

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

编

制

说

明

（讨论稿）

《焙烧钼精矿化学分析方法》编制组

2022 年 2 月

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

编制说明

一、 工作简况

1.1 任务来源

根据《关于印发 2020 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》【工信厅科函〔2020〕181 号】，由西安汉唐分析检测有限公司负责起草《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》行业标准。项目计划编号为 2020-0709T-YS，项目周期为 24 个月，计划完成年限为 2022 年，归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.2 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

本文件起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、洛阳钼业集团股份有限公司、酒泉钢铁有限责任公司。

本文件主要起草人：。

西安汉唐分析检测有限公司作为标准起草负责单位，在工作前期，对焙烧钼精矿的检测需求和现阶段国内外检测方法现状进行了充分的调研和梳理，并制定了系统的研究方案。在标准制定过程中，完成了试验样品的搜集和分发；完成了分析方法的研究工作；撰写了标准文件、研究报告和编制说明；完成了数据分析统计工作；广泛征求了国内同行试验室及相关企业的意见。

洛阳钼业集团股份有限公司为第一验证单位，在标准制定过程中对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行了验证。同时，提供了试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出了相应的修改建议。酒泉钢铁有限责任公司为第二验证单位，在标准制定过程中对试验样品进行了测试，提供了精密度数据，并对标准文件提出了修改建议。

1.3 主要工作过程

西安汉唐分析检测有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.3.1 起草阶段

(1) 2020 年 7 月，接到【工信厅科函〔2020〕181 号】文件通知。

(2) 2020 年 11 月，在桐乡有色金属标准工作会议上，形成《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》标准任务落实会会议纪要，确定了由洛阳钼业集团股份有限公司为第一验证单位，酒泉钢铁有限责任公司为第二验证单位。

(3) 2021 年 1 月，组建《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》起草小组；撰写开题报告，落实课题组长及课题成员的任务，确定标准编审原则。

(4) 2021 年 10 月，完成相应分析方法样品的收集和相关研究工作，形成讨论稿、研究报告、征求意见表等，交洛阳钼业集团股份有限公司、酒泉钢铁有限责任公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

(5) 2022 年 2 月，陆续收到各验证单位的研究报告及反馈意见，对参与验证单位的意见和建议进

行汇总处理，对讨论稿进行修改，完善试验报告，撰写编制说明。

二、 标准化文件编制原则

- 2.1 符合性: 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》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分: 试验方法标准》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。
- 2.2 合理性: 反映当前国内各生产企业的技术水平, 宜于应用, 经济上合理, 兼顾现有资源的合理配置。
- 2.3 先进性: 本文件涉及的内容, 技术水平不低于当前国内先进水平。

三、 标准主要内容的确定依据

本文件是首次制定, 是在充分调研了生产的实际水平后完成的。

3.1 最大吸收波长

取 50 μg 磷标准溶液, 按试验步骤进行显色, 并选择在 300 nm~800 nm 波长范围内进行吸光度值测定, 吸收曲线见图 1。由图 1 可见, 络合物在 690 nm 处有最大吸收峰。因此, 本法选择测定波长为 690 nm。

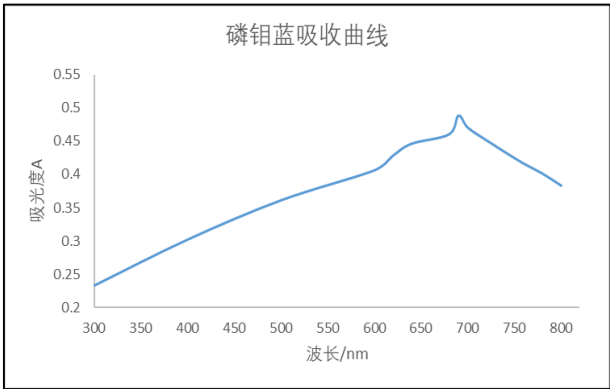


图 1 磷吸收曲线

3.2 工作曲线与线性方程

配制工作曲线, 以系列标准溶液中零浓度溶液为参比, 于分光光度计波长 690 nm处测量吸光度。以磷量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线, 线性方程和相关系数见表 1。

表 1 线性方程和相关系数

线性方程	相关系数
$y=0.0032x-0.0005$	0.9997

3.3 溶解酸用量

准确称取 0.50 g样品于 250 mL聚四氟乙烯烧杯中, 加入不同体积的盐酸、硝酸和氢氟酸, 考察样品溶解情况, 试验结果见表 2。

表 2 溶解酸用量试验

盐酸体积/mL	5	10	15	20	25
硝酸体积/mL	1	1	1	1	1
氢氟酸体积/mL	5	5	5	5	5
溶样时间/min	20	20	60	60	60
溶样结果	未完全溶解	未完全溶解	完全溶解	完全溶解	完全溶解
盐酸体积/mL	5	10	15	20	25
硝酸体积/mL	3	3	3	3	3
氢氟酸体积/mL	5	5	5	5	5
溶样时间/min	20	20	20	20	20
溶样结果	未完全溶解	完全溶解	完全溶解	完全溶解	完全溶解

由表 2 结果可知，溶样时加入 10 mL 盐酸、3 mL 硝酸和 5 mL 氢氟酸较为适宜。

3.4 显色酸度的确定

取 50 μg 磷标准溶液，按照操作步骤进行试验。其中，分别加入 2 mL、6 mL、10 mL、14 mL、15 mL、16 mL、20 mL 硝酸（1+1），考察硝酸加入量对磷显色的影响，结果见表 3。

表 3 硝酸加入量对磷显色的影响

硝酸（1+1）/mL	2	6	10	14	15	16	20
吸光度	0.110	0.275	0.411	0.463	0.481	0.455	0.212

从表 3 可以看出，当加入硝酸（1+1）体积为 14 mL~16 mL 时，吸光度趋于稳定；当加入硝酸（1+1）体积为 15 mL 时，吸光度最大。因此，本试验选择加入硝酸（1+1）体积为 15 mL。

3.5 萃取次数

分别移取 50 μg 磷标准溶液于两组 100 mL 容量瓶中，按照操作步骤进行试验，分别用正丁醇-三氯甲烷萃取一次和两次，考察磷的萃取率，试验结果见表 4。

表 4 萃取次数试验

磷加入量/ μg	50	
萃取次数	I	II
测得量/ μg	48.5	49.6
萃取率/%	97.0	99.2

由表 4 可以看出，经过一次萃取，萃取率能达到 95% 以上。因此，本试验选择采用一次萃取。

3.6 共存元素的干扰

由于本试验方案对磷与钼酸铵形成的磷钼黄二元络合物进行特定萃取，10 g/L 氯化亚锡溶液反萃还原磷钼蓝显色，因此共存元素基本不干扰本试验方法。

3.7 精密度试验

按照拟定的分析方法，对 2#、4#、5#样品中磷含量独立地进行 11 次测定，测得结果见表 5。

表 5 精密度试验结果

样品编号	测定结果 %	平均值 %	SD %	RSD %
2#	0.0065, 0.0064, 0.0059, 0.0061, 0.0063, 0.0064, 0.0063, 0.0062, 0.0061, 0.0060, 0.0062	0.0062	0.00018	2.95
4#	0.0450, 0.0462, 0.0417, 0.0450, 0.0424, 0.0431, 0.0433, 0.0436, 0.0425, 0.0431, 0.0412	0.0434	0.0015	3.47
5#	0.0175, 0.0181, 0.0167, 0.0173, 0.0172, 0.0176, 0.0157, 0.0174, 0.0173, 0.0169, 0.0172	0.0172	0.00061	3.54

由于缺少高含量水平的样品，试验在样品 4#中加入 40 μg 磷标准溶液得到合成样 1。对合成样 1 进行精密度试验，结果见表 6。

表 6 精密度试验结果

样品编号	测定结果 %	平均值 %	SD %	RSD %
合成 1	0.0851, 0.0854, 0.0822, 0.0858, 0.0843, 0.0819, 0.0857, 0.0851, 0.0863, 0.0841, 0.0833	0.0845	0.0015	1.74

从表 5 和表 6 可以看出，本方法的相对标准偏差均小于 5.00%，说明该方法精密度高，稳定性好。

3.8 加标回收试验

对 2#、4#、5#样品参考测试结果按照试验步骤分别对其磷含量进行一倍加标量进行试验，并计算试验加标回收率，结果见表 7。

表 7 精密度试验结果

样品 编号	原含量 %	加标量 μg	理论结果 %	实测结果 %	平均值 %	回收率 %
2#	0.0062	30	0.0122	0.0122, 0.0119, 0.0118	0.0120	96.7
4#	0.043	40	0.083	0.085, 0.085, 0.082	0.084	102.5
5#	0.017	20	0.037	0.038, 0.034, 0.037	0.036	95.0

从表 7 可以看出，相对标准偏差均小于 5.00%，加标回收率均在 95%~105%之间。同时，样品 2 和样品 4 为工业氧化钼标准样品（YSS 104-2020），通过与标准值对比（样品 2（0.0058%±0.0007%）和样品 4（0.043%±0.005%）），满足扩展不确定度的要求，证明方法准确度较高。

3.8 主要试验（或验证）的分析、综述报告

3.8.1 实验室间数据比对结果汇总

在完成相关条件试验后，各参编单位按照 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》中关于精密度的要求，对 4 个焙烧钼精矿样品中磷元素的含量进行了平行测定，实验结果见表 8。在汇总数据后，西安汉唐分析检测有限公司按照 GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》，对 3 家参编单位的试验验证数据进行统计计算，重复性限和再现性限分别见表 9 和表

10。

表 8 实验室间数据比对结果汇总

试验单位		西安汉唐分析检测有限公司	洛阳钼业集团股份有限公司	酒泉钢铁有限责任公司
水平 1	平均值/%	0.0062		0.0062
	RSD/%	2.95		4.17
水平 2	平均值/%	0.0172		0.0433
	RSD/%	3.54		0.87
水平 3	平均值/%	0.0434		0.0171
	RSD/%	3.48		1.85
水平 4	平均值/%	0.0845		0.0842
	RSD/%	1.74		0.72

3.8.2 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 9 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 9 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 9 重复性限

<i>w_p</i> /%	0.006	0.017	0.043	0.084
<i>r</i> /%				

3.8.3 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 10 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 10 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 10 再现性限

<i>w_p</i> /%	0.006	0.017	0.043	0.084
<i>R</i> /%				

四、 标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

五、 预期达到的社会效益等情况

5.1 标准的必要性

焙烧钼精矿又称三氧化钼或工业氧化钼，泛指钼精矿焙烧的焙砂。将钼精矿在 630 ℃～700 ℃下进行氧化焙烧，便使硫化钼转化为工业三氧化钼。近年来，随着焙烧钼精矿产业不断发展，伴随加工产

品要求的不断提高及产品出口量的日益增加,国内外客户对焙烧钼精矿产品中的钼含量及杂质元素的要求越来越高。而焙烧精矿产品没有化学分析方法国家标准,只能参照采用钼精矿化学分析方法或双方认可的方法进行,其化学分析方法严重滞后于生产贸易的需求。为了适应市场的发展变化及应对可能出现的国外贸易壁垒,满足焙烧钼精矿国家标准中主含量钼及杂质元的控制要求的需要,特提出制定焙烧钼精矿化学分析方法标准,该系列标准检测技术先进、实用,采用了许多高新仪器分析方法、覆盖现有的大部分检测技术,包括火焰原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、高频燃烧红外吸收法及光度法等。使焙烧钼精矿国家标准分析方法与国际先进水平接轨,有利于保证分析结果的一致性,提高进出口贸易中产品技术指标的互信度,并对焙烧钼精矿的生产、研制、使用等有极其重要的意义。

5.2 标准的预期作用

本文件充分考虑了我国焙烧钼精矿生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。本文件颁布执行后,有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作,有利于市场公平交易环境的形成,具有较大的社会效益。

六、 采用国际标准和国外先进标准的情况

6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查,国外无相同类型的国际标准。

6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查,国外无相同类型的国际标准。

6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

6.4 标准水平分析

本标准的建立提升了检测效率,有利于生产单位生产效率的提高,标准总体达到了国内先进水平。

七、 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写,本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为行业标准,供相关组织参考采用。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了焙烧钼精矿中磷元素含量的测定,有利用整个行业分析水平的提升。本文件发布执行后,建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十一、废止现行有关标准的建议

本文件为新制定文件，无废止其它标准的建议。

十二、其他应予说明的事项

无。

《焙烧钼精矿化学分析方法》编写组
2022 年 2 月