



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.19—2016
代替 GB/T 6730.19—1986

铁矿石 磷含量的测定 铋磷钼蓝分光光度法

Iron ores—Determination of phosphorus content—
Bismuth phosphomolybdate blue spectrophotometric method

2016-12-13 发布

2017-09-01 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 6730《铁矿石》分为几十个部分。

本部分为 GB/T 6730 的第 19 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 6730.19—1986《铁矿石化学分析方法 钒磷钼蓝光度法测定磷量》。本部分与 GB/T 6730.19—1986 相比,除编辑性修改外,主要技术变化如下:

- 将标准名称改为《铁矿石 磷含量的测定 钒磷钼蓝分光光度法》;
- 增加了“警告”“规范性引用文件”“试验报告”等内容;
- 将测量范围由 0.010%~0.50%扩展为 0.010%~1.00%;
- 增加了硫代硫酸钠-亚硫酸钠掩蔽砷的操作;
- 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”。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国铁矿石与直接还原铁标准化技术委员会(SAC/TC 317)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:沈克、吕琦、郭芳、李小杰、崔隽、罗岁斌、陈晓红、陈自斌。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 6730.19—1986。

铁矿石 磷含量的测定

钼磷钼蓝分光光度法

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

1 范围

GB/T 6730 的本部分规定了用钼磷钼蓝分光光度法测定磷含量。

本部分适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中磷含量的测定,测定范围:(质量分数) 0.010%~1.00%。

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 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义

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 6730.1 铁矿石 分析用预干燥试样的制备

GB/T 7729 冶金产品化学分析 分光光度法通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管



3 原理

试料用盐酸、硝酸、氢氟酸分解、高氯酸冒烟赶氟,不溶残渣过滤,灰化,灼烧后,用碳酸钠熔融,盐酸溶解,残渣处理液与主液合并。在硫酸介质中磷与钼及钼酸铵生成络合物,继以抗坏血酸还原为钼蓝。在波长 720 nm 处,测量其吸光度。

显色液中存在二氧化钛 20 mg、锰 10 mg、钴 2 mg、铜 10 mg、四价钒 0.5 mg、镍 3 mg、六价铬 3 mg、铈 10 mg、铁 50 mg 以及铅 5 mg 以下对测定无影响,五氧化二钒含量在 0.3% 以下无干扰。砷在处理试样时可用氢溴酸消除,或者砷 0.3 mg 以下在显色时用硫代硫酸钠将砷还原至三价消除干扰。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级及三级以上蒸馏水或与其纯度相当的水。

- 4.1 碳酸钠,无水。
- 4.2 盐酸, $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。
- 4.3 硝酸, $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。
- 4.4 氢氟酸, $\rho=1.15\text{ g/mL}$ 。
- 4.5 硫酸, $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。
- 4.6 硫酸,1+1。
- 4.7 高氯酸, $\rho=1.67\text{ g/mL}$ 。
- 4.8 过氧化氢,1+10。
- 4.9 抗坏血酸溶液,2 g/100 mL。称取 2 g 抗坏血酸,溶于 50 mL 蒸馏水与 50 mL 酒精的混合溶液中。用时现配。
- 4.10 氢溴酸-盐酸混合溶液,1+1。氢溴酸($\rho=1.48\text{ g/mL}$)与盐酸(见 4.2)等体积混合。
- 4.11 硫代硫酸钠-亚硫酸钠溶液:称取 0.2 g 硫代硫酸钠、1 g 亚硫酸钠,溶于 100 mL 水中。用时配制。
- 4.12 钼酸铵溶液,7 g/100 mL。称取 7 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、14 g 酒石酸钾钠,溶于水中,稀释至 100 mL,混匀。
- 4.13 硝酸铋溶液,4 g/L。称取 4 g 金属铋或称取 9.30 g 硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$,加 25 mL 硝酸(见 4.3),加热溶解后,加水约 100 mL,煮沸驱除氮氧化物,加 100 mL 硫酸(4.6),冷却至室温,用水稀释至 1 000 mL,混匀。
- 4.14 磷标准溶液:
- 称取 0.219 6 g 预先在 105 °C~110 °C 烘干至恒量的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)(基准试剂含量大于 99.95%),溶于水中,加 5 mL 硫酸(见 4.6),冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100.0 μg 磷。
 - 移取 50.00 mL 磷标准溶液[见 4.14a)]置于 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10.0 μg 磷。
 - 移取 25.00 mL 磷标准溶液[见 4.14a)]置于 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 5.0 μg 磷。



5 仪器

分析中,仅用通常的实验室仪器,所用单标线容量瓶、分度吸量管和单标线吸量管应分别符合 GB/T 12806、GB/T 12807 和 GB/T 12808 的规定。

- 5.1 聚四氟乙烯烧杯,250 mL。
- 5.2 聚四氟乙烯盖。
- 5.3 烧杯,250 mL。
- 5.4 容量瓶,250 mL。
- 5.5 铂坩埚,25 mL。
- 5.6 烧杯,100 mL。
- 5.7 容量瓶,50 mL。
- 5.8 分光光度计,符合 GB/T 7729 的规定。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

分析用实验室样品应按 GB/T 10322.1 进行取样和制备,粒度应小于 100 μm 。如试样中化合水或

易氧化物含量较高时,其粒度应小于 160 μm。

注: 化合水和易氧化物含量高的规定见 GB/T 6730.1。

6.2 预干燥试样

充分混匀实验室试样,按 GB/T 6730.1 的规定,在 105 ℃±2 ℃ 温度下干燥试样,于干燥器中冷却至室温备用。

7 分析步骤

7.1 测定次数

对同一预干燥试样,至少独立测定两次。

注: “独立”是指再次及后续任何一次测定结果不受前面测定结果的影响。本分析方法中,此条件意味着同一操作者在不同的时间或不同操作者进行重复测定,包括采用适当的再校准。

7.2 试料量

按表 1 称取试料,精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量

磷含量(质量分数)/%	试料量/g
0.010~0.030	1.00
>0.030~0.50	0.50
>0.50~1.00	0.25

7.3 空白试验

随同试料做空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。

7.4 验证试验



随同试料分析同类型标准样品。

7.5 测定

7.5.1 试料分解

将试料(见 7.2)置于聚四氟乙烯烧杯(见 5.1)中,用水湿润,加 25 mL 盐酸(见 4.2),盖上聚四氟乙烯盖(见 5.2),低温加热溶解至溶液微沸,加 5 mL 硝酸(见 4.3),在微沸下加热 30 min。滴加 1 mL~5 mL 氢氟酸(见 4.4),再慢慢加入 10 mL 高氯酸(见 4.7),继续加热至冒高氯酸白烟 3 min~5 min,取下,移入 250 mL 玻璃烧杯(见 5.3)中,继续蒸发至湿盐状,冷至室温,加 10 mL 硫酸(见 4.6),轻轻搅拌,加热溶解可溶性盐类[若有二氧化锰沉淀出现,可滴加 1 滴~2 滴过氧化氢(见 4.8)煮沸 2 min],如有残渣按 7.5.2 进行,如确认无残渣,可再加入 10 mL 硫酸(见 4.6),移入 250 mL 容量瓶(见 5.4)中,稀至刻度,混匀,以下按 7.5.3 进行。

7.5.2 试液制备

将上述试液用中速滤纸加纸浆过滤于 250 mL 容量瓶中,用热水洗涤烧杯,擦棒擦净烧杯,将残渣

全部移到滤纸上,用热水洗净滤纸和残渣,把滤液和洗液作为主液保存。

将滤纸和残渣置于铂坩埚(见 5.5)中,烘干,灰化,于 800 ℃~900 ℃高温炉中灼烧 10 min,取出,待坩埚冷至室温,加入 2 g 碳酸钠(见 4.1)(不溶残渣多时可多加些碳酸钠)于高温炉中,开始慢慢加热,然后于 900 ℃~1 000 ℃完全熔融残渣。

铂坩埚冷后,置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 热水、5 mL 盐酸(见 4.2),慢慢溶解熔融物,洗出坩埚,加 5 mL 高氯酸(见 4.7),加热至冒高氯酸白烟,并蒸发至湿盐状,取下冷却至室温,加入 10 mL 硫酸(见 4.6)、30 mL 水,加热溶解盐类,过滤溶液并入主液,用水稀释至刻度,混匀。

7.5.3 分液及处理

7.5.3.1 按表 2 分取试液,补加硫酸(见 4.6)及选择吸收皿和校准曲线。

表 2 试液分取量和试剂用量

磷含量(质量分数)/%	分取试液量/mL	相当试样量/mg	补加硫酸量/mL	吸收皿/cm	校准曲线
0.01~0.03	25	100.00	0	2	I
>0.03~0.10	25	50.00	0	1	II
>0.10~0.20	10	20.00	1.20	1	II
>0.20~0.50	5	10.00	1.60	1	II
>0.50~1.00	3	3.00	1.80	1	II
注:当砷含量>0.12%时,控制分取试液中砷量≤6 μg。					

7.5.3.2 用氢溴酸-盐酸混合溶液除砷时,分取试液两份(见 7.5.2),分别置于 100 mL 烧杯(见 5.6)中。按表 2 补加硫酸,加 5 mL 氢溴酸-盐酸混合溶液(见 4.10)、1 mL 高氯酸(见 4.7)低温加热至冒高氯酸烟,取下,冷却至室温,用水吹洗杯壁,继续加热冒高氯酸白烟,取下,冷却,加 5 mL 水,加热溶解盐类并蒸发至约 10 mL,分别移入 50 mL 容量瓶(见 5.7)中,以备显色用。

7.5.3.3 用硫代硫酸钠-亚硫酸钠掩蔽砷时,分取试液两份(见 7.5.2)于 50 mL 容量瓶中(见 5.7),以备显色用。

7.5.4 显色

7.5.4.1 显色溶液:于一份试液加入 2.5 mL 硝酸铋溶液(见 4.13)(室温低于 15 ℃,可在水浴中加热至 25 ℃左右),加入 5 mL 硫代硫酸钠-亚硫酸钠溶液(见 4.11),混匀,加入 5 mL 钼酸铵溶液(见 4.12),加入 5 mL 抗坏血酸溶液(见 4.9),混匀,用水稀释至刻度,混匀。

7.5.4.2 参比溶液:另一份试液(见 7.5.3)中加 5 mL 抗坏血酸溶液(见 4.9),用水稀释至刻度,混匀。

7.5.5 测量

室温下放置 20 min,(含量低于 0.03%时显色时间延长至 30 min),将部分溶液移入适当的吸收皿中,于分光光度计(见 5.8),波长 720 nm 处,以各自的参比溶液为参比,测量其吸光度,减去随同试样所做空白试验的吸光度。由校准曲线计算出相应的磷量。

7.6 校准曲线的绘制

7.6.1 移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 磷标准溶液[见 4.14 c)],分别置于 7 个 50 mL 容量瓶中,加 2 mL 硫酸(见 4.6),以下按 7.5.4.1 进行。室温下放置 20 min,将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,于分光光度计,波长 720 nm 处,以水为参比,测量其吸光度,减去试剂空白的吸光度,

以磷量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线(I)。

7.6.2 移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 磷标准溶液[见 4.14 b)],分别置于 6 个 50 mL 容量瓶中,加 2 mL 硫酸(见 4.6),以下按 7.5.4.1 进行(用 1 cm 吸收皿)。以磷量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线(II)。

8 分析结果及其表示

8.1 磷含量的计算

按式(1)计算试样中磷含量 w_p ,以质量分数表示:

$$w_p = \frac{m_0 \times V \times 10^{-6}}{m \times V_1} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- m_0 ——从校准曲线上查得的磷量,单位为微克(μg);
- V ——试液体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g);
- V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL)。

8.2 结果的一般处理

8.2.1 重复性和再现性

本部分的精密度数据是在 2015 年由 8 个实验室、对 5 个水平的磷含量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 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 3 次。
各实验室报出的原始数据(测定结果)参见附录 B。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,所得精密度见表 3。

表 3 精密度

磷含量 m (质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
0.010~1.00	$r=0.018\ 9m+0.001\ 2$	$\lg R=0.782\ 0\ \lg m-1.263\ 6$

8.2.2 分析结果的确定

根据附录 A 的程序,按式(1)计算独立重复测量结果,并与重复性限 r 进行比较,来确定分析结果。

8.2.3 实验室间的精密度

实验室间精密度常用以评价两个实验室报告的最终结果之间的一致性。两个实验室分别按照 8.2.2 中规定的程序报告结果后,按式(2)计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- μ_{12} ——最终结果平均值;
 - μ_1 ——实验室 1 报告的最终结果;
 - μ_2 ——实验室 2 报告的最终结果。
- 如果 $|\mu_1 - \mu_2| \leq R$,最终结果是一致的。

8.2.4 分析值的验收

分析值的验收使用认证标准样品(CRM)或标准样品(RM)来进行验证,实验室最终结果用来与CRM或RM标准值 A_c 比较,将出现两种可能:

- a) $|\mu_c - A_c| \leq 0.7R$,在这种情况下,报告的结果与标准值之间无显著差异;
- b) $|\mu_c - A_c| > 0.7R$,在这种情况下,报告的结果与标准值之间有显著差异。

式中:

μ_c ——CRM或RM的测量值;

A_c ——CRM或RM的标准值。

8.2.5 最终结果的计算

最终结果是试样可接受值的算术平均值,或者是按附录A中规定的操作测得的值。分析结果按GB/T 8170的规定修约,最终结果保留三位有效数字。

8.3 五氧化二磷含量的计算

按式(3)计算试样中五氧化二磷含量,以质量分数表示:

$$\omega_{P_2O_5} = 2.2914 \omega_p \dots\dots\dots (3)$$

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 实验室名称和地址;
- b) 试验报告发布日期;
- c) 本部分编号;
- d) 样品识别必要的详细说明;
- e) 分析结果;
- f) 结果的测定次数;
- g) 测定过程中存在的任何异常特性以及标准中未规定而可能对试样或认证标样的分析结果产生影响的任何操作。

附 录 A
(规范性附录)
试样分析结果接受程序流程图

试样分析结果接受程序应符合图 A.1 的流程的规定。

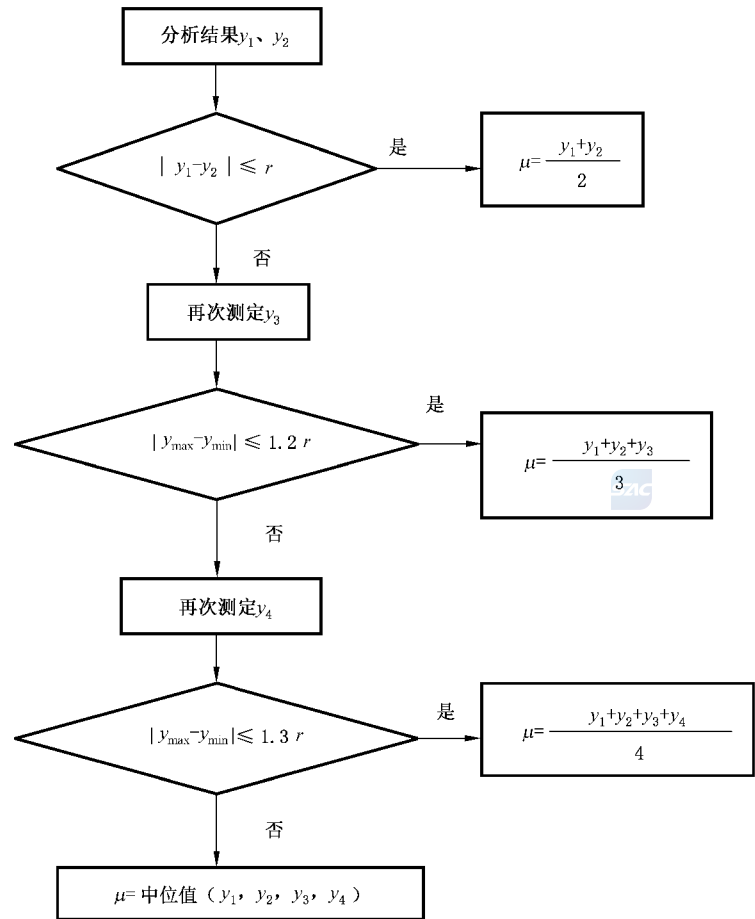


图 A.1 试样分析结果接受程序流程图

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 2015 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,测量的原始数据见表 B. 1。

表 B. 1 分光光度法测定磷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. 013 1	0. 072 7	0. 198	0. 625	0. 962
	0. 012 3	0. 072 2	0. 2	0. 616	0. 964
	0. 012 4	0. 072 1	0. 201	0. 622	0. 977
2	0. 013 3	0. 073 7	0. 212	0. 613	0. 945
	0. 013 2	0. 074 4	0. 21	0. 616	0. 948
	0. 014	0. 074 5	0. 214	0. 616	0. 953
3	0. 011	0. 076 3	0. 228 6	0. 613	0. 952
	0. 013	0. 077 3	0. 232 6	0. 616	0. 967
	0. 012 5	0. 076 8	0. 230 6	0. 627	0. 945
4	0. 012 5	0. 070 3	0. 205	0. 623	0. 913
	0. 012 1	0. 071 5	0. 209	0. 619	0. 915
	0. 012 9	0. 071 8	0. 201	0. 612	0. 923
5	0. 012 1	0. 073 1	0. 208	0. 623	0. 958
	0. 012 2	0. 073 5	0. 211	0. 619	0. 969
	0. 012 1	0. 073 7	0. 213	0. 624	0. 973
6	0. 012 3	0. 072 4	0. 215	0. 61	0. 953
	0. 012 47	0. 072 9	0. 213	0. 61	0. 953
	0. 012 6	0. 072 1	0. 211	0. 612	0. 95
7	0. 013 1	0. 073	0. 216	0. 635	0. 955
	0. 013 1	0. 074	0. 215	0. 629	0. 953
	0. 013 5	0. 075	0. 214	0. 638	0. 957
8	0. 012 8	0. 074 5	0. 212	0. 632	0. 989
	0. 012 1	0. 075 8	0. 21	0. 637	0. 988
	0. 013 7	0. 076 3	0. 216	0. 640	0. 984