稀土国家标准《稀土铁合金化学分析方法 第9部分：磷含量的测定

铋磷钼蓝分光光度法 》（预审稿）编制说明

1. **工作简况**

**（一）任务来源**

2020年08月，国家标准化管理委员会下达第二批推荐性国家标准计划的通知-国标委发[2020]37号文件，其中GB/T 26416.9《稀土铁合金化学分析方法 第9部分：磷含量的测定 铋磷钼蓝分光光度法》的制定工作由赣州有色冶金研究所（现更名为赣州有色冶金研究所有限公司）负责起草，项目计划编号为20200889-T-469，项目周期24个月。

1. **主要参加单位和工作成员及其所作的工作**
2. **标准项目编制单位简介及在本标准中所承担的工作**

编制组由赣州有色冶金研究所有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、四川乐山锐丰冶金有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、定南大华新材料资源有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、中化地质矿山总局浙江地质勘查院七家单位共同编制。本项目组起草人员长期从事化学分析检测工作，多次参与标准的制修订工作，能够保证本项目计划的顺利完成。

**1.1赣州有色冶金研究所有限公司：**因事业单位改制于2021年1月1日由“赣州有色冶金研究所”更名为“赣州有色冶金研究所有限公司”，赣研所公司是从事钨、稀土及钽铌等领域的工程化技术研究和非煤矿山工程设计、节能评估、安全检测、职业卫生以及有色金属产品检验分析、咨询服务等业务的综合性科技型企业。现隶属于江西钨业控股集团有限公司，并承担技术中心和博士后科研工作站等。赣研所公司先后完成各类科研课题、工程试验项目2300多项，取得科研成果1200余项，其中获国家发明奖6项，国家科技进步奖8项，省部级科技奖励300多项；授权专利99件，其中，发明专利31件；主持和参与制（修）订钨、稀土、钽铌等有色金属矿及其制品和分析检测方法国家标准107项，行业标准40项，团体标准5项，研制国家标准物质/标准样品6个。在编制组主要负责试验方法起草。

**1.2虔东稀土集团股份有限公司(以下简称虔东集团)**：是一家专业从事稀土各类产品生产经营的民营企业。公司自1988年创办以来，紧紧依靠科技进步，先后组织实施了国家“863计划”项目、国家“星火计划”项目、国家“火炬计划”项目、国家“重点新产品”项目、国家“创新基金计划”项目等70多个国家、省、市级新产品的研制和开发。虔东集团自2002年来一直致力于标准化工作研究，至今主持制修订了多项国、行标准：《钕铁硼废料》、《稀土复合钇锆粉》、《金属铈》、《镨钕氧化物》、《金属钐》、《钕铁硼废料化学分析方法》、《钕铁硼合金化学分析方法》、《稀土废渣废水化学分析方法》等等，参与了多项标准的起草及验证工作，在稀土标准的制修订方面，累积了丰富的经验。在编制组主要负责一验工作。

**1.3四川省乐山锐丰冶金有限公司：**公司成立于2001年6月，位于乐山市五通桥区盐磷化工循环产业园，占地面积79000㎡，公司现有资产逾5亿元。目前公司拥有中高级技术人员40余人，员工280余人。主要生产稀土氧化物、稀土盐类、稀土富集物、抛光粉等四十余种规格的产品。产品销往包头、江西、山东、广东、浙江、武汉、荷兰、美国、意大利、韩国、日本、斯洛文尼亚等多个地区和国家。公司于2012年7月加入中国稀土行业协会；2014年11月加入全国稀土标准化技术委员会，主持并参与多项稀土产品标准的制修定工作；2019年5月公司理化分析中心获中国合格评定国家认可委员会实验室认可，2020年被评为省级绿色制造示范企业；目前公司已拥有多项已授权专利。在编制组主要负责一验工作。

**1.4中国有色桂林矿产地质研究院有限公司：**中国有色桂林矿产地质研究院有限公司下设矿产地质研究所、资源环境研究所、有色金属矿产地质测试中心和国家特种矿物材料工程技术研究中心等研究开发机构。建院以来共提交科研成果2900多项，获国家级科技成果奖20余项，其中：特等奖1项，一等奖1项，二等奖6项，省部级以上科技成果奖320多项，其中二等奖以上90余项。标准研究团队配备十余人专业化技术人员，近5年来主持完成3项国际标准制修定工作，主持或参与主持完成12项国家标准，18项行业标准的制修定工作，在研国家及行业标准11项，为本项目的完成提供坚实的标准制定工作基础。在编制组主要负责二验工作。

**1.5定南大华新材料资源有限公司（简称“定南大华”）：**是五矿稀土集团有限公司下属直管企业,成立于2004年，位于江西省赣州市定南县，占地面积158亩，拥有各类高素质的管理、技术和生产人员230多人。公司年分离产能4400吨南方离子型稀土矿，主要生产14种高纯单一稀土化合物及2种共沉产品，10种产品的纯度大于99.99%，其中高纯氧化镧、高纯氧化钇（纯度≥99.999%）为公司的“拳头”产品，主要出口美国、日本、韩国、欧盟等发达国家和地区。产品质量在同行业中居于前位，相关产品在高纯光学材料市场中占有率较高。定南大华检测中心全面贯彻“准确、及时、科学、公正”的质量方针，坚持“以客户为关注焦点”，拥有一批熟悉相关检测标准规范、有较丰富工作经验的技术人员，检测中心于2022年2月18日取得国家实验室认可（CNAS）的资格。在编制组主要负责二验工作。

**1.6中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司：**建于1961年，是世界最大的稀土生产、科研和贸易基地，是我国稀土行业第一家上市公司。公司主要生产经营稀土原料产品（稀土盐类、稀土氧化物及稀土金属）、稀土功能材料产品（稀土磁性材料、抛光材料、贮氢材料、发光材料、催化材料）和部分稀土应用产品（镍氢动力电池、稀土永磁磁共振仪、LED灯珠）。分析检测中心是公司的中心实验室，拥有中国合格评定国家认可实验室（CNAS）资质。主要从事稀土矿石、合金、金属、化合物及稀土新材料的检测工作，出色地完成了大量的检测业务。建厂以来承担了多项国家/行业标准分析方法的相关起草、验证工作。在编制组主要负责二验工作。

**1.7 中化地质矿山总局浙江地质勘查院：** 成立于1972年现有职工近500人，其中在职职工200余人。在职人员中包括各类专业技术人员186人，中级以上专业技术人员120人，教授级高工6人。现下设地质勘查分院、地质环境分院、地质测绘分院、生态与环境修复中心、数字地质分院、中化地质华东分析测试研究中心等产业单位。院属中化地质华东分析测试研究中心为国家级计量认证实验室，拥有岩矿测试（钙、镁、硅、铜、铅、锌、氟化钙等金属非金属元素/成分分析）、区域地球化学调查样品分析（多目标54项指标）、土壤样品分析（重金属、挥发性有机物、半挥发性有机物等）、水质分析（阳离子、挥发酚类、氰化物、阴离子合成洗涤剂等金属非金属元素分析）、土工试验（含水率、密度、颗粒分析等）和岩矿鉴定（火成岩、沉积岩、变质岩鉴定及薄片制样）等检测能力。设备配置齐全，拥有ICP-MS、XRF、GC-MS、LC-MS、ICP-AES、元素分析仪、紫外分光光度计、原子荧光光谱仪等高精度设备，是一支技术力量过硬，综合实力较强的检验检测专业队伍。凭借扎实的工作作风和优异的工作成绩，多次被中国化工集团公司、中国昊华化工（集团）总公司和中化地质矿山总局评为“文明单位”、“先进党委”、“化工地质勘查先进集体”等荣誉称号。2010年中国煤炭地质总局授予 “四好领导班子”称号，同年被评为杭州市社会治安综合治理先进单位。2011年度浙江省国土资源厅授予“浙江省地质找矿工作先进单位”荣誉称号。在编制组主要负责二验工作。

1. **标准主要起草人姓名及其负责的工作**

起草人主要工作如下：

谢玲君：试验方案设计、试验样品准备、条件试验、试验意见收集处理、数据统计分析、编制说明和标准文本撰写；

张文星：试验样品准备、方案设计与联络沟通、试验数据统计分析、标准文本、编制说明撰写；

肖娟：试验方案设计、试验样品准备、条件试验；

黎英：负责试验计划的组织协调、编制说明和标准文本撰写；

1. **研制背景**
2. **项目的必要性简述**

磷（P）是稀土铁合金中的杂质之一，它的含量高低直接影响稀土铁合金的产品质量（磷过高会导致稀土铁合金粉化）。目前，稀土铁合金现有的化学成分分析标准16个，包括GB/T 26416-2010《镝铁合金化学分析》（5个部分）、XB/T 616-2012《钆铁合金化学分析》（5个部分）等，都没有相应的磷的检测方法，缺乏统一规范的技术标准，不利于产品的生产制造、质量保障和质量监督，一定程度上影响了稀土铁合金产业的生产、服务和过程控制的有序化及该行业的发展。制定统一规范的稀土铁合金中磷量测定的标准，将进一步完善我国稀土铁合金标准体系，为稀土铁合金交易提供通用、可靠、准确的分析依据，有助于促进稀土铁合金产业技术进步和产品的质量提升。

1. **项目的可行性简述**

本项目主要是以抗坏血酸作还原剂、 铋盐作催化剂钼蓝分光光度法测定稀土铁合金中磷含量。该方法为经典方法，具有显色条件范围比较宽，易于掌握，且具有较高的灵敏度和稳定性，广泛用于铁基体及稀土基体中磷含量的测定，在铁矿石、钢铁ISO以及稀土GB标准使用已数不胜数。本项目的主起草单位赣研所有限公司分析检测中心配备了开展本项目工作所需的仪器设备及环境设施，且相关技术人员储备良好，具有多项主持国行标准的经验，相关的行业标准《钆铁合金化学分析方法》（XB/T 616.1-2012、XB/T 616.2-2012、XB/T 616.3-2012、XB/T 616.4-2012、XB/T 616.5-2012）均由赣研所公司制定，原项目负责人仍是本项目的主要参与人员，为项目顺利完成提供了坚实的基础。

1. **主要工作过程**
2. **预研阶段**

本项目计划为制定项目，2018年10月牵头单位对本项目组织了调研，广泛征集了用户企业与科研院所等单位意见，确定了修订的必要性以及修订方案，并通过初步试验形成了草案稿，证明了本项目修订方案的可行性，同时完成了立项论证报告及项目建议书的编写。

1. **立项阶段**

2019年10月向稀标委秘书处递交了本项目的《项目建议书》、《立项论证报告》、《草案稿》正式申请立项。稀土标委会对本项目立项进行了意见征集并组织了全体委员进行投票，最终通过了本项目的立项请求，并报国标委批复。2020年8月7日获国家标准化管理委员会立项审批，项目计划号为：20202889-T-469，项目周期为24个月。

全国稀土标准化技术委员会于 2020 年 9 月 10 日至 12 日在陕西 省西安市召开了“2020 年第五次稀土标准制修订工作会”，会议完成了本项目的任务落实，会议确定负责起草单位为赣州有色冶金研究所有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、定南大华新材料资源有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司和中化地质矿山总局浙江地质勘查院等七家单位。任务落实会上，确定了赣州有色冶金研究所有限公司为本项目牵头单位，并负责统一样品的提供。会议确定了项目的时间进度安排等。

1. **起草阶段**

3.1 简要过程

 赣州有色冶金研究所有限公司接受任务后，立即成立了GB/T 26416.9《稀土铁合金化学分析方法 第9部分：磷含量的测定 铋磷钼蓝分光光度法》研发小组进行条件试验摸索，初步形成试验方法。

2022年01月，虔东稀土集团股份有限公司向赣州有色冶金研究所有限公司提供了试验用统一样品。接到样品后赣州有色冶金研究所有限公司开展了精密度、加标回收等试验，证明方法准确可靠。

 2022年2月，赣州有色冶金研究所有限公司对实验数据进行整理，完成了国家标准《稀土铁合金化学分析方法 第9部分：磷含量的测定 铋磷钼蓝分光光度法》（讨论稿）及方法研究报告的编写，并将样品和方法研究报告提供给6家验证单位进行数据的验证工作。

3.2 参加单位的意见

在标准的起草过程中，各单位广泛提出意见。截止2022年3月底，各验证单位陆续完成标准的验证工作并返回验证报告。

在验证过程中，各验证单位提出意见如下：

**虔东稀土集团股份有限公司**

（1）试验报告中精密度试验合成样制备部分磷标准溶液（2.2.10）应改为（2.2.9）。处理意见：采纳。

（2）试验报告文本2.2 试剂与材料中2.2.10磷标准溶液：10μg/mL，移取磷标准贮存液（2.2.9）10.00 mL于100mL容量瓶中，水稀释至刻度，混匀。此标准溶液在方法试验中未涉及使用，建议删去。处理意见：采纳。

（3）试验报告2.5标准曲线的绘制移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、6.00 mL磷标准溶液（2.2.11）于50mL容量瓶中，建议将50mL容量瓶改成50mL比色管，与样品检测保证在同样的条件。处理意见：采纳。

（4）2.2.4中稀王水的名称是否规范。处理意见：部分采纳。试验报告和标准文本将分解步骤改为称样后先吹少量水再加入10 ml盐酸和5 ml硝酸。

（5）统一样铈铁合金难溶解，溶解时间较长才能完全溶解，考虑是否是样品有粉末和颗粒物共存。处理意见：部分采纳，已调整酸的用量。

（6）本方法确定了铋磷钼蓝分光光度法测定稀土铁合金中磷含量的最佳分析条件。方法准确可靠，操作简单，精密度和准确度均能满足分析的要求，建议作为稀土铁合金中磷含量的化学分析方法推荐性稀土国家标准。

**四川省乐山锐丰冶金有限公司**

1. 硫酸加入量我们经反复验证，加入量在2~2.5ml时吸光度曲线平滑，2ml接近于加入量下限。取中值2.25ml较为合适，考虑到易于操作，建议改为加入硫酸（1+3）4.5ml。处理意见：部分采纳，改为加入硫酸（1+3）4ml。
2. 建议增加显色 件试验。处理意见：会上待讨论，条件试验表明氯离子存在会一定程度的降低显色灵敏度，大量文献表明硝酸介质易产生氮氧化物使钼蓝褪色，且催化剂硝酸铋的配制时使用到硝酸也需要加热驱赶氮氧化物，硝酸介质条件不易掌握。综合考虑选用硫酸介质符合要求且易于控制。
3. 显色温度建议可40~50度水浴保温，可适当缩短显色时间。处理意见：会上待讨论是否需要补充保温温度条件试验，或者参照类似的国标方法，在文本加入条件说明在不低于 20℃的室温下显色30min。

**中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司**

（1）由于抗坏血酸溶液与空气接触和光照时容易氧化，建议起草单位在实验部分2.2.8中更改为用时配制。处理意见：采纳。

（2）建议起草单位在精密度表8中需加入样品测量结果单位表述。处理意见：采纳。

（3）建议起草单位在加标回收率实验表9中，镧铈合成样品中加入20μg、40μg磷标准溶液时测量吸光度均超出标准曲线范围，建议调整磷标准加入量。处理意见：采纳，该点不列入统计计算。

**中国有色桂林矿产地质研究院有限公司**

1. 3.9 精密度试验中移取磷标准（2.2.10）应该为（2.2.9）。处理意见：采纳。

（2）硝酸铋溶液的配制可以增加如何判断氮氧化物驱除干净。处理意见：部分采纳。溶液煮沸即可驱除氮氧化物。

（3）标准曲线的绘制中，加入2mL硝酸铋溶液后需补加一句“需用水稀释至25mL”，与样品测定保持一致。处理意见：采纳。

1. **征求意见阶段**

征求意见中。

1. **标准编制原则、主要内容及其确定依据。修订国家标准时，还包括修订前后技术内容的对比**
2. **编制原则**
3. **规范性原则：**

本标准是根据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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；

1. **先进性：**

本标准以抗坏血酸作还原剂、 铋盐作催化剂钼蓝分光光度法测定稀土铁合金中磷含量。该方法具有显色条件范围比较宽，易于掌握，且具有较高的灵敏度和稳定性，广泛用于铁基体及稀土基体中磷含量的测定，本标准的制定将使稀土铁合金整个标准体系朝清晰、完整、统一化又迈进了一步。同时也体现了检测技术的进步，将推进稀土铁合金产业的发展，对国内稀土生产企业及相关行业的技术进步产生积极的促进作用。

1. **适用性：**

本标准根据了现有各稀土铁合金各产品标准所规定的磷含量指标要求，参考生产工艺与贸易的实际情况修订的。修订中综合考虑了所涉及各产品标准的各方面技术指标，对影响分析质量的条件,全面考虑了影响程度。结合实际运用情况对测定范围等各分析条件的确定，进行了深度考量。本标准除考虑了与产品兼容外，修订中还考虑了各种能力实验室的运用，着重于准确、简单、快速、成本低的特点，能更好的满足客户及操作人员的要求。

**（二）主要技术内容及其确定的依据**

1. **适用范围的确定**

GB/T 26416系列原适用范围为镝铁合金，由于镧铁合金、铈铁合金、钆铁合金、钬铁合金、钇铁合金、镧铈铁合金与镝铁合金化学性质相似，将这七种产品列入同一系列化学分析标准可以优化标准体系。

1. **磷含量测定范围确定**

GB/T 26416.9《稀土铁合金化学分析方法 第9部分：磷含量的测定 铋磷钼蓝分光光度法》制定时，磷元素的测定范围参照了各稀土铁合金产品标准中非稀土杂质含量的合量指标（见表A、B、C、D、E、F），充分调研了各稀土铁合金生产厂家、用户单位，结合目前工艺情况、用户企业的要求等。根据试验情况确定了各稀土铁合金中各稀土杂质含量的测定范围确定为0.005%~0.20%。

表A镧铁合金产品牌号与化学成分表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 产品 | 产品牌号 | 化学成分（质量分数）/% |
| RE | Fe | La/RE不小于 | 杂质含量，不大于 |
| 稀土杂质/RE | 非稀土杂质 |
| Si | Mn | C | O | S | P |  |  |  |  |
| 镧铁合金 | LaFe-20 | 20±1 | 余量 | 99 | 1.0 | 0.05 | 0.2 | 0.03 | 0.05 | 0.01 | 0.01 |  |  |  |  |
| LaFe-15 | 15±1 | 余量 | 99 | 1.0 | 0.05 | 0.2 | 0.03 | 0.05 | 0.01 | 0.01 |  |  |  |  |
| LaFe-10 | 10±1 | 余量 | 99 | 1.0 | 0.05 | 0.2 | 0.03 | 0.05 | 0.01 | 0.01 |  |  |  |  |

表B铈铁合金产品牌号与化学成分表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 产品 | 产品牌号 | 化学成分（质量分数）/% |
| RE | Fe | Ce/RE不小于 | 杂质含量，不大于 |
| 稀土杂质/RE | 非稀土杂质 |
| Si | C | O | S | P | Ca | Mg | Ni | Al |  |
| 铈铁合金 | CaFe-20 | 20±1 | 余量 | 99 | 1.0 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.05 |  |
| CaFe-15 | 15±1 | 余量 | 99 | 1.0 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.05 |  |
| CaFe-10 | 10±1 | 余量 | 99 | 1.0 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.05 |  |

表C钇铁合金产品牌号与化学成分表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 产品 | 产品牌号 | 化学成分（质量分数）/% |
| RE | Fe | 杂质含量，不大于 |
| 稀土杂质合量 | 非稀土杂质 |
| Si | C | O | S | P | Ca | Mg | Ni | Al | Mn | Cr |
| 钇铁合金 | YFe-60A | 60±1 | 余量 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.08 | 0.005 | 0.005 | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.005 |
| YFe-60B | 60±1 | 余量 | 0.6 | 0.05 | 0.05 | 0.08 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.005 |
| YFe-65A | 65±1 | 余量 | 0.065 | 0.05 | 0.05 | 0.08 | 0.005 | 0.005 | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.005 |
| YFe-65B | 65±1 | 余量 | 0.65 | 0.05 | 0.05 | 0.08 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.005 |

表D钆铁合金产品牌号与化学成分表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 产品 | 产品牌号 | 化学成分（质量分数）/% |
| RE | Fe | Gd/RE不小于 | 杂质含量，不大于 |
| 稀土杂质/RE | 非稀土杂质 |
| Si | Ca | Mg | Al | Mn | Ni | C | O |  |  |
| 钆铁合金 | 085075 | 75±1 | 余量 | 99.5 | 0.5 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.05 | 0.03 |  |  |
| 085072 | 72±1 | 余量 | 99.5 | 0.5 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.05 | 0.03 |  |  |
| 085069 | 69±1 | 余量 | 99.5 | 0.5 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.05 | 0.03 |  |  |

表E镝铁合金产品牌号与化学成分表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 产品 | 产品牌号 | 化学成分（质量分数）/% |
| RE | Fe | Dy/RE不小于 | 杂质含量，不大于 |
| 稀土杂质/RE | 非稀土杂质 |
| Si | Ca | Mg | Al | Ni | C | O |  |  |  |
| 镝铁合金 | 105085 | 85±1 | 余量 | 99.5 | 0.5 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.05 | 0.1 |  |  |  |
| 105080 | 80±1 | 余量 | 99.5 | 0.5 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.05 | 0.1 |  |  |  |
| 105075 | 75±1 | 余量 | 99.5 | 0.5 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.05 | 0.1 |  |  |  |

表F钬铁合金产品牌号与化学成分表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 产品 | 产品牌号 | 化学成分（质量分数）/% |
| RE | Fe | Ho/RE不小于 | 杂质含量，不大于 |
| 稀土杂质/RE | 非稀土杂质 |
| 钬铁合金 | 115080 | 80±1 | 余量 | 99.5 | Gd | Tb | Dy | Er | Y | 其它 | Si | Ca | Mg | Al | Mn |
| 0.05 | 0.05 | 0.2 | 0.05 | 0.05 | 合量小于0.1 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.03 |
| 115083 | 83±1 | 余量 | 99.5 | Gd | Tb | Dy | Er | Y | 其它 | Ni | C | O | Ti | Cl- |
| 0.05 | 0.05 | 0.2 | 0.05 | 0.05 | 合量小于0.1 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.01 | 0.01 |

1. **测定方法的确定**

本项目提出起草时，充分考虑了检测方法适用性和科学性。铋盐作催化剂钼蓝分光光度法测定稀土铁合金中磷含量为经典方法，具有显色条件范围比较宽，易于掌握，且具有较高的灵敏度和稳定性，广泛用于铁基体及稀土基体中磷含量的测定，在铁矿石、钢铁ISO以及稀土GB标准已广泛使用。

1. **试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果**

**（一）试验验证的分析**

1. **试样分解试验验证**

根据现有镝铁、钆铁、铈铁和钇铁国行标准以及参照铁合金相关标准，试样分别采用盐酸（1+1）、硝酸（1+1）、盐酸硝酸混酸分别进行溶解，从实验现象来看，采用前两种试剂进行分解，烧杯底部有部分不溶物，采用混酸进行分解时，试样分解清亮，因此本方法选用混酸分解试样。

1. **波长选择试验验证**

移取2 mL磷标准溶液）于50mL比色管中，按分析步骤测定吸光度，由试验结果可知，波长700 nm处吸光度值最高且趋向平稳，考虑本方法需要较高的灵敏度，本方法选择波长为700 nm。

1. **显色介质及酸度试验验证**

溶液的酸度对磷钼络合物的形成影响很大，酸度直接影响被测物质与显色剂存在的形式和生成物的组成及稳定性。当酸度过高时会破坏磷钼蓝的结构，导致显色不完全或完全不显色，结果偏低，当酸度过低时，磷钼杂多酸和过量钼酸铵同时被还原，且影响显色体系的稳定性。移取2 mL磷标准溶液于50mL比色管中，分别加入2.00 ml HCl(1+1)和H2SO4(1+1)，其余试剂按分析步骤进行，测定其吸光度，结果表明，选择硫酸介质时，测得吸光度值大，灵敏度较高，因此本方法选择硫酸介质中显色。

在磷标准溶液中分别加入不同体积的H2SO4(1+1)，其余试剂按分析步骤进行，测定吸光度，以考察溶液酸度对显色结果的影响，结果表明，在1.5~2.5 ml H2SO4(1+1)范围内，形成的磷钼络合物，其吸光度值较高，试验观察，此时显色溶液也较为稳定。综合考虑,本试验，选择以2mLH2SO4(1+1)作为显色酸度。

1. **钼酸铵用量的选择**

移取2 mL磷标准溶液于50mL比色管中，分别加入不同体积的钼酸铵溶液,其余试剂按分析步骤加入，测定吸光度，从试验结果可以看出，当钼酸铵溶液加入量大于3 ml时，吸光度值较大且结果基本一致，综合考虑，本方法选择加入量为3 ml。

1. **抗坏血酸用量的选择**

移取2 mL磷标准溶液（2.2.11）于50mL比色管中，分别加入不同体积的抗坏血酸溶液（2.2.8）其余试剂按分析步骤2.4.4.2加入，测定吸光度，由试验结果可知，抗坏血酸的用量只要大于3ml已能使磷的显色完全，考虑到稀土铁合金基体有大量Fe3+ 存在时，由于Fe3+在磷的显色条件下被还原为Fe2+，消耗一定量的抗坏血酸，故本方法抗坏血酸的用量选择5 ml。

1. **3.6 显色时间的选择**

移取2 mL磷标准溶液于50mL比色管中，按最佳条件进行操作显色后，放置不同的时间，测定其吸光度，用抗坏血酸作为还原剂还原磷钼二元杂多化合物，显色反应如果在常温下进行的缓慢些，如加热可以加快显色，但磷钼杂多化合物在加热的条件下易发生变化，相应的显色稳定时间较短，综合考虑，本方法选择在室温下显色30 min，此条件下显色完全且能稳定1 h。

1. **共存离子干扰试验**

凡是能与钼酸根生成杂多酸的高价离子都有可能对实验产生干扰，根据稀土铁合金相关产品标准，硅和砷含量均较低，且硅在此酸度下无法形成硅钼蓝干扰测定，因此本方法主要考虑铁基体。在最佳显色条件下，往2.5μg、5.0μg、10.0μg磷标准溶液中，加入不同的铁基体，从试验数据可看出铁基对磷的显色无明显影响。按照本方法的称样及分取例，稀土铁合金产品中铁含量一般都在50 mg范围内，因此样品中的铁基成对检测无明显干扰。

1. **标准曲线的绘制**

 按操作方法进行标准曲线的绘制，见下图。

 **标准曲线**

经过多次试验，曲线相关性系数r均大于0.9998，能满足分析测定的需要。

1. **空白和检测下限试验**

标准曲线的相关系数R2均大于0.999，在本试验的条件下，测定上限按照标准系列略低于标准曲线最高点的原则，试验确定检测上限为0.20%。

试验对随行空白进行11次平行测定，标准偏差（δ）小于0.0005%，，以10倍空白值的标准偏差作为检测下限，考虑到实际样品的基体的差异性，确定试验方法的测定范围为0.005%~0.20%是合适的。

1. **精密度数据的确定**

**10.1 原始数据统计和检验**

主起草单位对各试验室内数据进行了均值、标准偏差和相对标准偏差的统计，并就各试验室内数据和实验室间均值进行了格拉布斯检验以及实验室间数据等精度检验（柯克伦检验）。试验数据统计和检验结果见附件A。

**10.3 重复性限和再现性限计算**

试验对6种稀土铁合金5个水平样品所有保留数据进行了重复性限和再现性限计算，计算结果见附件A。重复性限r和再现性限R用计算方程表述见表G。

表G重复性限和再现性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 含量范围m，% | 重复性限（r） | 再现性限（R） |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

1. **方法准确性验证**

为了考察方法的准确度，取5.00 mL,钆铁合成样待测溶液分别加入磷标准溶液，按最佳条件进行操作测定，测定其回收率。试验回收率在95%～105%之间，满足测定的要求。

（二）综述报告

试验对试样分解、显色波长、显色介质及酸度、钼酸铵用量、还原剂用量及显色时间、共存离子干扰等验证试验，进行了准确性验证，确定了测定范围，并对所有试验数据进行了统计，确定所有方法的重复性限和再现性限。所有验证表明试验方法满足行业分析方法标准要求。

（三）技术经济论证，预期的经济效果

稀土铁合金为稀土元素与铁元素的中间合金。随着稀土应用领域的拓展，稀土铁合金种类日益增多，市场需求越来越大。目前，镧铁（LaFe）、铈铁（CeFe）合金主要用作冶金领域添加剂，添加至钢中起到净化、变质和微合金化作用；镝铁（DyFe）、钆铁（GdFe）、钬铁（HoFe）、钇铁（ YFe）合金由于可取代部分单一重稀土金属，成为钕铁硼磁性材料比较合适的备选材料；钇铁（ YFe）合金还广范应用于超磁致伸缩材料、光记录材料、钢铁的添加剂、球墨铸铁的球化剂、蠕化剂等。随着稀土铁合金产品种类和应用领域的不断开发，供需双方对标准的需求日益明显。该系列标准的建立将进一步完善我国稀土标准体系，为稀土铁合金交易提供通用、可靠、准确的分析依据，有助于促进稀土铁合金产业技术进步和产品的质量提升，有利于在各类检测机构推广应用，对于促进我国稀土产品的生产、贸易具有重要意义。将间接的产生十分可观的经济和社会效益。

稀土铁合金中磷含量的测定是稀土铁合金产品的重要指标之一，它的含量高低直接影响稀土铁合金的产品质量（磷过高会导致稀土铁合金粉化）。目前，稀土铁合金现有的化学成分分析标准16个，包括GB/T 26416-2010《镝铁合金化学分析》（5个部分）、XB/T 616-2012《钆铁合金化学分析》（5个部分）等，都没有相应的磷的检测方法，缺乏统一规范的技术标准，不利于产品的生产制造、质量保障和质量监督，一定程度上影响了稀土铁合金产业的生产、服务和过程控制的有序化及该行业的发展。本标准制定后，将进一步完善我国稀土铁合金标准体系，使稀土铁合金整个标准体系向清晰、完整、统一化又迈进了一步，为稀土铁合金交易提供通用、可靠、准确的分析依据，有助于促进稀土铁合金产业技术进步和产品的质量提升，对国内稀土生产企业及相关行业的技术进步产生积极的促进作用。

1. 与国际、国外同类标准技术内容的对比

经查，国外无相同类型的标准。

五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

经查，国外无相同类型的标准。本标准未采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准或国外先进标准。

六、与有关法律、法规的关系

本标准属于稀土铁合金的化学分析方法标准，本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

七、重大分歧意见的处理和依据

 无。

八、涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利问题。

九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

GB/T 26416.9制定后建立了钬铁合金、钇铁合金、钆铁合金、钇铁合金、铈铁合金、镧铁合金和镧铈铁合金中杂质元素磷含量的检测方法。建议稀土产品的生产和检测单位积极组织本标准的学习与宣贯，可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。

十、其他应当说明的事项

无。

赣州有色冶金研究所有限公司项目编制组

 二O二二年三月

**附录A 方法1 数据统计**

1. **各参与实验室实验数据**

表A.1 各实验室原始测定数据（%）

| 实验室及代号 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 赣研所 1 | <0.0050 | 0.00649 | 0.0118 | 0.0427 | 0.0859 | 0.164 |
| <0.0050 | 0.00682 | 0.0123 | 0.0438 | 0.0841 | 0.162 |
| <0.0050 | 0.00701 | 0.0127 | 0.0424 | 0.0833 | 0.171 |
| <0.0050 | 0.0074 | 0.012 | 0.0432 | 0.084 | 0.175 |
| <0.0050 | 0.00733 | 0.0119 | 0.0421 | 0.0845 | 0.163 |
| <0.0050 | 0.00679 | 0.0128 | 0.0432 | 0.0834 | 0.162 |
| <0.0050 | 0.00663 | 0.0116 | 0.042 | 0.084 | 0.174 |
| <0.0050 | 0.00708 | 0.0126 | 0.0419 | 0.0842 | 0.168 |
| <0.0050 | 0.00654 | 0.0121 | 0.0433 | 0.0867 | 0.167 |
| <0.0050 | 0.00676 | 0.0115 | 0.0416 | 0.0839 | 0.173 |
| <0.0050 | 0.00693 | 0.0123 | 0.0430 | 0.0842 | 0.169 |
| 虔东稀土 2 | <0.0050 | 0.00697 | 0.0117 | 0.0460 | 0.0846 | 0.165 |
| <0.0050 | 0.00691 | 0.0113 | 0.0444 | 0.0814 | 0.162 |
| <0.0050 | 0.00697 | 0.011 | 0.0458 | 0.0818 | 0.16 |
| <0.0050 | 0.00691 | 0.012 | 0.0448 | 0.0836 | 0.162 |
| <0.0050 | 0.00667 | 0.0121 | 0.0442 | 0.0845 | 0.165 |
| <0.0050 | 0.00705 | 0.0125 | 0.0438 | 0.0848 | 0.168 |
| <0.0050 | 0.00688 | 0.0118 | 0.0444 | 0.0836 | 0.166 |
| <0.0050 | 0.00682 | 0.0126 | 0.0438 | 0.0838 | 0.164 |
| <0.0050 | 0.00693 | 0.0122 | 0.0440 | 0.0844 | 0.162 |
| <0.0050 | 0.00696 | 0.0119 | 0.0455 | 0.0835 | 0.166 |
| <0.0050 | 0.00688 | 0.0125 | 0.0452 | 0.0848 | 0.165 |
| 四川锐丰 3 | <0.0050 | 0.00637 | 0.0103 | 0.0399 | 0.0779 | 0.163 |
| <0.0050 | 0.00667 | 0.0101 | 0.0386 | 0.0807 | 0.161 |
| <0.0050 | 0.00657 | 0.0106 | 0.0393 | 0.083 | 0.164 |
| <0.0050 | 0.00608 | 0.0096 | 0.0405 | 0.0822 | 0.166 |
| <0.0050 | 0.00588 | 0.0103 | 0.0400 | 0.0803 | 0.162 |
| <0.0050 | 0.00637 | 0.0111 | 0.0406 | 0.0791 | 0.164 |
| <0.0050 | 0.00687 | 0.0107 | 0.0415 | 0.0826 | 0.166 |
| <0.0050 | 0.00618 | 0.0108 | 0.0404 | 0.0862 | 0.159 |
| <0.0050 | 0.00628 | 0.0098 | 0.0395 | 0.0775 | 0.158 |
| <0.0050 | 0.00667 | 0.0107 | 0.0402 | 0.0838 | 0.164 |
| <0.0050 | 0.00608 | 0.0098 | 0.0413 | 0.0767 | 0.161 |
| 北方稀土 4 | <0.0050 | 0.00735 | 0.0125 | 0.0418 | 0.0835 | 0.169 |
| <0.0050 | 0.00707 | 0.0123 | 0.0429 | 0.0865 | 0.172 |
| <0.0050 | 0.00687 | 0.0116 | 0.0422 | 0.0846 | 0.163 |
| <0.0050 | 0.00653 | 0.0119 | 0.0432 | 0.0857 | 0.164 |
| <0.0050 | 0.00721 | 0.0122 | 0.0427 | 0.0841 | 0.167 |
| <0.0050 | 0.00665 | 0.0114 | 0.0433 | 0.0842 | 0.172 |
| <0.0050 | 0.00703 | 0.0118 | 0.0441 | 0.0863 | 0.178 |
| <0.0050 | 0.00735 | 0.0127 | 0.0437 | 0.0861 | 0.168 |
| <0.0050 | 0.0065 | 0.0117 | 0.0437 | 0.0852 | 0.163 |
| <0.0050 | 0.00682 | 0.0115 | 0.0430 | 0.0835 | 0.16 |
| <0.0050 | 0.00693 | 0.0115 | 0.0439 | 0.0832 | 0.165 |
| 桂林地勘院 5 | <0.0050 | 0.00622 | 0.0119 | 0.0423 | 0.0850 | 0.166 |
| <0.0050 | 0.00683 | 0.0125 | 0.044 | 0.0855 | 0.168 |
| <0.0050 | 0.00717 | 0.0126 | 0.0438 | 0.0836 | 0.167 |
| <0.0050 | 0.00667 | 0.012 | 0.0421 | 0.0830 | 0.166 |
| <0.0050 | 0.00695 | 0.0121 | 0.0438 | 0.0830 | 0.171 |
| <0.0050 | 0.00684 | 0.012 | 0.0435 | 0.0837 | 0.168 |
| <0.0050 | 0.00696 | 0.0122 | 0.0435 | 0.0841 | 0.174 |
| <0.0050 | 0.00713 | 0.0125 | 0.0429 | 0.0835 | 0.163 |
| <0.0050 | 0.00682 | 0.0119 | 0.0428 | 0.0833 | 0.166 |
| <0.0050 | 0.00683 | 0.012 | 0.0434 | 0.0840 | 0.164 |
| <0.0050 | 0.00689 | 0.0121 | 0.0417 | 0.0848 | 0.171 |
| 中化地勘 6 | <0.0050 | 0.00718 | 0.0125 | 0.0416 | 0.0884 | 0.164 |
| <0.0050 | 0.00709 | 0.012 | 0.0443 | 0.0816 | 0.177 |
| <0.0050 | 0.00689 | 0.0116 | 0.0429 | 0.0827 | 0.173 |
| <0.0050 | 0.00686 | 0.0127 | 0.0417 | 0.0808 | 0.165 |
| <0.0050 | 0.00698 | 0.0119 | 0.0412 | 0.0814 | 0.161 |
| <0.0050 | 0.0066 | 0.0121 | 0.041 | 0.0803 | 0.166 |
| <0.0050 | 0.00665 | 0.0122 | 0.044 | 0.0873 | 0.162 |
| <0.0050 | 0.00722 | 0.0115 | 0.0409 | 0.0823 | 0.177 |
| <0.0050 | 0.00716 | 0.0116 | 0.0443 | 0.0839 | 0.171 |
| <0.0050 | 0.00656 | 0.0122 | 0.0442 | 0.0808 | 0.169 |
| <0.0050 | 0.00683 | 0.0117 | 0.0424 | 0.0863 | 0.168 |
| 定南大华 7 | <0.0050 | 0.0074 | 0.0118 | 0.0438 | 0.0859 | 0.1739 |
| <0.0050 | 0.0067 | 0.0119 | 0.0438 | 0.0852 | 0.1748 |
| <0.0050 | 0.0066 | 0.0121 | 0.0438 | 0.0848 | 0.1705 |
| <0.0050 | 0.0070 | 0.012 | 0.0436 | 0.0840 | 0.1693 |
| <0.0050 | 0.0073 | 0.0125 | 0.0429 | 0.0845 | 0.1694 |
| <0.0050 | 0.0073 | 0.0126 | 0.0429 | 0.0849 | 0.1699 |
| <0.0050 | 0.0073 | 0.0124 | 0.0432 | 0.0851 | 0.1701 |
| <0.0050 | 0.0074 | 0.0123 | 0.0432 | 0.0844 | 0.1705 |
| <0.0050 | 0.0073 | 0.012 | 0.0435 | 0.0841 | 0.1695 |
| <0.0050 | 0.0073 | 0.012 | 0.0438 | 0.0844 | 0.1707 |
| <0.0050 | 0.0072 | 0.0121 | 0.0438 | 0.0845 | 0.1726 |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室及代号 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 赣研所 1 | <0.0050 | 0.0069  | 0.012  | 0.043  | 0.084  | 0.17  |
| 虔东稀土 2 | <0.0050 | 0.0069  | 0.012  | 0.045  | 0.084  | 0.16  |
| 四川锐丰 3 | <0.0050 | 0.0064  | 0.010  | 0.040  | 0.081  | 0.16  |
| 北方稀土 4 | <0.0050 | 0.0069  | 0.012  | 0.043  | 0.085  | 0.17  |
| 桂林地勘院 5 | <0.0050 | 0.0068  | 0.012  | 0.043  | 0.084  | 0.17  |
| 中化地勘 6 | <0.0050 | 0.0069  | 0.012  | 0.043  | 0.083  | 0.17  |
| 定南大华 7 | <0.0050 | 0.0072 | 0.012 | 0.044 | 0.084 | 0.17 |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室及代号 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 赣研所 1 | 0.0003  | 0.0005  | 0.0007  | 0.0010  | 0.0048  |
| 虔东稀土 2 | 0.0001  | 0.0005 | 0.0008  | 0.0012  | 0.0023  |
| 四川锐丰 3 | 0.0003  | 0.0005  | 0.0009  | 0.0030  | 0.0026  |
| 北方稀土 4 | 0.0003 | 0.0004  | 0.0007  | 0.0013  | 0.0052  |
| 桂林地勘院 5 | 0.0003  | 0.0003  | 0.0008  | 0.0008  | 0.0033  |
| 中化地勘 6 | 0.0002  | 0.0004  | 0.0014 | 0.0029 | 0.0056  |
| 定南大华 7 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0019 |

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表A.4。

表A.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Smax实验室号 | 4 | 2 | 6 | 3 | 6 |
| Smax值 | 0.0003 | 0.0007 | 0.0013 | 0.0029 | 0.0070 |
| ∑S2 | 4.95E-07 | 1.82E-06 | 5.34E-06 | 2.16E-05 | 1.93E-04 |
| C | 0.1997 | 0.2700 | 0.3129 | 0.3806 | 0.2547 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | Y | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| C临界 | 实验室数p=7，n=11时，科克伦检验5%临界值为0.3154，1%临界值为0.3616。 |

柯克伦检验的结果表明，实验室3水平5离群，离散度偏大，对该实验室数据做Grubbs检验，并未有离群和歧离检出，其RSD为3.53%，其精密度可以满足分析要求，宜保留。故所有实验室的所有水平均保留统计。

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.0069 | 0.012 | 0.0043 | 0.084 | 0.17 |
| 均值的标准差 | 0.0003 | 0.0007 | 0.0014 | 0.0014 | 0.0029 |
| 最大均值 | 0.0072 | 0.012 | 0.045 | 0.085 | 0.17 |
| 最小均值 | 0.0064 | 0.010 | 0.041 | 0.081 | 0.16 |
| Gmax | 2.037 | 2.023 | 2.023 | 2.237 | 2.023 |
| Gmin | 0.854 | 0.449 | 0.721 | 0.839 | 0.449 |
| G临界值 | 实验室数p=7时，G临界值：上1%点时为2.564；上5%点时为2.355。 |

格拉布斯检验显示，无离群值，无歧离值。

2.3 Sr、SR、r与R的计算

表A.6 精密度计算数据

|  |  |
| --- | --- |
| 统计项 | 水平 |
| 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 总平均值 | 0.0068596 | 0.01181299 | 0.04283117 | 0.08367532 | 0.16701558 |
| T1 | 0.52819 | 0.9096 | 3.298 | 6.443 | 12.8602 |
| T2 | 0.003627 | 0.01077339 | 0.14138194 | 0.53923849 | 2.14838295 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 4.771E-06 | 1.1509E-05 | 5.0462E-05 | 0.00021637 | 0.00107717 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 6.816E-08 | 1.6442E-07 | 7.2088E-07 | 3.091E-06 | 1.5388E-05 |
| SL2 | 5.186E-08 | 4.1381E-07 | 1.8245E-06 | 1.5126E-06 | 6.6182E-06 |
| SR2 | 1.2E-07 | 5.7823E-07 | 2.5454E-06 | 4.6035E-06 | 2.2006E-05 |
| Sr | 0.0002611 | 0.00040548 | 0.00084905 | 0.00175811 | 0.00392277 |
| SR | 0.0003464 | 0.00076041 | 0.00159543 | 0.00214559 | 0.00469109 |
| r | 0.000731 | 0.00113535 | 0.00237734 | 0.00492272 | 0.01098377 |
| R | 0.00097 | 0.00212915 | 0.00446721 | 0.00600764 | 0.01313506 |