

生铁及铸铁—磷含量的测定— 磷钼酸铵滴定法

1 范围

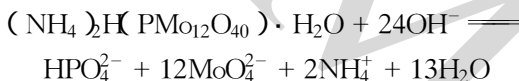
本推荐方法用磷钼酸铵滴定法测定生铁、铸铁和合金铸铁中磷的含量。

本方法适用于生铁、铸铁和合金铸铁中质量分数为 0.01% ~ 0.8% 的磷含量的测定。

2 原理

试样以氧化性酸溶解,在约 2.2mol/L 硝酸酸度下,加钼酸铵生成磷钼酸铵沉淀,过滤后,用过量的氢氧化钠标准溶液溶解,过剩的氢氧化钠标准溶液以酚酞溶液为指示剂,用硝酸标准滴定溶液返滴定至粉红色刚消失为终点(pH 为 8)。根据所消耗硝酸标准滴定溶液的体积,计算出磷的质量分数。

氢氧化钠溶解钼酸铵沉淀的总反应式如下:



试液中存在小于 100 μg 砷、500 μg 钽、1mg 锆、钒或铌、8mg 钨、10mg 钛和 20mg 硅不干扰测定,超出上述限量,砷以盐酸、氢溴酸挥除,锆、铌、钽、钛和硅以氢氟酸掩蔽,钒用盐酸羟胺还原,钨在氨性溶液中,EDTA 存在下,用铍作载体分离除去。

3 试剂

分析中,除另有说明外,仅使用分析纯的试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水。

3.1 硝酸铵,固体

3.2 乙二胺四乙酸二钠(EDTA) 固体

3.3 硝酸 ρ 约 1.42g/mL 1 + 3、2 + 100

3.4 氢氟酸 ρ 约 1.15g/mL

3.5 高氯酸 ρ 约 1.67g/mL

3.6 过氧化氢 ρ 约 1.11g/mL

3.7 氢溴酸 ρ 约 1.49g/mL

3.8 盐酸 ρ 约 1.19g/mL

3.9 氨水 ρ 约 0.90g/mL 5 + 95

3.10 亚硝酸钠溶液 100g/L

3.11 硫酸铍溶液 20g/L

用硫酸(1 + 100)配制。

3.12 盐酸羟胺溶液 100g/L

用时配制。

3.13 钼酸铵溶液 135g/L

称取 135g 钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]溶于温水中,冷却,用水稀释至 1000mL,搅拌并徐徐倾入 1000mL 硝酸(2 + 3)中,混匀,加 5mg 磷酸氢二铵,静置 24h,使用前用慢速滤纸过滤。

3.14 中性水

将蒸馏水煮沸驱除二氧化碳后流水冷却。用时制备。

3.15 酚酞指示剂溶液 5g/L

称取 0.25g 酚酞溶于 30mL 乙醇中,用水稀释至 50mL。

3.16 氢氧化钠标准溶液 $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol/L}$ 或 $c(\text{NaOH}) = 0.05\text{mol/L}$

3.16.1 配制

称取 4g 或 2g 氢氧化钠溶于 1000mL 中性水(3.14)中,储存于密闭的塑料瓶中。

3.16.2 标定

称取 0.30g 预先经 105℃ 烘干,置于干燥器中冷却至室温的基准苯二甲酸氢钾(质量分数大于 99.9%)三份,精确至 0.0001g。分别用 80mL 中性水溶解,各加 2~3 滴酚酞指示剂溶液,用氢氧

化钠标准溶液滴定至浅红色,三份溶液所消耗氢氧化钠标准溶液毫升数的极差值不超过 0.05mL,取其平均值。

3.16.3 计算

$$c = \frac{m \times 1000}{204.22 \times V}$$

式中: c ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

m ——称取苯二甲酸氢钾的质量, g;

V ——标定所消耗氢氧化钠标准溶液的平均体积, mL;

204.22——苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mol。

3.17 硝酸标准滴定溶液, $c(\text{HNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 或 $c(\text{HNO}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$

3.17.1 配制

移取 6.5mL 或 3.3mL 经煮沸驱除氮氧化物并已冷却的硝酸,用水稀释至 1000mL,混匀。

3.17.2 标定

移取 25.00mL 氢氧化钠标准溶液三份,分别加 50mL 中性水、3 滴酚酞溶液,用硝酸标准滴定溶液滴定至红色消失,三份溶液所消耗硝酸标准溶液毫升数的极差值不超过 0.05mL,取其平均值。

3.17.3 计算

$$K = \frac{25.00}{V}$$

式中: K ——硝酸标准滴定溶液与氢氧化钠标准溶液的体积比;

V ——滴定所消耗硝酸标准滴定溶液的平均体积, mL;

25.00——移取氢氧化钠标准溶液的体积, mL。

4 操作步骤

4.1 称样

按表 1 称取试样。精确至 0.0001g。

表 1 试样称取量及试剂加入量

含量范围/%	0.010~0.030	>0.030~ 0.050	>0.050~ 0.100	>0.100~ 0.500	>0.500~ 1.00
称样量/g	2.00	1.50	1.00	0.50	0.25
加硝酸/mL	50	50	40	40	30
加高氯酸/mL	20	15	10	5	5
加 EDTA/g	15	12	8	4	2

4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

4.3 试料分解

4.3.1 一般试样

将试料置于 300mL 锥形瓶中,按表 1 加入硝酸(1+3)加热溶解(不能溶解的试样,可滴加适量盐酸助溶)。按表 1 加入高氯酸,加热蒸发至冒烟,稍冷,滴加 0.5mL 氢氟酸(含铬超过 50mg 的试料,蒸发至铬氧化成六价铬后分次滴加盐酸挥铬,重复操作 2~3 次,砷超过 100 μ g 试样,蒸发冒烟,取下稍冷,加入 10mL 盐酸、5mL 氢溴酸,加热蒸发至冒白烟,除砷),再继续蒸发冒烟至锥形瓶内部透明并回流 3~4min(如含锰 10mg 以上时多加 7~8mL 高氯酸蒸发冒烟至锥形瓶内部透明并回流 20~25min,使磷完全氧化)继续蒸发至近干,冷却。

加入 5mL 硝酸、40mL 水溶解盐类,滴加亚硝酸钠溶液(100 g/mL)还原铬至低价并过量 2 滴,煮沸 1~2min 驱除氮氧化物。

4.3.2 含钨 8mg 以上试样

先按试料分解进行至冷却,用 25mL 水溶解盐类,按表 1 加入 EDTA,再加入 10mL 硫酸铍溶液(20g/L),滴加氨水中和至 pH 为 3~4,用水稀释至 100mL,加热微沸 1~2min,稍冷,在搅拌下加入 15mL 氢氧化铵,再煮沸 1min,流水冷却。用中速滤纸过滤,用氨水(5+95)洗净,水洗 2 次。滤液、洗液弃去,沉淀用水洗入原锥形瓶中,用 5mL 硝酸,加 5mL 热水溶解滤纸上残留的沉淀,用水洗

净,调节溶液体积至约 50mL。以下按 4.4 进行。

4.3.3 含钒 1mg 以上试样

先按 4.3.1 试料分解进行,然后加 10mL 盐酸羟胺溶液(100g/L)将钒还原至四价,摇动 1min,加热至 50~55℃,再加 5mL 盐酸羟胺溶液(100g/L),不断摇动 30s,使钒还原完全。以下按 4.4 进行。

4.3.4 含钽高于 0.5mg,锆、铌高于 1mg,钛高于 10mg 的试样

先按 4.3.1 试料分解进行,然后加入 2mL 氢氟酸,低温加热煮沸 1~2min 至溶液澄清。以下按 4.4 进行。

4.4 沉淀

所得的溶液中加入 10g 硝酸铵使其溶解,将溶液温度调节至约 50℃,加入 50mL 约 50℃ 的钼酸铵溶液(135g/L),锥形瓶用橡皮塞塞紧剧烈振摇 2~3min,静置 2~3h(最好过夜)。

用慢速滤纸或用加小孔瓷片的漏斗加纸浆减压过滤,用硝酸(2+100)洗涤锥形瓶 3~4 次,洗沉淀 2~3 次(共用约 50mL),然后用低于 30℃ 的中性水洗锥形瓶和沉淀至无游离酸(收集 5mL 滤液,加 1 滴酚酞指示剂溶液、1 滴氢氧化钠标准溶液至浅红色不消失)。

4.5 滴定

将洗净的磷钼酸铵沉淀连同滤纸或滤纸浆一同置于原锥形瓶中,加 50mL 中性水,摇动锥形瓶使纸浆松散,滴加氢氧化钠标准溶液(0.10 或 0.050mol/L)至黄色沉淀完全溶解并过量 5mL,加 3~4 滴酚酞指示剂溶液(5g/L),用中性水洗烧瓶壁,用硝酸标准滴定溶液(0.10 或 0.050mol/L)滴定过量的氢氧化钠至红色恰好消失为终点。

5 计算

按下式计算磷的质量分数:

$$w_p = \frac{c[(V_1 - KV_2) - (V_3 - KV_4)] \times 0.001291}{m} \times 100$$

式中： w_p ——磷的质量分数，%；

c ——氢氧化钠标准溶液的浓度， $\mu\text{mol/L}$ ；

V_1 ——试样溶液加入氢氧化钠标准溶液的体积， μL ；

V_2 ——滴定试样溶液所消耗硝酸标准滴定溶液的体积， mL ；

V_3 ——空白试验溶液加入氢氧化钠标准溶液的体积， μL ；

V_4 ——滴定空白试验溶液所消耗硝酸标准滴定溶液的体积， μL ；

K ——硝酸标准溶液与氢氧化钠标准溶液的体积比；

m ——试料的质量， g ；

0.001291——1.00 mL 氢氧化钠标准溶液(1.000mol/L)相当于磷的摩尔质量， g/mol 。