

中华人民共和国国家标准

GB/T 7816—XXXX

GB/T 7816—2018

工业黄磷

Yellow phosphorus for industrial use

(征求意见稿)

(草案)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 7816—2018《工业黄磷》，与 GB/T 7816—2018 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- a) 修改了砷的指标（见第 5 章，2018 年版第 4 章）；
- b) 增加了砷的原子荧光分光光度法（见 6.7.3）；
- c) 修改了标志的要求（见第 8 章）；
- d) 修改了包装的要求（见第 9 章）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC63）归口。

本文件主要起草单位：。

本文件主要起草人：

本文件于 1987 年首次发布，1998 年第一次修订，2018 年第二次修订，本次为第三次修订。

工业黄磷

警示：按GB 12268—2012第6章的规定，本产品属于第4类4.2项易于自燃的物质和第6类6.1项毒性物质，操作时应小心谨慎。本文件的试验方法中试样和使用的部分试剂具有毒性、易燃性或腐蚀性，必须在通风橱中小心谨慎操作！如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。使用易于自燃的物质时，严禁使用明火加热。

1 范围

本文件规定了工业黄磷的要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输、贮存。
本文件适用于工业黄磷。

注：该产品主要用于制造赤磷、磷酸、磷的化合物和磷酸盐等。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 190 危险货物包装标志

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 23947.1—2009 无机化工产品中砷测定的通用方法 第1部分：二乙基二硫代氨基甲酸银光度法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB 12268—2012 危险物品名表

GB 12463—2009 危险货物运输包装通用技术条件

GB 16473 黄磷包装

GB 19358 黄磷包装安全规范 使用鉴定

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第3部分：试剂及制品的制备

JT 617.4 危险货物道路运输规则 第4部分：运输包装使用要求

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 分子式和相对分子质量

分子式：P 或 P₄

相对分子质量：30.97或123.9（按2022年国际相对原子质量）

5 要求

5.1 外观：常温下，优等品为淡黄色至微黄绿色的石蜡状固体；一等品为黄绿色至棕绿色的石蜡状固体。

5.2 工业黄磷按本文件规定的试验方法检测应符合表 1 的规定。

表1

项 目	指 标	
	优等品	一等品
黄磷（P）w/ %	≥ 99.90	≥ 99.50
不溶物w/ %	≤ 0.10	≤ 0.50
砷（As）w/ %	≤ 0.06	≤ 0.08

6 试验方法

6.1 一般规定

本文件所用试剂和水在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和GB/T 6682—2008中规定的三级水。试验中所用杂质标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按HG/T 3696.2、HG/T 3696.3的规定制备。

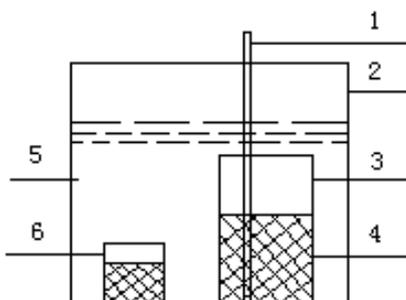
6.2 外观检验

在自然光条件下，用目视法判定样品杯中样品的外观。

6.3 试样的制备

利用图 1 的装置制备试样。

戴好橡胶手套，将装有黄磷的样品杯放入水浴缸中，加热至约 70 °C使黄磷熔融。用内径为 1 至 5mL 吸量管插入样品杯中，缓缓搅拌后，提取需要量的黄磷。用手指封住采样管上端，慢慢地将采样管提到水层（注意：采样管底端不要离开水面），将管中黄磷注入预先放进水浴中的瓷坩埚里。将盛有试样的瓷坩埚从水浴中取出，置于冷水中冷却，待黄磷凝固后，用镊子取出，储存于装有水的广口瓶中，备用。



标引序号说明：

- 1——采样管；
- 2——水浴缸；
- 3——样品杯；
- 4——黄磷层；
- 5——热水；
- 6——瓷坩埚（15 mL）。

图1 试样制备装置

6.4 黄磷含量

6.4.1 黄磷含量以磷（P）的质量分数 w_1 计，按公式（1）计算：

$$w_1 = 100\% - w_2 \dots\dots\dots(2)$$

式中：

w_2 ——不溶物含量，按 6.6 的规定测定。

6.5 不溶物含量的测定

6.5.1 原理

将黄磷试样溶解在二硫化碳中，通过抽滤、干燥、称量，计算出不溶物的含量。

6.5.2 试剂或材料

6.5.2.1 二硫化碳；

6.5.2.2 无水乙醇。

6.5.3 仪器设备

6.5.3.1 玻璃砂坩埚：滤板孔径为 $5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ ；

6.5.3.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在 $105\ ^\circ\text{C} \sim 110\ ^\circ\text{C}$ 。

6.5.4 试验步骤

用镊子夹取约 $1\ \text{g} \sim 2\ \text{g}$ 试样，迅速用滤纸吸干试样表面附着的水分，置于盛有无水乙醇的 50 mL 烧杯中脱水。用镊子取出，用滤纸吸干并迅速放入装有水的称量过的称量瓶中进行称量，精确至 0.01g。

将在 105 °C~110 °C 烘至质量恒定的玻璃砂坩埚与真空抽滤瓶连接，向玻璃砂坩埚中加入 15 mL 二硫化碳，迅速用滤纸吸干已称量过的黄磷试样表面附着的水分并置于玻璃砂坩埚中，待黄磷溶解后，接通有吸附和缓冲装置的真空泵进行抽滤（滤液参见附录 A 处理）。当液层近干时停止抽滤。再加入 5 mL 二硫化碳，溶解后抽滤。这样反复操作，直至黄磷全部溶解滤净，以滤液滴在滤纸上，挥发后不冒白烟为止。将洗好的玻璃砂坩埚于室温下，待二硫化碳全部挥发后，置于 105 °C~110 °C 的电热恒温干燥箱中，烘至质量恒定（精确至 0.0001 g）。

6.5.5 试验数据处理

不溶物含量以质量分数 w_2 计，按公式（2）计算：

$$w_2 = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3} \times 100\% \dots \dots \dots (2)$$

式中：

m_1 ——玻璃砂坩埚的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——玻璃砂坩埚与干燥后不溶物的质量的数值，单位为克（g）；

m_3 ——装有水的称量瓶的质量的数值，单位为克（g）；

m_4 ——装有水的称量瓶与试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.02 %。

6.6 砷含量的测定

6.6.1 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

6.6.1.1 原理

见 GB/T 23947.1—2009 的第 2 章。

6.6.1.2 试剂或材料

见 GB/T 23947.1—2009 的第 3 章。

6.6.1.3 仪器设备

见 GB/T 23947.1—2009 的第 4 章。

6.6.1.4 试验步骤

6.6.1.4.1 试验溶液的制备

用镊子夹取约 1 g 试样，迅速用滤纸吸干试样表面附着的水分，置于盛有乙醇的 50 mL 烧杯中脱水。用镊子取出，用滤纸吸干并迅速放入装有水的称量过的称量瓶中进行称量，精确至 0.01 g。将试样置于盛有 70 mL 硝酸溶液（7+5）的 250 mL 带柄瓷皿中，盖上表面皿，放在热水浴上缓缓加热。试样与硝酸的反应程度随温度的上升而加剧。当反应剧烈时，从水浴上移开瓷皿，必要时置于冷水中冷却；反之再放在水浴上加热。控制反应的剧烈程度，不使试样较小颗粒浮在硝酸溶液的表面，避免黄磷接触空气而燃烧，在黄磷溶解过程中不得移开表面皿。热水浴溶样大概 8 小时，当全部黄磷均被氧化成磷酸后，提起表面皿，用少量水冲洗表面皿。向瓷皿内加入 30 mL 硫酸溶液（1+2），放在电炉上缓缓蒸发，

至冒出三氧化硫白烟为止，取下瓷皿，冷却。将溶液全部移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

空白试验溶液的制备：在制备试验溶液的同时，除不加试料外，其他操作和加入的试剂量与试验溶液制备相同。

6.6.1.4.2 工作曲线的绘制

按 GB/T 23947.1—2009 的 5.3 的规定进行操作。

6.6.1.4.3 测定

用移液管移取 2 mL 试验溶液和空白试验溶液，分别置于砷化氢发生瓶中，各加 10 mL 盐酸溶液 (1+2)，加水至体积约为 40 mL。然后按 GB/T 23947.1—2009 的 5.4 进行操作，并从工作曲线上查得试验溶液和空白溶液总砷的质量。

6.6.1.5 试验数据处理

砷含量以砷 (As) 的质量分数 w_3 计，按公式 (3) 计算：

$$w_3 = \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - m_3) \times (V/100)} \times 100\% \dots \dots \dots (3)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中砷的质量的数值，单位为克 (g)；

m_2 ——从工作曲线上查出的试验溶液中砷的质量的数值，单位为克 (g)；

m_3 ——装有水的称量瓶的质量的数值，单位为克 (g)；

m_4 ——装有水的称量瓶与黄磷试料的质量的数值，单位为克 (g)；

V ——移取试验溶液的体积，单位为毫升 (mL)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.0005 %。

6.6.2 原子荧光分光光度法 (仲裁法)

6.6.2.1 原理

试样经加酸处理后，加入硫脲和抗坏血酸使五价砷预还原为三价砷，再加入硼氢化钠或硼氢化钾使还原生成砷化氢，由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷，在砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光，其荧光强度在固定条件下与被测溶液中的砷浓度成正比，与标准系列比较定量。

6.6.2.2 试剂或材料

6.6.2.2.1 水：GB/T 6682—2008 中一级水。

6.6.2.2.2 盐酸：优级纯。

6.6.2.2.3 硝酸：优级纯。

6.6.2.2.4 盐酸溶液：1+19。

6.6.2.2.5 硝酸溶液：1+1。

6.6.2.2.6 硝酸溶液：1+4。

6.6.2.2.7 硫脲-抗坏血酸溶液：称取 12.5 g 硫脲和 12.5 g 抗坏血酸于烧杯中，用水溶解并稀释至 250 mL，摇匀。该溶液含有硫脲 50 g/L，抗坏血酸 50 g/L。加有效期

6.6.2.2.8 硼氢化钾-氢氧化钠溶液：称取 5.0 g 氢氧化钠和 20.0 g 硼氢化钾于聚乙烯烧杯中，用水溶解并稀释至 1000 mL，贮存于聚乙烯瓶中。

6.6.2.2.9 砷标准贮备液：1 mL 溶液含砷（As）0.1 mg。移取 10.00 mL 按 HG/T3696.2 配制的砷标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。现配现用。

6.6.2.2.10 砷标准溶液：1 mL 溶液含砷（As）0.2 μg。移取 10.00 mL 砷标准贮备液于 100 mL 容量瓶中，加 5.0 mL 盐酸，用水稀释至刻度，混匀。临用时移取此溶液 2.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中，加 5.0 mL 盐酸，用水稀释至刻度，混匀。

6.6.2.3 仪器设备

6.6.2.3.1 原子荧光光谱仪。

6.6.2.3.2 砷空心阴极灯。

6.6.2.4 试验步骤

6.6.2.4.1 玻璃仪器的预清洗

试验所用玻璃器皿使用前应使用硝酸溶液（6.6.2.2.6）浸泡 24 h，然后用水冲洗干净备用。

6.6.2.4.2 工作曲线的绘制

分别取 0.00 mL（空白）、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 砷标准溶液于 5 个 100 mL 容量瓶中，分别加入 5.0 mL 盐酸，10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液，放置 30 min 后用水稀释至刻度，摇匀。此系列溶液中砷的质量浓度分别为 0 μg/L、4 μg/L、8 μg/L、12 μg/L、16 μg/L。

仪器稳定后，以硼氢化钾-氢氧化钠溶液为还原剂，以盐酸溶液为载流溶液，在仪器最佳工作条件下测定其荧光值。以测得的荧光值为纵坐标，相对应的砷的质量浓度（μg/L）为横坐标绘制工作曲线并计算回归方程。

使用原子荧光光谱仪测定时，所需的硼氢化钾溶液浓度、载流溶液浓度以及各种元素工作曲线线性范围、样品溶液的 pH 等会因仪器的型号不同而有差异，使用者可根据仪器型号选择最佳测试条件。

6.6.2.4.3 试验溶液的测定

用移液管移取 20 mL 试验溶液（见 6.6.1.4.1）至 100 mL 容量瓶中，加入 5.0 mL 盐酸、10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液，摇匀放置 30 min 后用水稀释至刻度，摇匀。按 6.6.2.4.2 的步骤进行测定，由工作曲线或回归方程查得或计算出砷的质量浓度。

6.6.2.5 试验数据处理

砷含量以砷（As）的质量分数 w_3 计，按公式（4）计算：

$$w_3 = \frac{\rho V \times 10^{-9}}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (4)$$

式中：

ρ ——由工作曲线或回归方程查得或计算出的砷的质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；

V ——试样溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值不大于0.00005 %。

6.6.3 电感耦合等离子体发射光谱法

6.6.3.1 原理

试样溶液经雾化系统雾化后形成气溶胶，由载气带入等离子体，在高温和惰性气体中被气化、原子化、激发和电离。砷原子或离子被激发时，电子在原子内不同能级跃迁，当由高能态向低能态跃迁时产生特征辐射，通过确定这种特征辐射的波长及其相对强度，可对砷进行定量分析。

6.6.3.2 试剂或材料

6.6.3.2.1 盐酸溶液：1+1，用优级纯试剂配制。

6.6.3.2.2 砷标准溶液：1 mL 溶液含砷（As）0.01 mg。用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的砷标准贮备溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液现用现配。

6.6.3.2.3 水：符合 GB/T 6682—2008 二级水的要求。

6.6.3.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）。

6.6.3.4 试验步骤

6.6.3.4.1 标准曲线的绘制

按表 2 的规定移取砷标准溶液，置于 6 个 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

表 2

杂质元素	移取标准溶液的体积/mL					
	1	2	3	4	5	6
砷	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80

调试电感耦合等离子体发射光谱仪，使用轴向观测方式，于 188.980 nm 测定波长，测定标准溶液中砷元素的发射强度，以砷元素标准溶液的质量浓度（mg/L）为横坐标，对应的发射强度为纵坐标绘制标准曲线。

6.6.3.4.2 试验

用移液管移取 1 mL 试验溶液（6.6.1.4.1）和空白试验溶液（6.6.1.4.1）按照相同条件分别测定砷元素的发射强度。从标准曲线上查出砷的质量浓度（mg/L）。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

6.6.3.5 试验数据处理

砷含量以质量分数 w_3 计，按公式（5）计算：

$$w_3 = \frac{(\rho - \rho_0) \times 0.1 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \% \dots\dots\dots (5)$$

式中：

ρ ——由标准曲线上查得试验溶液中杂质元素的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——由标准曲线上查得空白试验溶液中杂质元素的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差不大于 0.002 %。

7 检验规则

7.1 本文件要求中所列指标项目均为出厂检验项目，应逐批检验。

7.2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的同一等级的工业黄磷为一批，每批产品不超过 150 t。

7.3 采样应符合 GB/T 6678 和 GB/T 6680 的规定。产品采用槽罐包装，采样时，将槽罐中的黄磷加热熔融，将玻璃采样器，垂直插入至底部。关闭锥形阀，停留片刻提起采样器，将管中试样放入盛有热水的样品杯中（样品杯可用容积为 1L 的搪瓷杯），样品杯置于装有热水的金属桶中，采样量不应少于 200 g。将样品杯上粘贴标签，注明生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名，并牢固贴有“易于自燃的物质”和“毒性物质”标签。

7.4 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

7.5 检验结果如有指标不符合本文件要求，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求时，则整批产品为不合格。

8 标志和随行文件

8.1 工业黄磷包装容器上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期、本文件编号和 GB 190—2009 中规定的“易于自燃的物质”和“毒性物质”标志以及 GB/T 191—2008 中规定的“向上”标志。

8.2 每批出厂的工业黄磷都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本文件的证明和本文件编号。

9 包装、运输、贮存

9.1 工业黄磷产品包装的包装类别应符合 GB 12268—2012 中表 1 的规定，包装件限制质量应符合 GB 12463—2009 中附录 A 的要求。当采用铁路运输时，其包装还应符合《铁路危险货物运输管理规则》的要求。工业黄磷的包装应符合 GB 19358 和 GB 16473 的要求。

9.2 工业黄磷运输应符合《铁路危险货物运输管理规则》、JT 617.4 的规定。运输过程中应有遮盖物，防止暴晒。防止猛烈撞击。防止包装破损。严禁与氧化剂、发泡剂、卤素、金属粉末等同车混运。装卸时应轻拿轻放，严禁撞击。

9.3 工业黄磷是易于自燃的物质和毒性物质，沉于水下，储罐应设置在远离火种、热源。不应与氧化剂、发泡剂、卤素、金属粉末等同仓共贮。引用相关国家标准

附录 A

(资料性附录)

二硫化碳滤液的处置方法

A.1 为了回收溶剂，将溶有磷的有机溶液在剧烈搅拌下，用饱和硫酸铜溶液进行处理，直到有机相中的烟雾消失为止。此时的磷变成无危险的化合物而沉淀下来，分出有机层，过滤后进行蒸馏提纯。此操作应在通风橱中进行。

A.2 在有资质的单位或专业部门的监管下对测定黄磷后的二硫化碳溶液进行燃烧处理。燃烧的场地应远离居民住宅，公共建筑物、道路、农田作物 1 km 以上。燃烧场地应挖成沟。点火用的火把绑在 3 m~4 m 长的杆子上。
