

铁矿石化学分析方法
乙酸丁酯萃取-钼蓝光度法测定磷量

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.18—86

Methods for chemical analysis of iron ores
The n-butyl acetate extraction-molybdenum
blue photometric method for the determination
of phosphorus content

代替 GB 1369—78

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中磷量的测定。测定范围：0.002~0.050%。
本标准遵守GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

试样于聚四氟乙烯烧杯中，加盐酸、硝酸、氢氟酸分解，高氯酸冒烟。加稀硫酸溶解盐类，过滤。残渣以混合熔剂熔融，与滤液合并。于硫酸介质中加入钼酸铵，用乙酸丁酯萃取生成的磷钼酸，继以氯化亚锡还原并反萃取到水相中，在波长720nm处，测量其吸光度，借此测定磷量。

2 试剂

- 2.1 混合熔剂：二份无水碳酸钠与一份硼酸混匀，研细后使用。
- 2.2 盐酸 (ρ 1.19g/ml)。
- 2.3 盐酸 (1 + 5)。
- 2.4 硝酸 (ρ 1.42g/ml)。
- 2.5 氢氟酸 (ρ 1.15g/ml)。
- 2.6 氢溴酸 (1 + 4)。
- 2.7 硫酸 (1 + 2)：将100 ml 硫酸(ρ 1.84g/ml)缓慢地加到200 ml 水中，冷却后稀释至300 ml，混匀。
- 2.8 高氯酸 (ρ 1.67g/ml)。
- 2.9 乙酸丁酯。
- 2.10 三氯甲烷。
- 2.11 甲基异丁基酮。
- 2.12 亚硝酸钠溶液 (5%)。
- 2.13 钼酸铵溶液 (15%)：称取15g钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]，置于烧杯中，加水溶解并稀释至100 ml，过滤后使用。
- 2.14 氯化亚锡溶液 (1%)：称取1g氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O)，置于干燥的烧杯中，加入8 ml 盐酸(2.2)，溶解后加水稀释至100 ml，混匀。
- 2.15 铜铁试剂溶液 (8%)：称取8g铜铁试剂溶于近100 ml 水中，以水稀释至100 ml，混匀。干过滤入棕色瓶中，备用 (用时现配，室温高时须用冰水或流水冷却)。
- 2.16 硫酸亚铁溶液 (5%)：称取5g硫酸亚铁 (FeSO₄·7H₂O)，置于烧杯中，加5 ml 硫酸 (1 + 6) 使其溶解，用水稀释至100 ml，混匀 (用时现配)。
- 2.17 除磷的铁溶液 (20mg/ml)：称取25g三氯化铁 (FeCl₃·6H₂O)，置于500 ml 烧杯中，加入

60 ml 盐酸 (5 + 3), 溶解后移入 250 ml 分液漏斗中, 用盐酸 (5 + 3) 洗净烧杯, 洗液并入分液漏斗中, 加 70 ml 甲基异丁基酮 (2.11), 振荡 1 min, 静置分层, 将水相放入另一分液漏斗中, 加 30 ml 甲基异丁基酮, 同上述操作萃取一次, 弃去水相 (应无色), 将有机相合并。加 50 ml 水, 振荡 1 min, 静置分层, 将水相放入 500 ml 烧杯中, 再用 50 ml 水同样反萃取一次, 两次水相合并 (此时有机相应无色)。将溶液煮沸约 5 min, 除去部分有机物, 滤入 250 ml 容量瓶中, 用盐酸 (1 + 19) 洗净滤纸, 加 5 ml 盐酸 (2.2), 以水稀释至刻度, 混匀。

2.18 磷标准溶液:

2.18.1 称取 0.4393 g 预先在 105 ~ 110 °C 烘干 1 h 的磷酸二氢钾 (优级纯), 置于烧杯中, 加水溶解, 移入 1000 ml 容量瓶中, 加 50 ml 硝酸 (2.4), 冷至室温, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 ml 含 100.0 µg 磷。

2.18.2 移取 50.0 ml 磷标准溶液 (2.18.1), 置于 500 ml 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 ml 含 10.0 µg 磷。

3 试样

3.1 一般试样粒度应小于 100 µm, 如试样中结合水或易氧化物质含量高时, 其粒度应小于 160 µm。

3.2 预干燥不影响组成者应按 GB 6730.1—86 《铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备》进行。

4 分析步骤

4.1 测定数量

同一试样, 在同一试验室, 应由同一操作者在不同时间内进行 2 ~ 4 次测定。

4.2 试样量

按表 1 称取试样。

表 1

磷 量, %	试样量, g
0.002 ~ 0.020	0.5000
0.020 ~ 0.040	0.2500
0.040 ~ 0.050	0.2000

4.3 空白试验

随同试样做空白试验, 所用试剂须取自同一试剂瓶。

4.4 校正试验

随同试样分析同类型 (指分析步骤相一致) 的标准试样。

4.5 测定

4.5.1 试样的分解

4.5.1.1 将试样 (4.2) 置于 400 ml 聚四氟乙烯烧杯中, 加水润湿, 加 25 ml 盐酸 (2.2), 低温加热 30 ~ 60 min, 加 5 ml 硝酸 (2.4), 提高温度, 继续加热 10 ~ 15 min, 加 5 ml 氢氟酸 (2.5)、5 ml 高氯酸 (2.8), 再继续蒸发冒高氯酸白烟至呈湿盐状, 取下。

注: ① 可用玻璃烧杯代替聚四氟乙烯烧杯, 但不加氢氟酸 (2.5)。

② 低温加热, 试样易于分解完全, 此时切勿煮沸。

③ 若试样含砷时, 待蒸发至冒高氯酸白烟时, 取下稍冷, 加 5 ml 盐酸 (2.2)、20 ml 氢溴酸 (2.6), 再继续蒸发冒高氯酸白烟至呈湿盐状, 取下。

4.5.1.2 加9 ml 硫酸(2.7), 加热后加30~40 ml 水, 使盐类溶解并煮沸2~3 min, 不溶残渣用中速滤纸过滤。用热水洗涤烧杯3~4次, 用擦棒擦净烧杯, 再洗涤残渣及滤纸至近中性(用pH试纸检查)。将滤液及洗液加热浓缩至40~50 ml, 作为主液保存。

注: ①如试样量中含钛大于0.9 mg或含铌大于0.1 mg时, 此时应加入12 ml 硫酸(2.7)代替9 ml 硫酸(2.7), 以备在以后分析步骤中取分液用铜铁试剂—三氯甲烷萃取以分离钛、铌。

②在过滤前溶液如出现锰的紫色, 可滴加亚硝酸钠溶液(2.12)使其还原。

③如无不溶残渣可不过滤。试样含钛量高时, 用慢速滤纸加纸浆过滤以防止穿滤。

4.5.2 残渣的处理

将滤纸连同残渣置于铂坩锅中, 烘干, 灰化, 在约800℃灼烧10~20 min, 冷却, 加0.5~1.5 g 混合熔剂(2.1), 混匀。于900~950℃熔融5~10 min, 冷却。用水洗净坩锅外壁, 将坩锅放入盛主液的烧杯中, 加热煮沸使熔融物溶解。用水洗出坩锅, 冷却至室温。将溶液移入100 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

注: ①试样分解时, 若使用的是玻璃烧杯, 则在坩锅经灼烧、冷却后, 滴加2~3滴水润湿残渣, 加5 ml 氢氟酸(2.5)、2 ml 盐酸(2.2)、1~2 ml 高氯酸(2.8), 低温加热并蒸发至冒尽高氯酸白烟。残渣多时, 再加2 ml 高氯酸(2.8), 蒸发至干。于约800℃灼烧7~10 min, 冷却。以下按4.5.2中自加0.5~1.5 g 混合熔剂(2.1)起进行。

②如试样中有铅、钡存在时, 所产生的硫酸盐沉淀可在稀释溶液至刻度混匀后过滤除去。

4.5.3 测量

4.5.3.1 一般试样

移取20.0 ml 溶液置于100 ml 分液漏斗中, 加20 ml 乙酸丁酯(2.9)、3 ml 钼酸铵溶液(2.13), 立即振荡45 s(成批分析时, 每加入钼酸铵溶液后立即振荡萃取, 切勿成批加完试剂后才萃取)。静置分层, 待两相溶液澄清后, 弃去水相。加10 ml 盐酸(2.3), 振荡5 s, 静置分层后弃去水相。摇动下加入15.0 ml 氯化亚锡溶液(2.14), 振荡25 s, 放置10 min, 用滤纸擦净漏斗内颈, 将下层蓝色水溶液先弃去一部分, 然后放入1 cm 比色皿中, 在分光光度计上, 波长720 nm 处, 以水作参比测量其吸光度(在30 min 内测量完毕)。减去随同试样空白的吸光度, 从工作曲线上查出相应的磷量。

注: ①如被移取溶液中有28 μg 钒(V), 可在加钼酸铵溶液(2.13)之前, 加0.5~1 ml 硫酸亚铁溶液(2.16)使其还原为低价以消除干扰, 然后再从加3 ml 钼酸铵溶液(2.13)起进行。1 ml 硫酸亚铁溶液可以消除300 μg 钒的干扰。如按4.5.3.2含钛、铌试样处理时, 则可不加硫酸亚铁溶液(2.16)。

②当温度低于15℃时, 将分液漏斗置于30℃水中加热后再加乙酸丁酯及钼酸铵溶液。这样萃取后溶液分层快易澄清。

4.5.3.2 试样量中钛量大于0.9 mg 或铌量大于0.1 mg

移取20.0 ml 溶液(4.5.2), 置于100 ml 分液漏斗中, 加15 ml 三氯甲烷、10 ml 铜铁试剂溶液(2.15), 振荡1 min, 静置分层, 弃去有机相[如试样中铁量大于60%且称取0.5000 g 试样, 则加20 ml 三氯甲烷代替15 ml 三氯甲烷。在弃去有机相后, 补加1滴铜铁试剂溶液(2.15), 此时若出现黄色沉淀, 须补加1 ml 铜铁试剂溶液, 再加15 ml 三氯甲烷萃取分离一次]。加7 ml 三氯甲烷, 振荡1 min, 静置分层, 弃去有机相, 再用三氯甲烷萃取一次(此时有机相应无色, 否则须再萃取一次), 弃去有机相。加3 ml 钼酸铵溶液(2.13), 摇匀, 放置1 min, 加20 ml 乙酸丁酯(2.5), 以下按4.5.3.1自立即振荡45 s 起进行。

4.6 工作曲线的绘制

移取12.50 ml 除磷的铁溶液(2.17)7份, 分别放入一组150 ml 烧杯中, 分别加入0.00, 1.00, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00, 12.50 ml 磷标准溶液(2.18.2), 各加5 ml 硝酸(2.4)、3 ml 高氯酸(2.8), 加热蒸发冒高氯酸白烟至呈湿盐状, 取下, 加9 ml 硫酸(2.7)、40 ml 水, 煮沸冷却后分别移入100 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。以下按4.5.3.1进行, 测量其吸光度。减去补偿溶液(不加磷标准溶液者)的吸光度后, 以磷量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

5 分析结果的计算

5.1 按下式计算磷的百分含量:

$$P(\%) = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1 \times 10^6} \times 100 \times K$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得的磷量, μg ;

m ——试样量, g ;

V ——试液总体积, ml ;

V_1 ——分取试液体积, ml ;

K ——由公式 $K = \frac{100}{100 - A}$ 所得的换算系数 (如使用预干燥试样, 则 $K = 1$), A 是按 GB 6730.3—86《铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样中吸湿水量》测定得到的吸湿水质量百分数。

5.2 分析值的验收:

当平行分析同类型标准试样所得的分析值与标准值之差不大于表 2 所列的允许差时, 则试样分析值有效, 否则无效, 应重新分析。分析值是否有效首先取决于平行分析的标准试样的分析值是否与标准值一致。

当所得试样的两个有效分析值之差, 不大于表 2 所列允许差时, 则可予以平均, 计算为最终分析结果; 如二者之差大于允许差时, 则应按附录 A 的规定, 进行追加分析和数据处理。

5.3 最终结果的计算:

试样有效分析值的算术平均值为最终分析结果。平均值计算至小数第五位, 并按数字修约规则的规定修约至小数第四位。

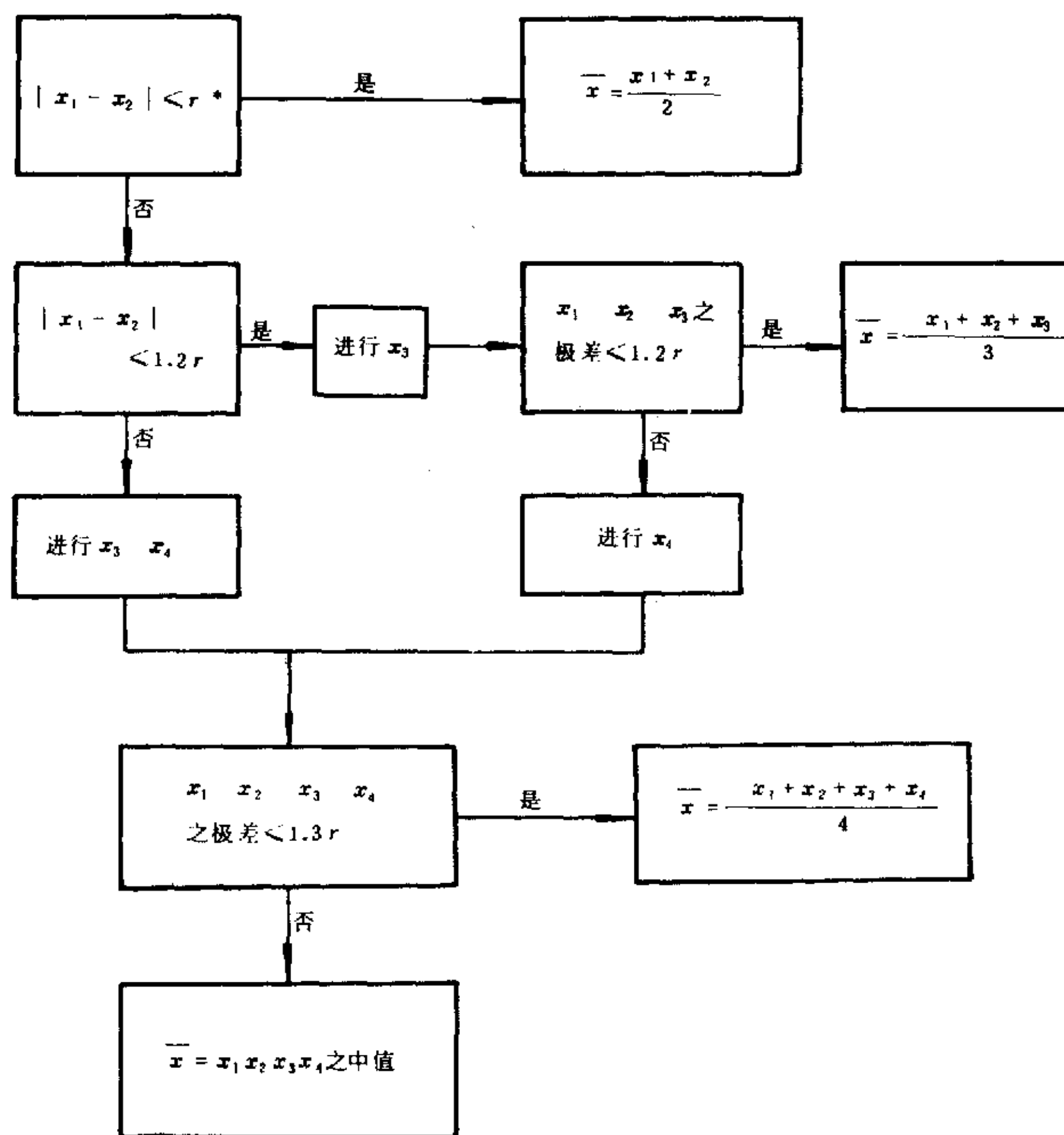
6 允许差

表 2

%

磷 量	标样允许差	试样允许差
0.0020 ~ 0.0050	± 0.0006	0.0008
> 0.0050 ~ 0.0100	± 0.0009	0.0012
> 0.0100 ~ 0.0300	± 0.0014	0.0020
> 0.0300 ~ 0.0500	± 0.0021	0.0030

附录 A
验收试样分析值程序
(补充件)



附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由包头钢铁公司负责起草。

本标准由首钢钢铁公司起草。

本标准主要起草人朱启碧。

* r即表2中所列允许差。