏试剂分光光度法；
- 第 27 部分：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法；
- 第 28 部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法。

本部分为 GB/T 4324 的第 12 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 4324.12—1984《钨化学分析方法 氯化-钼蓝光度法测定硅量》。本部分与 GB/T 4324.12—1984 相比主要技术变化如下：

- 氯化分离主体钨后，“加碳酸钠在高温炉中熔融”改为“加氢氟酸-硝酸溶解残渣”，同时不需正丁醇萃取分离，直接在水相中显色进行测定；
- 适用范围中增加了蓝钨、紫钨、碳化钨、偏钨酸铵；测定范围由“0.000 5%~0.030%”改为“0.000 4%~0.030%”；

——将“测定次数”中“三次”改为“两次”。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本部分起草单位:株洲硬质合金集团有限公司、中国有色金属工业标准计量质量研究所。

本部分主要起草人:熊静、张颖、尹华、韦瑞屏、易建波、彭宇、杨建国、赵声志。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 4324.12—1984。

钨化学分析方法

第12部分：硅量的测定

氯化-钼蓝分光光度法

1 范围

本部分规定了钨粉、钨条、三氧化钨、蓝钨、紫钨、碳化钨、钨酸、仲钨酸铵、偏钨酸铵中硅量的测定方法。

本部分适用于钨粉、钨条、三氧化钨、蓝钨、紫钨、碳化钨、钨酸、仲钨酸铵、偏钨酸铵中硅量的测定。测定范围为0.000 4%~0.030%。

2 方法提要

试样经氯化分离主体钨，残渣在氯化钾存在下，用氢氟酸-硝酸溶解，以硼酸抑制氟离子影响，加钼酸铵生成硅钼杂多酸。在草酸-硫酸介质中，用1,2,4-酸和亚硫酸钠作还原剂，使硅钼黄还原为硅钼蓝，于分光光度计波长800 nm处测量其吸光度。

3 试剂

除非另有说明，本部分所用试剂均为符合国家标准或行业标准的分析纯试剂，所用水均为二次蒸馏水。

3.1 氢氟酸，经恒沸蒸馏提纯或优级纯以上纯度。

3.2 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)，优级纯。

3.3 氯化钾溶液(10 g/L)。

3.4 硼酸溶液(60 g/L)：称取60 g优级纯硼酸，加热溶解于水中，并稀释到1 000 mL，混匀。必要时过滤。

3.5 高锰酸钾溶液(10 g/L)，用时配制。

3.6 钼酸铵溶液(100 g/L)：称取50 g优级纯钼酸铵，加热溶解于水中，稀释到500 mL，混匀。必要时过滤，贮存于塑料瓶中。

3.7 草酸-硫酸混合液：称取30 g草酸于1 000 mL烧杯中，加入200 mL水，缓缓加入300 mL硫酸(1+1)搅拌使其溶解，用水稀释到1 000 mL，混匀，贮存于塑料瓶中。

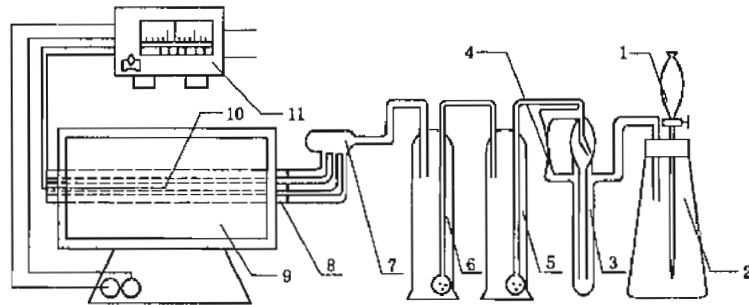
3.8 硅还原剂：称取5 g无水亚硫酸钠和0.050 g 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸溶于水，并稀释至50 mL，搅拌使其溶解，用时配制。

3.9 硅标准贮存溶液：称取0.106 9 g预先经900 °C灼烧过的二氧化硅($w_{\text{SiO}_2} \geq 99.99\%$)于铂坩埚中，加4 g无水碳酸钠，置于900 °C~950 °C高温炉中熔融至红色透明(约12 min)。取出冷却，用水洗净坩埚底，用沸水浸出熔块于塑料杯中，洗出铂坩埚，冷却。移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮存于塑料瓶中。此溶液1 mL含有100 μg 硅。

3.10 硅标准溶液：移取25.00 mL硅标准贮存溶液(3.9)于500 mL容量瓶中，加1 g无水碳酸钠，摇匀溶解，用水稀释至刻度，混匀，贮存于塑料瓶中。此溶液1 mL含有5 μg 硅。

4 仪器

4.1 氯化装置见图 1。



说明：

- | | |
|-------------------|--|
| 1 —— 漏斗(盛盐酸)； | 7 —— 气体分配器； |
| 2 —— 氯化氢发生器(盛硫酸)； | 8 —— 石英管($\phi 22\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 650\text{ mm}$)7支； |
| 3 —— 锐孔流量计； | 9 —— 氯化炉； |
| 4 —— 毛细管； | 10 —— 热电偶； |
| 5 —— 缓冲瓶； | 11 —— 电阻炉温度控制器。 |
| 6 —— 硫酸洗瓶； | |

图 1

4.2 分光光度计。

5 试样

5.1 钨条应粉碎并通过 0.125 mm 筛网。

5.2 细颗粒碳化钨平均粒度为 $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ ，中颗粒碳化钨平均粒度大于 $3\ \mu\text{m} \sim 9\ \mu\text{m}$ ，粗颗粒碳化钨平均粒度大于 $9\ \mu\text{m}$ 。

6 分析步骤

6.1 试料

按表 1 称取试样，精确至 0.000 1 g。

表 1

硅的质量分数/%	试料/g
0.000 4~0.002 0	1.00
>0.002 0~0.004 0	0.50
>0.004 0~0.010	0.20
>0.010~0.030	0.10

6.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 试料的处理

6.4.1.1 三氧化钨:将试料(6.1)均匀铺于铂舟中,推入预先升温至 750 °C~780 °C 氯化炉的石英管高温区,通入干燥氯化氢气体,气体流量 30 mL/min 左右(锐孔流量计的流量刻度以氧气用微型转子流量计校正),或以硫酸滴入盐酸中滴速每分钟 35~50 滴(相应的硫酸滴入盐酸中滴速在 60 mL/h~100 mL/h)为宜,待氯化完毕后,取出冷却。

6.4.1.2 钨粉、钨条、碳化钨、蓝钨、紫钨:将试料(6.1)均匀铺于铂舟中,先于 750 °C 氯化管的石英管中灼烧成三氧化钨,再按 6.4.1.1 进行。

6.4.1.3 仲钨酸铵、偏钨酸铵、钨酸:将试料(6.1)均匀铺于铂舟中,先置于石英管口处分解,然后推入 600 °C 高温炉中灼烧成三氧化钨,再按 6.4.1.1 进行。

6.4.2 残渣的溶解

加入 0.3 mL 氯化钾溶液(3.3),0.4 mL 氢氟酸(3.1)于铂舟中,混匀,逐滴加入 3~4 滴硝酸(3.2),混匀,放置 10 min 左右,使其残渣溶解完全。加入 1 mL~2 mL 水,混匀,放置 5 min。

6.4.3 显色

将试液移入 100 mL 塑料杯中,并用少量水吹洗铂舟至净,加入 12 mL 硼酸溶液(3.4),混匀,加入 3~4 滴高锰酸钾溶液(3.5),4 mL 钼酸铵溶液(3.6),摇匀,放置 30 min。加入 14 mL 草酸-硫酸混合液(3.7),充分混匀,约 5 min 后,迅速加入 1.5 mL 硅还原剂(3.8),混匀,移入 50 mL 比色管中,用水稀释至刻度,混匀。放置 20 min。

6.4.4 测量

将部分溶液移入相应的吸收皿中,以水为参比,于分光光度计波长 800 nm 处,测量其吸光度。减去随同试样所做空白(6.3)的吸光度,从工作曲线上查出相应的硅量。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 硅的质量分数 0.000 4%~0.010%:

移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 硅标准溶液(3.10)分别置于一组 100 mL 塑料杯中,按分析步骤 6.4.2~6.4.4 进行,用 3 cm 吸收皿测量其吸光度,减去标准系列中“零”浓度溶液的吸光度。以硅量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

6.5.2 硅的质量分数 $\geq 0.010\%$ ~0.030%:

移取 0 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 硅标准溶液(3.10)分别置于一组 100 mL 塑料杯中,按分析步骤 6.4.2~6.4.4 进行,用 2 cm 吸收皿测量其吸光度,减去标准系列中“零”浓度溶液的吸光度。以硅量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

硅含量以硅的质量分数 w_{Si} 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_{Si} = \frac{m_1 \times 10^{-8}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线计算得到试液中经空白校正的硅量,单位为微克(μg);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

8 精密度

8.1 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)的情况不超过5%。重复性限(r)按表2的数据采用线性内插法求得。

表 2

硅的质量分数/%	0.000 38	0.003 4	0.027
重复性限/%	0.000 07	0.000 4	0.005

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表3所列允许差。

表 3

硅的质量分数/%	允许差/%
0.000 4~0.001 0	0.000 2
>0.001 0~0.002 0	0.000 3
>0.002 0~0.003 0	0.000 5
>0.003 0~0.004 0	0.000 8
>0.004 0~0.006 0	0.001 0
>0.006 0~0.010	0.002 0
>0.010~0.015	0.003
>0.015~0.020	0.004
>0.020~0.030	0.005

9 试验报告

试验报告包括以下内容:

- 试样；
 - 使用的标准(包括发布或出版年号)；
 - 分析结果及其表示；
 - 与基本分析步骤的差异；
 - 测定中观察到的异常现象；
 - 试验日期。
-

中华人民共和国
国家标准
钨化学分析方法
第12部分：硅量的测定
氯化-钼蓝分光光度法
GB/T 4324.12—2012

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

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 12 千字
2013年6月第一版 2013年6月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47176 定价 16.00 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)68510107



GB/T 4324.12-2012

打印日期: 2013年6月18日 F009