

磷铋钼蓝光度法测定红土镍矿中磷量

司银奎

(山东省第八地质矿产勘查院, 山东日照 276826)

摘要: 试样经烘干处理后, 利用硫酸和氢氟酸溶矿, 硝酸提取, 加氨水以氢氧化铁为载体沉淀磷酸盐, 分离镍、铬、钴、铜等干扰离子, 制备成硝酸溶液。中和后, 以钼酸铵—酒石酸铋钾为显色剂, 以抗坏血酸为还原剂, 显色, 在 700 nm 处测量吸光度, 利用计算机拟合标准曲线计算磷含量。此方法精密性与加标回收率均能满足质量要求。

关键词: 红土镍矿; 磷含量; 磷铋钼蓝光度法; 精密性; 加标回收

中图分类号: P575.4

文献标识码: B

随着我国对红土镍矿大量的进口加工, 对红土镍矿品质的分析研究也越来越深入, 镍、铁、钴及其他成岩元素的分析方法已经很成熟。由于红土镍矿中的磷元素含量较低(一般为 0.001%~0.010%), 同时其他金属离子干扰严重, 所以化学分析中始终是一个难题。又因为现有红土镍矿标准物质缺少磷元素定值, 难以统一仪器分析背景, 造成检测结果出现系统偏差。对红土镍矿中磷量采用多种方法分析、比较, 发现磷钒钼黄光度法检出限达不到要求; 磷钼蓝光度法显色重复性差, 不够稳定; 磷铋钼蓝分光光度法能够克服以上缺点。在酸性体系中, 磷酸根与钼酸铵作用, 生成可溶性磷钼杂多酸, 加入抗坏血酸后形成磷钼二元杂多酸—抗坏血酸体系, 与酒石酸铋钾作用生成蓝色磷铋钼三元杂多化合物, 借以比色。此法灵敏度高, 稳定性强, 精密度和加标回收均满足质量要求。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸: 1.42 g/mL; 盐酸: 1.14 g/mL; 氢氟酸: 1.26 g/mL; 硫酸: 1.83 g/mL; 氢溴酸: 1.49 g/mL; 氨水: 0.90 g/mL。

三氯化铁: 称取 0.50 g 纯铁, 加 5 mL 盐酸溶解, 滴加硝酸使铁氧化, 煮沸, 冷却至室温, 水稀释至 100 mL。

硫酸溶液(1+1);

硝酸溶液(1+1);

氨水溶液(1+1);

钼酸铵溶液: 称取 10 g 钼酸铵溶于 100 mL 水中;

酒石酸铋钾: 称取 0.4 g 酒石酸铋钾溶于 100 mL 水中;

抗坏血酸溶液: 称取 20 g 抗坏血酸溶于水, 再稀释至 100 mL。现用现配;

磷酸二氢钾: 光谱纯;

显色剂: 于 260 mL 水中加入浓硫酸 70 mL, 10% 钼酸铵溶液 70 mL, 0.4% 酒石酸铋钾溶液 50 mL, 20% 抗坏血酸溶液 50 mL。混匀, 现用现配。

以上所用试剂非特别说明均为分析纯, 配制溶液所用水均符合国标规定的三级水以上要求^[1]。

1.2 试样处理和测定

准确称取试样 0.200 0g 于 100 mL 聚四氟乙烯杯中(随同试样做加标回收和空白试验), 加入盐酸 15 mL, 置电热板上低温加热溶解试样, 煮沸后, 加入硝酸 5 mL, 氢氟酸 5 mL, 硫酸(1+1) 2 mL, 继续加热至冒硫酸白烟, 取下冷却, 加入氢溴酸 1 mL, 加热至浓白烟减少时, 取下稍冷, 用少量水冲洗杯壁, 加入硝酸溶液(1+1) 10 mL, 置电热板上温热, 使盐类溶解^[2]。

取下冷却至室温, 于样品空白中加入适量三氯

* 收稿日期: 2012-03-17; 修订日期: 2012-07-06; 编辑: 王秀元

作者简介: 司银奎(1972—), 男, 山东单县人, 工程师, 主要从事地矿产品检测工作; E-mail: s3890105@sohu.com。

化铁后,与试样同做。加入氨水 10 mL,加热煮沸,静置使沉淀凝聚,用快速滤纸过滤,5%的氨水洗净烧杯,洗涤沉淀 3~5 次,滤液弃去。

沉淀用热的(1+1)硝酸 10 mL 洗涤,溶解于 100 mL 容量瓶中,用 5%的硝酸洗净聚四氟乙烯杯,洗至滤纸黄色消失(控制硝酸总用量不超过 7 mL),弃去滤纸^[3]。

容量瓶中滤液用(1+1)氨水调至沉淀出现,再用 5%的硫酸调至沉淀消失,再次用(1+1)氨水调至沉淀刚刚出现后,水冲洗瓶壁,稀释至 80 mL,加入显色剂 10 mL,稀释至刻度,摇匀。放置 30 min 后,于分光光度计波长 700 nm 处,用曲线空白作参比,1 cm 比色杯测量吸光度。

1.3 标准曲线的绘制及含量计算

磷标准溶液 100 ug/mL:称取 0.439 3 g 预先在 105~110 °C 烘干 1 小时的磷酸二氢钾(基准),置于 150 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,水稀释至刻度,摇匀,此溶液浓度为 100 ug/mL,作为储备液使用^[4]。

磷标准溶液 5ug/mL:准确吸取 100ug/mL 磷标准溶液 5 mL,于 100 mL 容量瓶中,水稀释至刻度,摇匀,此溶液浓度为 5 ug/mL,作为配制标准曲线使用。

分别取 0,1.0 mL,2.0 mL,3.0 mL,4.0 mL,6.0mL 磷标准溶液(5 ug/mL)于 100 mL 容量瓶中,水稀释至 80 mL,加入显色剂 8 mL,稀释至刻度,摇匀,同试样一起比色。计算机拟合标准曲线,计算出试样磷含量^[5]。

$$\omega(P)/10^{-2} = \frac{ug_1 - ug_0}{m} \times 10^{-2}$$

式中:ug₁—标准曲线上查得样品中磷量(ug);
ug₀—标准曲线上查出空白中磷量(ug); m —分析样品取样量(g)。

2 结果与讨论

2.1 磷分析精密度控制

取 3 份不同含磷量的试样,每一样品平行分析 7 次,重复分析结果相对偏差按 DZ/T0130 - 2006^[6]规定:Yc=C×(14.37 $\bar{X}^{-0.1263}$ - 7.659)标准计算,镍矿中磷的相对偏差允许限系数 C 为 1.00,经统计磷重复分析精密度均符合要求,统计结果见表 1。

表 1 磷重复分析精密度统计

样品标识	测定值%			相对偏差%			相对偏差允许限 Yc
	(n=7)			(n=7)			
1 号	0.003	0.003	0.004	12.61	12.61	16.81	21.77
	0.004	0.003	0.003	16.81	12.61	12.61	
	0.004			16.81			
2 号	0.007	0.007	0.007	6.06	6.06	6.06	19.45
	0.006	0.006	0.007	9.09	6.06	9.09	
	0.006			9.09			
3 号	0.013	0.014	0.012	1.09	6.54	8.72	17.18
	0.014	0.013	0.012	6.54	1.09	8.72	
	0.014			6.54			

2.2 磷分析加标回收

对 2 份样品分别做 5 次加标回收,经统计加标回收合格率符合要求,统计结果见表 2。

表 2 磷分析加标回收统计

样品编号	样品原值%	加标值%	检测值%	加标回收率%	回收率允许限%
			(n=5)		
1 号	0.003	0.005	0.0075	0.0077	90~110
			0.0085	0.0084	
			0.0084		
			0.0150 0.0147		
2 号	0.003	0.010	0.0145	0.0154	95~105
			0.0152	0.0152	

2.3 方法实验条件

(1)试样磷含量 m 与称样量见表 3。

表 3 试样称样量

含磷量%	m<0.001	0.001≤m≤0.005	0.005<m≤0.010	m>0.010
称样量 g	0.5000	0.3000	0.2000	0.1000

(2)显色温度。环境温度在 10 °C 以下,显色速度明显变慢,温度在 30 °C 以上显色速度很快,但稳定时间变短。所以 10~30 °C 之间为适宜显色温度。

(3)显色时间。在室温 20 °C 条件下,对同一试样显色后,每间隔 10 min 测量 1 次吸光度值,连续测量 12 次,以后每隔 30 min 测量 1 次,统计数据见表 4,根据测量数据绘制出吸光度值 A 与显色时间 t 的关系曲线(图 1),由图 1 可以看出试液 20 min 显色完全,20~100 min 分光光度值趋于稳定,100 min 后试液开始褪色。所以显色后 30 min 进行比色分析较为适宜。

表 4 分光光度值与显色时间

时间 t(min)	10	20	30~80	90	100	110	120	150	180
分光值 A	0.110	0.186	0.190	0.190	0.189	0.185	0.181	0.156	0.124

(4)显色介质。为了准确控制显色酸度,制备液最后一步进行中和后统一显色。若显色时酸度低于

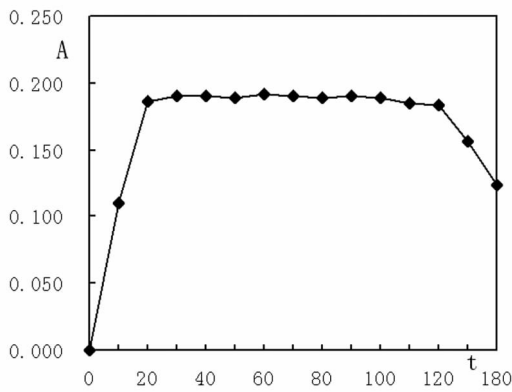


图 1 吸光度值 A 与显色时间 t 的关系曲线

0.15 mol/L, 溶液中过量的钼酸易被还原, 呈蓝色影响结果; 若显色酸度大于 0.4 mol/L, 磷钼蓝易被分解破坏, 使溶液显色不完全。所以显色介质硫酸酸度一般控制在 0.20~0.4 mol/L 范围内为最易。该方法使用硫酸介质酸度为 0.25 mol/L。

(5) 红土镍矿中可利用有色金属离子一般含量为: 铬 1%~10%、镍 0.5%~2.5% 以及少量的钴和铜等, 利用不分离金属离子试样和分离后试样作对比试验, 发现这些金属离子有明显正干扰, 使结果偏高。由于含量的不确定性, 对背景控制造成困难, 所以分离后显色才能控制方法的稳定性和准确性。

(6) 由于红土镍矿含全铁量一般是 20%~50% 范围, 故沉淀磷酸盐分离镍、钴、铜等有色干扰离子时, 不需要再加入铁离子作为载体, 亦能分离完全, 只需在样品空白之中加入与样品含量相当的铁以控

制显色背景。同时, 因为三价铁含量太高, 要适当增加还原剂抗坏血酸的加入量, 以保证显色充分。

(7) 试样中如果含砷量很高, 可以在制备溶液时加入氢溴酸驱赶砷, 但红土镍矿含砷量很低, 一般不会影响到磷量的测定。

(8) 试样含磷量大于 0.020% 时, 过滤后的溶液要先定容于 100 mL 容量瓶中, 然后根据含量高低分取一定体积显色, 测定磷的含量。

3 结语

(1) 该检测方法也可以用于镍铁中磷的分析。

(2) 一种新的分析方法往往是建立在旧的分析方法基础之上, 经过长时间的摸索比较、多次实验研究后确立的, 该分析方法亦是如此。希望从事是岩矿分析的同仁不吝赐教, 使该分析方法得到进一步完善。

参考文献:

- [1] GB/T 6682-92. 分析化学实验室用水的规格及试验方法[S]. 1992.
- [2] 尹明, 李家熙. 岩石矿物分析第二分册(第四版)[M]. 北京: 地质出版社, 2011.
- [3] GB/T 1369-78. 铁矿石中磷量的测定[S]. 1978.
- [4] 陈必友, 李启华, 黄显铭, 等. 工厂分析化验手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [5] 宇传华. 统计分析与电脑实验[M]. 北京: 电子工业出版社, 2009.
- [6] DZ/T0130-2006. 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. 2006.

Determination of Phosphorus Content in Red Clay Nickel Deposit by Using Phosphorus Antimony Molybdenum Blue Photometric Method

SiYinkui

(No. 8 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Rizhao 276826, China)

Abstract: After samples of red clay nickel ore have been dried, by using sulfuric acid and hydrofluoric acid solution, nitric acid extraction solution, adding ammonia, with precipitation of phosphate as the carrier, separating nickel, chromium, cobalt, copper and other interfering ions, nitric acid solution has been prepared. After neutralization reaction, using ammonium molybdate and potassium antimony tartrate as chromogenic reagent, using ascorbic acid as reducing agent and chromogenic. In the 700nm, measurement of absorbance has been carried out. By using computer to fit standard curve, phosphorus content has been calculated. The method can meet the quality requirements of precision and recovery rate.

Key words: Red clay nickel ore; phosphorus content; phosphorus antimony molybdenum blue photometric method; precision; the recovery of standard addition