

ICS 91.100.10
Q 27
备案号:34423-2012

ZB-18
JC

中华人民共和国建材行业标准

JC/T 2073—2011

磷石膏中磷、氟的测定方法

Determination of phosphorus and fluorine content in phosphogypsum

2011-12-20 发布

2012-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部发布



前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国轻质与装饰装修建筑材料标准化技术委员会(SAC/TC 195)归口。

本标准负责起草单位：武汉理工大学、瓮福(集团)有限责任公司、云南云天化国际化工股份有限公司、建筑材料工业技术情报研究所。

本标准参加起草单位：湖北新洋丰肥业股份有限公司、四川宏达股份有限公司。

本标准主要起草人：杨新亚、杨三可、周泳波、蔡学红、徐洛屹、郭圣涛、欧运凤、杨再银。

本标准委托武汉理工大学材料研究与测试中心负责解释。

本标准为首次发布。

磷石膏中磷、氟的测定方法

1 范围

本标准规定了磷石膏中附着水、总五氧化二磷、水溶性五氧化二磷、总氟、水溶性氟含量的测定方法。

本标准适用于以磷矿石为原料，湿法制取磷酸时所得的，主要成分为二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的磷石膏。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 试剂和材料

分析过程中用水应符合GB/T 6682中三级或三级以上水的要求；所用试剂应为分析纯或优级纯试剂。用于配制标准溶液的试剂，应为优级纯试剂或基准试剂。

分析中所用的酸，凡未注浓度者均指市售的浓酸。用体积比表示试剂稀释程度，例如：硝酸(1+5)表示，1份体积的浓硝酸与5份体积的水相混合。

4 仪器

4.1 天平：感量为0.0001g。

4.2 分光光度计：可在400 nm~700 nm波长范围内测定溶液的吸光度，附有10 mm比色皿。

4.3 离子计或酸度计：精度为±1 mV，附有氟离子选择性电极及饱和氯化钾甘汞电极。

4.4 磁力搅拌器：附有调速装置和塑料外壳的搅拌子。

4.5 恒温干燥箱：量程为室温~300℃，精度±1℃，附温度自动控制器。

4.6 玻璃砂芯坩埚：4号，滤板孔径5 μm~15 μm，容积30 mL。

5 试样的制备

采用四分法将样品缩分至约100 g。

干态粉状样品经0.080 mm方孔筛筛选，将筛余物经过研磨后使其全部通过0.080 mm方孔筛，将样品充分混匀后，装入磨口瓶中密封。

湿态样品经研磨混匀后，装入磨口瓶中密封。

6 附着水测定

6.1 标准法

6.1.1 试验步骤

称取约 1 g 试料(m_1)，精确至 0.000 1 g，放入已烘干至恒量的带有磨口塞的称量瓶中，于(40±2)℃的恒温干燥箱内干燥 2 h(烘干过程中称量瓶应敞开盖)，取出，盖上磨口塞(不应盖得太紧)，放入干燥器中冷却至室温。将磨口塞紧密盖好，称量。再将称量瓶敞开盖放入恒温干燥箱中，在同样温度下干燥 30 min，如此反复烘干、冷却、称量，直至恒量(m_2)，精确至 0.000 1 g。

6.1.2 结果计算

附着水的含量(w_1)以质量分数表示, 按公式(1)计算:

式中：

w_1 ——试料的附着水含量，单位为百分数(%)。

m_1 ——烘干前试料的质量，单位为克(g)；

m_2 ——烘干后试料的质量，单位为克(g)。

试验结果取两次平行试样的算术平均值，精确至 0.01%。

6.1.3 精密度

附着水含量不大于 10%时，在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.20%。
附着水含量大于 10%时，在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.40%。

6.2 快速法

6.2.1 试验步骤

称取约 10 g 试料(m_3)，精确至 0.000 1 g，置于 100 mL 烧杯中，加入约 25 mL 无水乙醇，搅拌均匀后，移入布氏漏斗中(漏斗中加入预先已在 45℃ 恒重的二层滤纸 m_4)抽滤(滤纸直径应大于布氏漏斗直径)，再以无水乙醇洗涤四至五次(每次加入 10 mL)，将沉淀全部转移至漏斗中，抽干，将试料带滤纸取出，置于洁净干燥的表面皿上，放入(45±2)℃ 的恒温干燥箱中干燥 1 h，在干燥器中冷却 20 min 后取出，称取(试料+滤纸)的质量(m_5)，精确至 0.000 1 g。

6.2.2 结果计算

附着水的含量(w_2)以质量分数表示, 按公式(2)计算:

式中：

w_2 ——试料的附着水含量，单位为百分数（%）。

m_3 ——烘干前试料的质量，单位为克(g)。

m_4 ——恒重的二层滤纸的质量，单位为克(g)。

m_5 ——烘干后(滤纸+试料)的质量, 单位为克(g)。

试验结果取两次平行试样的算术平均值，精确至 0.01%。

6.2.3 精密度

附着水含量不大于 10% 时，在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.20%。附着水含量大于 10% 时，在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.40%。

7 总五氧化二磷的测定

7.1 磷钼酸喹啉重量法

7.1.1 原理

在酸性介质中，正磷酸根与喹钼柠酮沉淀剂反应生成黄色磷钼酸喹啉沉淀，经过滤、洗涤、干燥、称量，即可求出五氧化二磷(P_2O_5)的含量。

7.1.2 试料

试料为第 6 章测定附着水所用的磨口瓶中密封的试样，当测定总磷的时间与测定附着水的时间相差超过 3 d 时，需重新进行附着水的测定。

7.1.3 试剂

7.1.3.1 盐酸。

7.1.3.2 硝酸。

7.1.3.3 硝酸溶液：1+1。

7.1.3.4 喹钼柠酮沉淀剂：

溶液 a——称取 70 g 钼酸钠于 400 mL 烧杯中，用 100 mL 水溶解；

溶液 b——称取 60 g 柠檬酸于 1 000 mL 烧杯中，用 100 mL 水溶解，加入 85 mL 硝酸；

溶液 c——将溶液 a 加到溶液 b 中，混匀；

溶液 d——将 35 mL 硝酸和 100 mL 水在 400 mL 烧杯中混匀，加 5 mL 喹啉；

溶液 e——将溶液 d 加到溶液 c 中，混匀。静置 24h，用玻璃砂芯坩埚或滤纸过滤，在滤液中加入 280 mL 丙酮，用水稀释至 1 000 mL。

将该沉淀剂置于暗处，避光避热，若出现沉淀或絮状时应重新配制。

7.1.4 试验步骤

7.1.4.1 试料的分解(酸溶法)

称取试料约 3 g(m_6)，精确至 0.000 1 g，置于 250 mL 烧杯中。加少量水润湿试料，小心加入 30 mL 盐酸，10 mL 硝酸，混匀，盖上表面皿。在低温电热板上加热至沸，保持微沸 15 min 后，将表面皿移开一部分，继续加热 3 min~5 min 以逐出二氧化氮烟雾(此时溶液不少于 10 mL)。

取下烧杯，用水冲洗表面皿和杯壁，冷却，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，用中速定性滤纸干过滤。该滤液为试料溶液 A。

7.1.4.2 沉淀、过滤和干燥

准确移取 50 mL 试料溶液 A，置于 300 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸溶液(7.1.3.3)，用水稀释至 100 mL。同时做空白实验(空白试验除不加试料溶液外，其余同上)。盖上表面皿，于电炉上加热至沸，取下，用少量水冲洗表面皿和杯壁。在不断搅拌下，加入 30 mL 喹钼柠酮沉淀剂(7.1.3.4)，继续温和地加热微沸 1 min。取下烧杯，冷却过程中搅拌三至四次，静置沉降。

用预先在(180±2)℃恒温干燥箱内干燥至恒重的玻璃坩埚(m_7)抽滤。先将上层清液滤完，然后以倾泻法洗涤沉淀一至二次(每次用水约25mL)，将沉淀全部转移至坩埚中，再用水洗涤五至六次。

将坩埚底部的水分用滤纸吸干后，置于(180±2)℃恒温干燥箱内，干燥至恒重，置于干燥器中冷却30min，称量(m_8)，精确至0.0001g。

注：分析完毕后，坩埚中沉淀先用水冲洗，再用氨水溶液(1+1)浸泡洗涤(氨水溶液可以保留再用)。

7.1.5 结果计算

总五氧化二磷(P_2O_5)含量(w_3)以质量分数表示，按公式(3)计算：

$$w_3 = \frac{[(m_8 - m_7) - (m_{10} - m_9)] \times 0.03207}{m_6(1-w) \times \frac{50}{250}} \times 100 \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

式中：

w_3 ——试料的总五氧化二磷(P_2O_5)含量，单位为百分数(%)；

m_6 ——试料质量，单位为克(g)；

m_7 ——坩埚的质量，单位为克(g)；

m_8 ——磷钼酸喹啉沉淀和坩埚的质量，单位为克(g)；

m_9 ——空白试验坩埚的质量，单位为克(g)；

m_{10} ——空白试验沉淀和坩埚的质量，单位为克(g)；

w ——同一样品所测附着水的质量分数，单位为百分数(%)；

0.03207——磷钼酸喹啉摩尔质量换算为五氧化二磷(P_2O_5)摩尔质量的系数；

50——从试料溶液A中分取出来的量，单位为毫升(mL)。

试验结果取两次平行试样的算术平均值，精确至0.01%。

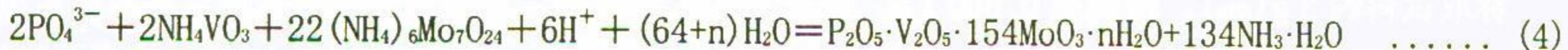
7.1.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于0.05%，在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于0.10%。

7.2 磷钒钼黄双波长光度法

7.2.1 原理

在硝酸溶液里，正磷酸盐与偏钒酸铵及钼酸铵反应生成可溶性的磷钒钼黄络合物，通过测定磷钒钼黄络合物在480nm和500nm波长处的吸光度，计算其吸光度差值，采用标准曲线法求出五氧化二磷(P_2O_5)的含量。络合反应如反应式(4)：



7.2.2 试剂

7.2.2.1 显色剂

称取7.8g分析纯偏钒酸铵于640mL硝酸溶液(7.1.3.3)中，用水稀释至1000mL；再称取102.6g分析纯钼酸铵于水中溶解后稀释至1000mL，然后等体积混合、混匀。

7.2.2.2 磷标准溶液

准确称取于 105℃~110℃干燥至恒重的优级纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4) 1.9175 g 于 1000 mL 容量瓶中，加入适量的水溶解并加入浓硝酸 2mL~3mL，混匀，再加水稀释至刻度，混匀，此溶液含五氧化二磷(P_2O_5) 1.0 mg/mL。

7.2.3 标准曲线的绘制

用移液管移取 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 的五氧化二磷(P_2O_5)标准溶液(7.2.2.2)，分别于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸溶液(7.1.3.3)及 40 mL 水，摇匀，加入 15 mL 显色剂(7.2.2.1)，用水稀释至刻度(相当于每 100 mL 溶液中含五氧化二磷(P_2O_5) 1.0 mg、2.0 mg、3.0 mg、5.0 mg、10.0 mg)，静置 30 min。空白试验除不加标样外，其余同上，用于调整分光光度计的透光率为 100%。

用分光光度计，10 mm 比色皿，在波长 480 nm、500 nm 分别进行测定，读取吸光度，精确至 0.001，计算两次吸光度差 ΔA_i 。以五氧化二磷(P_2O_5)含量为横坐标， ΔA_i 为纵坐标，绘制标准曲线，或者将测定数据输入计算机回归处理，得吸光度差 ΔA_i 回归方程。

注：波长改变时，每次测定必须用空白样重新调整透光率。

7.2.4 试验步骤

7.2.4.1 从第6章测定附着水所用的磨口瓶中称取3g试料(m_{11})，精确至0.0001g，按7.1.4.1方法进行试样分解，此为试料溶液B。

7.2.4.2 用移液管准确吸取 25 mL 试料溶液 B 于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸溶液(7.1.3.2)及 20 mL 水，摇匀，加入 15 mL 显色剂(7.2.2.1)，用水稀释至刻度，静置 30 min。空白试验除不加试料外，其余同上。用分光光度计，10 mm 比色皿，在波长 480 nm、500 nm 分别进行测定，读取吸光度，精确至 0.001，计算两次吸光度差 ΔA 。用两次吸光度差 ΔA ，在标准曲线上查得或由回归方程计算出五氧化二磷(P_2O_5)的质量 c_1 。

7.2.5 结果计算

总五氧化二磷(P_2O_5)含量(w_4)以质量分数表示, 按公式(5)计算

式中：

w_4 ——总五氧化二磷(P_2O_5)的含量，单位为百分数(%)。

c_1 ——从曲线上查得或回归方程计算的五氧化二磷(P_2O_5)的质量，单位为毫克(mg)。

m_{11} ——试料质量, 单位为克(g);

w ——同一样品所测附着水质量分数，单位为百分数（%）。

25——从试料溶液 B 中分取出来的量，单位为毫升(mL)。

试验结果取两次平行试样的算术平均值，精确至 0.01%。

7.2.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.05%，在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.10%。

8 水溶性五氧化二磷的测定

8.1 试样制备

从第 6 章测定附着水所用的磨口瓶中称取 5g 试料(m_{12})，精确至 0.0001g，放入研钵中，加水 50mL，在研钵中研磨 15 min，将研磨后的试样全部转移到 250 mL 容量瓶中定容，静置 30 min 后用中速定性滤纸进行干过滤，为试料溶液 C，用于水溶性五氧化二磷(P_2O_5)与水溶性氟(F^-)的测定。当测定水溶性五氧化二磷的时间与测定附着水的时间相差超过 3 d 时，需重新进行附着水的测定。

8.2 磷钼酸喹啉重量法

8.2.1 试验步骤

将试料溶液 C 按 7.1.4.2 步骤进行水溶性五氧化二磷的测定。

8.2.2 结果计算

水溶性五氧化二磷(P_2O_5)含量(w_5)以质量分数表示, 按公式(6)计算

式中：

w_5 ——试料的水溶性五氧化二磷(P_2O_5)含量, 单位为百分数(%)。

m_{12} ——试料质量, 单位为克(g);

m_{13} ——坩埚的质量，单位为克(g)；

m_{14} ——磷钼酸喹啉沉淀和坩埚的质量，单位为克(g)；

m_{15} ——空白试验坩埚的质量，单位为克(g)；

m_{16} ——空白试验沉淀和坩埚的质量，单位为克(g)；

w ——同一样品所测附着水的质量分数，单位为百分数(%)；

0.03207——磷钼酸喹啉摩尔质量换算为五氧化二磷 (P_2O_5) 摩尔质量的系数；

50——从试料溶液 A 中分取出来的量, 单位为毫升(mL)。

试验结果取两次平行试样的算术平均值，精确至 0.01%。

8.3 磷钒钼黄双波长光度法

8.3.1 测定步骤

将试料溶液 C 按 7.2.4.2 步骤进行水溶性五氧化二磷的测定，其中试料溶液 C 的移取量为 50 mL。在标准曲线上查得或由回归方程计算出五氧化二磷 (P_2O_5) 的质量 c_2 。

8.3.2 结果计算

水溶性五氧化二磷(P_2O_5)含量(w_6)以质量分数表示, 按公式(7)计算

式中：

w_6 ——试料的水溶性五氧化二磷(P_2O_5)含量, 单位为百分数(%);

c_2 ——从曲线上查得或回归方程计算的五氧化二磷(P_2O_5)的质量, 单位为毫克(mg);

m_{12} ——试料质量, 单位为克(g);
 w ——同一样品所测附着水的质量分数, 单位为百分数(%);
 50——从试料溶液C中分取出来的量, 单位为毫升(mL)。
 试验结果取两次平行试样的算术平均值, 精确至0.01%。

8.4 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于0.05%, 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于0.10%。

9 总氟的测定

9.1 原理

在离子强度配位缓冲溶液的存在下, 以氟离子选择性电极作指示电极, 饱和氯化钾甘汞电极作参比电极, 用离子计或酸度计测量含氟溶液的电极电位, 以工作曲线法求出氟含量。

9.2 试剂

- 9.2.1 盐酸溶液: 1+1。
- 9.2.2 硝酸溶液: 1+5。
- 9.2.3 氢氧化钠溶液(200 g/L): 将200 g氢氧化钠溶于水中, 加水稀释至1 L, 贮存于聚乙烯瓶内。
- 9.2.4 溴甲酚绿指示剂溶液(1 g/L): 将0.1 g溴甲酚绿溶于20 mL无水乙醇中, 用水稀释至100 mL。
- 9.2.5 柠檬酸—柠檬酸钠缓冲溶液($\text{pH}=5.5\sim6.0$): 称取24.0 g柠檬酸、270.0 g柠檬酸三钠溶于水中, 并稀释至1 000 mL, 混匀。
- 9.2.6 氟(F^-)标准溶液1.0 mg/mL: 称取1.105 g预先在120°C干燥至恒重的优级纯氟化钠, 精确至0.001 g, 置于烧杯中, 加水溶解后移入500 mL容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摆匀, 贮存于聚乙烯瓶中。此标准溶液每毫升含氟(F^-)1.0 mg。
- 9.2.7 氟(F^-)标准溶液0.1 mg/mL: 吸取1.0 mg/mL氟标准溶液(9.2.6)25 mL, 置于250 mL容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摆匀, 贮存于聚乙烯瓶中。此标准溶液每毫升含氟(F^-)0.1 mg。

9.3 工作曲线的绘制

准确量取1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、5.0 mL氟标准溶液(9.2.7)分别置于一组50 mL容量瓶中, 加入盐酸溶液(9.2.1)1 mL, 加入五滴柠檬酸—柠檬酸钠缓冲溶液(9.2.5)和二滴溴甲酚绿指示剂溶液(9.2.4), 用氢氧化钠溶液(9.2.3)中和至溶液呈蓝色, 再用硝酸溶液(9.2.2)调节溶液恰呈黄色, 加入20 mL柠檬酸—柠檬酸钠缓冲溶液(9.2.5), 用水稀释至刻度, 摆匀(相当于50 mL中含氟(F^-)0.1 mg、0.2 mg、0.3 mg、0.5 mg), 倾入干燥的50 mL烧杯中。插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极, 打开磁力搅拌器恒速搅拌2 min, 停搅30 s, 测量平衡时电位值, 以电位值(mV)为纵坐标, 相应的50 mL中含氟量(mg)的对数为横坐标, 绘制工作曲线, 计算回归方程。

9.4 试验步骤

- 9.4.1 第6章测定附着水所用的磨口瓶中称取1 g试料(m_{17})精确至0.000 1 g, 置于100 mL烧杯中。加入10 mL水使试料分散, 然后加入12 mL盐酸(1+1), 加热至微沸并保持1 min~2 min。用水稀释至约50 mL, 移入250 mL容量瓶中, 冷却后定容, 此为试料溶液D, 用于测定总氟(F^-)含量。

9.4.2 准确移取 10 mL 试料溶液 D 于 50 mL 容量瓶中，加入五滴柠檬酸—柠檬酸钠缓冲溶液(9.2.5)和二滴溴甲酚绿指示剂溶液(9.2.4)，用氢氧化钠溶液(9.2.3)中和至溶液呈蓝色，再用硝酸溶液(9.2.2)调节溶液恰呈黄色，加入 20 mL 柠檬酸—柠檬酸钠缓冲溶液(9.2.5)，用水稀释至刻度，摇匀，倾入干燥的 50mL 烧杯中。插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极，打开磁力搅拌器恒速搅拌 2min，停搅 30 s，测量平衡时电位值，在工作曲线上查出或由回归方程计算出氟(F^-)的质量 c_3 。

9.5 结果计算

总氟(F^-)含量(w_7)以质量分数表示, 按公式(8)计算:

式中：

w_7 ——试料的总氟(F^-)含量, 单位为百分数(%)。

c_3 ——从工作曲线上查得的或回归方程计算的氟(F^-)质量, 单位为毫克(mg);

m_{17} ——试料的质量, 单位为克(g);

w——同一样品所测附着水的质量分数，单位为百分数(%)；

10——从试料溶液 D 中分取出来的量，单位为毫升(mL)。

试验结果取两次平行试样的算术平均值，精确至 0.01%。

9.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.05%，在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.10%。

10 水溶性氯的测定

10.1 分析步骤

准确移取 10 mL 试料溶液 C(8.1)，按 9.4.2 进行水溶性氟含量的测定，在工作曲线上查出或由回归方程计算出氟(F)的质量 c_4 。

10.2 结果计算

水溶液性氟(F^-)含量(w_8)以质量分数表示, 按公式(9)计算:

式中：

w_8 ——试料的水溶性氟(F^-)含量, 单位为百分数(%);

c_4 ——从工作曲线上查得的或回归方程计算的氟(F^-)质量, 单位为毫克(mg);

m_{12} ——试料的质量, 单位为克(g);

w ——同一样品所测附着水的质量分数，单位为百分数(%)；

10——从试料溶液 D 中分取出来的量，单位为毫升(mL)。

试验结果取两次平行试样的算术平均值，精确至 0.01%。

10.3 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.05%，在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.10%。

中 华 人 民 共 和 国
建 材 行 业 标 准
磷石膏中磷、氟的测定方法

JC/T 2073—2011

*

中国建材工业出版社出版
建筑材料工业技术监督研究中心
(原国家建筑材料工业局标准化研究所)发行
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
地质经研院印刷厂印刷
版权所有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字
2012 年 5 月第一版 2012 年 5 月第一次印刷

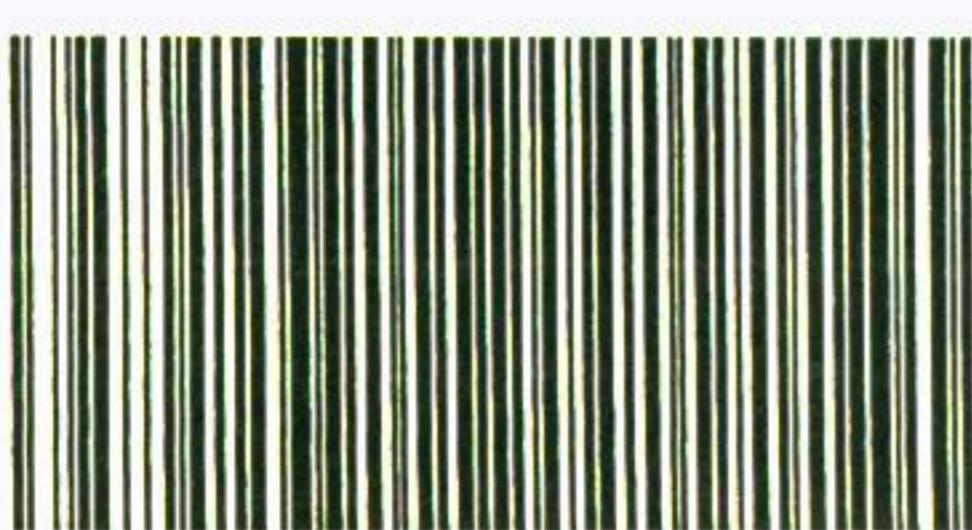
印数 1—500 定价 25.00 元

书号:155160·065

*

编号:0754

网址:www.standardenjc.com 电话:(010)51164708
地址:北京朝阳区管庄东里建材大院北楼 邮编:100024
本标准如出现印装质量问题,由发行部负责调换。



JC/T 2073—2011