

汽油中磷含量测定法
(分光光度法)

1 主题内容与适用范围

本标准规定了汽油中磷含量的测定方法。

本标准适用于测定汽油中以五价磷酸酯、盐或两者共存的磷含量。测定范围为0.2~40mg/L。

2 方法概要

试样在氧化锌存在下,通过煅烧将有机物分解,其煅烧后的残余物在硫酸中溶解,并与钼酸铵、硫酸肼反应生成钼蓝络合物。在5cm光径的比色皿内,以蒸馏水作参比液,于820nm波长下,测其吸光度,根据钼蓝络合物的吸光度与磷浓度成比例,计算试样的磷含量。

3 仪器与材料

3.1 仪器

- 分光光度计:波长范围420~900nm,附有5cm和1cm的比色皿;
- 吸量管:10mL,分度值为0.1mL;2mL,分度值为0.02mL;
- 恒温浴:装有使100mL容量瓶能浸没到刻线处的支架,能恒温(85 ± 2)℃;
注:如果热水浴的温度低于83℃,其显色不完全;
- 冷却浴:装有使100mL容量瓶能浸没到刻线处的支架;
- 燃烧皿:古氏瓷蒸发皿,内外上釉,容量为100mL;
- 温度计:0~100℃,分度值为1℃;
- 容量瓶:100,1000mL;
- 高温炉;
- 注射器:10mL,装有5cm长的针头。

3.2 材料

滤纸:中速定量滤纸,直径为9cm。

4 试剂

本标准中所有试剂其纯度,除注明有特殊要求的外,均为分析纯试剂,水为蒸馏水。

- 钼酸铵(危险:燃烧时放出有毒气体,刺激皮肤和眼睛,吞下有害)。
- 硫酸肼(注意:有毒、致癌试剂)。
- 钼酸胂。
- 硫酸(注意:硫酸是强氧化剂,能引起严重烧伤)。
- 磷酸二氢钾。
- 氧化锌。

注：高松散密度的氧化锌可能引起喷溅，密度约 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的已证明较为满意。

5 准备工作

5.1 钼酸铵溶液的配制：用量筒取 225mL 硫酸，在不断搅拌下，慢慢地加到置于冷水浴里的，并盛有 500mL 水的烧杯中。待冷却到室温后，加入 20g 带四个结晶水的钼酸铵，搅拌到完全溶解为止。将溶液转移到 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻线。

注：当把硫酸加入到水中时，应戴防护面罩、橡胶手套、穿橡胶裙。

5.2 硫酸脲溶液的配制：用量筒取 1000mL 水倒入烧杯中，称取 1.5g 硫酸脲，加入到烧杯中溶解。

注：此溶液不稳定，应保存在带塞瓶中并放于暗处，有效期三周。

5.3 钼酸脲溶液的配制：吸取 25mL 钼酸铵溶液加入盛有约 50mL 水的 100mL 容量瓶中。再吸取 10mL 硫酸脲溶液加入该容量瓶中，用水稀释至刻线。

注：该试剂不稳定，应在 4h 之内使用。

5.4 硫酸溶液(1:10)的配制：用量筒取硫酸 100mL，在不断搅拌下，加入到在冷水浴中冷却的并盛有 1000mL 水的烧杯中。

5.5 磷标准母液的配制：取约 5g 的磷酸二氢钾，放在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 烧箱内干燥 3h，称取干燥后的磷酸二氢钾 $(4.393 \pm 0.002)\text{g}$ ，加入到盛有 150mL 硫酸溶液(5.4)的 1000mL 容量瓶中进行溶解，待完全溶解后，用水稀释至刻线。该溶液浓度为 $1.0\text{mgP}/\text{mL}$ 。

5.6 磷标准溶液的配制：用吸量管吸取磷标准母液 10mL，加入到 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻线。该溶液浓度为 $10\mu\text{gP}/\text{mL}$ 。

5.7 校正曲线的绘制

5.7.1 用吸量管分别取 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 和 4.0mL 的磷标准溶液，加入到 100mL 容量瓶中。

5.7.2 吸取 10mL 的硫酸溶液(5.4)分别加入到上述各容量瓶中，立即摇动混合均匀。

5.7.3 取新制备的钼酸脲溶液 50mL，加入到每一个容量瓶中，立即摇动均匀，用水稀释至 100mL 刻线。

5.7.4 将各容量瓶放到恒温浴中，使容量瓶中液面浸没到浴中液面下，在温度为 $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下保持 25min。

5.7.5 将各容量瓶移到冷却浴中，使溶液迅速冷却至室温。不要使溶液温度低于室温 3°C 。

注：在其中一个容量瓶内放一支洁净的温度计，以检查溶液的温度。

5.7.6 溶液冷却至室温后，从冷水浴中取出，在室温下静止 8~10min。

5.7.7 用 2.0mL 磷标准溶液在 5cm 光径的比色皿内，在 820nm 附近测定最大吸光度。最大吸光度的波长不能超过 830nm。

5.7.8 找出最大吸光度的波长后，在该波长下，以蒸馏水作参比液，分别测定空白及各标样的吸光度。

5.7.9 将各标样吸光度减去空白吸光度，并与对应的磷含量绘制标准曲线。

注：必须谨慎，尽可能避免污染。如果空白吸光度超过 0.04，应检查污染源，建议结果报废，重新用新鲜试剂和洁净的玻璃器皿。

5.7.10 对高含量样品使用 1cm 比色皿是允许的。

6 取样

按下表选择取样量。

表

磷含量, mg/L	取样量, mL
2.5 ~ 40	1.00
1.3 ~ 20	2.00
0.9 ~ 13	3.00
≤ 1	10.00

注: 当必须选择 10mL 试样时, 先将 2mL 试样加入 2g 氧化锌后点燃, 待试样冷却后, 再加入 2mL 试样, 以此类推。

7 试验步骤

7.1 将 $2g \pm 0.2g$ 的氧化锌放于洁净、干燥的燃烧皿中堆成锥形。

注: 为了获得测低含量磷的满意的准确性, 必须密切注意, 仪器洁净, 小心操作, 防止污染等预防措施, 所有玻璃器皿使用前用酸或某些手段清洗, 但不能用商品洗涤剂, 因这些化合物经常含有强烈的吸附玻璃上的碱性磷化物, 这些化合物不能用一般洗涤方法除掉, 最好将这些仪器专用于测定磷。

7.2 用玻璃棒在氧化锌堆的中间做一深坑。

7.3 将吸取的试样放在氧化锌坑内, 记下试样的温度, 并按 8.2 条校正到标准值。

注: 如果试样量为 10mL, 则应该用注射器分几次加入。将注射器针头尖端部分插入氧化锌堆中约三分之二处, 慢慢地放出 2mL 试样, 点燃试样, 让试样燃烧到熄灭为止, 待试样冷却后, 再继续放入 2mL 试样, 以此类推, 直至将 10mL 试样放完为止。

7.4 从试剂瓶重新取出约 0.2g 氧化锌, 盖住试样, 慢慢地敲打燃烧皿的边缘, 使氧化锌密集。

7.5 用瓦斯灯点燃试样, 使试样燃烧至熄灭。

7.6 用同样量的氧化锌做空白试验。

7.7 将盛有试样和不加试样(空白)的燃烧皿, 放在 $621 \sim 704^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中煅烧 10min。取出燃烧皿冷却, 并慢慢地敲打燃烧皿的边缘, 使氧化锌松散, 再将燃烧皿放到高温炉中煅烧 5min, 直到样品完全烧尽。

7.8 待试样冷却后, 量取 25mL 硫酸溶液(5.4)放于每个燃烧皿中。在加入硫酸溶液时, 应将燃烧皿边缘上的氧化锌冲洗到燃烧皿内。

7.9 用硅硼玻璃皿盖住燃烧皿, 在电热板上加热到氧化锌完全溶解为止。

7.10 将溶液通过滤纸滤到 100mL 容量瓶中。用水分几次洗涤玻璃皿和燃烧皿(总体积不超过 25mL)。将洗涤液通过滤纸也滤到 100mL 容量瓶中。

7.11 用吸量管吸取 50mL 新配制的钼酸胂溶液, 加入到每个容量瓶中, 用水稀释到 100mL 刻度处, 并混合均匀, 在混合后将盖子取下。

7.12 将 100mL 容量瓶放到 $85^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 恒温浴中, 容量瓶中液面要低于浴中液面, 保持 25min。

7.13 将 100mL 容量瓶移到冷却浴中, 迅速冷却至室温, 在室温下静止 8 ~ 10min, 用 5cm 光径的比色皿, 以蒸馏水作参比液, 在最大吸光度的波长下测其吸光度, 由每个试样的吸光度减去空白吸光度从标准曲线中查出相应的磷含量后, 计算结果。

8 计算

8.1 试样在实测温度 $t^{\circ}\text{C}$ 时磷含量 $X_1(\text{mg/L})$ 按式(1)计算:

$$X_1 = X/V \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: X ——从标准曲线上读取的磷含量, mg;

V ——试样的体积, mL。

8.2 试样在标准温度(20°C)下的磷含量 $X_2(\text{mg/L})$ 按式(2)计算:

$$X_2 = [1 + 0.001(t - 20.0)] \times X_1 \dots\dots\dots (2)$$

式中： t ——实测试样的温度，℃。

9 精密度

按下述规定判断测定结果的可靠性(95%置信水平)。

9.1 重复性：同一操作者重复测定所得的两个结果之差不应大于下列数值。

磷含量, mg/L	重复性, mg/L
0.2 ~ 1.3	0.05
> 1.3 ~ 40	平均值的 7%

9.2 再现性：两个实验室各自所得的两个结果之差不应大于下列数值。

磷含量, mg/L	再现性, mg/L
0.2 ~ 1.3	0.13
> 1.3 ~ 40	平均值的 13%

10 报告

取重复测定两个结果的算术平均值。并校正到 20℃ 时标准值作为测定结果。

磷含量低于 2.5mg/L 的结果取到 0.01mg/L；对于高磷含量的结果取到 1mg/L。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由兰州炼油化工总厂负责起草。

本标准主要起草人李隆昌、张兰琴。

本标准参照采用美国试验与材料协会标准 ASTM D3231—83《汽油中磷含量测定法》。