

磷酸浸渍黏土砖中五氧化二磷含量测定方法的改进

夏晶

(中冶武汉冶金建筑研究院有限公司, 武汉 430081)

摘要 研究了磷钼酸铵容量法测定磷酸浸渍黏土砖中五氧化二磷含量的方法,对国家标准分析方法进行了改进,讨论了不同实验条件对实验结果的影响,并进行了精密度和准确度实验。结果准确、重现性好,证明方法可靠。

关键词 磷酸浸渍黏土砖;钼酸铵容量法;五氧化二磷;改进

中图分类号:O655.2 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)02-0050-03

Improvement of Determination Method of Phosphorus Pentoxide in Phosphoric Acid Impregnated Clay Brick

XIA Jing

(Wuhan Metallurgical Construction Co. Ltd. of MCC Group, Wuhan, Hubei 430081, China)

Abstract An ammonium phosphomolybdate volumetric method for determination of phosphorus pentoxide in phosphoric acid impregnated clay brick was developed. The proposed method was improved by the national standard method. Effects of experimental conditions on determination results were discussed, and accuracy and precision tests of the method were also studied. The results indicated that the method was reliable and the obtained results were stable with good reproducibility.

Keywords phosphoric acid impregnated clay brick; ammonium phosphomolybdate volumetric method; phosphorus pentoxide; improvement

0 前言

磷酸浸渍黏土砖具有较好的抗碱侵蚀性,且价格不高,是高炉中重要的耐火材料^[1]。五氧化二磷是磷酸浸渍黏土砖中的重要成分,对磷酸浸渍黏土砖的性能影响重大。目前,对磷含量的检测方法主要采用分光光度法、光谱法和磷钼酸铵容量法^[2-4]。产品标准中规定磷酸浸渍黏土砖中五氧化二磷含量按 GB/T 6730.20—1986 方法进行测定。标准中所用的熔样方法复杂,耗时长,不易于控制,实验对标准中的方法进行了改进,在保证分析准确度与精密度的前提下,加快了分析进度,提高了分析效率^[5]。

1 实验部分

1.1 实验原理

试样用硝酸、高氯酸、氢氟酸分解并去除二氧化硅,残渣用混合熔剂熔融,用稀硝酸浸取。在含有适当硝酸和硝酸铵的条件下,加入钼酸铵使产生磷钼酸铵沉淀。此沉淀溶于过量的氢氧化钠标准溶液中,过量的氢氧化钠用硝酸标准溶液滴定,借此测定五氧化二磷的含量。

1.2 主要试剂

沉淀剂(钼酸铵溶液):称取 40 g 结晶钼酸铵溶于 320 mL 温水和 80 mL 氨水中,冷却,在搅拌下分数次

收稿日期:2015-01-16 修回日期:2015-02-28

作者简介:夏晶,女,工程师,主要从事耐火材料化学分析研究。E-mail:635727426@qq.com

加入 600 mL 硝酸(1+1)中,加蒸馏水至 1 000 mL,定容。转入棕色试剂瓶并置于暗处,避光避热保存。

氢氧化钠标准溶液(0.1 mol/L):配制与标定按 GB/T 6730.20—1986 执行。

硝酸标准溶液(0.1 mol/L):配制与标定按 GB/T 6730.20—1986 执行。

混合熔剂:无水碳酸钠:无水碳酸钾:硼酸=1:1:1。

酚酞溶液:溶解 0.5 g 酚酞于 90 mL 乙醇中,用蒸馏水稀释至 100 mL,混匀。

1.3 实验方法

称取 0.100 0 g 试样置于铂坩埚中,加入 5 mL 硝酸,10 mL 氢氟酸,10 mL 高氯酸于电热板上加热至冒浓白烟 5 min,取下,再加入 5 mL 硝酸,5 mL 氢氟酸继续加热至冒浓白烟并蒸干,取下,将坩埚置于 600 ℃高温炉中灼烧 30 min,取出冷却,加入 3 g 混合熔剂,置于 800 ℃高温炉中,升温至 1 000~1 100 ℃熔融,待试样完全熔融时取出,用少量稀硝酸浸取于 250 mL 烧杯中,冷却至室温。用氨水调节溶液至中性,加蒸馏水将溶液体积控制在 90 mL,加入 10 mL 浓硝酸。将溶液加热至 70 ℃,加入 3 g 硝酸铵搅拌至溶解。将溶液置于电炉上加热至沸腾,加入 50 mL 沉淀剂,边加热边搅拌,煮沸 2 min。将溶液置于电热板上保温 30 min,取下冷却,并静置 2 h。将沉淀用铺有一定厚度纸浆的漏斗进行减压过滤,用硝酸(2%)洗涤 2~3 次,用水洗涤沉淀,直到所得滤液(约 20 mL)加 1 滴酚酞指示液和 1 滴氢氧化钠标准溶液呈红色为止。将沉淀和滤液一起移入原烧杯中,加入 100 mL 蒸馏水,加入氢氧化钠标准溶液,边加边搅拌至沉淀完全溶解,再过量 5~10 mL,加入 4 滴酚酞指示剂,用硝酸标准溶液滴至红色消失即为终点。

2 结果与讨论

实验条件选择的样品均为以黏土砖标准样品为载体,配入不同量的五氧化二磷,加工成不同含量五氧化二磷的模拟样品,进行五氧化二磷的加标回收实验。

2.1 高氯酸用量对测定结果的影响

对含有五氧化二磷(10.65%)的模拟样品分别加入不同用量的高氯酸,进行加标回收实验,实验结果见表 1。结果表明,高氯酸用量在 10 mL 以上时,可以得到满意的加标回收率。

高氯酸的沸点为 203 ℃,可蒸发赶走其它低

沸点酸,且残渣加入易溶解。若高氯酸加入过少,刚冒浓白烟不久,试样很容易蒸干,低沸点酸挥发不完全;若高氯酸加入太多,蒸干时间太长,延长了实验时间,降低了实验效率。实验选择加入 10 mL 高氯酸。

表 1 高氯酸用量对五氧化二磷回收率的影响

Table 1 Effect of perchlorate volume on recovery rate of phosphorus pentoxide		
高氯酸用量/mL	测定值/%	回收率/%
3	10.30	96.71
5	10.41	97.74
10	10.66	100.1
15	10.68	100.3
20	10.63	99.81

2.2 沉淀剂用量对测定结果的影响

对含有五氧化二磷(8.76%)的模拟样品分别加入不同用量的沉淀剂,进行加标回收实验,结果见表 2。结果表明,沉淀剂加入量在 50 mL 以上即可沉淀完全。

磷钼酸铵沉淀具有颗粒小,易穿滤的特点,若沉淀剂加入过少,则沉淀不完全,加标回收率低;若沉淀剂加入太多,则过滤时间长,且易发生穿滤,过程不易控制,导致加标回收率低。实验选择加入 50 mL 沉淀剂。

表 2 沉淀剂用量对五氧化二磷回收率的影响

Table 2 Effect of precipitation agent volume on recovery rate of phosphorus pentoxide		
沉淀剂用量/mL	测定值/%	回收率/%
10	8.42	96.11
30	8.60	98.17
50	8.78	100.2
70	8.75	99.88
100	8.70	99.31

2.3 第 1 次氢氟酸用量对测定结果的影响

对含有五氧化二磷(9.45%)的模拟样品分别第 1 次加入不同量氢氟酸,进行加标回收实验,实验结果见表 3。结果表明,第 1 次氢氟酸加入量在 10 mL 以上可得到满意的加标回收率。

实验中二氧化硅的含量对实验结果影响较大。若第 1 次氢氟酸加入量过少,则残留的二氧化硅过多,导致实验结果失真;若第 1 次氢氟酸用量过大,则蒸干时间太长,导致实验时间延长,实验效率低下。实验选择第 1 次氢氟酸加入 10 mL。

表 3 第 1 次氢氟酸用量对五氧化二磷回收率的影响

Table 3 Effect of hydrofluoric acid volume on recovery rate of phosphorus pentoxide

第 1 次氢氟酸用量/mL	测定值/%	回收率/%
3	11.10	117.5
5	10.15	107.4
10	9.40	100.1
15	9.44	99.89
20	9.48	100.3

2.4 沉淀时酸的浓度对测定结果的影响

对含有五氧化二磷(8.96%)的模拟样品进行加标回收率实验,在沉淀前加入不同量的硝酸,使溶液有不同的酸浓度,实验结果见表 4。结果表明,沉淀时硝酸浓度控制在 10%~15%时沉淀完全,加标回收率高。酸浓度过高或过低,即沉淀前加入过多或过少硝酸,都会使沉淀不完全,导致加标回收率偏低。实验选择硝酸浓度为 10%,即沉淀前在 90 mL 溶液中加入 10 mL 硝酸。

表 4 沉淀酸度对五氧化二磷回收率的影响

Table 4 Effect of precipitation acidity on recovery rate of phosphorus pentoxide

硝酸浓度/%	测定值/%	回收率/%
5	8.41	93.86
10	8.95	99.88
15	8.98	100.2
20	8.45	94.30
25	8.32	92.85

2.5 沉淀反应煮沸时间对测定结果的影响

对含有五氧化二磷(9.13%)的模拟样品进行加标回收实验,沉淀反应分别煮沸不同时间,测定结果见表 5。结果表明,沉淀反应煮沸时间控制在 1~2 min 能得到高的加标回收率。若沉淀反应煮沸时间太短,沉淀不完全,导致加标回收率低;若沉淀反应时间太长,沉淀成分会发生变化,也会导致加标回收率降低。实验选择沉淀反应煮沸时间为 2 min。

表 5 沉淀反应煮沸时间对五氧化二磷回收率的影响

Table 5 Effect of boiling time of precipitation reaction on recovery rate of phosphorus pentoxide

煮沸时间/min	测定值/%	回收率/%
0	8.10	88.71
1	9.12	99.89
2	9.14	100.10
3	8.62	94.41
4	8.31	91.01

2.6 方法的精密度实验

为了考察实验的精密度,对同一磷酸浸渍黏土砖样品进行了 10 次重复性实验,其结果见表 6。

表 6 精密度实验结果

Table 6 Precision tests of the method ($n=10$) /%

测定结果	8.86	8.85	8.85	8.84	8.87	8.88
	8.83	8.82	8.86	8.84		
平均值	8.85					
标准偏差 SD	0.0173					
相对标准偏差 RSD	0.12					

由表 6 结果可知,方法的相对标准偏差(RSD)为 0.12%,说明方法的测定结果有较好的重现性,本方法有较好的精密度。

2.7 方法准确度实验

为了考察本方法的准确度,将不同的磷酸浸渍黏土砖样品用本方法和国标法分别进行了测定,其结果见表 7。由表 7 结果可知,用本方法和国标法测得的结果十分吻合,绝对差值在 0.01%~0.04%,符合“GB 15063—2001”规定的不同实验室测定结果的绝对差值不大于 0.30%的要求,说明本方法有较高的准确度。

表 7 准确度实验结果

Table 7 Accuracy tests of the method /%

样品号	本方法	国标法	绝对误差值
1	8.56	8.52	0.04
2	9.63	9.65	0.02
3	7.76	7.75	0.01
4	10.65	10.67	0.02
5	9.88	9.90	0.02

3 结论

实验测得磷酸浸渍黏土砖中五氧化二磷的含量有较高的准确度和精密度,与国标法相比,能缩短实验时间,使整个实验过程简单、受控,能降低成本,大大提高实验效率。

参考文献

- [1] 宋木森. 磷酸浸渍高炉用黏土砖的研制与使用研究[J]. 钢铁研究(Research on Iron and Steel), 1985(3): 101-102.
- [2] 岩石矿物编写组. 岩石矿物分析: 第一分册[M]. 北京地质出版社, 1991.
- [3] 申贵隽, 魏婷, 赵婷. 手机数码比色法测定土壤中总磷含量[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2014, 4(3): 26-30.
- [4] 张园, 江正涛, 刘海波. 多谱拟合(MSF)-电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定钼精矿中的磷[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2014, 4(4): 32-36.
- [5] 林木森. 对磷钼酸铵容量法的改进[J]. 化学世界(Cheical World), 1995(11): 608-609.