

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、钽等元素的干扰,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、钼钢中磷则称 0.2 克试样。

2. 分析高合金钢、钨、钼钢中磷，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

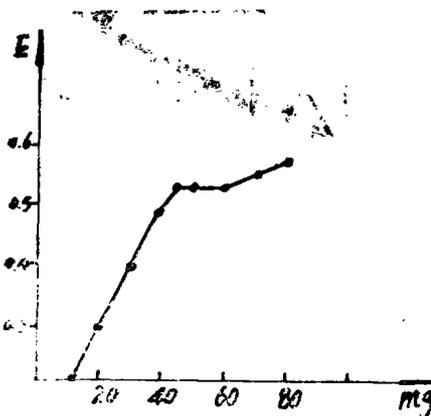


图1 钼酸铵用量

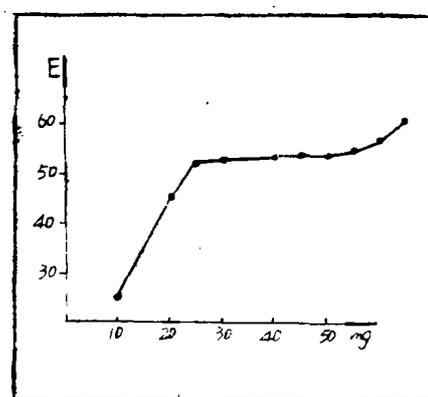


图2 硝酸铋用量

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。

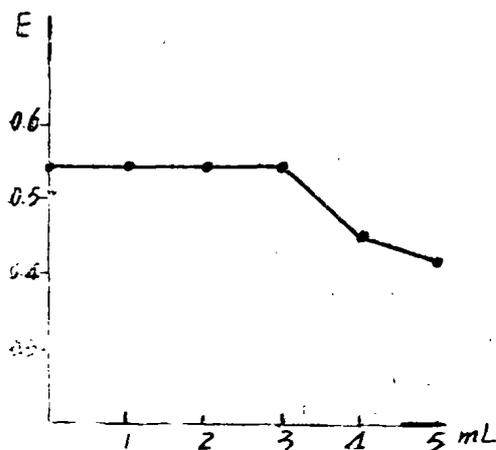


图3 过氯酸用量

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。

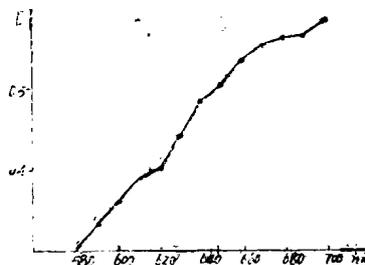


图4 Bi-P-MO兰吸收光谱曲线

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。

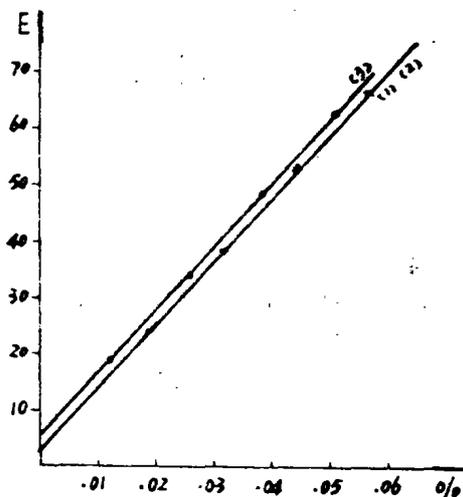


图5 检查线比较

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	0.0235×4 0.023×5		
0.023%	0.021×2		
	$\bar{X}=0.0235$	$\pm 4.4 \times 10^{-3}$	1.8
70-1	0.0532×4 0.0547		
0.054%	0.054×3 0.055		
	0.053×2		
	$\bar{X}=0.0538$	$\pm 5.1 \times 10^{-4}$	1.07
133-1	0.006×3 0.0059×2		
0.006%	0.0057×2 0.0056		
	0.0061×2		
	$\bar{X}=0.0059$	$\pm 1.7 \times 10^{-4}$	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。