



中华人民共和国国家标准

GB/T 3286.6—2014
代替 GB/T 3286.6—1998

石灰石及白云石化学分析方法 第 6 部分：磷含量的测定 磷钼蓝分光光度法

Methods for chemical analysis of limestone and dolomite—
Part 6: The determination of phosphorus content—
The phosphomolybdate blue spectrophotometric method

2014-09-30 发布

2015-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 3286《石灰石及白云石化学分析方法》分为九个部分：

- 第1部分：氧化钙和氧化镁含量的测定 络合滴定法和火焰原子吸收光谱法；
- 第2部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和高氯酸脱水重量法；
- 第3部分：氧化铝含量的测定 铬天青S分光光度法和络合滴定法；
- 第4部分：氧化铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法和火焰原子吸收光谱法；
- 第5部分：氧化锰含量的测定 高碘酸盐氧化分光光度法；
- 第6部分：磷含量的测定 磷钼蓝分光光度法；
- 第7部分：硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法、高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法；
- 第8部分：灼烧减量的测定 重量法；
- 第9部分：二氧化碳含量的测定 烧碱石棉吸收重量法。

本部分为GB/T 3286的第6部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分代替GB/T 3286.6—1998《石灰石、白云石化学分析方法 磷量的测定》，与GB/T 3286.6—1998相比，主要技术变化如下：

- 将标准名称改为《石灰石及白云石化学分析方法 第6部分：磷含量的测定 磷钼蓝分光光度法》；
- 规范性引用文件取消了引用标准年号，并增加了部分引用标准；
- 进行了实验室间精密度共同试验，用统计得到的重复性限 r 和再现性限 R 代替了“允许差”；
- 4.8中柠檬酸钠溶液的浓度由15 g/L改为25 g/L，在7.5.1中柠檬酸钠溶液加入量由5 mL改为3 mL。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183)归口。

本部分起草单位：武汉钢铁(集团)公司、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人：闻向东、陈士华、张穗忠、周郑、邵梅、仇金辉、曹宏燕、郭芳、王姜维、高建平。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 3286.8—1982、GB/T 3286.8—1988；
- GB/T 3286.6—1998。

石灰石及白云石化学分析方法

第 6 部分：磷含量的测定

磷钼蓝分光光度法

警告：使用本部分的人员应有正规实验室工作实践经验。本部分未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 3286 的本部分规定了用磷钼蓝分光光度法测定磷含量。

本部分适用于石灰石、白云石及冶金石灰中磷含量的测定。测定范围(质量分数)：磷量 0.001%～0.20%。

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 2007.2 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

试料高温灼烧，用盐酸分解，高氯酸冒烟。在约 0.5 mol/L 的盐酸介质中，以盐酸羟胺和抗坏血酸为还原剂，将生成的磷钼杂多酸还原为磷钼蓝，于分光光度计波长 825 nm 处测量吸光度。

4 试剂

4.1 用水要求

分析中除另有说明外，仅使用认可的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级以上蒸馏水或其纯度相当的水。

4.2 盐酸

盐酸， $\rho=1.19$ g/mL。

4.3 高氯酸

高氯酸， $\rho=1.67$ g/mL。



4.4 氢溴酸

氢溴酸, $\rho=1.49$ g/mL。

4.5 盐酸

盐酸, 1+4。

4.6 盐酸羟胺溶液

盐酸羟胺溶液, 40 g/L。

4.7 抗坏血酸溶液

抗坏血酸溶液, 10 g/L。

4.8 柠檬酸钠溶液

柠檬酸钠溶液, 25 g/L。

4.9 钼酸铵溶液

钼酸铵溶液, 40 g/L, 如有浑浊过滤后使用。

4.10 磷标准溶液

4.10.1 称取 0.439 4 g 已于 105 °C 干燥 2 h 并冷却至室温的磷酸二氢钾(不低于 99.9%)于 200 mL 烧杯中, 加 50 mL 水溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1.00 mL 含 100.0 μ g 磷。

4.10.2 移取 50.00 mL 磷标准溶液(见 4.10.1)于 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1.00 mL 含 10.0 μ g 磷。

4.10.3 移取 10.00 mL 磷标准溶液(见 4.10.1)于 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀, 此溶液 1.00 mL 含 2.0 μ g 磷。

5 仪器

分析中, 仅用通常的实验室仪器、设备。

6 取样和制样

6.1 按 GB/T 2007.2 制备试样。

6.2 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

6.3 石灰石、白云石试样分析前在 105 °C~110 °C 干燥 2 h, 置于干燥器中冷却至室温。

6.4 冶金石灰试样的制备应迅速进行, 制成后试样立即置于磨口瓶或塑料袋中密封, 于干燥器中保存, 分析前试样不进行干燥。

7 分析步骤

7.1 测定次数

对同一试样(见 6.3 或 6.4), 至少独立测定两次。

7.2 试料量

按表 1 称取试料,精确至 0.000 1 g。对冶金石灰试样应快速称取试料。

表 1 试料量、分取试液量和校准曲线磷含量范围

磷的质量分数/%	试料量/g	分取试液量/mL	校准曲线磷含量范围/ μg
0.001~0.01	1.00	20.00	2~20
>0.01~0.05	1.00	10.00	10~50
>0.05~0.20	0.50	5.00	10~50

7.3 空白试验

随同试料做空白试验。

7.4 试料分解和试液制备

7.4.1 将试料(见 7.2)置于光洁的瓷坩埚中,放入炉温低于 300 ℃的高温炉中,逐渐升温至 950 ℃~1 000 ℃,并保持 30 min。取出坩埚,冷却。将灼烧后的试料小心转移至 150 mL 烧杯中,用水湿润。

7.4.2 加 10 mL 盐酸(见 4.2),5 mL 高氯酸(见 4.3)。加热分解,加热蒸发至冒高氯酸白烟,继续蒸发至溶液体积约为 1 mL,冷却。

注 1: 试样含砷时,在加高氯酸(见 4.3)前,加 1 mL 氢溴酸(见 4.4)。

注 2: 加热冒烟不可蒸发至干,以免形成磷酸钙沉淀。

7.4.3 加 20 mL 水,加热溶解盐类。用中速滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中,用热水洗涤烧杯和滤纸各 4 次~5 次,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。

7.4.4 根据试样中含磷量,按表 1 分取试液于 50 mL 容量瓶中。

7.5 测定

7.5.1 补加水至 20 mL,依次加入 10 mL 盐酸(见 4.5),4 mL 盐酸羟胺溶液(见 4.6),4 mL 抗坏血酸溶液(见 4.7),混匀。加 3 mL 柠檬酸钠溶液(见 4.8),混匀。加 5 mL 钼酸铵溶液(见 4.9),混匀后置于沸水浴上加热 5 min,流水冷却至室温,以水稀释至刻度,混匀。

7.5.2 以空白试验溶液作参比,选用适当吸收皿,于分光光度计波长 825 nm 处测量显色溶液的吸光度,在校准曲线上查得相应的磷量。



7.6 校准曲线的绘制

根据试样含磷量,按表 1 分取至少 5 点不同量的磷标准溶液(见 4.10.2 或 4.10.3)于一组 50 mL 容量瓶中,以下按 7.5.1 操作。以试剂空白溶液作参比,于分光光度计波长 825 nm 处测量吸光度。以磷量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

8 分析结果计算及其表示

8.1 分析结果的计算

按式(1)计算磷的质量分数:

$$w(P) = \frac{m_1}{m \times 10^6 \times \frac{V_1}{V}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 $w(P)$ ——磷的质量分数，%；
 V ——试液总体积，单位为毫升(mL)；
 V_1 ——分取试液体积，单位为毫升(mL)；
 m_1 ——从校准曲线上查得的磷量，单位为微克(μg)；
 m ——试料量，单位为克(g)。

8.2 分析结果的确定和表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值如不大于重复性限 r ，则取其算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于 r ，则按附录 A 的规定追加测量次数并确定分析结果。
分析结果按 GB/T 8170 修约，当分析结果小于 0.010% 时，将数值修约到四位小数。当分析结果大于或等于 0.010% 时，将数值修约到三位小数。

9 精密度

精密度数据是在 2013 年由 8 个实验室对磷含量的 5 个水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的磷含量在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析，统计结果表明磷质量分数与其重复性限 r 和再现性限 R 间分别存在对数函数关系，函数关系式计算结果见表 2。精密度函数关系式见附录 B 表 B.1。

表 2 精密度

磷的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.001 0	0.000 5	0.000 5
0.005 0	0.001 4	0.001 5
0.010	0.003	0.003
0.050	0.006	0.007
0.100	0.009	0.010
0.200	0.013	0.015
注：磷的质量分数在 0.10%~0.20%，未作精密度共同试验，0.200% 的数值是通过精密度函数关系式计算得到，供参考。		

磷质量分数在表 2 给出的数值之间，重复性限 r 、再现性限 R 可采用线性内插法求得。
在重复性条件下，获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限 r ，出现大于重复性限 r 的概率不大于 5%。
在再现性条件下，获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于再现性限 R ，出现大于再现性限 R 的概率不大于 5%。对冶金石灰试样，不作实验室间再现性限的要求。
精密度共同试验的原始数据见表 B.2。

10 试验报告

试验报告应至少包括下列内容：

- a) 识别样品、实验室和分析日期等资料；
- b) 引用标准；
- c) 遵守本部分规定的程度；
- d) 分析结果及其表示；
- e) 测定中观察到的异常现象；
- f) 本部分未规定的操作，或任何可能影响结果的操作。



附 录 A
(规范性附录)
试样分析结果接受程序流程图

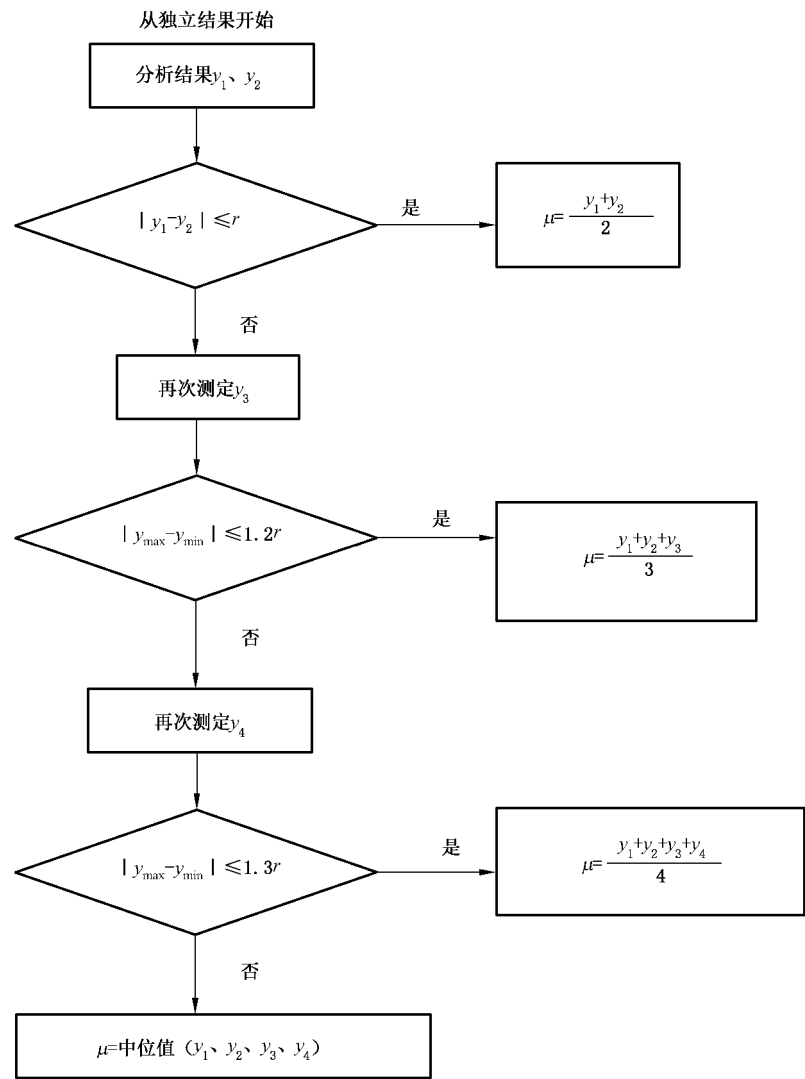


图 A.1 试样分析结果接受程序流程图

附 录 B
(资料性附录)

精密度试验函数关系式及原始数据

精密度数据是在 2013 年由 8 个实验室对磷含量的 5 个不同水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的磷含量在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,所确定的精密度函数关系式见表 B.1。测量的原始数据如表 B.2。

表 B.1 测定磷的精密度函数关系式

磷的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.001%~0.10%	$\lg r = -1.492\ 4 + 0.593\ 1\ \lg m$	$\lg R = -1.406\ 0 + 0.618\ 4\ \lg m$
注: m 是两个分析结果的平均值(质量分数)。		



表 B.2 测定磷的精密度试验原始数据

实验室	磷含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
1	0.001 04	0.003 10	0.006 26	0.011 1	0.102 3
	0.001 03	0.003 09	0.006 18	0.011 2	0.103 8
	0.001 08	0.003 02	0.005 97	0.011 0	0.101 2
2	0.001 16	0.003 59	0.005 35	0.011 2	0.101 0
	0.001 51	0.003 68	0.005 09	0.011 6	0.102 0
	0.001 00	0.003 28	0.004 73	0.013 1	0.106 0
3	0.001 40	0.003 30	0.005 70	0.009 9	0.102 0
	0.001 40	0.003 30	0.005 50	0.011 4	0.105 0
	0.001 30	0.003 70	0.005 90	0.013 6	0.103 0
4	0.001 49	0.002 91	0.005 95	0.010 5	0.101 0
	0.001 10	0.003 37	0.005 45	0.011 7	0.103 0
	0.001 31	0.002 82	0.005 02	0.013 9	0.110 0
5	0.001 23	0.003 28	0.004 77	0.012 3	0.101 0
	0.001 65	0.002 79	0.006 03	0.010 9	0.105 1
	0.001 06	0.002 95	0.005 94	0.010 6	0.099 7
6	0.001 28	0.003 04	0.005 87	0.009 2	0.109 4
	0.001 74	0.003 39	0.005 29	0.010 7	0.103 7
	0.001 49	0.003 66	0.006 10	0.010 1	0.110 0
7	0.001 69	0.002 85	0.004 99	0.012 6	0.102 2
	0.001 10	0.003 47	0.005 66	0.010 9	0.100 9
	0.001 05	0.003 08	0.005 85	0.013 4	0.101 1

表 B.2 (续)

实验室	磷含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
8	0.001 65	0.003 35	0.005 08	0.009 9	0.100 0
	0.001 01	0.002 80	0.004 92	0.013 5	0.102 0
	0.001 00	0.002 82	0.006 05	0.011 5	0.099 5

