

钢铁中磷的测定铋盐—抗坏血酸光度法

程木兰 刘子牧 汪道伟 方 群

(大冶钢厂钢研所分析室)

提要

笔者在0.2~0.63mol硝酸介质中,以硫代硫酸钠消除砷的干扰,以高氯酸冒烟消除钨、钼、钛等元素的干扰,采用铋盐—抗坏血酸光度法直接测定高温合金钢、高合金钢和含钨钼钢中的磷,本法快速、简便、可靠。

前言

钢铁中磷的光度测定法甚多,如氟化钠—氯化亚锡光度法;磷钼杂多酸—碱性染料光度法;钼兰萃取光度法等。氟化钠—氯化亚锡光度法,虽然操作简单、快速,但色泽的稳定性差,只适用于碳钢、中低合金钢中磷的分析。而其它光度法则采用萃取分离,操作麻烦,工作量大,长期使用有机试剂有损于健康,同时有机试剂价格昂贵,致使分析成本高。

近年来,铋盐—抗坏血酸直接测定磷的方法,已有不少报道,方法简单、快速,不使用有机萃取剂,精密度、准确度均好,但也只能适用于碳钢、中低合金钢中磷的分析。如资料[1,2,3]。本方法通过对酸度、试剂用量和元素干扰等条件的试验,采用高氯酸冒烟处理,解决了高温合金、高合金钢和含钨钼钢中磷的直接测定。

分析方法

一、试剂与仪器

1. 溶解酸:硝酸(1+3)硝酸+盐酸+水=1+3+1。
2. 高氯酸:70~72%。
3. 混合还原剂溶液:10克抗坏血酸,5克无水亚硫酸钠,1克五水合硫代硫酸钠溶于水,再稀至500ml。
4. 硝酸铋溶液:0.2%称取0.2克Bi(NO₃)₃溶于100ml(1+9)的硝酸溶

液中。

5. 钼酸铵溶液:0.5克钼酸铵溶于水,加(1+1)氨水0.5ml,再以水稀至100ml,溶液PH值保持8—9。
6. 高锰酸钾溶液:4%。
7. 亚硝酸钠溶液10%。
8. 磷标准溶液:(a)称取基准磷酸二氢钾0.4394克,用水溶解后稀至1L。(100μg·ml⁻¹)。(b)取上述溶液10ml于100ml量瓶中以水稀至刻度(10μg·ml⁻¹)。
9. 各种金属离子Cr³⁺,Ni²⁺,Fe³⁺,W⁵⁺,Nb⁵⁺等均用纯金属以盐酸、硝酸的混合酸溶解配制。As⁵⁺则用As₂O₃配制。
10. 72型分光光度计。

二、分析步骤

称取0.25克试样(1)于150ml锥形瓶中,加(1+3)硝酸10ml(2),于低温电炉溶解,全溶后,滴加KMnO₄至MnO₂↓析出,煮沸30秒,再滴加亚硝酸钠至MnO₂↓消失,煮沸30秒,取下流水冷至室温,稀至50ml备用。

用移液管吸取上述母液两份,分别置于50ml量瓶中。

显色溶液:于其中一份加入混合还原剂10ml,Bi(NO₃)₃15ml,钼酸铵10ml,以水稀至刻度,摇匀,10分钟后(3)于72型分光光度计,680nm波长,3公分比色

皿,以试剂空白为参比,测其吸光度。查检量线得磷的百分含量。

参比溶液:另一份试液,除不加酒酸铵外,其它同显色溶液操作。

三、检量线的绘制

称低磷($P < 0.001\%$)试样0.25克按分析步骤操作,吸取试液10ml 5份于50ml量瓶中,分别加入磷标准溶液($10\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$), 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0ml(相当于百分含量为: 0, 0.010, 0.020, 0.040, 0.060%)按显色溶液部分操作,测其吸光度,绘制检量线,或以类似标准试样绘制。

四、附注

1. 分析普钢、中低合金钢中磷小于0.05%时,称0.25克试样,磷量小于0.05%或高合金钢、钨、铌钢中磷则称0.2克试样。

2. 分析高合金钢、钨、铌钢中磷,称取0.2克试样加水5ml溶解,加4ml高氯酸于中温电炉冒烟至近干,冷却加入(1+3)硝酸10ml,滴加亚硝酸钠至铬还原,煮沸分解过量亚硝酸钠,以下手续同分析步骤。如试液浑浊,则稀释后,干过滤,取清亮溶液发色。

3. 显色放置时间与温度有关,夏天一般放置5~10分钟,冬天放置15~20分钟。

条件试验

一、试剂用量对测定结果的影响

1. 钼酸铵用量的影响

按试验方办,加入磷标准溶液20微克,改变钼酸铵的用量,结果如图1所示。

钼酸铵用量45~60毫克,吸光度基本恒定,小于40毫克显色不完全,大于60毫克吸光度升高而不稳定。本方法钼酸铵选用50毫克。

2. 硝酸铋用量的影响

按试验方法,加入磷标准溶液20微克,改变硝酸铋的用量,结果如图2所示。

硝酸铋用量25~50毫克,吸光度基本恒

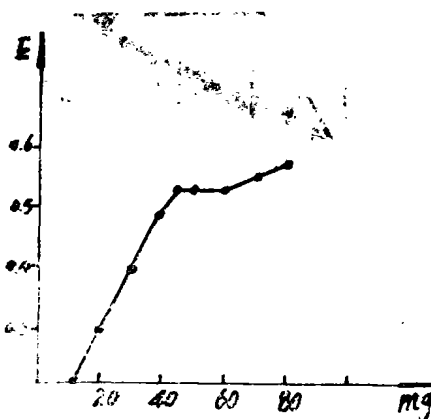


图1 钼酸铵用量

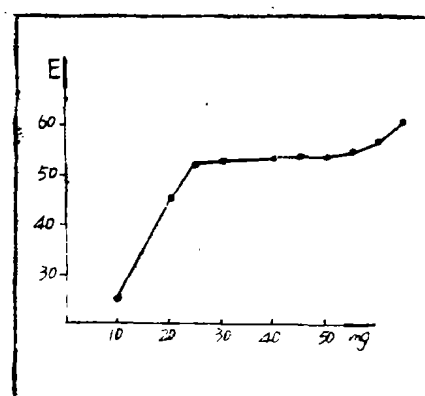


图2 硝酸铋用量

定,本方法选用30毫克。

3. 混合还原剂用量的影响

(1) 硫代硫酸钠用量的影响:按试验方法,加入磷标准溶液20微克,改变硫代硫酸钠的用量,结果如表1所示。

表 1

硫代硫酸钠(mg)	0	5	10	20	25
吸光度(E)	0.58	0.54	0.535	0.525	0.48

试验结果表明硫代硫酸钠有降低显色灵敏度的作用,用量控制在20毫克以内影响基本一致。

(2) 亚硫酸钠用量的影响:按试验方法,加入磷标准溶液20微克,改变亚硫酸钠

的用量, 结果如表 2 所示。

表 2

亚硫酸钠(mg)	0	20	100	150	200
吸光度(E)	0.535	0.535	0.535	0.54	0.58

试验结果表明亚硫酸钠用量不超过150毫克时, 吸光度基本一致, 否则吸光度有上升趋势。

(3) 抗坏血酸用量的影响: 按试验方法, 加入磷标准溶液20微克, 改变抗坏血酸的用量, 结果如表 3 所示

表 3

抗坏血酸(mg)	40	100	200	300	400	500
吸光度(E)	0	0.525	0.53	0.525	0.53	0.53

试验结果表明抗坏血酸的用量100~500毫克都可以, 小于100毫克显色不完全或不显色。

(4) 过氯酸用量的影响: 按试验方法, 加入磷标准溶液20微克, 加入不同量的过氯酸冒烟至瓶口, 结果如图 3 所示。

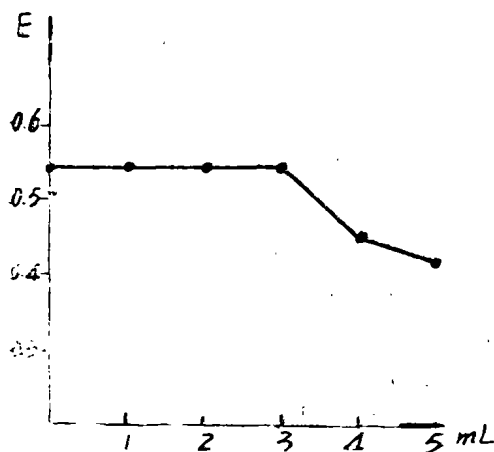


图3 过氯酸用量

试验表明: 1~3毫升过氯酸对本方法无影响, 大于3毫升用量吸光度下降。如果过氯酸冒烟至近干, 则5毫升用量也无影响。

二、显色酸度的影响

按试验方法, 加入磷标准溶液20微克, 控制不同的硝酸酸度, 结果如表 4 所示。

表 4

硝酸(mol)	0.2	0.3	0.56	0.63	0.77	0.91
吸光度(E)	0.55	0.54	0.53	0.53	0.245	0.07

试验结果表明硝酸酸度控制在0.2~0.63 mol即可, 而0.56~0.63 mol的硝酸酸度吸光度恒定, 本方法酸度为0.56 mol。

三、磷钼兰吸收光谱曲线, 如图 4 所示。

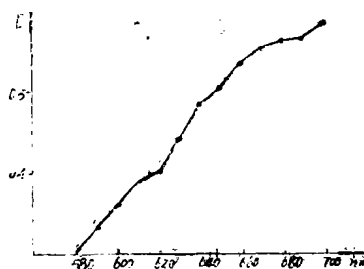


图4 B1—P·MO兰吸收光谱曲线

按试验方法, 加入磷标准溶液20微克于72型分光光度计, 用3厘米比色皿, 从580~700纳米测兰色络合物吸光度。从吸收光谱曲线可以看出, 兰色络合物在680~690纳米有一平坦区, 700纳米吸光度继续上升, 在721型分光光度计上测得的吸收峰在735纳米处, 与资料(3)介绍的相符, 本方法选用680纳米波长(72型分光光度计)。

四、检量线的比较: 见图 5。

如图 5 所示, 曲线(1)是以铁打底加磷标准液绘制; 曲线(2)是以磷标准试样绘制; 曲线(3)是以试剂空白打底加磷标准液绘制。

试验结果表明, 以铁打底的标液曲线与磷标准试样曲线重合, 而与试剂空白打底标液曲线不重合, 故绘制检量线时, 要以铁打底加标液, 或以磷标准试样绘制。

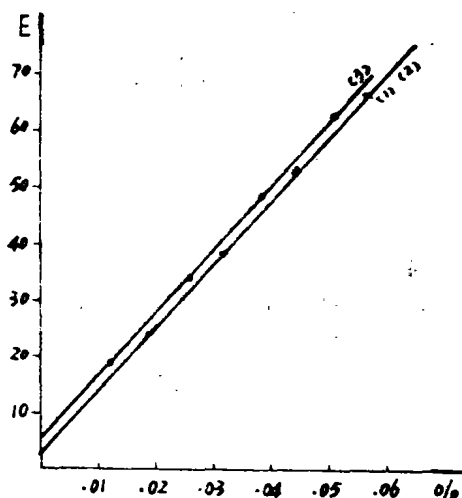


图5 检查线比较

五、共存元素的干扰及消除

1. 砷的干扰及消除

取磷标准溶液20微克8份，分别加入砷标准溶液 ($100\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) 0、5、10、20、100、200、400、600微克砷，按试验方法操作，结果如表5所示。

表 5

砷 量(μg)	0	5	10	20	100	200	400	600
吸光度(E)	0.53	0.55	0.56	0.68	0.85	1.08	1.5	/

试验结果表明，5微克砷对磷的测定都有较大的影响，据资料[1]介绍，硫代硫酸钠掩蔽砷的效果最佳。本方法采用硫代硫酸钠掩蔽砷，基于硫代硫酸钠有降低方法灵敏度的作用，因此要严格控制它的用量，使影响降低到最小程度。试验结果表明，硫代硫酸钠用量在20毫克以下对磷测定的影响基本恒定，而20毫克的用量能掩蔽200微克砷，

已能满足生产要求，因此方法选用20毫克硫代硫酸钠，结果见表6。

表 6

砷 量(μg)	0	20	100	150	200	250	300
硫代硫酸钠(mg)	20	20	20	20	20	20	20
吸光度(E)	0.54	0.535	0.54	0.535	0.53	0.58	0.62

2. 钨、铌、钛等元素的干扰及消除

钨、铌、钛等元素与磷生成多元杂多酸，而严重干扰磷的测定，试验表明，0.10%的钨、铌、钛对磷的测定产生严重的负干扰。本方法为了使钨、铌、钛更好地脱水，加4ml高氯酸冒烟至近干，结果见表7。

表 7

磷 量(μg)	20	20	20	20	20
钨 量(%)	0	0.1	1.0	5.0	20.0
吸光度(E)	0.54	0.54	0.535	0.54	0.535

试验结果表明，4毫升高氯酸冒烟至近干，20%的钨，1.5%的铌，10%的钛无干扰。

3. 铬、镍等有色离子的干扰及消除

铬、镍等有色离子的干扰，主要是正干扰，本方法采用试样空白为参比溶液，能很好地消除其干扰。

4. 硅、钒干扰及消除

钒主要是五价钒与磷生成磷钒钼杂多酸而产生干扰，本方法采用亚硝酸钠将钒还原至低价而消除干扰。

在本方法条件下硅无干扰

六、分析结果对照

标钢编号	牌 号	标准值(%)	本法测得值(%)
82—4	W6Mo5Cr4V	0.051	0.0515 0.051
70—13	中低合金钢	0.029	0.029 0.0295
BH79—5	中低合金钢	0.043	0.0428 0.0438 0.0434
277	AlTi	0.023	0.0235 0.024 0.023
257	W18W4V	0.021	0.020 0.021
133—1	65W4W3Mo2VNb	0.006	0.006 0.0065

七、方法的精密度

标样编号	分析数据(%)	SD	CV(%)
BH79-5	0.0138 0.0134		
0.043%	0.013 0.014		
	0.0128×2 0.0132×5		
	$\bar{X}=0.0432$	$\pm 3.6 \times 10^{-4}$	0.85
277	0.0235 $\times 4$ 0.023 $\times 5$		
0.023%	0.021 $\times 2$		
	$\bar{X}=0.0235$	$\pm 4.4 \times 10^{-3}$	1.8
70-1	0.0538 $\times 4$ 0.054 $\times 5$		
0.054%	0.054 $\times 3$ 0.055		
	0.053 $\times 2$		
	$\bar{X}=0.0538$	$\pm 5.1 \times 10^{-4}$	1.07
133-1	0.006 $\times 3$ 0.0059 $\times 2$		
0.006%	0.0057 $\times 2$ 0.0056		
	0.0061 $\times 2$		
	$\bar{X}=0.0059$	$\pm 1.7 \times 10^{-4}$	2.9

参考资料

- (1) 赵景周《理化检验(化)》14(5)5(1978)
- (2) 前进机械厂《理化检验(化)》14(5)3(1978)。
- (3) 黎永安《冶金分析》7(6)43(1987)。
- (4) 武汉大学分析化学教研室、《分析化学下册》160(1977)。

(上接第49页)

C_3 之间,最好使其浓度分别高于和低于待测元素浓度的5%。配制浓度为 C_3 的标液。

按下列顺序测定:低标液→样品→高标液→样品→低标液→样品→高标液。

求出各溶液吸光度的平均值,设为 $A_{低}$ 、 A_x 、 $A_{高}$,各溶液浓度设为 $C_{低}$ 、 C_x 、 $C_{高}$ 。

$$\text{则 } C_x = C_{低} + \frac{(A_x - A_{低})(C_{高} - C_{低})}{A_{高} - A_{低}}$$

然后计算出试样中Cu(或Cd)含量。

3. 方法的准确度

用标准加入回收试验测定Cu、Cd的回收率。下面以测定Cu为例加以说明。

以上8次回收试验,平均回收率 $\bar{R}=98.5\%$,各次回收试验的标准偏差为 $\sigma_R=3.12\%$, $n=8$, $\alpha=0.05$,查表得 $t(n-1, \alpha)=t(7, 0.05)=2.36$ 。

八、结束语

本法在0.2~0.63mol硝酸介质中,硫代硫酸钠消除砷干扰,高氯酸冒烟消除钨、铌、钛等元素干扰,磷、钼、铋三元络合物被抗坏血酸还原为钼兰,络合物最大吸收峰为735纳米,表现摩尔吸光系数为 1.72×10^4 ,桑德尔指数为0.0018微克/厘米²。方法简单,快速。

表 6

试 样	试液原浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	加入浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	测出总浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率 (%)
加拿大	0.85	1	1.86	101
		2	2.76	96
成 都	0.44	0.5	0.92	96
		1	1.45	101
金川 I	0.24	0.25	0.50	101
		0.5	0.72	96
金川 II	0.15	0.25	0.39	96
		0.5	0.64	98

$$\text{现在 } \frac{|\bar{R} - 100\%|}{\sigma_R \sqrt{n}} = \frac{|98.5 - 100|}{3.12 \sqrt{8}} = 1.36 < 2.36$$

因此用标准加入回收法判定分析结果无系统误差(置信度为95%)。但是这一结论不是十分可靠的,这是因为此方法不能查出溶解样不完全,有背景干扰等原因造成的系统误差。