镍合金化学分析方法

第2部分:磷含量测定

钼蓝分光光度法

**（ISO 9388:1992，MOD）**

**编制说明**

**（预审稿）**

**广东省科学院工业分析检测中心**

**2022年9月**

**镍合金化学分析方法**

**第2部分：磷含量的测定**

**钼蓝分光光度法**

1. **工作简况**

**1、任务来源**

1.1 计划批复

2021年12月，国家标准化管理委员会下达《2021年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委综合[2021]41号文件），其中《镍合金化学分析方法第2部分：磷含量测定钼蓝分光光度法》（采用国际标准ISO 9388:1992）的制定工作由广东省科学院工业分析检测中心负责起草，项目计划编号为20214807-T-610，项目周期18个月，计划完成年限2023年6月。

1.2项目编制组单位

项目编制组单位编制组成员包括广东省科学院工业分析检测中心、深圳中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、金川集团有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限有限公司、酒泉钢铁（集团）股份有限公司、呼伦贝尔驰宏矿业有限公司

2、主要参加单位和工作成员及其所做的工作

2.1 主要参加单位情况

广东省科学院工业分析检测中心作为起草单位，在标准制定过程中需承担以下工作：

（1）负责ISO 9388:1992的翻译校核工作；

（2）负责对ISO 9388:1992标准内容中主要技术参数进行确认；

（3）负责样品的收集与发放；

（4）负责撰写《镍合金化学分析方法第2部分：磷含量测定钼蓝分光光度法》试验报告；

（5）负责组织验证单位完成验证，并在综合各验证单位意见的基础上提出《标准征求意见稿》；

（6）负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

深圳中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司是方法的一验单位，负责对《镍合金化学分析方法第2部分：磷含量测定钼蓝分光光度法》文本逐条校核，确认翻译无误；按照起草单位试验报告对主要参数进行验证并给出结论；并协助起草单位完成标准报批稿的校核工作。

金川集团有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限有限公司、酒泉钢铁（集团）股份有限公司、呼伦贝尔驰宏矿业有限公司是方法的二验单位，负责校核国家标准文本；对样品进行测定。金川集团有限公司同时负责提供镍合金的样品。

3、主要工作过程

3.1 起草阶段

（1）任务落实

2022年1月21全国有色金属标准化技术委员会以网络会议方式对本项目进行任务落实。会议明确了项目的时间进度安排，并确定负责起草单位为广东省科学院工业分析检测中心、深圳中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、金川集团有限公司等11家单位参与本方法的验证。

（2）样品收集及试验研究

2022年2月，广东省科学院工业分析检测中心成立《镍合金化学分析方法第2部分：磷含量测定钼蓝分光光度法》研发小组，并向金川集团有限公司、北京航天航空研究院征集实验用镍合金。

2022年4月~6月，编制组人员对ISO 9388:1992《Nickel alloys - Determination of phosphorus content - Molybdenum blue molecular absorption spectrometric method》标准进行了翻译，并对标准中的关键参数进行了实验验证，形成了《镍合金化学分析方法第2部分：磷含量测定 钼蓝分光光度法》（讨论稿）。

（3）验证单位验证

2022年7月，起草单位将样品和试验报告发送给各验证单位进行验证和文本校核。至2022年9月中旬，各验证单位反馈验证报告并提出意见。综合验证单位意见，起草单位对讨论稿进行修改完善，形成了《镍合金化学分析方法第2部分：磷含量测定 钼蓝分光光度法》（征求意见稿）。

3.2 征求意见阶段

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开、召开工作会议等方式对《镍合金化学分析方法第2部分：磷含量测定 钼蓝分光光度法》（征求意见稿）征求意见。

2022年9月26日~28日在山西省太原市召开标准工作会议，对本标准进行了预审

3.3审定阶段

3.4 报批阶段

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

（一）规范性原则：本标准是根据GB/T 1.2-2020《标准化工作导则 第2部分：以ISO/IEC标准化文件为基础的标准化文件起草规则》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；

（二）先进性：本标准修改采用 ISO 9388:1992《Nickel alloys - Determination of phosphorus content - Molybdenum blue molecular absorption spectrometric method》，主要技术内容与ISO 9388:1992一致；

（三）适用性：本标准以满足我国镍合金产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求，对镍合金生产企业的技术进步产生积极的促进作用。

（四）合规性：充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容的确定依据

本标准为修改采用 ISO 9388:1992。在标准的制定过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1. **样品分解试验**

本部分采用如下ISO 9388:1992规定的溶样方法，准确称取0.30 g样品于150 mL烧杯中，加入7mL硝酸+盐酸混合酸（1+5），考察样品溶解情况，试验结果见表1。

表1溶解酸用量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 硝酸+盐酸混合酸体积/mL | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 溶样效果 | 未完全溶解 | 未完全溶解 | 完全溶解 | 完全溶解 |
| 硝酸+盐酸混合酸体积/mL | - | 10 | - | - |
| 溶样效果 | - | 未完全溶解 | - | - |
| 硝酸+盐酸混合酸体积/mL | - | 15 | - | - |
| 溶样效果 | - | 完全溶解 | - | - |
| 硝酸+盐酸混合酸体积/mL | - | 20 | - | - |
| 溶样效果 | - | 完全溶解 | - | - |

由表1结果可知，溶样时加入7mL硝酸+盐酸混合酸（1+5），绝大部分样品可溶解完全，对于难溶的镍基高温合金，可适量增加硝酸+盐酸混合酸用量至15-20 mL，也可以用硝酸+盐酸混合酸溶至样品基本溶解（样品颗粒肉眼不可见），再加入5 mL硫酸（1+1）继续溶至样品完全分解。

1. **硝酸钠溶液替换原硝酸铵溶液的条件试验**

原ISO标准的试验步骤8.3.2中，用硝酸铵溶液洗沉淀洗至滤液中无黄色的Cr6+，由于硝酸铵固体属于易爆的试剂，无法购买，本文修改采用硝酸钠替代硝酸铵，结果如表2，证明硝酸钠溶液可替换硝酸铵溶液，不影响试验结果。

表2 硝酸铵和硝酸钠溶液的比对试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 使用硝酸铵溶液的测定值 | 使用硝酸钠溶液的测定值 |
| 2# | 0.00610 | 0.00616 |
| 4# | 0.0202 | 0.0207 |

1. **最大吸收波长**

取20.00μg磷标准溶液，按试验步骤进行显色，并选择在600nm～800nm波长范围内进行吸光度值测定，吸收曲线见图1。络合物在700nm处有最大吸收峰。因此，选择测定波长为700nm。

图1吸收曲线



1. 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700 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3。

表3 线性方程和相关系数

|  |  |
| --- | --- |
| 线性方程 | 相关系数 |
| *y*=0.0076*x-0.0012* | 0.9995 |

1. 共存元素的干扰试验

由于本试验方案中，沉淀分离后，基体中的镍和铬已经被分离，硼酸、酒石酸和硫酸的加入，可络合游离的氟离子，消除砷的干扰，并除去氮氧化物，然后对磷与钼酸钠形成磷钼杂多酸进行特定萃取，氯化亚锡溶液反萃还原磷钼杂多酸为磷钼蓝，因此共存元素不干扰试验结果。

1. **加标回收试验**

对2#、3#镍合金样品按照试验步骤分别对其磷含量进行1倍至1.5倍加标量进行试验，并计算试验加标回收率，结果见表7。

试验通过加标回收试验判断方法的准确度，采用加入磷标准溶液的方式进行加标实验。2#称取0.300 0 g，3#称取0.200 0 g，2#中加入2.00 mL磷标准溶液（5.25），3#中加入2.00mL及3.00 mL磷标准溶液（5.25），后续按分析步骤进行操作测定，测定的结果见表4。

表4加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底值/μg | 加入量/μg | 测得值/μg | 回收率/% |
| 2# | 18.48 | 20.00 | 38.73 | 101.25 |
| 3# | 22.00 | 20.00 | 41.86 | 99.30 |
| 3# | 22.00 | 30.00 | 51.78 | 99.27 |

以上试验数据表明，加标回收率在99.27 %～101.25 %之间，满足分析的要求。

7、修改采用说明

经专家讨论，建议本标准采标过程中部分章条款差异较大，并更为修改采用。国标版本与ISO 9388:1992的技术差异及其原因如下：

——原ISO标准中的硝酸铵溶液改成硝酸钠溶液（见5.17），弃用易燃易爆试剂；

——增加了难溶镍基合金的溶解酸量说明（见8.3.1），提高可操作性；

——更改比色皿为2 cm（见8.4.1），提高可操作性；

8、精密度

按照分析步骤对提供的4个镍合金标准样品按照本方法分别进行了4次测定，结果见表5。由表中数据可知，方法精密度良好，和标准值比较接近，准确度可靠。

表5 样品测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平行测定序号 | 磷含量/% | 测定平均值/% | 标准值/% |
| 第一天 | 第二天 |
| 1# | 1 | 0.00148 | 0.00139 | 0.00146 | 0.0015 |
| 2 | 0.00149 | 0.00147 |
| 2#（6923） | 1 | 0.00604 | 0.00625 | 0.00618 | 0.0063 |
| 2 | 0.00604 | 0.00625 |
| 3# | 1 | 0.011 | 0.0112 | 0.0110 | 0.011 |
| 2 | 0.011 | 0.0112 |
| 4#(A29) | 1 | 0.021 | 0.0196 | 0.0202 | 0.020 |
| 2 | 0.021 | 0.0196 |

9、实验室间验证结果

由深圳中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、金川集团有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限有限公司、酒泉钢铁（集团）股份有限公司、呼伦贝尔驰宏矿业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司按照标准草案要求对每个样品各进行4次独立测定。按照GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法的规定，对收到的数据进行了统计分析，结果见表6。

表6 实验室间数据统计结果

| 样品 | 实验室 | 平均值% | 相对标准偏差/% | 总平均值/% | 平均值标准偏差SD |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1#（0.0015） | 1（广东工检中心） | 0.00146  | 3.14 |  |  |
| 2（中金岭南） |  |  |
| 3（北矿） | 0.00178 | 1.78 |
| 4（中检广西） | 0.00139 | 4.65 |
| 5（福建紫金） | 0.00178 | 4.53 |
| 6（金川） | 0.00155 | 17.13 |
| 7（国标） | 0.00117 | 12.29 |
| 8（国合） | 0.00140 | 4.19 |
| 9（酒钢） |  |  |
| 10（呼伦贝尔驰宏） | 0.00124 | 2.76 |
| 11（中色桂林） | 0.00132 | 2.81 |
| 2#（0.0063） | 1（广东工检中心） | 0.00618 | 1.60 |  |  |
| 2（中金岭南） |  |  |
| 3（北矿） | 0.00613 | 2.52 |
| 4（中检广西） | 0.00620 | 0.84 |
| 5（福建紫金） | 0.00590 | 3.23 |
| 6（金川） | 0.00604 | 2.75 |
| 7（国标） | 0.00624 | 2.17 |
| 8（国合） | 0.00646 | 1.20 |
| 9（酒钢） | 0.0064 |  |
| 10（呼伦贝尔驰宏） | 0.00627 | 0.99 |
| 11（中色桂林） | 0.00612 | 0.86 |
| 3#（0.011） | 1（广东工检中心） | 0.0110 | 1.56 |  |   |
| 2（中金岭南） |  |  |
| 3（北矿） | 0.0104 | 5.03 |
| 4（中检广西） | 0.0112 | 3.34 |
| 5（福建紫金） | 0.0100 | 4.32 |
| 6（金川） | 0.0107 | 1.71 |
| 7（国标） | 0.0123 | 7.13 |
| 8（国合） | 0.0132 | 4.99 |
| 9（酒钢） | 0.0099 |  |
| 10（呼伦贝尔驰宏） | 0.0106 | 2.04 |
| 11（中色桂林） | 0.0114 | 4.37 |
| 4#（0.020） | 1（广东工检中心） | 0.0202 | 4.30 |  |  |
| 2（中金岭南） |  |  |
| 3（北矿） | 0.0202 | 2.87 |
| 4（中检广西） | 0.0206 | 1.00 |
| 5（福建紫金） | 0.0195 | 0.94 |
| 6（金川） | 0.0203 | 1.86 |
| 7（国标） | 0.0211 | 3.34 |
| 8（国合） | 0.0231 | 2.16 |
| 9（酒钢） | 0.0212 |  |
| 10（呼伦贝尔驰宏） | 0.0204 | 3.98 |
| 11（中色桂林） | 0.0211 | 2.20 |

四、标准中涉及专利的情况

未检索到本标准涉及到的相关国内外专利。

五、预期达到的社会效益

1、项目的必要性简述

装备制造业是经济社会发展的支柱性、基础性产业，是提升我国综合国力的基石。而标准是产业发展和质量技术基础的核心要素，是装备制造行业管理的重要手段。标准的先进性、协调性和系统性决定了装备质量的整体水平和竞争力。坚持标准引领，标准与产业发展相结合、标准与质量提升相结合、国内标准与国际标准相结合，不断优化和完善装备制造业标准体系，加强质量宏观管理，完善质量治理体系，提高标准的技术水平和国际化水平，可提升我国制造业质量竞争能力，推动我国从制造大国向制造强国、质量强国转变。为贯彻落实国家标准委办公室《关于印发<装备制造业标准化和质量提升规划>的通知》（标委办公-[2017]169号）要求，实现“到2020年，重点领域国际标准转化率力争达到90%以上”的目标，本项目将ISO 9388:1992转化为国家标准，将有利于国内标准与国际标准接轨，并起到促进相关产业升级和提升产品质量国际竞争力的作用。

镍及镍合金作为一类重要的战略性材料，具有耐腐蚀、耐高温、抗氧化、延展性好等优良性能，广泛用于冶金、化工、航空航天等领域，是国内外研究的热点金属之一。磷是镍合金中的重要成分，磷的加入可显著提高镍合金的持久寿命，增强合金的机械加工性和硬度，镍合金中磷含量的测定对镍合金的生产使用具有重要意义。

目前，GB/T 21913.3《镍、镍铁和镍合金磷含量的测定磷钒钼黄分光光度法》是国际标准 ISO 11400:1992的等同采用标准。该标准用于测定镍、镍铁和镍合金中磷的含量，但磷钒钼黄分光光度法不如钼蓝分光光度法测定磷的方法灵敏度和稳定性高，且干扰元素含量较高时，磷含量的测定不能达到标准的下限。GB/T 8647.4-2012《镍化学分析方法钼蓝分光光度法测定磷量》仅适用于测定镍中磷含量的测定。YS/T539.12-2009《镍基合金粉化学分析方法第12部分：磷量的测定正丁醇-三氯甲烷萃取分光光度法》则仅适用于粉状的镍基合金。这些标准均不能完全适用于镍合金中磷含量的测定。

2、标准预期的作用和效益

标准颁布实施后，将有利于统一镍合金中磷元素的化学分析方法，提高检测数据的准确性和一致性。同时，本标准等同采用国际标准，有利于测试结果的结果互认，能够推动我国镍合金产品的进出口贸易。

六、标准水平

1、采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件修改采用国际标准ISO 9388:1992《Nickel alloys - Determination of phosphorus content - Molybdenum blue molecular absorption spectrometric method》标准制定。

2、与国际标准及国外同类标准水平的对比

本标准主要技术内容采用ISO 9388:1992《Nickel alloys - Determination of phosphorus content - Molybdenum blue molecular absorption spectrometric method》，主要实验步骤及要求与 ISO 9388:1992标准等同，达到了国际先进水平。

七、与现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本文件与现行法律、法规相协调、无冲突。相关领域内没有强制性国家标准。

八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性国家标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

无

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其它应予说明的事项

无。