

中华人民共和国国家标准

铁矿石化学分析方法
铋磷钼蓝光度法测定磷量

Methods for chemical analysis of iron ores
The bismuth phosphomolybdate blue
photometric method for the determination
of phosphorus content

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.19—86

代替GB 1369—78

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中磷量的测定。测定范围：0.01~0.50%。
本标准遵守GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

试样用盐酸、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，高氯酸冒烟与主液合并。

在硫酸介质中磷与铋及钼酸铵生成络合物，继以抗坏血酸还原为钼蓝。在波长700~800nm处，测量其吸光度。

显色液中存在二氧化钛20mg、锰10mg、钴2mg、铜10mg、四价钒0.5mg、镍3mg、六价铬3mg、铈10mg、铁50mg、铅5mg、对测定无影响。砷在处理试样时可用氢溴酸消除。

试样中五氧化二铋含量在0.3%以下无干扰。

2 试剂

- 2.1 碳酸钠（无水）。
- 2.2 盐酸（ ρ 1.19g/ml）。
- 2.3 硝酸（ ρ 1.42g/ml）。
- 2.4 氢氟酸（ ρ 1.15g/ml）。
- 2.5 硫酸（ ρ 1.84g/ml）。
- 2.6 硫酸（1+1）。
- 2.7 高氯酸（ ρ 1.67g/ml）。
- 2.8 过氧化氢（3%，V/V）。
- 2.9 抗坏血酸溶液（2%）：用时现配。
- 2.10 氢溴酸-盐酸混合液（1+1）：氢溴酸（ ρ 1.48g/ml）与盐酸（ ρ 1.19g/ml）等体积混合。
- 2.11 钼酸铵溶液（3%）：称取3g钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中，稀释至100ml，混匀。
- 2.12 硝酸铋溶液：称取4g金属铋或称取9.30g硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ ，加25ml硝酸（2.3），加热溶解后，加水约100ml，煮沸驱除氮氧化物，加100ml硫酸（2.6），冷至室温，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1ml含4.00mg铋。

2.13 磷标准溶液：

2.13.1 称取0.2196g预先在105~110℃烘干至恒量的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) （基准试剂），溶于水中，加5ml硫酸（2.6），冷却至室温，移入500ml容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1ml含

100.0 μ g 磷

2.13.2 移取50.00 ml 磷标准溶液 (2.13.1), 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 μ g 磷。

2.13.3 移取25.00 ml 磷标准溶液 (2.13.1), 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 μ g 磷。

3 试样

3.1 一般试样粒度应小于100 μ m, 如试样中结合水或易氧化物质含量高时, 其粒度应小于160 μ m。

3.2 预干燥不影响试样组成者应按GB 6730.1—86《铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备》进行。

4 分析步骤

4.1 测定数量

同一试样, 在同一试验室, 应由同一操作者在不同时间内进行2~4次测定。

4.2 试样量

按表1称取试样。

表 1

P, %	试样量, g
0.01 ~ 0.03	1.0000
>0.03 ~ 0.50	0.5000

4.3 空白试验

随同试样做空白试验, 所用试剂须取自同一试剂瓶。

4.4 校正试验

随同试样分析同类型 (指分析步骤相一致) 的标准试样。

4.5 测定

4.5.1 试样的分解

将试样 (4.2) 置于聚四氟乙烯烧杯中, 用水湿润, 加25 ml 盐酸 (2.2), 盖上表面皿, 低温加热溶解1 h, 加5 ml 硝酸 (2.3), 在微沸下加热30 min。滴加1~5 ml 氢氟酸 (2.4), 最好定量加入, 再慢慢加入10 ml 高氯酸 (2.7), 继续加热至冒高氯酸白烟3~5 min, 取下, 移入250 ml 烧杯中, 继续蒸发至湿盐状, 冷至室温, 加10 ml 硫酸 (2.6)、50 ml 水, 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1~2滴过氧化氢 (2.8) 煮沸2 min]。如有残渣按4.5.2进行, 如确认无残渣, 可再加入10 ml 硫酸 (2.6), 移入250 ml 容量瓶中, 稀至刻度, 混匀, 以下按4.5.3进行。

4.5.2 将上述试液用慢速滤纸加纸浆过滤入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 (2.1) (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900~1000℃完全熔融残渣 (在熔融过程中摇动一次)。

坩埚冷后, 置于250 ml 烧杯中, 向坩埚内加入10 ml 热水、5 ml 盐酸 (2.2), 慢慢溶解熔融物, 洗出坩埚, 加5 ml 高氯酸 (2.7), 加热至冒高氯酸白烟, 并蒸发至湿盐状, 取下冷至室温, 加入10 ml 硫酸 (2.6)、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。

4.5.3 分液及处理

按表2分取试液，补加硫酸及选择比色皿和工作曲线。

表 2

磷含量范围 %	分取试液量 ml	相当试样量 mg	补加硫酸量 ml	比色皿 cm	工作曲线
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

分取试液2份，分别置于100ml烧杯中。按表2补加硫酸，加5ml氢溴酸-盐酸混合液(2.10)、1ml高氯酸(2.7)，低温加热至冒高氯酸白烟，取下，冷至室温，用水吹洗杯壁，继续加热冒高氯酸白烟，取下，冷却，加15ml水，加热溶解盐类并蒸发至约10ml，分别移入50ml容量瓶中，以备显色用。如确认无砷，可不赶砷。则按表2分取试液2份，分别于50ml容量瓶中，补加硫酸，以下按4.5.4进行。

4.5.4 显色、测量

4.5.4.1 显色溶液：于一份试液(4.5.3)中加2.5ml铋溶液(2.12)(室温低于15℃，可在水浴中加热至25℃左右)，加5ml钼酸铵溶液(2.11)于试液中(勿注于瓶壁)，混匀，加入5ml抗坏血酸溶液(2.9)，混匀，用水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.2 参比溶液：另一份试液(4.5.3)中加5ml抗坏血酸溶液(2.9)，用水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.3 室温下放置20min，将部分溶液移入比色皿(表2)中，于分光光度计，波长700~800nm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。从工作曲线上查出相应的磷量。

4.6 工作曲线的绘制

4.6.1 移取0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00ml磷标准溶液(2.13.3)，分别置于7个50ml容量瓶中，加2ml硫酸(2.6)，以下按4.5.4.1进行。室温下放置20min，将部分溶液移入2cm比色皿中，于分光光度计，波长700~800nm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，绘制工作曲线(I)。

4.6.2 移取0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00ml磷标准溶液(2.13.2)，分别置于6个50ml容量瓶中，加2ml硫酸(2.6)，以下按4.6.1进行(用1cm比色皿)。以磷量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线(II)。

5 分析结果的计算：

5.1 按下式计算磷的百分含量：

$$P(\%) = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1 \times 10^6} \times 100 \times K$$

式中： m_1 ——从工作曲线上查得的磷量， μg ；

m ——试样量，g；

V ——试液总体积, ml;

V_1 ——分取试液体积, ml;

K ——由公式 $K = \frac{100}{100 - A}$ 所得的换算系数 (如使用预干燥试样, 则 $K = 1$), (A 是按 GB 6730.3—86《铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样中吸湿水量》测定得到的吸湿水质量百分数)。

5.2 分析值的验收:

当平行分析同类型标准试样所得的分析值与标准值之差不大于表3所列的允许差时, 则试样分析值有效, 否则无效, 应重新分析。分析值是否有效首先取决于平行分析的标准试样的分析值是否与标准值一致。

当所得试样的两个有效分析值之差, 不大于表3所列允许差时, 则可予以平均, 计算为最终分析结果。如二者之差大于允许差时, 则应按附录A的规定, 进行追加分析和数据处理。

5.3 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。平均值计算至小数第五位, 并按数字修约规则的规定修约至小数第三位。

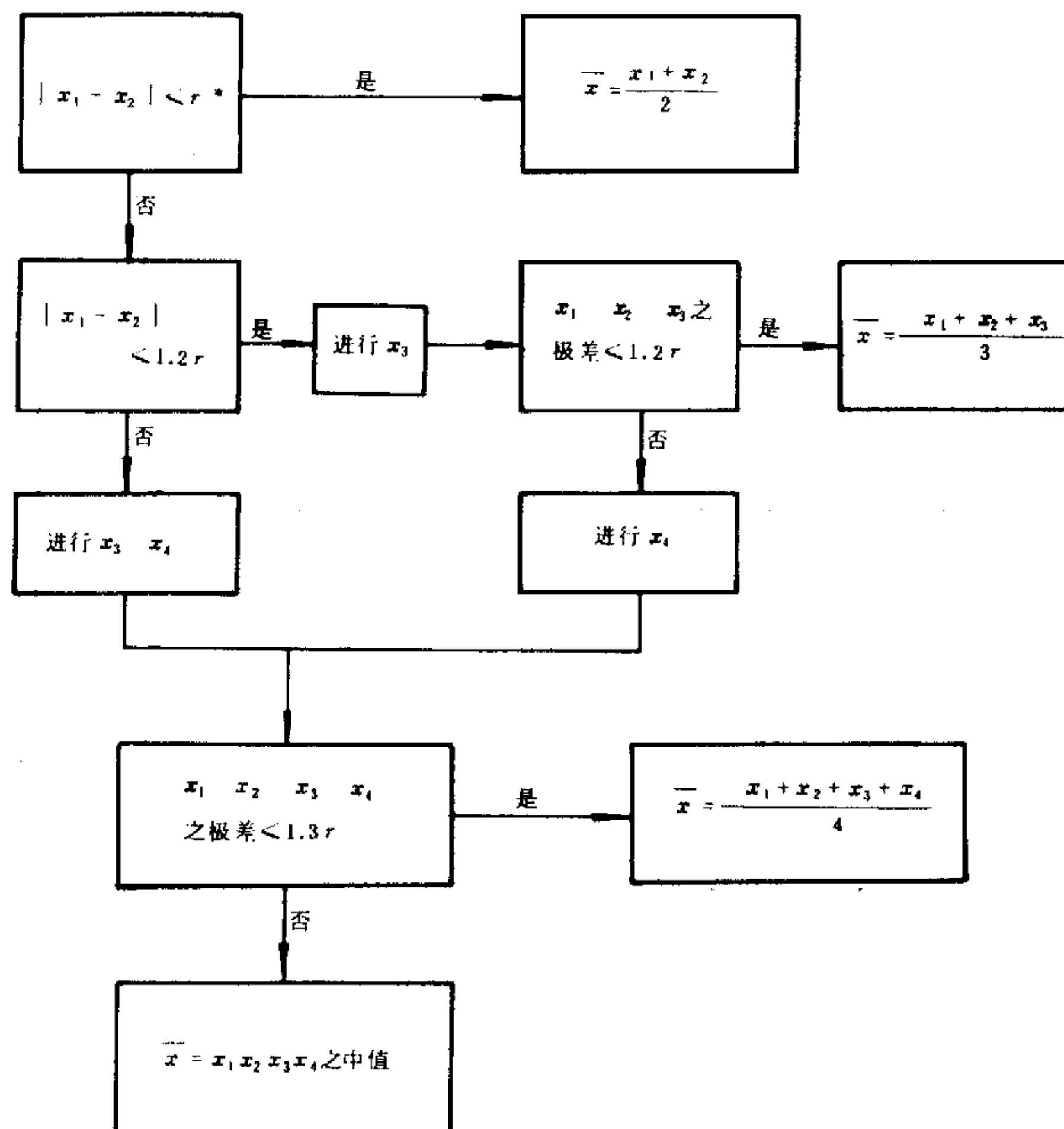
6 允许差

表 3

%

磷 量	标样允许差	试样允许差
0.010 ~ 0.100	± 0.002	0.003
0.100 ~ 0.200	± 0.006	0.008
0.200 ~ 0.500	± 0.011	0.015

附录 A
验收试样分析值程序
(补充件)



* r 即表 3 中所列允许差。

附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由包头钢铁公司负责起草。

本标准由北京钢铁研究总院起草。

本标准主要起草人马玉霜。

自本标准实施之日起,原冶金工业部部标准YB 506—65《钒钛磁铁矿化学分析方法》中磷的测定作废。