



# 用磷钼蓝分光光度法测定煤中磷应注意的问题

智红梅

(国家煤及煤化工产品质量监督检验中心, 山西太原 030012)

**摘要:**从用磷钼蓝分光光度法测定煤中磷的各环节入手,阐述了测定时应注意的问题,以提高测定的准确度。

**关键词:**磷钼蓝; 分光光度法; 磷; 测定

中图分类号: TD15

文献标识码: B

文章编号: 1008-8725(2006)04-0102-03

## Notice of Determing Phosphorus in Coal by Phosphorus Molybdenum Blue Spectrophotometric Method

ZHI Hong - mei

(National Coal and Coal Chemical Industry Product Quality Surveillance Test Center, Taiyuan 030012, China)

**Abstract:** This article from the side of determing phosphorus in coal phosphorus by molybdenum blue spectrophotometric method elaborates the notice in determing so as to enhance the accuracy of determination.

**Key words:** phosphorus molybdenum blue; spectrophotometric method; phosphorus; determination

### 0 前言

磷是煤中有害元素之一,磷在煤中的含量较低,一般为0.001%~0.1%,最高不超过1%。煤中磷主要是无机磷,如磷灰石 $[3Ca_3(PO_4)_2 CaF_2]$ ,也有微量的有机磷。炼焦时煤中的磷进入焦炭,炼铁时磷又从焦炭进入生铁,当其含量超过0.05%时会使钢铁产生冷脆性,在零下十几度的低温下会使钢铁制品脆裂,因此炼焦用煤要求磷含量 $<0.1\%$ 。在作为动力燃料时,煤中的含磷化合物在高温下挥发,在锅炉加热面上冷凝下来,胶结一些飞灰微粒,形成难于清除的沉积物,严重影响锅炉效率。所以磷含量是煤质的重要指标之一,需测定煤中磷的含量。

国家标准 GB/T216-2003 中采用磷钼蓝分光光度法测定煤中的磷。此法具有灵敏度高,结果可靠,手续简便快速,干扰元素易分离和消除的特点,适用于微量磷的分析。此文从磷钼蓝分光光度法测定煤中磷的各环节入手,阐述了煤中磷测定过程中应注意的问题。

### 1 测定原理

将煤样灰化后用氢氟酸—硫酸分解,使磷成正磷酸,然后与钼酸作用,生成杂多酸,再用还原剂还原成磷钼蓝。当磷含量低时,其颜色深浅与含量成正比。用磷钼蓝分光光度法测磷时主要的干扰元素有硅、砷、锆。可用下列办法消除其干扰。

#### 1.1 硅的干扰

用硫酸—氢氟酸分解样品时,硅与氢氟酸作用生成  $SiF_4$  除去。

#### 1.2 锆与砷的干扰

可通过严格控制磷钼蓝的显色酸度来消除。当显色时控制硫酸浓度为 1.8 mol/L 时,此时只有磷钼酸铵生成,并被抗坏血酸还原成蓝色,而砷、锆在该酸度下不与钼酸铵作用,还原时也不会显色。

### 2 测定步骤

#### 2.1 称取灰样法

##### 2.1.1 煤样灰化

按 GB/T212 中规定的慢速法灰化煤样,然后研细到全部通过 0.1 mm 筛。

##### 2.1.2 灰的酸解

准确称取灰样 0.05~0.1 g(称准至 0.000 2 g)于聚四氟乙烯(或铂)坩埚中,加 10 mol/L 的硫酸 2 ml,40% 的氢氟酸 5 ml,放在电热板上缓慢加热蒸发(温度约 100℃)直到氢氟酸白烟冒尽。冷却,再加硫酸 0.5 ml,升高温度继续加热蒸发,直至冒硫酸白烟(但不要干涸)。冷却,加数滴冷水并摇动,然后再加 20 ml 热水,继续加热至近沸。用水将坩埚内容物洗入 100 ml 容量瓶中并将坩埚洗净,冷至室温,用水稀释至刻度,混匀,澄清后备用。

##### 2.1.3 测定

吸取酸解后的澄清溶液 10 ml 和空白溶液 10 ml,分别加入至 50 ml 容量瓶中,以样品空白溶液为参比,测定吸光度。

#### 2.2 称取煤样法

##### 2.2.1 煤样灰化

准确称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样 0.5~1 g 于灰皿中,称准至 0.000 2 g。轻轻摇动使

其铺平,然后置于马弗炉中,半启炉门从室温缓缓升温到 $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ ,并在该温度下灼烧至少1 h,直至无含碳物。

### 2.2.2 灰的酸解

将灰样全部移入聚四氟乙烯或铂坩埚中,酸解、测定步骤同上。

## 3 测定中注意事项

(1)实验所用的分光光度计必须定期由计量部门校验后才能使用。在日常操作中应遵守仪器的使用规程,以保证仪器测定的准确度。在日常的维护中应注意仪器的防震、防腐蚀、防潮、防光。

(2)移液管、容量瓶、比色管等玻璃仪器必须按有关规定进行校正后专用,不得随意乱用。用于比色的同一组比色皿相互差异应小于测定误差,在测定同一溶液时吸光度差应小于0.5%。

(3)所用试剂均为分析纯,若试剂中的某些杂质超过了实验允许范围就不能再使用。实验所用蒸馏水应保证质量,最好使用去离子水。所有准备使用的玻璃器皿,聚四氟乙烯坩埚或铂坩埚,在实验前,必须洗涤干净。

(4)采用缓慢灰化法制备灰样。即将煤样铺成厚度不大于 $0.15\text{ g/cm}^2$ 的薄层,于马弗炉口在通风良好的情况下,在30 min内升温到 $500^\circ\text{C}$ 并保持30 min,然后升温到 $815^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 灼烧至质量恒定,应尽量减少同一炉中同时灰化的煤样个数。制好的灰粒度较大不利于熔样,因此,要将煤灰研磨至全部通过0.1 mm筛,以保证煤样的灰化、酸解效果。磷在煤中的主要形态是无机磷,由于无机磷的沸点非常高(一般大于 $1700^\circ\text{C}$ ),所以煤在燃烧过程中磷不会挥发损失。而含量甚微的有机磷虽然挥发,但对结果无影响。

(5)严格按照国标规定的操作步骤进行,试剂和磷标准贮备溶液、磷标准工作溶液的配制必须准确无误。在制备磷标准储备液时,必须准确称取在 $110^\circ\text{C}$ 下干燥1 h的优级纯磷酸二氢钾。吸取溶液时必须用移液管,以保证标准溶液配制准确。

(6)抗坏血酸溶液必须现用现配。由于抗坏血酸内含微量的铜,当将其制成水溶液时易氧化而失效,造成吸光度测定的不准确。若往其中加入少量的EDTA(一般1 L溶液中加入 $0.0372\text{ gEDTA}$ )即可将铜掩蔽,可以延长溶液的使用期。

(7)用硫酸—氢氟酸分解灰时应使用温度可调的电热板进行加热,一般控制加热温度 $100^\circ\text{C}$ 左右以驱出 $\text{SiF}_4$ 。如果分解温度过高,氢氟酸会产生分解(氢氟酸沸点 $120^\circ\text{C}$ ),则硅不易除尽。待 $\text{SiF}_4$ 除尽后,升高温度有助于硫酸分解灰样。注意不要蒸干,否则会使可溶性的磷酸盐变成不溶性的磷的氧化物,使结果偏低。

(8)使用聚四氟乙烯坩埚处理灰样时,温度不宜过高,应控制在 $300^\circ\text{C}$ 以下。否则,聚四氟乙烯会分

解为有毒的全氟异丁烯。

(9)分取试液量(ml)的多少应决定于煤中含磷量。如果灰的酸解液中含磷量大于 $0.003\text{ mg/ml}$ ,则应少取或减少称样量。计算时需作相应校正。

(10)砷、锆、硅对本方法有干扰,除了酸解时一定要加热至冒白烟,以除尽 $\text{SiF}_4$ 消除硅的干扰外,还应严格控制磷钼蓝的显色酸度,以消除锆、砷的干扰。严格控制显色时溶液酸度于 $1.8\text{ mol/L}$ ,此时只有磷钼蓝生成,而锆、砷不与钼酸铵作用,还原时不会显色。但在硫酸浓度小于 $1.8\text{ mol/L}$ 时,砷首先显色;小于 $1.2\text{ mol/L}$ 时,锆显色;小于 $1\text{ mol/L}$ 时,钼酸铵本身也被还原而显色。它们都会使结果偏高。显色时溶液酸度过高,如大于 $2\text{ mol/L}$ 时,则砷、锆不显色,但磷钼蓝显色不完全。因为随酸度的增加,磷酸与钼酸铵生成的磷钼酸铵的量逐渐减少,这样会使结果偏低。大量铁存在时,会消耗一部分抗坏血酸而干扰测定。可用稀释法来降低溶液中铁的含量,以减小测定误差。

(11)显色反应的进行与温度有很大关系,显色速度受温度的影响较大。温度高,发色速度快,反之则慢。由于初春、冬季气温较低,采取往容量瓶内加 $25^\circ\text{C}$ 左右温水取代冷水定容的办法以提高容量瓶内溶液的温度,加快显色速度。应在高于 $10^\circ\text{C}$ 的室温下显色1 h进行比色测定,至少在4 h内颜色稳定。

(12)标准曲线的绘制一定要准确。相关实验数据表明:50 ml试液中磷量小于 $30\text{ }\mu\text{g}$ 时符合朗伯一比耳定律,磷量与吸光度成直线关系。因此,要注意使所取试液中磷量在该范围内,含磷量高时要少取试液,但要用水稀释至10 ml,保证在显然过程中溶液的硫酸浓度为 $1.8\text{ mol/L}$ ,若磷含量很高时,定要用稀释法取液,以免产生太大误差。可根据方法的测量范围,配制一系列浓度的标准溶液,系列浓度值应较均匀分布在测量范围内,系列点 $\geq 4$ 个(包括零浓度)。校正曲线的测量应与样品的测定步骤相同。在绘制标准曲线和进行样品比色时,应使温度保持一致,否则会造成结果的偏差。显色后最好在4 h内比色,不要放置时间过长,否则吸光度有下降的趋势。

(13)配制50 ml显色液时必须准确吸取酸解后的溶液以及钼酸铵—硫酸、抗坏血酸、酒石酸锑钾组成的混合溶液。试验证明:每50 mL显色液中含 $17.2\text{ g/L}$ 钼酸铵溶液 $3.5\text{ mL}$ , $50\text{ g/L}$ 抗坏血酸溶液 $1\text{ mL}$ 和 $1.36\text{ g/L}$ 酒石酸锑钾溶液 $0.5\text{ mL}$ 对显色最合适。钼酸铵太少,则影响磷钼酸铵的形成;抗坏血酸太多,则在显色溶液放置时会使溶液浑浊;酒石酸锑钾太多时,易出现沉淀,因其溶解度很小,从而影响显色液吸光度值测定结果的准确。

(14)采用称取煤样法测定时,转移灰样必须保证将灰样全部移入聚四氟乙烯或铂坩埚中,否则会造成平行样的磷含量测定结果超差。

(15)测定完后,数据的运算应按有效数字、数字修约和计算规则进行。当样品测试结果不能达到精

# 后注浆技术在顾桥矿副井井筒堵水中的应用

张国林

(淮南矿业集团公司 顾桥煤矿, 安徽 凤台 230001)

**摘要:** 顾桥煤矿副井井筒施工结束以后井壁发生突水, 根据突水情况及突水原因, 采用后注浆技术, 成功地对突水进行了封堵, 取得了较好的效果。

**关键词:** 后注浆; 堵水; 应用

中图分类号: TD265.4

文献标识码: B

文章编号: 1008-8725(2006)04-0104-02

## Application of Slurry Packing Technique for Blocking up Water in Subsidiary Well of Guqiao Coal Mine

ZHANG Guo-lin

(Guqiao Coal Mine, Huainan Mining Industry Group, Fengtai 230001, China)

**Abstract:** The water from the wall of well flooded out after the construction of the subsidiary well of Guqiao Coal Mine. According to the complexion and reason, the slurry packing technique is successfully introduced and good result has got.

**Key words:** slurry packing technique; blocking up water; application

### 0 前言

淮南矿业集团顾桥矿是在建的一对大型现代化矿井, 其副井井筒于2004年11月竣工。12月22日, 副井井壁突然发生涌水, 使矿建工程陷入停顿。根据对突水机理的分析, 决定采用后注浆技术进行堵水, 取得了圆满成功。

### 1 概况

顾桥矿位于安徽省凤台县城西北约20 km处, 井田位于淮南复向斜中部, 属陈桥背斜南翼东部倾伏端, 南部与张集矿接壤, 北部与丁集勘探区毗邻。其煤系地层总体为一走向近南北、向东倾斜的单斜构造。矿井副井井口标高+25.6 m, 井筒净直径8.4 m, 井筒净直径8.4 m, 垂深835.5 m。

### 2 新生界水文地质情况简介

顾桥矿区属于全隐蔽煤田, 新生界松散厚度为224.1~576 m, 平均435 m, 自上而下可以划分为上、中、下三部分和四个含水组、四个隔水层及一个碎石层。

密度要求时, 应再增加测定次数, 直至合格为止, 否则应查找原因, 确保分析数据的准确。

### 4 结语

用磷钼蓝分光光度法测定煤中磷, 分析周期较长, 有许多因素会影响磷的准确测定。本文从煤中磷测定的各环节入手, 阐述了用磷钼蓝分光光度法

中央区工业广场附近新生界松散层相对较薄, 厚度为239~284 m。

副井新生界松散层厚266.99 m, 井筒位于基岩隆起(潜山)处, 新生界地层沉积于基岩古隆起之上, 上部和中部的第三含水组发育完整, 中部的第二弱含水组变薄, 中部第一隔水层及整个下部含水组缺失, 底部碎石层不发育。具体情况如下:

(1) 上部0~40.20 m为第一弱含水组, 厚度40.20 m, 其中砂层厚4.9 m, 属潜水, 受大气降水补给, 富水性中等;

(2) 40.20~58.80 m为第二隔水组, 层厚18.6 m; 58.80~109.00 m为第三含水组, 层厚50.2 m, 其中砂层厚28.94 m, 属承压水, 水源充沛, 富水性强。

(3) 109.00~229.09 m为中部第一含水组, 层厚109.9 m, 砂层厚68.85 m, 属承压水, 以径向补给为主, 富水性中等;

(4) 229.09~252.59 m为中部第二弱隔水层, 层厚23.5 m, 砂层厚6.4 m; 中部第三隔水层缺失。

(5) 新生界底部碎石层252.59~253.99 m, 层厚1.4 m。

测定煤中磷时应注意的问题。在实际操作中要做好测定过程中每一个环节的质量控制, 定期用国家标准物质进行测定结果的比对, 力求分析数据真实、准确、可靠, 保证煤中磷测定结果的稳定性、准确性。

#### 参考文献:

- [1] 李英华. 煤质分析应用技术指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 1999.

收稿日期: 2006-01-18; 修订日期: 2006-03-01

作者简介: 张国林(1969-), 男, 安徽凤台人, 工程师, 1992年毕业于焦作矿业学院, 现在淮南矿业集团公司顾桥矿矿建科从事技术管理工作, Tel: 0554-7662352。