

中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.20—2016
代替 GB/T 6730.20—1986

铁矿石 磷含量的测定 滴定法

Iron ores—Determination of phosphorus content—Titrimetric method

2016-10-13 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》分为几十部分：

本部分为 GB/T 6730 的第 20 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 6730.20—1986《铁矿石化学分析方法 容量法测定磷量》，本部分与 GB/T 6730.20—1986 相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 增加了警告、规范性引用文件、试验报告；
- 增加了硝酸标准滴定溶液的浓度计算公式；
- 增加了对仪器的要求；
- 修改了试料分解过程、残渣处理操作的表述；
- 增加了钛含量大于 18 mg 的试料残渣处理操作；
- 增加了 8.3 氧化物系数。

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：鞍钢矿业集团、首钢技术研究院、宁波出入境检验检疫局、鞍钢股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人：李玉林、陈志华、高景俊、申恒昌、孙德明、张磊、孙丽君、陈自斌。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6730.20—1986。



铁矿石 磷含量的测定 滴定法

警告——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。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 的本部分规定了酸碱滴定法测定磷含量。

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):0.030%~3.0%。

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 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 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 12808 实验室玻璃仪器 单标线移液管

3 原理

试料用盐酸、硝酸、高氯酸分解,过滤,滤液作为主液保留。残渣用氢氟酸除硅、碳酸钠熔融,用稀盐酸浸取后,加三氯化铁,用氨水沉淀法回收磷,沉淀物在盐酸中溶解,与主液混合在一起。在含有适量硝酸和硝酸铵的条件下,加钼酸铵生成磷钼酸铵沉淀。沉淀溶于过量的氢氧化钠标准溶液中,用硝酸标准溶液滴定过量氢氧化钠,借此测定磷含量。

4 试剂

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 规定的蒸馏水或与其纯度相当的水。

4.1 碳酸钠,无水。

4.2 硝酸钠。

4.3 盐酸, $\rho=1.19$ g/mL。

4.4 盐酸,1+4。

4.5 硝酸, $\rho=1.42$ g/mL。

4.6 硝酸,2+100。

4.7 高氯酸, $\rho=1.67$ g/mL。

4.8 硫酸, $\rho=1.84$ g/mL。

4.9 氢氟酸, $\rho = 1.15 \text{ g/mL}$ 。

4.10 氨水, $\rho = 0.90 \text{ g/mL}$ 。

4.11 硝酸银溶液, 10 g/L 。

4.12 碳酸钠溶液, 10 g/L 。

4.13 氢溴酸, 1+3。

4.14 过氧化氢, 1+9。

4.15 邻苯二甲酸氢钾, 基准试剂。

4.16 硝酸铵溶液, 300 g/L 。

4.17 三氯化铁溶液, 9 g/L 。

4.18 硫酸铁溶液, 50 g/L 。

在 100 mL 的硫酸(1+30)中溶解 5 g 的七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

4.19 钼酸铵溶液。

称取 40 g 结晶钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 300 mL 温水和 80 mL 氨水(4.10)中, 冷却, 在搅拌下分数次徐徐倾入 600 mL 硝酸(1+1)中。

4.20 去二氧化碳水。

将水煮沸 15 min , 冷却, 用适当方法防止再吸收二氧化碳。

4.21 甲基红溶液, 2 g/L 。

溶解 0.2 g 甲基红于 90 mL 乙醇中, 以水稀释至 100 mL , 混匀。

4.22 酚酞溶液, 50 g/L 。

溶解 0.5 g 酚酞于 90 mL 乙醇中, 用水稀释至 100 mL , 混匀。

4.23 氢氧化钠标准滴定溶液, $c(\text{NaOH}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

4.23.1 配制:

称取 4 g 氢氧化钠溶于 $1\,000 \text{ mL}$ 新煮沸并冷却的水中混匀, 贮于干塑料瓶中。

4.23.2 标定:

称取 $0.500\,0 \text{ g}$ 预先于 $105\,^\circ\text{C} \sim 110\,^\circ\text{C}$ 烘干 1 h 并冷却至室温的邻苯二甲酸氢钾, 加 100 mL 新煮沸冷却后的水, 加 $3 \text{ 滴} \sim 4 \text{ 滴}$ 酚酞溶液(4.22), 用氢氧化钠标准滴定溶液(4.23.1)滴定至浅红色。氢氧化钠标准滴定溶液的浓度按式(1)计算:

$$c_1 = \frac{m \times 1\,000}{204.2 \times V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

m ——称取邻苯二甲酸氢钾的质量, 单位为克(g);

V ——标定所消耗氢氧化钠标准溶液体积, 单位为毫升(mL);

204.2 ——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

4.24 硝酸标准滴定溶液, $c(\text{HNO}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

4.24.1 配制:

取 6.5 mL 硝酸(4.5), 用水稀释至 $1\,000 \text{ mL}$, 混匀。

4.24.2 标定:

准确分取 20.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液(4.23), 用新煮沸并冷却后的水稀释至 100 mL , 加 $3 \text{ 滴} \sim 4 \text{ 滴}$ 酚酞溶液(4.22), 以硝酸标准溶液滴定至无色, 硝酸标准滴定溶液的浓度按式(2)计算:

$$c_2 = \frac{20.00 \times c_1}{V'} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- c_2 ——硝酸标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- V' ——标定所消耗硝酸标准溶液体积，单位为毫升(mL)。

5 仪器

实验室常用设备仪器。单标线容量瓶和单标线移液管分别符合 GB/T 12806 和 GB/T 12808 的规定。

6 取样和制样

6.1 实验室试样

按照 GB/T 10322.1 进行取样和制样，试样粒度应小于 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 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 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”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、盐酸和高氯酸加入量

磷含量/%	试料量/g	盐酸(4.3)/mL	高氯酸(4.7)/mL
<0.1	2.00	40	15
0.1~0.3	1.00	25	10
>0.3~0.6	0.50	25	10
>0.6~1.2	0.25	25	10
>1.2~3.0	0.10	25	10

7.3 空白试验及验证试验

7.3.1 空白试验

随同试料做空白试验,所用试剂需取自同一试剂瓶。

7.3.2 验证试验

随同试料分析进行同类型标准样品。

7.4 测定

7.4.1 试料的分解

将试料(7.2)置于 250 mL 烧杯中,按表 1 加入盐酸(4.3),在加热板低温区(60 °C ~ 100 °C)加热 1 h。加入 5 mL 硝酸(4.5),再按表 1 加高氯酸,盖上表面皿,继续转至较高的温度区加热至产生浓厚的高氯酸白烟,保持烧杯壁上有稳定的酸回流约 5 min ~ 10 min,取下冷却后,加 10 mL 盐酸(4.3)、40 mL 热水。用中速定量滤纸过滤溶液,用热盐酸(4.4)洗涤烧杯和残渣至无三氯化铁的黄色,再用热水洗至无氯离子[用硝酸银溶液(4.11)检查],滤液和洗液收集于 300 mL 烧杯中,并加热浓缩,作为主液保存。

当溶液中含砷量大于 0.2 mg 时,在产生高氯酸白烟并回流 5 min ~ 10 min 后取下冷却,加 2 mL 盐酸(4.3)和 10 mL 氢溴酸(4.13),不盖表面皿继续加热至冒浓烟,取下冷却。以下同分析步骤。

7.4.2 残渣的处理

7.4.2.1 滤纸连同残渣移入铂坩埚中,干燥并碳化,在 800 °C 左右灼烧 10 min ~ 20 min 进行灰化,冷却,加几滴高氯酸(4.7)润湿残渣、5 mL 氢氟酸(4.9),低温加热,蒸发至高氯酸白烟冒尽去除二氧化硅,冷却,加 3 g 碳酸钠(4.1),从 800 °C 升温至 900 °C ~ 950 °C 熔融至熔融物清亮。取出并摇动坩埚,使熔融物均匀附于坩埚壁,冷却后,置于 300 mL 烧杯中,加 50 mL 盐酸(4.4),加热浸取,并用热水洗出坩埚。

对含钡高的试料,在将盛熔融物的坩埚放入 300 mL 烧杯后,加 100 mL 热水浸取熔融物,擦净并洗出坩埚。用中速滤纸加纸浆过滤,以碳酸钠溶液(4.12)洗烧杯 4 次,洗沉淀 10 次 ~ 12 次。弃去滤纸及沉淀,滤液和洗液收集在 300 mL 烧杯中,加 1 滴 ~ 2 滴甲基红溶液(4.21),滴加盐酸(4.3)使呈酸性并过量 2 mL ~ 3 mL。以下同分析步骤。

对钛量大于 18 mg 的试料,将处理冷却后的残渣加 3 g 混合熔剂(碳酸钠与硝酸钠 10 : 1),轻轻用玻璃棒压碎混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(碳酸钠与硝酸钠 10 : 1)。以下同分析步骤。

7.4.2.2 将残渣处理所得溶液稀释至 100 mL,加 10 mL 三氯化铁溶液(4.17),搅拌下滴加氨水(4.10)至溶液呈弱碱性(pH ≈ 8),从而沉淀析出氢氧化铁和磷酸铁,加热煮沸 2 min,取下静置。待沉淀下降,用快速滤纸过滤,用热水洗涤烧杯 4 次,洗沉淀 10 次 ~ 12 次,弃去滤液和洗液。

7.4.2.3 将 7.4.1 中盛有主液烧杯接于漏斗下,用约 50 mL 热盐酸(4.4)分次溶解烧杯和漏斗中的沉淀,并洗至无三氯化铁的黄色,弃去滤纸。滤液加热至产生浓厚的高氯酸白烟,盖上表面皿,保持烧杯壁上有稳定的酸回流约 2 min ~ 3 min,取下冷却,加约 50 mL 热水,溶解可溶盐类,移入 500 mL 锥形瓶中,用水稀释至约 80 mL,冷却至室温。

对含铈的试料(小于 1.5 g),将高氯酸烟回流时间改为约 10 min。

对含锰量高的试料,在用 50 mL 热水溶解可溶盐类时可能出现二氧化锰沉淀。可加几滴过氧化氢(4.14),加热煮沸溶解。如仍有沉淀,则需用中速定量滤纸加纸浆过滤,以热硝酸(4.6)洗烧杯 4 次,洗沉淀 10 次 ~ 12 次,滤液和洗液收集于 500 mL 锥形瓶中,加热蒸发至约 80 mL,冷却至室温。以下同分析步骤。

7.4.3 沉淀和沉淀的处理

7.4.3.1 加氨水(4.10),直至在摇动或搅拌后仍有少量氢氧化铁沉淀存在,再滴加硝酸(4.5)至沉淀刚好溶解并过量 5 mL。加 10 mL 硝酸铵溶液(4.16)、100 mL 钼酸铵溶液(4.19),将锥形瓶浸入 50 ℃ 水浴中 15 min,取出,加塞剧烈摇动 3 min,室温静置 2 h,使磷钼酸铵沉淀完全(磷含量较低时,需静置过夜)。

当试液含钒在 2 mg 以上时,在加 10 mL 硝酸铵溶液(4.16)后,须加 2 mL 硫酸铁溶液(4.18),摇动,使钒还原,冷却至 30 ℃ 以下,然后加 100 mL 钼酸铵溶液(4.19),充分摇动 5 min,于室温静置 2 h 或过夜,使磷钼酸铵沉淀完全。以下同分析步骤。

7.4.3.2 将沉淀用铺有一定厚度纸浆(约相当于一张半 11 cm 定量滤纸)的漏斗进行减压过滤,用硝酸(4.6)洗锥形瓶 3 次~4 次,沉淀 2 次~3 次(用约 60 mL 洗涤液)。然后,用去二氧化碳水洗锥形瓶和沉淀至无游离酸[收集 5 mL 洗涤液,加 1 滴酚酞溶液(4.22),1 滴氢氧化钠标准滴定溶液(4.23)至浅红色不消失]。

7.4.4 滴定

将 7.4.3.2 最后所得沉淀及滤纸浆一并放回原锥形瓶中,加 100 mL 去二氧化碳水,摇动锥形瓶使纸浆散开,准确加入氢氧化钠标准滴定溶液(4.23),充分摇动,使黄色沉淀溶解,并过量 5 mL~10 mL,加 3 滴~4 滴酚酞溶液(4.22),用硝酸标准滴定溶液(4.24)滴定至红色恰好消失为终点。

8 结果的计算

8.1 磷含量的计算

按式(3)计算试样中磷含量(质量分数) w_P ,其数值以百分数表示:

$$w_P = \frac{(c_1 \times V_1 - c_2 \times V_2) \times 1.291}{m_0 \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——加入氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_2 ——硝酸标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——消耗硝酸标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料量,单位为克(g);

1.291 ——1/24 磷的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

8.2 分析结果的处理

8.2.1 允许差

分析试样的允许差见表 2。

表 2 允许差

磷含量(质量分数)/%	试样允许差/%
0.030~0.050	0.003
>0.050~0.100	0.005
>0.100~0.500	0.010
>0.500~1.000	0.016
>1.000~2.000	0.020
>2.000~3.000	0.025

8.2.2 分析结果的确定

根据附录 A 的程序,按式(3)计算独立重复测量结果,并与允许差进行比较,来确定分析结果。

8.2.3 最终结果的计算

试样有效分析值的算术平均值为最终分析结果,分析结果按 GB/T 8170 数字修约规则的规定修约至小数点后第三位。

8.3 氧化物系数

按式(4)计算氧化物含量 $w_{P_2O_5}$ (%) :

$$w_{P_2O_5} = 2.291\ 4 \times w_P \dots\dots\dots (4)$$



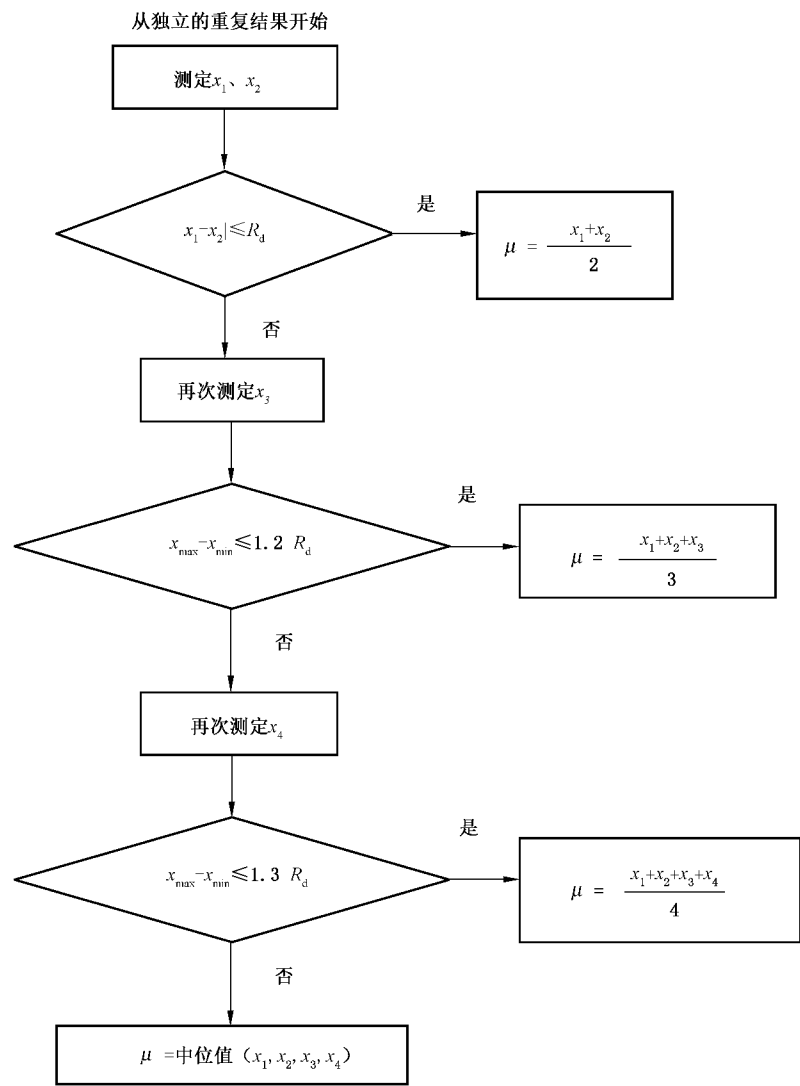
9 试验报告

试验报告应包括下列信息:

- a) 测试实验室名称和地址;
- b) 试验报告发布日期;
- c) 本部分的编号;
- d) 试样本身必要的详细说明;
- e) 分析结果;
- f) 测定过程中存在的任何异常特性和本部分中没有规定的可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。

附录 A
(规范性附录)
试样分析值接收程序流程图

图 A.1 规定了试样分析值接收程序。



注：R_d 为试样允许差。

图 A.1 试样分析值接收程序流程图