高钛渣、金红石中磷的测定
——正丁醇—氯仿萃取钼兰比色法

王崇惠　麦秋娇

（攀枝花钢铁研究院）

高钛渣、金红石中磷的测定，采用正丁醇—氯仿萃取钼兰比色法。试样以碱熔融，水浸分离钛、铁等干扰元素，用硝酸调整滤液酸度，加钼酸铵生成磷钼杂多酸，可被正丁醇—氯仿萃取，然后用氯化亚锡反萃取，在水相使磷钼杂多酸还原为磷钼兰。该法稳定，易于掌握，干扰元素少，由于磷的富集，可提高灵敏度三倍以上，测定范围为0.1～0.001%的P。

一、前　言

高钛渣、金红石中磷的分析方法一般采用碱熔融分离后，以磷钼兰法测定。其中，氟化钠—氯化亚锡法及抗坏血酸法操作条件要求较严且不够稳定；硫酸联氨、亚硫酸盐法分析速度慢、而且灵敏度较低。因此，只适用于磷在0.01%以上的含量。富集萃取磷钼杂多酸法在有机溶剂直接萃取时砷有干扰，有机溶剂易挥发，造成结果不稳。唯有正丁醇—氯仿（1：3）萃取磷钼杂多酸，氯化亚锡反萃取还原为磷钼兰，在水相发色，避免了有机相发色的弊病，而且砷也没有干扰，由于磷的富集又解决了小于0.01%磷的测定，经过试验选择，决定采取正丁醇—氯仿萃取钼兰比色法。

该法的原理是在酸性溶液中加入钼酸铵，生成磷钼杂多酸，用正丁醇—氯仿萃取，再用氯化亚锡反萃取，入水相。此时杂多酸被还原成磷钼兰，用于分光光度测定。

二、条件试验

取磷标液5μg于125ml分液漏斗中，调整酸度及体积，加正丁醇—氯仿(1：3)20ml，钼酸铵溶液（3%）8ml；振荡萃取分层后，将有机相放入另一分液漏斗中，于原水相中再加5ml正丁醇—氯仿溶剂（1：3）重复萃取一次；合并两次有机相，准确加入氯化亚锡溶液（1%）15ml；萃取分层后，弃去有机相，在分光光度计上，以试剂空白为参比，将3cm比色皿置于分光光度计波长680nm处，测其吸光值。试验所得结论如下：

1.吸收曲线：在660～700nm波长处，其吸光值最大，故选择680nm波长。

2.钼酸铵加入量：钼酸铵溶液(3%)6—12ml均可，选择8 ml。

3.萃取酸度：酸度在0.6～1.2N较好，为了减少硅在低酸度可能产生的影响，选择1.0N。

4.萃取时水相体积：体积在20～40 ml均可，因磷含量低，需多取样，故选择40ml。

5.正丁醇—氯仿配比：以1：2，1：3较好，选用1：3。

6.氯化亚锡加入量：加入0.09g以上足够。为了适应较高含磷量，选择氯化亚锡溶液（1%）15ml。

7.氯化亚锡酸度：在4—12%均可。＜2%氯化亚锡产生水解，故选用8%。

8.萃取温度：在15～30℃均可，低于15℃分层较慢，高于35℃时吸光值降低。

9.发色后稳定时间：分层时可立即比色，最少可稳定50min。

10.干扰元素的限量根据起草方案要求，按其测定范围，选择地做了试验，如表1。

干扰元素试验 表1

磷标液 μg	加入元素	计算形式	加入量 mg	吸光值 E
5	0	0	0	0.44
5	Mg	MgO	5	0.4₅
5	Ca	CaO	1	0.44
5	Al	Al_2O_3	1.89	0.44
5	Fe	Fe^{+3}	2.50	0.45
5	Mn	MnO	2.0	0.44
5	Cr	Cr_2O_3	0.08	0.44
5	As	As^{+5}	0.02	0.44
5	Si	SiO_2	10.0	0.44
5	Ti	TiO_2	0.1	0.45
5	Ti	TiO_2	0.3	0.45
5	Ti	TiO_2	0.7	0.44
5	Ti	TiO_2	0.9	0.42
5	V	V_2O_5	0.20	0.44
5	V	V_2O_5	0.60	0.43
5	V	V_2O_5	0.80	0.41
5	V	V_2O_5	1.00	0.41

从表1可以看出，唯有钛及钒对测定有干扰，其它元素含量甚微，可不考虑。

以上各种条件试验，有关资料[1]早有介绍，本次试验证明基本相符，不再详细介绍。但高钛渣、金红石中钛含量在90%左右，不能采取隐蔽钛直接测定磷，因而必须分离干扰元素。但强碱分离又必须考虑钙、镁、钛对磷的吸附，磷的回收率是否满足国家标准方法的要求；再者干扰元素如何消除，这就是本法的关键所在，详细论述如下：

1.强碱分离铁、钛等时，考查钛对磷的吸附，同时消除钛的干扰，计算磷的回收率。

称取光谱纯的二氧化钛0.5g，经碱熔融后，以水50ml浸取，水中加入不同量的磷标液，按分析方法中的步骤操作。萃取显色后，从工作曲线上查出磷的μg数，计算回收率，并测定分离后滤液中残留二氧化钛量，详见表2。

磷的回收试验 表2

加入P量 μg	分取量 ml	回收P量 μg	回收率 %	分取液中残留TiO_2量 mg
5	0.5×20/100	5	100	0.168
10	0.5×20/100	10	100	0.172
15	0.5×20/100	14.70	98.00	0.256
25	0.5×20/100	24.2	96.8	0.104
35	0.5×20/100	33.5	95.71	0.296
35	0.5×20/100	34.7	99.14	0.164
45	0.5×20/100	44.15	98.11	0.032
50	0.5×10/100	50.0	100.0	—
75	0.5×10/100	74.5	99.3	—
100	0.5×10/100	96.2	96.2	—
125	0.5×10/100	122.5	98.0	—
250	0.5×10/100	243.3	97.32	—

表2数据表明，磷的回收率在95.71～100%之间，其12次平均值为98.23%，萃取液中二氧化钛含量小于0.3mg，不影响测定，而磷的回收率达到本法的要求。

2.强碱分离钛、铁、钙、镁等元素时，考查钙镁对磷的吸附。

试验过程与上项试验完全相同，详见表3。

钙　镁　吸　附　试　验　　表 3

加入P量 μg	称取TiO_2量 g	称取MgO量 g	称取CaO量 g	回收P量 μg	回收率 %
7.0	0.425	0.05	0.025	6.8	97.4
7.5	0.425	0.05	0.025	7.25	96.67
10.0	0.425	0.05	0.025	9.75	97.70
12.5	0.425	0.05	0.025	12.0	96.0
20.0	0.425	0.05	0.025	19.8	99.0

表 3 证明，当试样中氧化镁含量为10%，氧化钙含量为 5 %（起草方案要求两元素的最高含量）进行强碱分离时，磷的回收率平均值为97.26%，符合要求。

但这种合成试样与试样本身是不完全相同的，加之在试验过程中，是将氧化镁及氧化钙用酸溶解后，调整酸度加入浸取水中，这样操作与试样组分差距更大一些。为了更好地证明这个问题，根据起草要求，选用氧化镁含量在10%左右，氧化钙含量在 5 %左右的样品，用不同方法进行了对照试验，其数据如表 4 。

方　法　对　照　　表 4

名称	编号	MgO含量 %	CaO含量 %	化学光谱法 %	标准结果 %	本法 %	分析单位
高钛渣	渡—4	9.15	1.43	0.00137	0.0012	0.00113	攀研院
〃	〃	9.15	1.43	〃	〃	0.00130	抚顺铝厂
〃	〃	9.15	1.43	〃	〃	0.00117	锦州铁合金厂
原矿	BH0101	6.41	8.21	—	0.015	0.014 0.015	
尾矿	BH0103	9.40	9.16	—	0.033	0.032	
〃	〃	9.40	9.16	—	0.033	0.033	

表 4 数据证实，用本法分析磷的结果，与其它方法比较，并未有普遍偏低的现象，而且原矿、尾矿中氧化钙含量大于 5 %，结果也不偏低。因此钙镁对磷产生的吸附很小，如果用二氧化钛打底作曲线，是完全符合要求的，与资料〔2,3,4〕看法是一致的。但资料〔5〕介绍，钙镁在碱分离时对磷产生较明显的吸附作用，可能是与含磷量高低，分离时的碱度，体积等操作条件不同以及样品的组成不同有关。

3．钒的干扰及其消除：强碱分离铁、钛时，钒并不能分离出去，关于钒的干扰限量说法不一致，但一致认为用亚铁将V^{5+}还原至V^{4+}，即可消除干扰。试验证明，当萃取液中五氧化二钒小于0.2mg时无影响，可不加硫酸亚铁。而大于0.2mg时，加入硫酸亚铁溶液（5 %）1 ml即可消除0.5mg的五氧化二钒所产生的影响。

三、分析步骤

称取试样0.25～0.5g，置于30ml银坩埚中（坩埚中盛有 3 ～ 5 g除去水份的

氢氧化钠），上面加盖0.5～1g过氧化钠，放入750～800℃的马弗炉中熔融10～15min。取出稍冷，置于200ml烧杯中，加50～60ml沸水浸取，用热水洗净坩埚，加乙醇2ml，煮沸2min，取下，冷至室温，移入100ml容量瓶中，稀至刻度，用中速滤纸干过滤。

吸取试液5～20ml，置于125ml分液漏斗中，加酚酞指示剂（1%）1滴，用硝酸（1+1）中和至红色恰好消失，并过量5ml，冷至室温，加硫酸亚铁铵溶液（5%）1ml，以水稀释至约30ml，加正丁醇—氯仿（1+3）20ml，钼酸铵溶液（3%）8ml，振荡30s，静置分层后，将下层有机相放入另一分液漏斗中保存。于原水相中，再加正丁醇—氯仿（1+3）5ml，振荡10s，静置分层后，将两次有机相合并，准确加入氯化亚锡溶液（1%）15ml于有机相内，振荡10s，静置分层后，弃去有机相，将水相移入2～3cm比色皿中，以试剂空白为参比，在分光光度计波长680nm处测量其吸光度，从工作曲线上查出磷的百分含量。

标准工作曲线的绘制：

1.磷含量在0.001～0.01%时的工作曲线

称取光谱纯二氧化钛0.5g 6份，按分析步骤熔样，浸取；浸取液中加磷标液0，5.0，15.0，25.0，35.0，45.0μg，再按分析步骤进行，测其吸光值后绘制。

2.磷含量在0.01～0.10%的工作曲线

称取光谱纯二氧化钛0.25g 6份，按分析步骤熔样，浸取，浸取液中加磷标液0，50.0，100.0，150.0，200.0，250.0μg，再按分析步骤进行，测其吸光值后绘制。

按上述分析步骤操作，进行数据考核如表5。

数据考核 表5

样号	本法测定结果，%	平均值，%	化学光谱法，%	标准偏差，%	变动系数
电—1	0.0022 0.0024 0.0022 0.0022 0.0023 0.0022 0.0023 0.0020 0.0024 0.0022 0.0022	0.00223	0.0023 0.0021 0.0022 0.0020	0.000112	5.022
锈—2	0.019 0.019 0.018 0.019 0.019 0.0185 0.019 0.0185 0.019 0.017 0.018	0.0185	0.018 0.016 0.016 0.018	0.000652	3.524
无—3	0.032 0.0315 0.0315 0.031 0.0315 0.031 0.030 0.031 0.032 0.031 0.031	0.0313	0.030 0.030	0.000524	1.674
渡—4	0.0011 0.0010 0.0010 0.0010 0.0012 0.0012 0.0010 0.0012 0.0015 0.0012 0.0011	0.00113	0.0015 0.0014 0.0014 0.0012	0.000179	14.553

四、结束语

本法通过样品考核，复验单位验证，以及12个单位审定，一致认为该法灵敏度高，稳定，易于掌握，干扰元素少，各项指标达到国家标准，但仍存在一定的缺点，还不能避免使用有机试剂，有待今后改进。

参考文献

〔1〕上海第一钢铁厂中心试验室、上海师范大学化学系合编，钢铁化学分析，上海人民出版社出版，1977，62，63，66，67

〔2〕岩石矿物分析，地质出版社，1973，249

〔3〕马鞍山矿山研究院编，黑色金属矿石分析，冶金工业出版社，1977，108

〔4〕冶金工业部有色金属研究院广东分院编，钛冶金分析实用方法，广东人民出版社，1974，69

〔5〕包头钢铁公司中央试验室，修订铁矿石分析标准（内部刊物），192