

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T 547.4—2014

代替 YB/T547.4-1995

钒渣 磷含量的测定 铋磷钼蓝分光光度法

Vanadium slag—Determination of phosphorus conten—Bismuth phosphomolybdate
blue spectrophotometric method

2014 - 05 - 06 发布

2014 - 10 - 01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本部分按照 GB/T 1.1—2009 的规则进行起草。

YB/T 547 共分为 4 部分：

- 第 1 部分：钒渣 五氧化二钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法；
- 第 2 部分：钒渣 二氧化硅含量的测定 高氯酸脱水重量法；
- 第 3 部分：钒渣 氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法和 EDTA 滴定法；
- 第 4 部分：钒渣 磷含量的测定 铋磷钼蓝分光光度法。

本部分为 YB/T 547 的第 4 部分。

本部分代替 YB/T547.4—1995《钒渣化学分析方法 酸碱容量法和铋磷钼蓝光度法测定磷量》。

本部分与 YB/T547.4—1995 相比较，主要进行了如下修改：

——删除了“方法一 酸碱容量法测定磷量”，将标准名称修改为《钒渣 磷含量的测定 铋磷钼蓝分光光度法》；

——增加了警告、规范性引用文件、试验报告等章节及内容；

——测定范围修改为“0.05%~0.80%”；

——修改了样品分解和试液制备方法。

——酸度范围改为约 1.0 mol/L；

——显色液修改为酒石酸钾钠与钼酸铵的混合溶液；

——删除“阿拉伯树胶溶液”；

——增加了砷的干扰消除方法。

本部分的附录 A 为规范性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国生铁及铁合金标准化技术委员会（SAC/TC318）归口。

本部分起草单位：攀钢集团有限公司、国家钒钛制品质量监督检验中心、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人：郑小敏、苏洋、汪雪梅、杨新能、周开著、张洪、杨平、罗云川、陈自斌。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——YB/T547.4—1995；

——YB/T 547—1967。

钒渣 磷含量的测定 钒磷钼蓝分光光度法

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

本部分规定了钒磷钼蓝分光光度法测定磷含量。

本部分适用于钒渣中磷含量的测定，测定范围（质量分数）：0.050%~0.800%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单刻度容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单刻度吸量管

YB/T 008 钒渣

3 原理

试料经分解后，在硫酸介质中，用高锰酸钾将磷氧化为正磷酸。在约 1.0 mol/L 的酸度下，磷与钒及钼酸铵生成络合物，继以抗坏血酸还原成磷钼蓝，于分光光度计上 680 nm 处，测定其吸光度。

4 试剂与材料

安全警示：

1) 使用氢氟酸时需特别小心，最好戴医用橡胶手套，操作后必须立即洗手，以防止造成意外烧伤。

2) 使用高氯酸时不能带手套，使用高氯酸的通风柜应定期进行清洗。浓高氯酸（70%~72%）应存放在远离有机物及还原物质的地方，以防止相互接触后发生剧烈爆炸。

分析中除另有说明外，仅使用认可的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级以上蒸馏水或其纯度相当的水。

4.1 混合熔剂，2 份无水碳酸钠和 1 份硼酸研细后混匀，烘干，备用。

4.2 硝酸， ρ 1.42 g/mL。

4.3 盐酸， ρ 1.19 g/mL。

4.4 氢氟酸， ρ 1.15 g/mL。

4.5 高氯酸， ρ 1.67 g/mL。

4.6 氢溴酸—盐酸混合液，1+1。

氢溴酸（ ρ 1.48 g/mL）与盐酸（4.3）等体积混合。

4.7 硫酸，1+4。

4.8 硫酸，6+94。

12 mL 硫酸（1+1）用水稀释至 100 mL 容量瓶中。

4.9 高锰酸钾溶液，20 g/L。

4.10 过氧化氢，3%。

4.11 铋盐溶液，4.0 mg/mL。

称取 9.30 g 硝酸铋[Bi(NO₃)₃ · 5H₂O]，溶解在 1000 mL 硫酸(1+6)中。

4.12 显色液

称取 40 g 酒石酸钾钠和 50 g 钼酸铵[(NH₄)₆MO₇O₂₄ · 4H₂O]溶于水中，稀释至 1000 mL。

4.13 抗坏血酸溶液，20 g/L，用时现配。

4.14 钒底液

称取 0.1000 g 五氧化二钒（含量不小于 99.99%），加水 10 mL，滴加氢氧化钠（400 g/L）至溶解，用硫酸（4.7）调节至中性，再加入 30 mL 硫酸（4.7），定容至 100 mL。

4.15 磷标准溶液

4.15.1 磷标准储备溶液，100.0 µg/mL。

称取 0.439 4 g 预先于 105 °C 烘 1 h 并在干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾基准试剂，置于 400 mL 水中，用水溶解，加入 2 mL 硫酸（4.7），移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.15.2 磷标准溶液，10.0 µg/mL。

移取 25.00 mL 磷标准储备溶液（4.15.1），置于 250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

4.16 石墨粉。

5 仪器

分析中，仅用通常的实验室仪器，所用的容量瓶、吸量管应分别符合 GB/T 12806 和 GB/T 12808 要求。

6 试样

6.1 分析用试样应按 YB/T 008 进行取样和制备，试样应通过 0.125 mm 的筛孔。

6.2 分析用试样在 105 °C ±5 °C 温度下干燥 2 h，置于干燥器中冷却至室温备用。

7 分析步骤

7.1 试料

按表 1 称取试料，精确至 0.1 mg。

表1 试料量和分取试液体积

磷含量（质量分数），%	试料量，g	分取试液体积，mL	补加硫酸（4.8），mL
0.050~0.150	0.500	20.00	0
>0.150~0.300	0.250	20.00	0
>0.300~0.800	0.125	10.00	10.0

7.2 测定次数

同一试样，至少独立测定 2 次。

注：“独立”是指在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法，在短时间内对同一被测对象独立进行测试。

7.3 空白试验

随同试料进行空白试验。

7.4 验证试验

随同试料分析同类型标准样品。

7.5 测定

7.5.1 试料分解

7.5.1.1 酸分解法

将试料(7.1)置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 冲入少量水, 加 10 mL 硝酸(4.2), 20 mL 盐酸(4.3), 5 mL 氢氟酸(4.4)分解试料, 待分解完全后, 加入 30 mL 硫酸(4.7), 加热冒硫酸烟 2 min~3 min, 取下, 冷却后用水冲洗杯壁, 继续加热冒烟 2 min~3 min, 取下冷却。

7.5.1.2 混合熔剂熔融酸化法

将试料(7.1)倒入混合熔剂袋中, 将试料与熔剂混匀, 叠成锥体包紧, 放入石墨垫底坩埚中。移入高温炉, 打开炉门灰化滤纸, 灰化完后, 关闭炉门, 将炉温升至 $950\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融 15 min~25 min, 取出坩埚, 稍冷。

用镊子将熔块取出, 清除熔块表面的石墨粉。将熔块放在预先盛有 30 mL 硫酸(4.7)的烧杯中加热浸取, 至分解完全。

注1: 混合熔剂袋: 将半张滤纸折成锥形袋, 放于 30 mL 的坩埚中, 向每个袋中加入 4 g~5 g 混合熔剂(4.1)。

注2: 石墨垫底瓷坩埚: 将 50 mL 瓷坩埚盛满石墨粉(4.16), 移入高温炉, 关闭炉门, 再在 $850\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h, 用合适尺寸的圆球棒磨或容量瓶边压实边加石墨粉, 直至离瓷坩埚上口 10 mm 左右, 且全部覆盖瓷坩埚上口内表面, 石墨粉表面光滑, 无脱落。再次使用时, 除去表面石墨粉, 重新取 2 g 经 $850\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理过的石墨粉(4.16)于坩埚中, 用合适尺寸的圆球棒磨或容量瓶压实成凹形直至表面光滑。

7.5.2 磷的氧化

于试液(7.5.1)中滴加高锰酸钾溶液(4.9)至呈现稳定的紫红色, 煮沸 1 min~2 min, 取下, 滴加过氧化氢溶液(4.10)至高锰酸钾的紫红色刚刚褪去, 并过量 1 滴~2 滴, 煮沸 2 min, 取下, 冷却, 移入 200 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

混合熔融酸化分解试液, 氧化处理冷却后, 以快速滤纸过滤, 用水洗烧杯及滤纸 3 次~4 次, 滤液及洗液收集于 200 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

7.5.3 测量

按表 1 移取两份试液(7.5.2), 补加硫酸(4.8), 分别置于 50 mL 容量瓶中。

移取的试液中含砷量大于 0.1 mg 时, 按表 1 移取两份试液(7.5.2), 分别置于 100 mL 烧杯中, 补加硫酸(4.8), 加 5 mL 氢溴酸—盐酸混合液(4.6), 1 mL 高氯酸(4.5), 低温加热至冒高氯酸白烟, 取下, 冷却至室温, 用水冲洗杯壁, 继续加热冒高氯酸白烟, 取下, 冷却, 加 15 mL 水, 加热溶液盐类并蒸发至约 10 mL, 分别移入 50 mL 容量瓶中。

显色溶液: 于一份试液中加入 5.0 mL 铋盐溶液(4.11), 加 5.0 mL 显色液(4.12), 以少许水冲洗容量瓶瓶颈, 混匀, 放置 1 min, 加入 5.0 mL 抗坏血酸溶液(4.13), 用水稀释至刻度, 混匀。

参比溶液: 于另一份试液中加入 5.0 mL 铋盐溶液(4.11), 放置 1 min, 以少许水冲洗容量瓶瓶颈, 加入 5.0 mL 抗坏血酸溶液(4.13), 用水稀释至刻度, 混匀。

将显色液与参比溶液在室温下放置 20 min, 将部分显色溶液移入 1 cm 比色皿中, 以水为参比, 于分光光度计波长 680 nm 处, 测量其吸光度。从显色液的吸光度中减去参比溶液及空白溶液的吸光度, 获得净吸光度, 再以该净吸光度从校准曲线上查得相应的磷量。

7.6 校准曲线的绘制

移取 0、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 磷标准溶液(4.15.2), 分别置于一组 50 mL 容量瓶中。各加入 10.00 mL 钒底液(4.14), 以下按 7.5.3 显色溶液操作方法进行显色, 以零浓度为参比, 测量其吸光度。以减去空白后的净吸光度与磷量关系, 绘制校准曲线。

8 结果计算

8.1 磷含量的计算

按式(1)计算试样中磷含量 W_P (质量分数), 数值以%表示:

$$W_P = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times 10^3} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得的磷量, 单位为毫克(mg);

m ——试料量, 单位为克(g);

V ——试液定容体积, 单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液体积, 单位为毫升(mL)。

8.2 分析结果的确定和表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值如不大于表 2 规定的试验室内允许差, 则取其算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值大于表 2 规定的试验室内允许差, 则按附录 A 的规定追加测量次数并确定分析结果。

分析结果按 GB/T 8170 修约, 表示至小数后三位数字。

9 允许差

分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表2 允许差

% (质量分数)

含量范围	允许差	
	试验室内允许差	试验室间允许差
0.050~0.100	0.004	0.005
>0.100~0.200	0.008	0.010
>0.200~0.500	0.015	0.020
>0.500~0.800	0.020	0.025

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;
- 遵守本标准规定的程度;
- 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标准未包括的操作, 或者任选的操作。

附 录 A
(规范性附录)
试样分析结果接受程序流程图

