

文章编号 :1005-2712(2005)02-0042-02

钨制品中磷的测定

张冬梅

(赣州华兴钨制品有限公司, 江西 赣州 341000)

摘要 在 H_2SO_4 酸性介质中, 样品中的磷酸盐与酸性钼酸铵、氯化亚锡反应形成磷钼蓝配合物。利用甘油作为增溶剂, 可以在水相直接测定微量磷。配合物的最大吸收位于 690nm 波长处。P 的质量浓度在 0~2.5 $\mu g/50mL$ 与吸光度成正比。研究了显色反应的适宜条件、共存离子的影响。

关键词 钨, 磷, 甘油

中图分类号: O657.31 文献标识码: B

钨制品中微量磷的测定方法比较普及的是用正丁醇及氯仿萃取, 利用萃取分离干扰组分, 但操作烦琐, 既费时又费力。且氯仿有毒, 长期接触可能引起中毒。现改用氯化亚锡甘油溶液还原磷钼酸盐, 生成亮蓝色配合物^[1]。根据颜色的深浅比色测定。在水相中直接测定微量磷。本文研究了适宜的反应条件和共存离子的影响, 已用于合成试样的分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 721 型分光光度计。

钼酸铵溶液: 称取 2.5g 钼酸铵溶于少量水, 以 H_2SO_4 定容至 100mL。

氯化亚锡甘油溶液: 称取 2.5g 氯化亚锡溶于 100mL 甘油中, 溶解后储于瓶中。

氨水氯化铵洗液: 取氯化铵 1g 溶于 5% 氨水中。

磷标准溶液:

甲: 称取 0.4392g 磷酸二氢钾溶解于 100mL 水中, 移入一升容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摆匀, 此液 1mL 为 100 μg 磷。

乙: 取上液(甲) 2mL 于 200mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摆匀, 此液每毫升为 1 μg 磷。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

称取试样 1~2g(钨制品均转化为 WO_3)于 250mL 烧杯中, 加 20mL 10% 氢氧化钾溶液, 于低温电炉上

分解完全, 取下, 用水吹洗表面皿及烧杯内壁至 40mL 体积, 加氯酸钾 0.5~1g, 加热煮沸至冒大气泡, 取下, 加 10mL 3% 双氧水, 搅拌 1~2min, 加 4mL 的 2% EDTA 溶液, 搅匀, 加一滴对硝基酚(0.1%), 用盐酸(1+1)调至无色, 然后用氨水调至溶液呈黄色, 并过量 16mL, 以热水稀释至体积 100mL, 加 10mL 2% 硫酸铍溶液, 边加边搅拌使沉淀完全, 微沸 1min, 取下, 静置 30min, 用快速定量滤纸过滤, 以氨水洗液洗涤烧杯、沉淀各 5~6 次, 甩去水柱, 用 1.2mol/L 硫酸将沉淀溶解于 100mL 容量瓶中, 并用此液稀至刻度, 摆匀。

1.2.2 样品分析

吸取样液 5~10mL 于 50mL 比色管中, 加 20mL 水, 2.0mL 钼酸铵溶液, 0.25mL 氯化亚锡甘油溶液, 然后用水稀释至刻度, 混匀。10min 后用分光光度计 690nm 波长处, 5cm 比色皿, 以水作参比, 测定其吸光度, 与试样同时做试剂空白试验。从工作曲线上求得相应磷的含量。

1.2.3 工作曲线

移取质量浓度为 1 $\mu g/mL$ 的 P(V) 标准溶液 0mL、0.5mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL、2.5mL 于一系列 50mL 比色管中, 以下同样品分析。绘制工作曲线, 利用工作曲线测定磷量。

2 结果讨论

2.1 检测波长的选择

二氯化锡与磷钼酸盐形成稳定的配合物,按照试验方法绘制其吸收曲线证明该配合物的最大吸收峰在685nm~693nm处。本试验选定波长为690nm。

2.2 显色液的稳定时间试验

试验表明,配合物经过10min达到稳定,稳定时间在30min以内。

2.3 精密度和线性回归方程

结果表明本方法形成的配合物在0μg~2.5μg P/50mL范围内服从朗伯-比尔定律,P的质量浓度在0~2.5μg/50mL与吸光度呈良好的线性关系。回归方程为 $y=0.021+0.075\rho(\text{mg/L})$,相关系数r为0.9908。对1.5μg P/50mL的标准溶液测定11次,RS�2.6%。

2.4 共存离子的影响

在氨性溶液中,磷经氢氧化铍为载体生成磷酸盐沉淀,与主体钨分离。因此钨不干扰磷的测定。

以15μg (1g WO₃中)P为例,当吸光度相对误差≤±5%时,测得常见共存离子的允许限量(μg)为:Al(Ⅲ)600、Mg(Ⅱ)600、Cd(Ⅱ)500、Mn(Ⅱ)500、Pb(Ⅱ)500、Zn(Ⅱ)500、Cu(Ⅱ)250、Fe(Ⅲ)250、Ni(Ⅱ)250、Co(Ⅱ)150、Sb(Ⅲ)150、Si(Ⅳ)150、As(Ⅴ)6、Cr(VI)125。

2.5 甘油用量的影响

添加适量的甘油,可以显著提高检测灵敏度。试验表明,随着甘油用量比例增加或减少,会导致体系配合物的吸光度不稳^[2]。甘油溶液的最佳体积比为0.125%。

3 分析方法评定

将此法用于合成试样中P的测定。分别取钨制品中仲钨酸铵、蓝钨、钨粉、碳化钨粉样品进行定量分析,并与国标方法作了对比,结果如表1所示。可

见本方法在钨制品磷的测定中,测得结果与国标法测得的结果基本一致。回收实验结果如表2所示,回收率在97%~103%之间,表明本方法具有较高的回收率。

表1 钨制品中磷含量的测定

样品序号	样品名称	国标法 μg	本方法 μg
1	仲钨酸铵	2.60	2.60
2		5.74	5.70
3		8.67	8.72
1		10.20	10.23
2	蓝钨	15.37	15.35
3		27.38	27.40
1		4.35	4.37
2	钨粉	6.29	6.29
3		11.34	11.37
1		7.34	7.42
2	碳化钨粉	18.27	18.29
3		31.25	31.34

表2 标准回收试验结果

样品序号	样品含P量 μg	加入P量 μg	测得P的总量 μg	回收率/%
1	2.60	5.00	7.53	99.08
2	10.00	10.00	20.03	100.25
3	15.00	10.00	25.75	103
4	18.27	15.00	32.46	97.56

以上测试结果表明,本方法数据稳定,准确度高,适用于钨制品中磷含量范围在0%~0.0030%的测定。

参考文献:

- [1] 华东化工学院分析化学教研组.分析化学[M].北京:高等教育出版社,1989. 327~373.
- [2] 黄传坤,赵国君,毛显林.食品化学分析[M].上海:上海科学技术出版社,1979. 97~101.

Determination of Phosphor in Producing Tungsten Products

ZHANG Dong-mei

(Ganzhou Huaxing Tungsten Products Co., Ltd, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: In an vitrol acid medium, phosphate in the sample reacts with ammonium molybdate and stammous chloride to form a blue complex. Micro-amounts of phosphor can be determinated in the aqueous phase using glycerol as solubilizing agent, and its maximal absorption is at 690nm. The mass concentration range of phosphor is between 0~2.5μm per 50mL of solution, and it is direct ratio to absorbance. The suitable conditions of color reaction are studied.

Key words: tungsten; phosphor; glycerol