

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

钨精矿化学分析方法

第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of tungsten concentrates—
Part 3: Determination of phosphorus content—

The phosphorus molybdenum yellow spectrophotometry and Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

（送审稿）

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

GB/T 6150.3－202X

代替GB/T 6150.3-2009

发布

1. 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GB/T 6150《钨精矿化学分析方法》的第3部分。GB/T 6150已经发布了以下部分：

——三氧化钨量的测定 钨酸铵灼烧重量法；

——第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——磷量的测定 磷钼黄分光光度法；

——硫量的测定 高频红外吸收法；

——钙量的测定 EDTA容量法和火焰原子吸收光谱法；

——湿存水量的测定 重量法；

——钽铌量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法；

——钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——铅量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——锌量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法；

——第13部分：砷含量的测定 原子荧光光谱法和DDTC－Ag分光光度法；

——锰量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法；

——铋量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——铁量的测定 磺基水杨酸分光光度法；

——第17部分：锑量的测定 原子荧光光谱法。

本文件代替GB/T 6150.3-2009《钨精矿化学分析方法 磷量的测定 磷钼黄分光光度法》，与GB/T 6150.3-2009相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）增加了方法二测定范围（见1，2009版第1章）

b）增加了方法二电感耦合等离子体原子发射光谱法（见第5章）；

c）更改了“精密度”，并将“允许差”更改为“再现性”（见4.7、5.7，2009版第8章）。

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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：赣州有色冶金研究所有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、北矿检测技术股份有限公司。

本文件主要起草人：谢璐、杨峰、张文娟、罗盈盈、许洁瑜、邓楠、徐思婷、常志敏、刘鸿、李延槐、薛婷婷、张小燕、卢美玲、苗晓焕、孙计先、汪光鑫。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1985年首次发布为GB/T 6150.4-1985，2009年第一次修订为GB/T 6150.3-2009。

——本次为第二次修订。

1. 引  言

钨精矿是一种重要的战略资源，以其作为重要工业原料生产的钨及钨合金，由于钨精矿具有高熔点、高比重、高硬度的特点，广泛应用于机械加工、冶金、采矿、电子电讯、建筑工业、兵器工业、航空航天等领域。GB/T 6150旨在通过实验研究建立一套完整、切实可行、且适应于钨精矿产品生产和贸易需求的化学成分分析的方法标准。限于文件篇幅、使用需求、适用范围以及各分析方法之间的技术独立性等方面原因，GB/T 6150拟由20个部分组成。

——第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法。

——第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。

——第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。

——第4部分：硫含量的测定 高频-红外吸收法和燃烧-碘量法。

——第5部分：钙含量的测定 EDTA容量法和火焰原子吸收光谱法。

——第6部分：湿存水含量的测定 重量法。

——第7部分：钽铌量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法。

——第8部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法。

——第9部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法。

——第10部分：铅量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法。

——第11部分：锌量的测定 火焰原子吸收光谱法。

——第12部分：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法。

——第13部分：砷量的测定 原子荧光光谱法和DDTC-Ag分光光度法。

——第14部分：锰量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法。

——第15部分：铋量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法。

——第16部分：铁含量的测定 磺基水杨酸分光光度法。

——第17部分：锑含量的测定 原子荧光光谱法。

——第18部分：钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

——第19部分：氟含量的测定 离子选择电极法。

——第20部分：汞含量的测定 催化热解–冷原子吸收分光光度法。

钨精矿化学分析方法序列标准化文件主要依据钨精矿产品标准中技术指标而起草。自1985年以来，先后发布了2个版本的GB/T 6150。GB/T 6150.3-2009发布实施已十余年，期间其适用的产品标准已于2015年进行了修订（YS/T 231-2015），各项技术指标有了新的变化，钨行业上下游客户对产品检测也有了新的要求，同时分析检测技术也有了发展和进步。鉴于此，确有必要对GB/T 6150.3-2009进行修订，确保标准适应行业变化和市场需求。

本文件扩大了方法测定范围，并增加电感耦合等离子体原子发射光谱法，更符合钨行业对产品检测的需求。本文件进一步提高了标准的适用性，在提升钨精矿产品质量、促进其生产、贸易及扩大应用需求方面具有重要的意义。

钨精矿化学分析方法

第3部分：磷含量的测定

磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

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

本文件描述了钨精矿中磷含量的测定方法。

本文件适用于钨精矿中磷含量的测定，包含两个方法。方法一：磷钼黄分光光度法，测定范围：0.005 0 %～1.00 %。方法二：电感耦合等离子体原子发射光谱法，测定范围：1.00 %～10.00 %。

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：磷钼黄分光光度法

4.1　原理

试料经碱熔、浸取后，以硫酸铍为载体，使磷与氢氧化铍共沉淀与其他元素分离。在一定酸度的硝酸溶液中，以钒酸铵-钼酸铵为显色剂，于分光光度计420 nm处测其吸光度，通过工作曲线计算磷含量。经分离后，残留的钨、砷、硅等均不影响测定。

4.2　试剂或材料

除另有说明，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　氢氧化钾（优级纯）。

4.2.3　氨水（ρ=0.90 g/mL）。

4.2.4　无水乙醇。

4.2.5　硝酸（1+1）：配制时硝酸（优级纯）先经煮沸，赶尽二氧化氮。

4.2.6　硝酸（1+10）：配制时硝酸（优级纯）先经煮沸，赶尽二氧化氮。

4.2.7　硫酸铍溶液（40 g/L）。

4.2.8　乙二胺四乙酸二钠溶液（100 g/L）。

4.2.9　氨水洗涤液（2+98）：用热水配制，用时现配。

4.2.10　钼酸铵溶液（100 g/L）：称取10 g钼酸铵溶解于80 mL热水中，冷却后，用水稀释至100 mL，混匀。

4.2.11　钒酸铵溶液：称取0.3 g钒酸铵溶解于50 mL热水中，加30 mL硝酸（优级纯）、40 mL水，混匀。

4.2.12　钒酸铵-钼酸铵混合溶液（1+1）：将钼酸铵溶液（4.2.10）在不断搅拌下缓缓加入至已冷却的钒酸铵溶液（4.2.11）中，过滤后使用，用时现配。

4.2.13　对硝基酚乙醇溶液（2 g/L）：用无水乙醇（4.2.4）配置。

4.2.14　 EDTA-乙醇浸取液：将50 mL无水乙醇（4.2.4）和500 mL乙二胺四乙酸二钠溶液（4.2.8）移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.2.15　磷标准贮存溶液：称取0.878 8 g经烘干的纯磷酸二氢钾[*ω*（KH2PO4）≥99.9 5 %]，置于500 mL烧杯中，加入400 mL水溶解，用水定容于2 000 mL容量瓶中，混匀。此溶液1 mL含100 μg磷。或采用可以量值溯源的国内外有证标准溶液。

4.2.16　磷标准溶液：移取20.00 mL磷标准贮存溶液（4.2.15），置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含20 μg磷。

4.3　仪器设备

分光光度计。

4.4　样品

4.4.1　样品粒度小于0.074 mm。

4.4.2　样品预先在105 ℃～110 ℃烘2 h，置于干燥器中冷却至室温。

4.5　试验步骤

4.5.1　试料

按表1称取样品，精确至0.000 1 g。

表1 样品称取量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 磷含量/% | 试料/g | 分取体积/mL |
| 0.005 0～0.040 | 0.50 | 50.00 |
| ＞0.040～0.25 | 0.20 | 20.00 |
| ＞0.25～1.00 | 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）进行空白试验。

4.5.4　测定

4.5.4.1　将试料（4.5.1）置于30 mL镍坩埚[盛有预先脱水的5 g氢氧化钾（4.2.2）]中，再用1 g氢氧化钾（4.2.2）覆盖，在电炉上加热除去水分，将坩埚置于700 ℃～750 ℃高温炉中熔融至缨红并保持5 min，取出稍冷。

4.5.4.2　将坩埚置于盛有50 mL EDTA-乙醇浸取液（4.2.14）的300 mL塑料杯中[锰高时可酌情补加无水乙醇（4.2.4）至锰的颜色褪去]，用水洗净坩埚，冷却后移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，立即倒回原塑料杯中，干过滤。

4.5.4.3　按表1移取试液（4.5.4.2）于250 mL烧杯中，加入1～2滴对硝基酚乙醇溶液（4.2.13）、5 mL EDTA溶液（4.2.8），混匀。用硝酸（4.2.5）中和至无色（PH约5.4），再加入5 mL硫酸铍溶液（4.2.7），加热至近沸，取下，稍冷，在不断搅拌下加入氨水（4.2.3）至沉淀出现并过量10 mL，加热至沸，取下稍冷。

4.5.4.4　用中速定量滤纸过滤，以氨水洗涤液（4.2.9）洗烧杯2次，沉淀7～8次。

4.5.4.5　以50 mL容量瓶承接漏斗，用热的硝酸（4.2.6）将沉淀溶入容量瓶中，并用硝酸（4.2.6）洗净烧杯2次，滤纸8～10次，冷却，用硝酸（4.2.6）稀释至刻度，混匀。准确加入10 mL钒酸铵-钼酸铵混合液（4.2.12），混匀，放置30 min。

4.5.4.6　将部分溶液（4.5.4.5）移入5 cm比色皿中，以随同试料空白为参比，于分光光度计波长420 nm处测量其吸光度，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、6.00 mL磷标准溶液（4.2.16），置于一组50 mL容量瓶中，加入8 mL硝酸溶液（4.2.5），用水稀释至刻度，混匀。准确加入10 mL钒酸铵-钼酸铵混合液（4.2.12），混匀，放置30 min。

4.5.5.2　将部分溶液（4.5.5.1）移入5 cm比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长420 nm处测量其吸光度。以磷量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线，工作曲线的线性相关系数应不小于0.999。

4.6　试验数据处理

磷含量以磷的质量分数*ω*p计，按公式（1）计算：

$ω\_{p}=\frac{m\_{1}V\_{0}}{m\_{0}V\_{1}×10^{6}}×100\%$……………………………………（1）

式中：

*m1* ——从工作曲线上查得磷量，单位为微克（μg）；

*V*0 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m0* ——试料的质量，单位为克（g）；

*V*1 ——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留两位有效数字，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

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，这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*）的情况不超过5 %，重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得。精密度数据统计结果参见附录A。

表2 重复性限（磷钼黄分光光度法）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*p/% | 0.0066 | 0.010 | 0.046 | 0.10 | 0.50 | 1.05 |
| *r*/% | 0.0012 | 0.002 | 0.003 | 0.01 | 0.02 | 0.06 |

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给出的平均值的范围内，这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*）的情况不超过5 %，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3 再现性限（磷钼黄分光光度法）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*p/% | 0.0066 | 0.010 | 0.046 | 0.10 | 0.50 | 1.05 |
| *R*/% | 0.0013 | 0.002 | 0.003 | 0.01 | 0.03 | 0.06 |

5　方法二：电感耦合等离子体原子发射光谱法

5.1　原理

试料经碱熔、浸取后，盐酸酸化，用电感耦合等离子体发射光谱仪直接测定，按工作曲线法计算磷的质量浓度，以质量分数表示测定结果。

5.2　试剂或材料

除另有说明，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　过氧化钠。

5.2.3　氢氧化钠。

5.2.4　盐酸（ρ=l.19 g/mL）。

5.2.5　氢氧化钠溶液（100 g/L）。

5.2.6　磷标准溶液：称取0.878 8 g经烘干的纯磷酸二氢钾[*ω*（KH2PO4）≥99.9 5%]，置于500 mL烧杯中，加入400 mL水溶解，用水定容于2 000 mL容量瓶中，混匀。此溶液1 mL含100 μg磷。或采用可以量值溯源的国内外有证标准溶液。

5.2.7　氩气（体积分数≥99.99 %）。

5.3　仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。在仪器最佳工作条件下，凡达到下列指标者均可使用：

——分辨率<0.006 nm（200 nm处）；

——精密度：1.0 μg/mL的铜标准溶液测量11次，其信号强度的相对标准偏差不超过2.5 %。

5.4　样品

5.4.1　样品粒度小于0.074 mm。

5.4.2　样品预先在105 ℃～110 ℃烘2 h,置于干燥器中冷却至室温。

5.5　试验步骤

5.5.1　试料

称取样品（5.4）0.20 g，精确至0.000 1 g。

5.5.2　平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

5.5.3　空白试验

随同试料（5.5.1）进行空白试验。

5.5.4　分析试液的制备

5.5.4.1　将试料(5.5.1)置于铁坩埚[盛有预先脱水的4 g过氧化钠（5.2.2）]中，再用1 g氢氧化钠（5.2.3）覆盖，在电炉上加热除去水分，将坩埚置于700 ℃～750 ℃高温炉中熔融10 min〜15 min，取出稍冷。

5.5.4.2　将坩埚置于盛有80 mL水的300 mL烧杯中，用水洗净坩埚，不断搅拌下滴加20 mL盐酸（5.2.4）使溶液酸化，冷却后移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.5.4.3　移取10.00 mL上清试液（5.5.4.2）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，待测。

5.5.5　系列标准溶液配制

分别移取0 mL、0.50 mL，1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL磷标准溶液（5.2.6），置于一组100 mL容量瓶中，加入1.0 mL盐酸（5.2.4）、2.5 mL氢氧化钠溶液（5.2.5），用水稀释至刻度，混匀。

5.5.6　测定

将空白试液（5.5.3）、分析试液（5.5.4）与相应的系列标准溶液（5.5.5）按仪器最佳条件于分析线213.618 nm处依次进行测定。以标准溶液中磷的质量浓度为横坐标，强度值为纵坐标，绘制工作曲线，工作曲线的线性相关系数应不小于0.999。

5.6　试验数据处理

磷含量以磷的质量分数*ω*p计，按公式（2）计算

$ω\_{p}=\frac{\left(ρ\_{1}-ρ\_{0}\right)V\_{2}V\_{0}}{m\_{0}V\_{1}×10^{6}}×100\%$………………………………………（2）

式中：

*ρ*1——分析试液中磷的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ*0——空白试液中磷的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V*2 ——第二次定容体积，单位为毫升（mL）；

*V*0 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m*0 ——试料的质量，单位为克（g）；

*V*1 ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留至小数点后2位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

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4给出的平均值的范围内，这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*）的情况不超过5 %，重复性限（*r*）按表4数据采用线性内插法或外延法求得。精密度数据统计结果参见附录B。

表4重复性限（电感耦合等离子体原子发射光谱法）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*p/% | 1.02  | 2.54  | 5.32  | 9.19  |
| *r*/% | 0.08 | 0.17 | 0.20 | 0.28 |

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5给出的平均值的范围内，这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*）的情况不超过5 %，再现性限（*R*）按表5数据采用线性内插法或外延法求得。

表5再现性限（电感耦合等离子体原子发射光谱法）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*p/% | 1.02  | 2.54  | 5.32  | 9.19  |
| *R*/% | 0.08 | 0.22 | 0.30 | 0.34 |

6　试验报告

试验报告应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——使用的标准（包括发布和出版年号）；

——使用的方法（如果标准中包括几个方法）；

——分析结果及其表示；

——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）

磷钼黄分光光度法精密度数据统计

A.1 方法一的精密度数据是在2022年由7家试验室对磷含量的6个不同水平样品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11次。数据统计结果见表A.1。

表A.1 磷钼黄分光光度法精密度数据统计结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 结果可接受的实验室个数 | 可接受的数据个数 | 平均值% | 重复性标准差（*Sr*） | 再现性标准差（*SR*） | 重复性限(*r*）% | 再现性限(*R*）% |
| 1 | 7 | 77 | 0.0066 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0012 | 0.0013 |
| 2 | 7 | 77 | 0.010 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.002 |
| 3 | 7 | 77 | 0.046 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.003 |
| 4 | 7 | 77 | 0.10 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 5 | 7 | 77 | 0.50 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.03 |
| 6 | 7 | 77 | 1.05 | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.06 |

附 录 B

（资料性）

电感耦合等离子体原子发射光谱法精密度数据统计

B.1 方法二的精密度数据是在2022年由8家试验室对磷含量的4个不同水平样品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11次。数据统计结果见表B.1。

表B.1 电感耦合等离子体原子发射光谱法精密度数据统计结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 结果可接受的实验室个数 | 可接受的数据个数 | 平均值% | 重复性标准差（*Sr*） | 再现性标准差（*SR*） | 重复性限(*r*）% | 再现性限(*R*）% |
| 1 | 8 | 88 | 1.02 | 0.03 | 0.03 | 0.08 | 0.08 |
| 2 | 8 | 88 | 2.54 | 0.06 | 0.08 | 0.17 | 0.22 |
| 3 | 8 | 88 | 5.32 | 0.07 | 0.11 | 0.20 | 0.30 |
| 4 | 8 | 88 | 9.19 | 0.10 | 0.13 | 0.28 | 0.34 |

