

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T ××××.9—20××

焙烧钼精矿化学分析方法  
第9部分：磷含量的测定  
钼蓝分光光度法

Methods for chemical analysis of roasted molybdenum concentrate—  
Part 9: Determination of phosphorus content—  
Molybdenum blue spectrophotometry

(报批稿)

20××-××-××发布

20××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是YS/T ××××《焙烧钼精矿化学分析方法》的第9部分。YS/T ××××已经发布了以下部分：

- 第1部分：钼含量的测定 钼酸铅重量法；
- 第2部分：氨不溶钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；
- 第3部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法；
- 第4部分：锡含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第5部分：铈含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第6部分：铅、铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第7部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第8部分：钙、镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第9部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第10部分：硅含量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第11部分：钨含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第12部分：碳、硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、金堆城钼业股份有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、酒泉钢铁（集团）有限责任公司。

本文件主要起草人：禄妮、陈秋芳、赵欢娟、刘雷雷、赵昱、邓俊鸟、刘建兴、刘素娟、冯蕾、谢明明。

## 引 言

焙烧钼精矿，又名工业氧化钼、钼焙砂。焙烧钼精矿不仅是添加于合金的主要钼产品，而且是制取钼铁和生产钼酸铵的原料，属于国家战略储备物资。但国内外仍缺少焙烧钼精矿的检验标准，因此通过实验研究并建立一套完整且切实可行的焙烧钼精矿化学分析方法标准已是行业急需。本文件拟由十二部分组成。

- 第1部分：钼含量的测定，目的在于建立重量法测定焙烧钼精矿中钼含量的方法；
- 第2部分：氨不溶钼含量的测定，目的在于建立分光光度法测定焙烧钼精矿中氨不溶钼含量的方法；
- 第3部分：铋含量的测定，目的在于建立火焰原子吸收光谱法和原子荧光光谱法测定焙烧钼精矿中铋含量的方法；
- 第4部分：锡含量的测定，目的在于建立原子荧光光谱法测定焙烧钼精矿中锡含量的方法；
- 第5部分：锑含量的测定，目的在于建立原子荧光光谱法测定焙烧钼精矿中锑含量的方法；
- 第6部分：铅、铜含量的测定，目的在于建立火焰原子吸收光谱法测定焙烧钼精矿中铅、铜含量的方法；
- 第7部分：钾含量的测定，目的在于建立火焰原子吸收光谱法测定焙烧钼精矿中钾含量的方法；
- 第8部分：钙、镁含量的测定，目的在于建立火焰原子吸收光谱法测定焙烧钼精矿中钙、镁含量的方法；
- 第9部分：磷含量的测定，目的在于建立分光光度法测定焙烧钼精矿中磷含量的方法；
- 第10部分：硅含量的测定，目的在于建立分光光度法测定焙烧钼精矿中硅含量的方法；
- 第11部分：钨含量的测定，目的在于建立电感耦合等离子体法测定焙烧钼精矿中钨含量的方法；
- 第12部分：碳、硫含量的测定，目的在于建立高频燃烧红外吸收法测定焙烧钼精矿中碳、硫含量的方法。

本文件填补了国内外在焙烧钼精矿检验领域的空白，对完善焙烧钼精矿的检验方法具有积极的指导意义。

# 焙烧钼精矿化学分析方法

## 第9部分：磷含量的测定

### 钼蓝分光光度法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了焙烧钼精矿中磷含量的测定方法。

本文件适用于焙烧钼精矿中磷含量的测定。测定范围：0.002%~0.10%。方法二为仲裁分析方法。

#### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

#### 3 术语和定义

GB/T 17433 界定的术语和定义适用于本文件。

#### 4 方法一 萃取钼蓝分光光度法

##### 4.1 原理

试料用盐酸-硝酸-氢氟酸混合酸溶解，用高氯酸冒烟赶氟，同时将偏磷酸氧化为正磷酸。在硝酸介质中，磷与钼酸铵形成磷钼黄，以正丁醇-三氯甲烷混合溶剂萃取，并用氯化亚锡将其还原为磷钼蓝，于分光光度计波长 690 nm 处测量吸光度，计算磷的质量分数。

##### 4.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

- 4.2.1 水，GB/T 6682，二级。
- 4.2.2 盐酸 ( $\rho=1.19$  g/mL)，优级纯。

- 4.2.3 硝酸 ( $\rho=1.42$  g/mL), 优级纯。
- 4.2.4 氢氟酸 ( $\rho=1.15$  g/mL), 优级纯。
- 4.2.5 高氯酸 ( $\rho=1.76$  g/mL)。
- 4.2.6 氢溴酸 ( $\rho=1.48$  g/mL)。
- 4.2.7 盐酸-氢溴酸混合酸: 将两份盐酸 (4.2.2) 与一份氢溴酸 (4.2.6) 混合。
- 4.2.8 硝酸 (1+1)
- 4.2.9 高锰酸钾溶液 (50 g/L)。
- 4.2.10 亚硝酸钠溶液 (10 g/L)。
- 4.2.11 钼酸铵溶液 (100 g/L)。
- 4.2.12 正丁醇-三氯甲烷混合溶剂 (1+3)。
- 4.2.13 氯化亚锡溶液 (10 g/L): 称取 1 g 氯化亚锡于 200 mL 烧杯中, 加入 20 mL 盐酸 (1+1), 加热溶解清亮, 取下冷却, 用水稀释至 100 mL, 混匀。用时现配。
- 4.2.14 磷标准贮存溶液: 称取预先经 105 °C~110 °C 烘干的 0.4394 g 磷酸二氢钾于 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 水, 低温溶解。待溶解完全后, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu$ g 磷。也可采用能够量值溯源的有证标准溶液。
- 4.2.15 磷标准溶液: 移取 10.00 mL 磷标准贮存溶液 (4.2.14) 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 10  $\mu$ g 磷。

### 4.3 仪器设备

分光光度计。

### 4.4 样品

样品应粉碎并通过 0.090 mm 筛孔, 并在 105 °C~110 °C 烘至恒重。

### 4.5 试验步骤

#### 4.5.1 试料

按表 1 称取样品 (4.4), 精确至 0.0001 g。

表 1 称样量及分取试液体积

磷的质量分数 %	试料质量 g	分取试液体积 mL
0.002~0.010	0.50	20.00
>0.010~0.050	0.20	10.00
>0.050~0.10	0.10	10.00

#### 4.5.2 平行试验

平行做两份试验, 取其平均值。

#### 4.5.3 空白试验

随同试料（4.5.1）做空白试验。

#### 4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料（4.5.1）置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，用水湿润，加入 10 mL 盐酸（4.2.2），3 mL 硝酸（4.2.3），滴加 5 mL 氢氟酸（4.2.4），再缓慢加入 5 mL 高氯酸（4.2.5），加热至冒高氯酸白烟，取下冷却。用少量水冲洗杯壁，加入 5 mL 盐酸-氢溴酸混合酸（4.2.7），加热至冒高氯酸烟后继续蒸至近干，取下冷却。冲洗杯壁，加入 15 mL 硝酸（4.2.8）加热溶解盐类，滴加高锰酸钾溶液（4.2.9）至红色且稳定 1 min，滴加亚硝酸钠溶液（4.2.10）至紫色褪去，煮沸 1 min。取下冷却至室温，用快速滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中，冲洗烧杯及沉淀各三次，以水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.2 按表 1 分取试液（4.5.4.1）于 125 mL 分液漏斗中。加入 3.0 mL 钼酸铵溶液（4.2.11），20 mL 正丁醇-三氯甲烷混合溶剂（4.2.12），振荡 1 min。静置分层后，将下层有机相放入一组干燥的 50 mL 比色管中，加入 15.00 mL 氯化亚锡溶液（4.2.13），震荡 30 s。

4.5.4.3 将部分上层试液（4.5.4.2）移入 2 cm 比色皿中，于分光光度计波长 690 nm 处，以随同试料空白试验溶液（4.5.3）为参比，测定其吸光度，从工作曲线上查出相应的磷量。

#### 4.5.5 工作曲线的绘制

4.5.5.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 磷标准溶液（4.2.15），置于一组 100 mL 容量瓶中，补加 15 mL 硝酸（4.2.8），以水稀释至刻度，混匀，分别移取 20.00 mL 于一组 125 mL 分液漏斗中，以下按 4.5.4.2 条进行。

4.5.5.2 移取部分上层试液（4.5.5.1）于 2 cm 比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长 690 nm 处测定其吸光度，以磷的质量量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

#### 4.6 试验数据处理

磷含量以磷的质量分数  $w_p$  计，按公式（1）计算：

$$w_p = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$m_1$ ——从工作曲线上查得的磷的质量，单位为微克（ $\mu\text{g}$ ）；

$V_0$ ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

$m_0$ ——样品的质量的数值，单位为克（g）；

$V$ ——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

当计算结果小于 0.010% 时，保留到小数点后三位；当计算结果不小于 0.010% 时，保留两位有效数字，按 GB/T 8170 的规定修约。

#### 4.7 精密度

##### 4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ $r$ ），超过重复性限（ $r$ ）情况不超过 5%，重复性限（ $r$ ）按表 2 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 A。

表 2 重复性限 (方法一)

$w_p/\%$	0.011	0.021	0.075
$r/\%$	0.001	0.002	0.005

#### 4.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 3 给出的平均值范围内,两个测试结果的绝对差值不超过再现性限 ( $R$ ),超过再现性限 ( $R$ ) 情况不超过 5%,再现性限 ( $R$ ) 按表 3 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 A。

表 3 再现性限 (方法一)

$w_p/\%$	0.011	0.021	0.075
$R/\%$	0.001	0.003	0.006

## 5 方法二 钼磷钼蓝分光光度法

### 5.1 原理

试料用盐酸、硝酸溶解,在高氯酸介质中,磷与钼及钼酸铵生成络合物,以抗坏血酸将其还原为磷钼蓝,于分光光度计波长 690 nm 处测定吸光度,计算磷的质量分数。

### 5.2 试剂或材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.2.1 水, GB/T 6682, 二级。

5.2.2 盐酸 ( $\rho=1.19$  g/mL), 优级纯。

5.2.3 硝酸 ( $\rho=1.42$  g/mL), 优级纯。

5.2.4 高氯酸 ( $\rho=1.76$  g/mL)。

5.2.5 硝酸钼溶液 (10 g/L): 称取 1 g 硝酸钼溶于 25 mL 硝酸 (5.2.3) 中,待完全溶解后,用水稀释到 100 mL。

5.2.6 钼酸铵溶液 (50 g/L)。

5.2.7 乙醇-抗坏血酸溶液 (10 g/L): 称取 1 g 抗坏血酸溶于 40 mL 水中,加无水乙醇稀释到 100 mL,混匀。用时现配。

5.2.8 磷标准贮存溶液: 称取预先经 105 °C~110 °C 烘干的 0.4394 g 磷酸二氢钾于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,低温溶解。待溶解完全后,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu$ g 磷。也可采用能够量值溯源的有证标准溶液。

5.2.9 磷标准溶液: 移取 10.00 mL 磷标准贮存溶液 (5.2.8) 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10  $\mu$ g 磷。

### 5.3 仪器设备

分光光度计。

## 5.4 样品

样品应粉碎并通过 0.090 mm 筛孔，并在 105 °C~110 °C 烘至恒重。

## 5.5 试验步骤

### 5.5.1 试料

按表1称取样品（5.4），精确至0.0001 g。

表4 称样量

$w_p$ %	试料质量 g
0.002~0.010	1.00
>0.010~0.050	0.50
>0.050~0.10	0.20

### 5.5.2 平行试验

平行做两份试验，试验结果取其平均值。

### 5.5.3 空白试验

随同试料（5.5.1）做空白试验。

### 5.5.4 测定

5.5.4.1 将试料（5.5.1）置于 300 mL 烧杯中，加 20 mL 盐酸（5.2.2），低温加热 5 min，加 15 mL 硝酸（5.2.3），10 mL 高氯酸（5.2.4），加热至冒高氯酸白烟，取下冷却，用水冲洗表面皿及烧杯内壁，加热溶解盐类，冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，干过滤。

5.5.4.2 移取 20.00 mL 滤液于 50 mL 容量瓶中，加 2 mL 高氯酸（5.2.4）、5 mL 硝酸铋溶液（5.2.5）、5 mL 钼酸铵溶液（5.2.6）、15 mL 乙醇-抗坏血酸溶液（5.2.7），用水定容，混匀，显色 10 min。

5.5.4.3 将部分试液（5.5.4.2）移入 1 cm 比色皿中，于分光光度计波长 690 nm 处，以随同试料空白试验溶液（5.5.3）为参比，测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的磷量。

### 5.5.5 工作曲线的绘制

5.5.5.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 磷标准溶液（5.2.9），置于 50 mL 容量瓶中，用少量水冲洗瓶口，加入 4 mL 高氯酸（5.2.4）、5 mL 硝酸铋溶液（5.2.5）、5 mL 钼酸铵溶液（5.2.6）、15 mL 乙醇-抗坏血酸溶液（5.2.7），用水定容，混匀，显色 10 min。

5.5.5.2 移取部分试液（5.5.5.1）于 1 cm 比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长 690 nm 处测量其吸光度，以磷的质量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

## 5.6 试验数据处理

磷含量以磷的质量分数  $w_p$  计，按公式（2）计算：

$$w_p = \frac{m_2 \cdot V_1 \times 10^{-6}}{m_3 \cdot V_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

$m_2$ ——从工作曲线上查得的磷的质量，单位为微克（ $\mu\text{g}$ ）；

$V_1$ ——试液总体积，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；

$m_3$ ——样品的质量的数值，单位为克（ $\text{g}$ ）；

$V_2$ ——分取试液体积，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）。

当计算结果小于 0.010% 时，保留到小数点后三位；当计算结果不小于 0.010% 时，保留两位有效数字，按 GB/T 8170 的规定修约。

## 5.7 精密度

### 5.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 5 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ $r$ ），超过重复性限（ $r$ ）情况不超过 5%，重复性限（ $r$ ）按表 5 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 A。

表 5 重复性限（方法二）

$w_p/\%$	0.011	0.020	0.074
$r/\%$	0.001	0.002	0.005

### 5.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 6 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ $R$ ），超过再现性限（ $R$ ）情况不超过 5%，再现性限（ $R$ ）按表 6 数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据见附录 A。

表 6 再现性限（方法二）

$w_p/\%$	0.011	0.020	0.074
$R/\%$	0.001	0.003	0.006

## 6 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 所使用的方法；
- 结果；
- 与基本分析步骤的差异；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

## 附录 A

(资料性)

## 精密度试验原始数据

精密度数据由 4 家实验室对磷含量的 3 个不同水平样品进行共同试验确定。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 7 次。方法一测定的原始数据见表 A. 1，方法二测定的原始数据见表 A. 2。

表 A. 1 精密度试验原始数据（方法一）

实验室	水平数	w/% (n=7)						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011
	2	0.021	0.021	0.021	0.020	0.021	0.021	0.021
	3	0.073	0.073	0.076	0.072	0.074	0.077	0.077
2	1	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
	2	0.021	0.022	0.022	0.020	0.021	0.022	0.021
	3	0.074	0.076	0.077	0.075	0.075	0.074	0.077
3	1	0.010	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
	2	0.021	0.022	0.021	0.020	0.021	0.021	0.021
	3	0.077	0.077	0.074	0.076	0.074	0.073	0.077

表 A. 2 精密度试验原始数据（方法二）

实验室	水平数	w/% (n=7)						
		1	2	3	4	5	6	7
1	1	0.010	0.010	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011
	2	0.020	0.021	0.020	0.021	0.020	0.022	0.020
	3	0.072	0.076	0.074	0.077	0.077	0.073	0.076
2	1	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
	2	0.020	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	3	0.075	0.075	0.076	0.075	0.075	0.075	0.076
4	1	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.011	0.010
	2	0.021	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.019
	3	0.072	0.071	0.074	0.073	0.071	0.073	0.072