

中华人民共和国国家市场监督管理总局

中国国家标准化管理委员会

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

稀土精矿化学分析方法

第9部分：五氧化二磷量的测定

Chemical analysis methods of rare earth concentrates—

Part 9：Determination of phosphorus pentoxide content

(预审稿)

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

CCSc

GB/T 18114.9—202X

发布

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 18114《稀土精矿化学分析方法》的第9部分。GB/T 18114已经发布了以下部分：

——第1部分：稀土氧化物总量的测定 重量法；

——第2部分：氧化钍量的测定；

——第3部分：氧化钙量的测定；

——第4部分：氧化铌、氧化锆、氧化钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第5部分：氧化铝量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第6部分：二氧化硅量的测定；

——第7部分：氧化铁量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定；

——第9部分：五氧化二磷量的测定；

——第10部分：水分的测定 重量法；

——第11部分：氟量的测定。

本文件代替GB/T 18114.9-2010《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷量的测定 磷铋钼蓝分光光度法》，与GB/T 18114.9-2010相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）五氧化二磷量测定范围由“0.20%~30.00%”变为“方法1：0.10%~30.00%、方法2：0.10%~30.00%”；

b）“方法1 磷铋钼蓝分光光度法”更改了“精密度”，将“允许差”改为“再现性”；

c）增加“方法2电感耦合等离子体发射光谱法”。

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。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本文件起草单位：包头稀土研究院、国标（北京）检验认证有限公司、江西金世纪新材料股份有限公司、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、包头稀土新材料技术研发中心、包头华美稀土高科技有限公司、四川省冕宁县方兴稀土有限公司。

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2000年首次发布为GB/T 18114.9-2000；

——2010年第一次修订为GB/T 18114.9-2010；

——本次为第二次修订。

引 言

稀土精矿是稀土冶炼工业的主要原材料，在稀土领域标准体系中，稀土精矿化学分析方法是其重要组成部分，在保证稀土产品质量方面发挥着重要作用，能够为稀土精矿生产、贸易、应用等活动提供技术支撑。

根据检测对象、检测方法的不同，GB/T 18114由11个部分构成：

——第1部分：稀土氧化物总量的测定 重量法；

——第2部分：氧化钍量的测定；

——第3部分：氧化钙量的测定；

——第4部分：氧化铌、氧化锆、氧化钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第5部分：氧化铝量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第6部分：二氧化硅量的测定；

——第7部分：氧化铁量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第8部分：稀土氧化物量和配分量的测定；

——第9部分：五氧化二磷量的测定；

——第10部分：水分的测定 重量法；

——第11部分：氟量的测定。

上述各个部分标准按稀土精矿生产、贸易中涉及的关键指标依次设立，各部分包括一种或多种检测方法，分别明确方法适用范围、试剂材料与试验设备，规范试验步骤等，所有方法经多家实验室多次试验验证后提供重复性、再现性数据，为稀土精矿质量控制建立严谨、规范的标准化工作基础。

本文件修订过程中，在完善原有方法“磷铋钼蓝分光光度法”的基础上，增加了“方法2电感耦合等离子体发射光谱法”，五氧化二磷测定范围由“0.20%-30.00%”拓展为“方法1：0.10%~30.00%、方法2：0.10%~30.00%”，是对GB/T 18114.11-2010《稀土精矿化学分析方法 第9部分：五氧化二磷量的测定 磷铋钼蓝分光光度法》的补充完善。文件中五氧化二磷精密度是2024年由7家实验室对5个不同五氧化二磷含量水平样品共同实验确定的，每个实验室对每个水平的五氧化二磷含量在相同条件下独立测定11次。同一水平五氧化二磷含量实验数据按GB/T 6379.2 《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》进行统计分析。

稀土精矿化学分析方法

第9部分：五氧化二磷量的测定

1. 范围

本文件描述了稀土精矿中五氧化二磷量的测定方法。

本文件适用于稀土精矿中五氧化二磷量的测定。

本文件共包含两个方法：磷铋钼蓝分光光度法（方法1），测定范围（质量分数）：0.10%~30.00 %；电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES，方法2 ），测定范围：0.10 %~30.00 %。

当本文件中不同方法的测定范围出现重叠时，通常以方法X作为仲裁方法。

1. 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

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 方法1 磷铋钼蓝分光光度法

4.1 方法提要

试样经碱熔融后热水浸取，硝酸酸化溶液，在1 mol/L的硝酸酸度下，以乙醇为稳定剂，铋盐为催化剂，加入钼酸铵与磷形成磷铋钼三元杂多酸，用抗坏血酸还原，在波长700 nm处比色测定。

4.2 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合实验室GB/T 6682规定的二级水。优先使用有证标准溶液。

4.2.1 硝酸（*ρ*1.42 g/mL）。

4.2.2 硝酸（1+1）。

4.2.3 硝酸（1+3）。

4.2.4 氢氧化钠（40 g/L，贮于塑料瓶中）。

4.2.5 过氧化氢（300 g/L）。

4.2.6 硝酸铋—硝酸混合液（10 g/L）：称取10克硝酸铋加入625 mL硝酸（4.2.1）溶液至1000 mL，混匀。

4.2.7 抗坏血酸（50 g/L），现用现配。

4.2.8 乙醇（95%）。

4.2.9 钼酸铵（25 g/L）：称取5g钼酸铵加水至200mL，加入3.65mL氢氧化钠（4.2.4），使得其pH=7。

4.2.10 五氧化二磷标准贮存溶液：称取1.9170 g预先经100℃～105℃烘干1h后置于干燥器中冷却至室温的优级纯磷酸二氢钾于250 mL烧杯中，加100 mL水溶解，移入1000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg五氧化二磷。

4.2.11 五氧化二磷标准溶液：移取10 mL五氧化二磷标准贮存溶液（4.2.10）置于200 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 µg五氧化二磷。

4.2.12 对硝基酚指示剂（10 g/L）。

4.2.13 氢氧化钠(预先烘去水分)。

4.2.14 过氧化钠。

4.3　仪器设备

4.3.1 可见光分光光度计或紫外-可见分光光度计。

在仪器最佳工作条件下，凡达到下列两项指标者均可使用：

——波长700 nm处光谱带宽不大于6 nm，波长测量精确至±1 nm；

——精密度：用校准曲线最高浓度溶液测量10次吸光度，相对标准偏差不大于0.30%。

4.3.3 马弗炉，≥500℃~800℃。

4.3.4 分析天平：感量0.1 mg。

4.3.5 刚玉坩埚，30 mL。

4.4 样品

4.4.1 试样的粒度应研磨至通过0.074mm筛。

4.4.2 试样经105 ℃~110 ℃干燥2 h，置于干燥器中，冷却至室温。

4.5 试验步骤

4.5.1试料

根据五氧化二磷的质量分数，按表1称取试样（4.4）。

表1 试料称取量/移取量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 五氧化二磷的质量分数  % | 试料量  g | 定容体积  mL | 分取体积  mL | 比色皿  cm |
| 0.10~1.00 | 0.4 | 250 | 10.00 | 2 |
| 1.00~5.00 | 0.1 | 250 | 10.00 | 2 |
| 5.00~10.00 | 0.1 | 250 | 5.00 | 1 |
| 10.00~30.00 | 0.1 | 250 | 2.00 | 1 |

4.5.2 平行实验

独立进行两次测定。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 分析试液的制备

将试料（4.5.1）置于盛有3 g预先烘去水分的氢氧化钠（4.2.13）的刚玉坩埚（4.3.5）中，加入1.5 g过氧化钠（4.2.14）覆盖，加热除去水分，摇动坩埚使试样散开，盖好坩埚盖，置于750℃马弗炉（4.3.3）中熔融至缨红并保持5～10min，中间摇动1次，取出冷却。

将冷却后的刚玉坩埚置于预先盛有120 mL热水的烧杯中浸取，待剧烈反应后，用水冲洗坩埚及外壁，加入2 mL硝酸（4.2.2）洗涤坩埚，用水洗净取出坩埚及坩埚盖，控制体积约150 mL。加入30 mL硝酸（4.2.1），1 mL过氧化氢（4.2.5），加热煮沸使溶液清亮，冷却后移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，待测。

4.5.5 测定

4.5.5.1 按表1移取一定量试液（4.5.4）于100 mL容量瓶中，一滴对硝基酚指示剂（4.2.12），用氢氧化钠（4.2.4）调溶液至出现黄色，用硝酸（4.2.3）调溶液至黄色刚消失，用水稀释至近30mL，加入10mL硝酸—硝酸铋混合液（4.2.6），混匀，加入2mL抗坏血酸（4.2.7），混匀，加10mL乙醇（4.2.8），混匀，边摇边慢慢加入10mL钼酸铵（4.2.9），立即边摇边稀释至刻度，混匀，放置10min后比色，须在40min内完成比色。

4.5.5.2 移取上述制取的部分溶液于表1对应比色皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计上，在波长700 nm处，测量其吸光度，从显色液的吸光度中减去随同试料空白试液的吸光度，获得净吸光度，再以净吸光度从工作曲线上查出相应的五氧化二磷的量。

4.5.5 标准曲线的绘制

4.5.5.1 分别移取0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL五氧化二磷标准溶液（4.2.11），置于100 mL容量瓶中，以下按分析步骤4.5.5进行，移取制取的部分溶液于2 cm比色皿中，以水为参比，于分光光度计波长700 nm处测量其吸光度，并减去试剂空白的吸光度，绘制工作曲线。

4.5.5.2 分别移取0、1.00、2.00、4.00、5.00、6.00、7.00 mL五氧化二磷标准溶液（4.2.11），置于100 mL容量瓶中，以下按分析步骤4.5.5进行，移取制取的部分溶液于1 cm比色皿中，以水为参比，于分光光度计波长700 nm处测量其吸光度，并减去试剂空白的吸光度，绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

五氧化二磷含量以质量分数*w*计，按公式（1）计算：

………………………………（1）

式中：

*m*1 — 标准曲线上查得空白试液（5.5.3）中五氧化二磷的量，单位为微克（µg）；

1 — 试液总体积，单位为毫升(mL);

— 试料的质量，单位为克(g)。

*V* — 分取试液体积，单位为毫升(mL);

两次平行测定结果的绝对差值不大于表2中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果。当结果<1.00 %时，保留两位有效数字；当结果≥1.00 %时，保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

4.7 精密度

精密度结果根据2024年，7家实验室对稀土精矿5个不同水平样品协同试验确定。每个实验室对每个水平样品的五氧化二磷量在重复性条件下独立测定11次。试验数据按GB/T 6379.2进行统计分析。

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5数据采用线性内插法或外延法求得。

表2 重复性限（*r*）

|  |  |
| --- | --- |
| 五氧化二磷质量分数/% | 重复性限(*r*)% |
| 0.29 | 0.03 |
| 1.78 | 0.09 |
| 8.73 | 0.21 |
| 13.39 | 0.25 |
| 22.64 | 0.20 |
| 注1：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性限标准偏差。 | |

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的绝对差值不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表6数据采用线性内插法或外延法求得。

表3 再现性限（*R*）

|  |  |
| --- | --- |
| 五氧化二磷质量分数/% | 再现性限(*R*)% |
| 0.29 | 0.03 |
| 1.78 | 0.09 |
| 8.73 | 0.23 |
| 13.39 | 0.29 |
| 22.64 | 0.22 |
| 注1：再现性限（R）为2.8×SR，SR为再现性限标准偏差。 | |

5 电感耦合等离子体发射光谱法

5.1 方法提要

试料经氢氧化钠-过氧化钠熔融分解，以硝酸溶解冷却后的熔块，采用电感耦合等离子体发射光谱仪，在盐酸介质中测定五氧化二磷含量。

5.2　试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合实验室GB/T 6682规定的二级水。优先使用有证标准溶液。

5.2.1　氢氧化钠。

5.2.2　过氧化钠。

5.2.3　硝酸（*ρ*1.42 g/mL）。

5.2.4 硝酸（1+1）。

5.2.5　过氧化氢（30%）。

5.2.6　五氧化二磷标准贮存溶液：称取1.9170g（预先经105℃～110℃烘干1h）的优级纯磷酸二氢钾于250mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg五氧化二磷。

5.2.7　五氧化二磷标准溶液：移取10.00mL五氧化二磷标准贮存溶液（5.2.6）于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg五氧化二磷。

5.2.8　氩气[w(Ar)>99.99%]。

5.3　仪器设备

5.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪：分辨率<0.006 nm （200 nm处）。

5.3.2 光源：氩等离子体光源。

5.4 样品

5.4.1 试样的粒度应研磨至通过0.074mm筛。

5.4.2 试样经105 ℃~110 ℃干燥2 h，置于干燥器中，冷却至室温。

5.5 试验步骤

5.5.1试料

样品按表4称取试样，精确至0. 0001 g

表4 试料称取量/移取量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量分数  % | 试料  g | 试液总体积  mL | 移取试液体积  mL | 定容体积  mL |
| 0.10～2.00 | 0.4 | 200 | 5.00 | 25 |
| >2.00～10.00 | 0.3 | 200 | 5.00 | 50 |
| >10.00～30.00 | 0.2 | 200 | 5.0 | 100 |

5.5.2 平行实验

独立进行两次测定。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 分析试液的制备

将试料（5.5.1）置于盛有3 g预先烘去水分的氢氧化钠（5.2.1）的刚玉坩埚中，覆盖1.5g过氧化钠（5.2.2），加热除去水分，摇动坩埚使试样散开，盖好坩埚盖，置于750℃马弗炉中熔融至缨红并保持5min~10min（中间取出摇动一次），取出稍冷。

将坩埚置于盛有120mL热水的烧杯中浸取。待剧烈反应停止后，用水冲洗坩埚及外壁，加入2mL硝酸（5.2.4）洗涤坩埚，用水洗净取出坩埚及坩埚盖，控制体积约150mL。加入30mL硝酸（5.2.3），数滴过氧化氢（5.2.5），将溶液煮沸2min，稍冷后将溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。根据含量按表1分取试液。

5.5.5 系列标准溶液的配制

分别移取五氧化二磷标准贮存溶液（5.2.7）0.25mL、0.50mL、1.00mL、2.50mL、5.00mL、10.00mL于50mL容量瓶中，配制成五氧化二磷浓度分别为0.50µg/mL、1.00µg/mL、2.00µg/mL、5.00µg/mL、10.00µg/mL、20.00µg/mL的系列标准溶液。

5.5.6 测定

5.5.6.1 推荐分析线波长见表5。

表5 推荐分析线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 推荐分析线（nm）（径向） | 元素 | 推荐谱线（nm）（轴向） |
| P | 214.914，213.618 | P | 178.222，185.827，214.914，213.618 |

5.5.6.1 将分析试液（5.5.4）、空白试液（5.5.3）与系列标准溶液（5.5.5）同时进行氩等离子体光谱测定。

5.6　试验数据处理

五氧化二磷含量以质量分数*w*计，按公式（2）计算：

…………………（2）

式中：

*ρ*1——样品溶液中五氧化二磷的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ*2 ——空白溶液中五氧化二磷的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V*2 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*3 ——分析试液体积，单位为毫升（mL）；

*m*2——样品的质量，单位为克（g）。

*V*4 ——移取试液体积，单位为毫升（mL）；

两次平行测定结果的绝对差值不大于表6中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果。保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

5.7　精密度

精密度结果根据2024年，6家实验室对稀土精矿7个不同水平样品协同试验确定。每个实验室对每个水平样品的五氧化二磷量在重复性条件下独立测定11次。试验数据按GB/T 6379.2进行统计分析。

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8数据采用线性内插法或外延法求得。

表6 重复性限（*r*）

|  |  |
| --- | --- |
| 五氧化二磷质量分数/% | 重复性限(*r*)% |
| 0.29 | 0.02 |
| 1.75 | 0.07 |
| 8.71 | 0.25 |
| 13.48 | 0.28 |
| 22.67 | 0.26 |
| 注1：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性限标准偏差。 | |

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的绝对差值不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表9数据采用线性内插法或外延法求得。

表7 再现性限（*R*）

|  |  |
| --- | --- |
| 五氧化二磷质量分数/% | 再现性限(*R*)% |
| 0.29 | 0.03 |
| 1.75 | 0.08 |
| 8.71 | 0.38 |
| 13.48 | 0.32 |
| 22.67 | 0.30 |
| 注1：再现性限（R）为2.8×SR，SR为再现性限标准偏差。 | |