

铁矿石化学分析方法 容量法测定磷量

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.20—86

Methods for the chemical analysis of iron ores
The volumetric method for the determination
of phosphorus content

代替 GB 1369—78

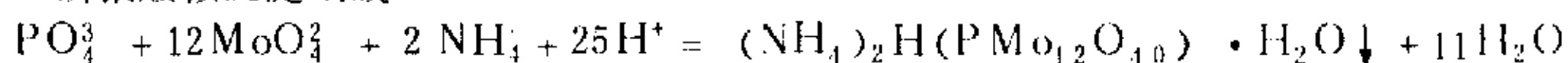
本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中磷量的测定。测定范围：0.030～3.000%。
本标准遵守GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

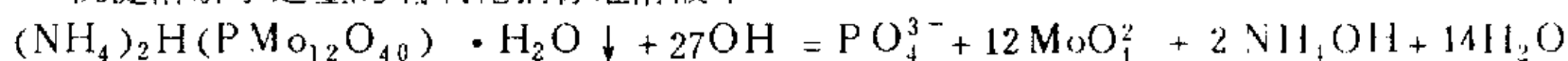
试样用盐酸、硝酸、高氯酸分解，过滤；残渣用氢氟酸除硅、碳酸钠熔融，用稀盐酸浸取后，加三氯化铁，用氢氧化铵沉淀回收磷。在含有适量硝酸和硝酸铵的条件下，加钼酸铵使生成磷钼酸铵沉淀。此沉淀溶于过量的氢氧化钠标准溶液中，过剩的氢氧化钠用硝酸标准溶液滴定，借此测定磷量。

原理：

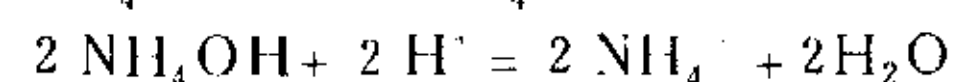
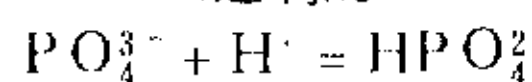
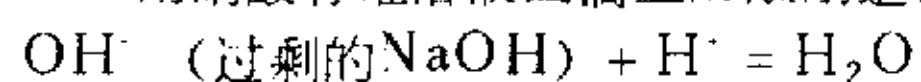
a. 磷钼酸铵沉淀生成



b. 沉淀溶解于过量的氢氧化钠标准溶液中



c. 用硝酸标准溶液回滴至酚酞刚退色（约pH8）



d. 氢氧化钠物质的量与磷物质的量的关系

溶解沉淀时，1 mol 沉淀消耗27 mol 氢氧化钠，用硝酸回滴至约pH8时，1 mol 沉淀需要消耗3 mol 硝酸，所以在分析全过程中，1 mol 沉淀相当于24 mol 氢氧化钠。

1 mol 氢氧化钠相当于1/24 mol 磷。

2 试剂

- 2.1 碳酸钠（无水）。
- 2.2 盐酸（ ρ 1.19g/ml）。
- 2.3 盐酸（1 + 4）。
- 2.4 盐酸（5 + 95）。
- 2.5 硝酸（ ρ 1.42g/ml）。
- 2.6 硝酸（2 + 100）。
- 2.7 高氯酸（ ρ 1.67g/ml）。
- 2.8 高氯酸（1 + 4）。
- 2.9 氢氟酸（ ρ 1.15g/ml）。
- 2.10 氢氧化铵（ ρ 0.90g/ml）。

- 2.11 硝酸银溶液 (1%)。
- 2.12 碳酸钠溶液 (1%)。
- 2.13 氢溴酸 (40%)。
- 2.14 过氧化氢 (1 + 9)。
- 2.15 邻苯二甲酸氢钾 (基准试剂)。
- 2.16 硝酸铵溶液 (30%)。
- 2.17 三氯化铁溶液 (含铁0.3%)：称取0.3g纯铁，加15ml 盐酸 (2.2)溶解，加数滴硝酸 (2.5)使铁氧化，煮沸，冷却，用水稀释至100ml。
- 2.18 高氯酸亚铁溶液：称取1g纯铁 (或还原铁粉)，加20ml 高氯酸 (2.8)，低温加热溶解 (如有少量残渣，用中速滤纸过滤，水洗)，冷却至室温，移入100ml 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀 (亚铁实际浓度应不低于0.97%)。
- 2.19 钼酸铵溶液：称取40g 结晶钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于300ml 温水和80ml 氢氧化铵 (2.10) 中，冷却，在搅拌下分数次徐徐倾入600ml 硝酸 (1 + 1) 中。
- 2.20 去二氧化碳水：将水煮沸15min，冷却，用适当方法防止再吸收二氧化碳。
- 2.21 甲基红溶液 (0.2%)：溶解0.2g 甲基红于90ml 乙醇中，以水稀释至100ml，混匀。
- 2.22 酚酞溶液 (0.5%)：溶解0.5g 酚酞于90ml 乙醇中，用水稀释至100ml，混匀。
- 2.23 氢氧化钠标准溶液 $C(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol/l}$
- 2.23.1 配制：4g 氢氧化钠溶于1000ml 新煮沸并冷却的水中混匀，贮于附有吸收二氧化碳和水分装置的干塑料瓶中。
- 2.23.2 标定：称取0.5000g 预先于105~110℃ 烘干1h的邻苯二甲酸氢钾，加100ml 新煮沸冷却后的水，加3~4 滴酚酞溶液 (0.5%)，用氢氧化钠标准溶液滴定至浅红色。氢氧化钠标准溶液的浓度按式 (1) 计算：

$$C_1 = \frac{m}{0.2042 \times V} \dots\dots\dots (1)$$

式中： C_1 ——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/l；

m ——称取邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

V ——标定所消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

0.2042——1 ml 氢氧化钠标准溶液 $[C(\text{NaOH}) = 1.000\text{mol/l}]$ 相当于邻苯二甲酸氢钾的质量，g。

2.24 硝酸标准溶液 $C(\text{HNO}_3) = 0.1\text{mol/l}$

2.24.1 配制：取6.5ml 硝酸，用水稀释至1000ml，混匀。

2.24.2 标定：取20.00ml 氢氧化钠标准溶液，用新煮沸冷却后的水稀释至100ml，加3~4 滴酚酞溶液 (2.22)，以硝酸标准溶液滴定至无色，计算硝酸标准溶液的浓度，同时标定三份，取平均值。

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，粒度应小于160 μm 。

3.2 预干燥不影响试样组成者应按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	加酸量, ml	
		盐 酸 (2.2)	高氯酸 (2.7)
< 0.1	2.0000	40	15
0.1 ~ 0.3	1.0000	25	10
> 0.3 ~ 0.6	0.5000	25	10
> 0.6 ~ 1.2	0.2500	25	10
> 1.2 ~ 3.0	0.1000	25	10

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250 ml烧杯中，按表1加盐酸，低温加热1h。加5 ml硝酸（2.5），再按表1加高氯酸，继续加热至产生浓厚的高氯酸白烟，并回流5~10 min，取下冷却后，加10 ml盐酸（2.2）、40 ml热水，用中速定量滤纸过滤，用擦棒擦净烧杯，用热盐酸（2.4）洗涤烧杯和沉淀至无三氯化铁的黄色，再用热水洗至无氯离子（用硝酸银溶液（2.11）检查），滤液和洗液收集于300 ml烧杯中，并加热浓缩，作为主液保存。

注：溶液中含砷量大于0.2 mg时，在产生高氯酸白烟后取下冷却，加2 ml盐酸（2.2）和10 ml氢溴酸（2.13），不盖表面皿继续加热至冒浓烟并回流约5~10 min，取下冷却。以下同分析步骤。

4.5.1.2 滤纸连同残渣移入铂坩埚中，灰化，在800℃左右灼烧10~20 min，冷却，加水润湿残渣，加1~2 ml高氯酸（2.7）、5 ml氢氟酸（2.9），低温加热，蒸发至冒尽高氯酸白烟，冷却，加3g碳酸钠（2.1），从低温（约700℃）逐渐升温至900~950℃熔融10~20 min，取出摇动坩埚，使熔融物均匀附于坩埚壁，冷却后，置于300 ml烧杯中，加50 ml盐酸（2.3），加热浸取，并用热水洗出坩埚。

注：含钡高的试样在将盛熔融物的坩埚放入300 ml烧杯后，加100 ml热水浸取熔融物，擦净并洗出坩埚。用中速滤纸加纸浆过滤，以碳酸钠溶液（2.12）洗烧杯4次，洗沉淀10~12次。弃去滤纸及沉淀。滤液和洗液收集在300 ml烧杯中，加1~2滴甲基红溶液（2.21），滴加盐酸（2.2）使呈酸性并过量2~3 ml。以下同分析步骤。

4.5.2 分离

4.5.2.1 将残渣处理所得溶液稀释至100 ml，加10 ml三氯化铁溶液（2.17），搅拌下滴加氢氧化铵（2.10）至溶液呈弱碱性，加热煮沸约1~2 min，静置待沉淀下降，用快速滤纸过滤，用热水洗涤烧杯4次，洗沉淀10~12次，弃去滤液和洗液。

将4.5.1.1中盛主液烧杯接于漏斗下，用约50 ml热盐酸（2.3）分次溶解烧杯和漏斗中的沉淀，并洗至无三氯化铁的黄色，弃去滤纸，滤液加热浓缩至产生浓厚的高氯酸白烟并回流约2~3 min，取下冷却，加约50 ml热水，溶解可溶盐类，移入500 ml锥形瓶中，用水稀释至约80 ml，冷却至室温。

注：① 对含铋试样，将高氯酸烟回流时间改为约10 min。

② 试样含锰量高时，在用50 ml热水溶解可溶盐类时可能出现二氧化锰沉淀。可加几滴过氧化氢（2.14），加热煮沸溶解。如仍有沉淀，则需用中速定量滤纸加纸浆过滤，以热硝酸（2.6）洗烧杯4次，洗沉淀10~12次，滤液和洗液收集于500 ml锥形瓶中，加热蒸发至约80 ml，冷却至室温。以下同分析步骤。

③此溶液中钛量应小于18mg, 铋量应小于1.5mg。

4.5.2.2 用氢氧化铵(2.10)中和至少量氢氧化铁沉淀出现, 再滴加硝酸(2.5)至沉淀刚好溶解并过量5ml, 加10ml 硝酸铵溶液(2.16), 加100ml 钼酸铵溶液(2.19), 将锥形瓶浸入50℃水浴中15min, 取出, 加塞剧烈摇动3min, 室温静置2h, 使磷钼酸铵沉淀完全(磷含量较低时, 需静置过夜)。

注: 试液含钒在2mg以上时, 在加10ml 硝酸铵溶液(2.16)后, 须加5ml 高氯酸亚铁溶液(2.18), 摇动, 使钒还原, 冷却至30℃以下, 然后加100ml 钼酸铵溶液(2.19), 充分摇动5min, 于20~30℃静置2h或过夜, 使磷钼酸铵沉淀完全。以下同分析步骤。

4.5.2.3 将沉淀用铺有一定厚度纸浆(约相当于一张半11cm 定量滤纸)的漏斗进行减压过滤, 用硝酸(2.6)洗锥形瓶3~4次, 沉淀2~3次(用约60ml 洗涤液)。然后, 用去二氧化碳水(水温应不高于30℃)洗锥形瓶和沉淀至无游离酸〔收集5ml 洗涤液, 加1滴酚酞指示剂(2.22), 1滴氢氧化钠标准溶液(2.23)至浅红色不消失〕。

4.5.3 滴定

将4.5.2最后所得沉淀及滤纸浆一并放回原锥形瓶中, 加100ml 去二氧化碳水(水温应低于30℃), 摇动使纸浆散开, 准确加入氢氧化钠标准溶液(2.23), 充分摇动, 使黄色沉淀溶解, 并过量5~10ml, 加3~4滴酚酞溶液(2.22), 用硝酸标准溶液(2.24)滴定至红色恰好消失为终点。

5 分析结果的计算

5.1 按式(2)计算磷的百分含量:

$$P(\%) = \frac{(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) \times 0.001291}{m} \times 100 \times K \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: C_1 ——标定后氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/l;

V_1 ——加入氢氧化钠标准溶液体积, ml;

C_2 ——标定后硝酸标准溶液的浓度, mol/l;

V_2 ——消耗硝酸标准溶液体积, ml;

0.001291——1ml 氢氧化钠标准溶液 $C(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/l}$ 相当于磷的量, g;

m ——试样量, g;

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。平均值计算到小数第五位, 并按数字修约规则的规定修约至小数第三位。

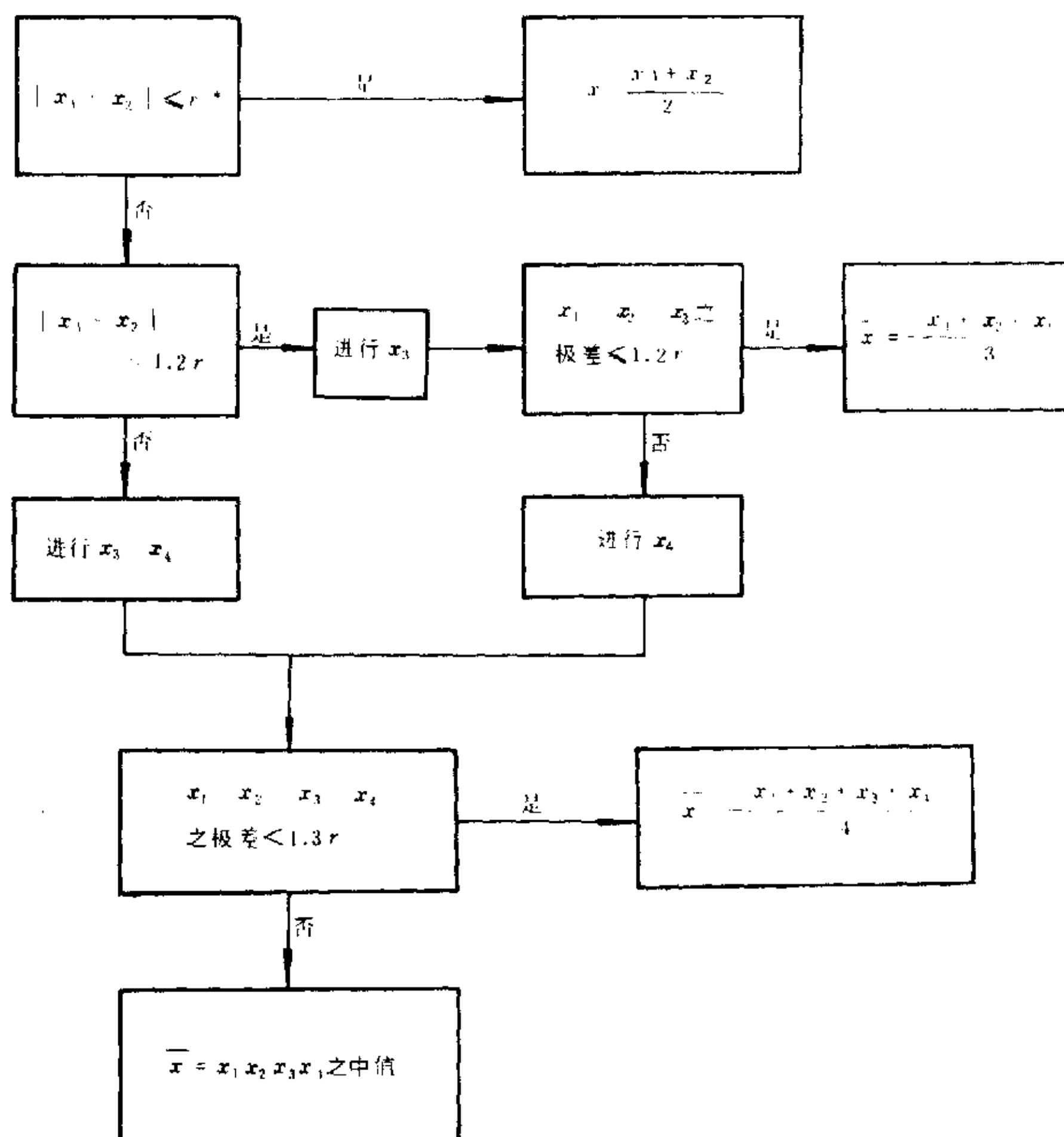
6 允许差

表 2

%

磷 量	标样允许差	试样允许差
0.030~0.050	± 0.002	0.003
$>0.050\sim 0.100$	± 0.004	0.005
$>0.100\sim 0.500$	± 0.007	0.010
$>0.500\sim 1.000$	± 0.011	0.016
$>1.000\sim 2.000$	± 0.014	0.020
$>2.000\sim 3.000$	± 0.018	0.025

附录 A
验收试样分析值程序
(补充件)



* r 即表 2 中所列允许差。

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。

本标准由首都钢铁公司、北京大学化学系起草。

本标准主要起草人林淑云、陈超亮、郑用熙。

自本标准实施之日起,原冶金工业部部标准YB 506—65《钒钛磁铁矿化学分析方法》中硫的测定作废。