

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

（送审稿）

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

CCSc

GB/T 18114.9—202X

代替GB/T18114.9-2010

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

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）更改了五氧化二磷量测定范围，由“0.20%~30.00%”更改为“方法1：0.10%~30.00%、方法2：0.10%~30.00%”（见第1章，2010年版的第1章）；

b）增加“当文件中的方法测定范围出现重叠时，选择仲裁方法”的说明（见第1章）；

c）增加了规范性引用文件（见第2章）；

d）增加了术语和定义（见第3章）；

e）更改了方法1 中钼酸铵浓度用量，由“50g/L加入5mL”更改为“25g/L加入10mL”（4.2.12、4.5.5，2010年版的3.12、5.4.4）；

f）更改了方法1 的工作曲线范围，由“0 µg/mL、0.25 µg/mL、0.50 µg/mL、0.75 µg/mL、1.00 µg/mL”更改为“0µg/mL、0.1µg/mL、0.25µg/mL、0.50µg/mL、1.00µg/mL、1.50µg/mL、2.00µg/mL”（见4.5.5.2，2010年版的5.5.2）；

g）更改了方法1 的分析波长，由710nm更改为700nm（见4.1、4.5.5，2010年版的第2章、5.5.3）。

h）更改了方法1 精密度的部分表述，将“允许差”更改为“再现性”（见5.7.2，2010年版的7.2）；

i）增加“方法2电感耦合等离子体发射光谱法”（见第5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

稀土精矿是指稀土矿石经选矿富集后，稀土含量达到冶炼要求的产品。其稀土元素自然配分不发生变化。包括氟碳铈矿精矿、独居石精矿、氟碳铈矿-独居石混合精矿、氟碳铈镧矿精矿等。由于稀土具有优良的光电磁等物理特性，能与其他材料组成性能各异、品类繁多的新型原材料，能大幅度的提高其他产品的质量和性能。化学成分是稀土精矿产品的重要考核指标。制定科学、准确的化学成分分析方法标准，通过明确适用范围，规范试剂和材料、试验设备和步骤，并经过反复多次的试验和验证给出精密度数据，可以增强不同试验室间数据的一致性和可比性，为稀土精矿产品的品质核查提供严谨、规范的技术手段，有利于促进稀土精矿产品的生产与贸易。

本系列标准GB/T 18114《稀土精矿化学分析方法》重点针对稀土精矿中稀土氧化物总量、十五个稀土元素氧化物配分量、共存非稀土元素的检测，共由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。

本系列标准根据最新的标准化文件的结构和起草规则编写，所有标准方法均通过多家实验室试验、验证，修改“允许差”条款为“再现性”条款，在标准中给出了至少覆盖高、中、低的重复性、再现性限值，使方法的精密度要求更趋于完善。

本系列标准第9部分修订以GB/T 18114.9-2010为基础，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，覆盖现有稀土精矿产品中关注的五氧化二磷量指标，为稀土精矿化学成分的测定提供了快捷、准确的方法规范，具有良好的操作性。

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 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

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

JJG 768 发射光谱仪

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 氢氧化钠。

4.2.2 过氧化钠。

4.2.3 乙醇（95%）。

4.2.4 过氧化氢（30%）。

4.2.5 硝酸（*ρ=*1.42 g/mL）。

4.2.6 硝酸（1+1）。

4.2.7 硝酸（1+3）。

4.2.8 硝酸铋—硝酸混合液（10 g/L）：称取10克硝酸铋加入625 mL硝酸（4.2.7）溶液至1000 mL，混匀。

4.2.9 抗坏血酸（50 g/L），现用现配。

4.2.10 氢氧化钠（40 g/L，贮于塑料瓶中）。

4.2.11 对硝基酚指示剂（10 g/L）。

4.2.12 钼酸铵溶液（25 g/L）：称取5g钼酸铵加水至200mL，加入3.65mL氢氧化钠（4.2.10），使得其pH=7。

4.2.13 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。

4.2.14 五氧化二磷标准溶液：移取10 mL五氧化二磷标准贮存溶液（4.2.13）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。

4.3　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℃。

4.3.4 分析天平：感量0.1 mg。

4.4 样品

4.4.1 试样的粒度应不大于0.074mm。

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 测定次数

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3.0 g预先烘去水分的氢氧化钠（4.2.1）的刚玉坩埚（4.3.5）中，覆盖1.5 g过氧化钠（4.2.2），于电炉上加热烘去水分，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100 mL热水的烧杯中浸取熔融物，待剧烈反应后，用水冲洗坩埚及外壁，加入2 mL硝酸（4.2.6）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（4.2.5），1 mL过氧化氢（4.2.4），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

按表1移取试液（4.5.4）于100 mL容量瓶中，加入1滴对硝基酚指示剂（4.2.11），用氢氧化钠（4.2.10）调溶液至出现黄色，用硝酸（4.2.7）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（4.2.8），混匀，加入2mL抗坏血酸（4.2.9），混匀，加入10mL乙醇（4.2.3），混匀，边摇边慢慢加入10mL钼酸铵（4.2.12），立即边摇边稀释至刻度，混匀。以空白试液为参比，放置10min后于分光光度计上波长700nm处，用相应比色皿（见表1）测其吸光度，从工作曲线上查得五氧化二磷含量。须在40min内完成比色。

4.5.5 标准曲线的绘制

4.5.5.1 工作曲线（2cm比色皿，五氧化二磷含量0.10%~5.00%），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（4.2.14），置于一组100 mL容量瓶中，以下按分析步骤4.5.5进行。

4.5.5.2 工作曲线（1cm比色皿，五氧化二磷含量>5.00%~30.00%），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（4.2.14），置于一组100 mL容量瓶中，以下按分析步骤4.5.5进行。

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 — 从工作曲线上查得五氧化二磷的量，单位为微克（µg）；

$V$1 — 试液总体积，单位为毫升(mL);

$m$ — 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，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6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 |
| 30.36 | 0.53 |
| 注1：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性限标准偏差。 |

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 |
| 30.36 | 0.55 |
| 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

电感耦合等离子体发射光谱仪。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——分辨率0.006nm（160nm~450nm），波长范围（160nm~500nm）；

——应符合JJG 768中要求的发射光谱仪检定规程和技术指标；

——各元素分析谱线的选择见表5。

5.4 样品

5.4.1 试样的粒度应不大于0.074mm。

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（5.4），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 |
| 0.10～1.00 | 0.4 | 250 | 5.00 | 25 |
| >1.00～30.00 | 0.1 | 250 | 5.00 | 50 |

5.5.2 测定次数

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3.0 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），于电炉上加热烘去水分，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10min（中间取出摇动一次），取出冷却。

将坩埚置于盛有100mL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），1mL过氧化氢（5.2.5），加热煮沸使溶液清亮，稍冷后将溶液移入250mL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 | 推荐谱线（nm） |
| 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，7家实验室对稀土精矿6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 |
| 30.38 | 0.43 |
| 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 |
| 30.38 | 0.43 |
| 注1：再现性限（R）为2.8×SR，SR为再现性限标准偏差。 |