稀土国家标准《稀土废渣、废水化学分析方法》

（送审稿）编制说明

1. 工作简况

1.1 任务背景

由于我国稀土生产中所选用的原矿性质不同，所使用的化学药剂也各有差异，同时采用的生产工艺及设备不尽相同，使得稀土生产排出的废水有害元素多种多样。归纳起来有以下三种来源：其一是生产中所用原矿带来的有害物质，如稀土混合精矿中含有氟，其总量达6%~14%，在分离、纯化工艺过程中有部分含氟化合物进入废水中；其二是稀土精矿中含有天然放射性物质，如钍、铀和镭等，在生产中这些放射性物质有少量转入废水而产生有害废水；其三是萃取分离等工艺中使用了各种化学药剂，如盐酸、硫酸、烧碱、草酸、萃取剂等，在生产中它们有一定量进入废水而变成有害废水。

废渣中有害元素主要来源为稀土原矿及稀土精矿中都伴生着天然放射性元素钍、铀、镭。因此，在选矿及冶炼生产中一部分放射性元素转移到尾矿渣或冶炼渣中，并具有一定的放射性水平。同时，在生产过程中使用了铵盐、重金属盐类等，在废渣中也含一定量的重金属离子及铵离子等。

近年来，由于我国经济持续快速增长，环境资源消耗也随之越来越大，出现的环境问题也越来越多越严重。因此，我国对环境保护越来越重视，特别强调稀土行业环保问题的重要性，对工业“三废”排放控制更加严格，要求企业首先要环保达标后，方可开始生产。对于稀土工业而言，如何处理与环境协调发展成了稀土工业与区域经济发展关键所在。稀土企业只有在稀土生产工艺和污染处理技术双向提高的基础上才能稳健发展。在稀土生产过程中产生的废渣、废水，其特点是高盐分且含有多种有害元素，若直接排放或任意堆放的话，将造成水体污染、土壤酸化、碱化、硬化、大气污染、重金属离子超标等影响。因此，稀土生产过程中产生的废渣废水必须经过严格处理，达到国家规定的稀土工业污染物排放标准（GB 26451-2011）的要求。

在处理稀土废渣废水之前应明确废渣废水中有害元素的成分、含量，制定可行、有效、经济的处理方案。处理后的废渣废水必须达标后才能排放。稀土废渣废水中有害元素具有其行业特殊性，工艺条件不同，元素及其含量也不相同。目前稀土行业内对废渣废水中有害元素的检测并没有统一的分析方法。多数资料中未对各工艺产生的杂质元素不同、干扰不一的废渣废水进行分类，提供的分析方法对干扰量的考虑不全，各个检测机构的分析数据也参差不齐。因此，制定一套统一适用的分析方法显得尤为重要。

1.2 任务来源

2013年11月18日至20日，在江苏省苏州市召开“2013年度全国稀土标准化技术委员会暨《稀土术语》等32项稀土标准工作会议”，虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司在会上提出《稀土废渣、废水化学分析方法》标准项目的申请。2014年9月16日至17日于北京召开“2014年第一批稀土国家标准制修订计划项目启动会”【详见稀土标委[2014]23号文】，会上确定了项目参与单位与验证单位，并落实了《稀土废渣、废水化学分析方法》计划任务，确定虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院为起草单位，完成年限为2015年。该标准项目包括稀土废渣废水中氟离子的测定、化学需氧量（COD）的测定等五个部分。具体内容见表1。项目实施过程中，由于中铝稀土（江苏）有限公司未能按预期完成验证任务，经起草单位与全国稀土标准化技术委员会稀土标委、包头华美稀土高科有限公司讨论决定，由华美公司承接完成验证任务。

表1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 计划号 | 项目名称 | 起草单位 | 第一验证单位 | 第二验证单位 |
| 1 | 20140027-T-469 | 稀土废渣、废水化学分析方法第1部分：氟离子的测定离子选项电极法 | 包头稀土研究院、虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司 | 南方矿：赣州晨光稀土新材料股份有限公司 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |
| 北方矿：北京有色金属研究总院 | 内蒙古包钢稀土高科技股份有限公司、广州有色金属研究院 |
| 2 | 20140028-T-469 | 稀土废渣、废水化学分析方法第2部分：化学需氧量(COD)的测定重铬酸钾滴定法 | 虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院 | 南方矿：赣州有色冶金研究所 | 赣州晨光稀土新材料股份有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |
| 北方矿：内蒙古包钢稀土高科技股份有限公司 | 益阳鸿源稀土有限责任公司、中铝稀土(江苏)有限公司 |
| 3 | 20140029-T-469 | 稀土废渣、废水化学分析方法第3部分：弱放射性的测定 | 虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院 | 南方矿：中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 江西理工大学、江阴加华新材料资源有限公司 |
| 北方矿：益阳鸿源稀土有限责任公司 | 内蒙古包钢稀土高科技股份有限公司、北京钢研纳克检测技术有限公司 |
| 4 | 20140030-T-469 | 稀土废渣、废水化学分析方法第4部分：砷、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定电感耦合等离子体光谱法 | 虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院 | 南方矿：江西南方稀土高技术股份有限公司 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心、北京钢研纳克检测技术有限公司 |
| 北方矿：江阴加华新材料资源有限公司 | 北京有色金属研究总院、广州有色金属研究院 |
| 5 | 20140031-T-469 | 稀土废渣、废水化学分析方法第5部分：氨氮量的测定纳氏试剂光度法 | 包头稀土研究院、虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司 | 南方矿：赣州晨光稀土新材料股份有限公司 | 赣州有色冶金研究所、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 北方矿：北京有色金属研究总院 | 江阴加华新材料资源有限公司、北京钢研纳克检测技术有限公司 |

1.2.1 项目第四部分名称更改说明

在申报项目《稀土废渣、废水化学分析方法 第4部分：铝、砷、锆、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、铁、钙、镁、锰、镍、锡、钛、钒、锑、铍的测定 电感耦合等离子体光谱法》时，该方法原拟测定以上20种元素含量，经试验表明，这20种元素放在一个分析方法中测定过程冗长，且元素相互之间干扰较大，检测过程比较复杂，不便于操作，根据稀土工业污染物排放标准中的规定以及稀土废渣、废水中杂质离子存在量情况，特申请将原20种元素更改为11种元素的测定，该标准项目第4部分名称变更为《稀土废渣、废水化学分析方法 第4部分：砷、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定 电感耦合等离子体光谱法》。在2015年8月郑州会议上专家提出，制样前处理中，废渣若在105℃中烘，有可能会导致砷挥发掉，建议在方法中去掉砷的检测项目，该标准项目第4部分名称变更为《稀土废渣、废水化学分析方法 第4部分：铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定 电感耦合等离子体光谱法》。

1.3 标准项目编制工作组单位简况

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。经过20多年的快速发展，虔东集团由最初的金属冶炼企业发展成为一家集稀土基础材料、稀土功能材料、稀土应用产品开发和稀土加工装备制造为一体的稀土开发综合性企业集团，旗下拥有赣州科力稀土新材料有限公司、东利高技术、科瑞精密磁材等11家子公司和控股公司。

公司已初步建立了完整的科研、试验、生产、检测体系和具有国内先进水平的稀土分离、稀土金属、稀土磁性材料、稀土结构陶瓷、稀土发光材料、稀土催化剂、稀土资源回收、稀土加工设备制造等生产线。主要生产稀土化合物、稀土金属、稀土合金、磁性材料、荧光粉、钇锆结构陶瓷、稀土催化剂和稀土深加工设备等60余种产品。公司自1988年创办以来，紧紧依靠科技进步，先后组织实施了1个国家“863计划”项目、3个国家“星火计划”项目、3个国家“火炬计划”项目、1个国家“重点新产品”项目、1个国家“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。

近年来虔东集团主持制修订了多项标准：钕铁硼废料、稀土复合钇锆粉、金属铈、镨钕氧化物、钕铁硼废料化学分析方法、钕铁硼合金化学分析方法等，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，为这次《稀土废渣、废水化学分析方法》的制定提供了有利的条件。

包头稀土研究院成立于1963年，直属原冶金工业部。1992年进入包钢（集团）公司，是全国最大的综合性稀土科技研发机构。本院是以稀土资源的综合开发、利用为宗旨，以稀土冶金、环境保护、新型稀土功能材料及在高新技术领域的应用、稀土提升传统产业的技术水平、稀土分析检测、稀土情报信息为研究重点的，多专业、多学科的综合性研发机构。目前，全院形成规范的母子公司体系，拥有以科技开发和行业服务及生产经营为主的全资、控股、参股公司13家。

本院建有国家级“稀土冶金及功能材料国家工程研究中心”、“北方稀土行业生产力促进中心”、 “白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室”；内蒙古自治区级“内蒙古希苑稀土功能材料工程技术研究中心”、“内蒙古自治区稀土生产力促进中心”、“内蒙古自治区稀土高温冶金工程技术研究中心”以及“内蒙古自治区铌冶金工程实验室”。 包头稀土研究院理化检测中心是本院的重要组成部分，拥有中国合格评定国家认可实验室认证（CNAS）、内蒙古技术监督局的计量认证（CMA）、全国分析检测人员能力培训和考核中心（NTC）等资质。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，同时承接黑色金属、有色金属、选冶、新材料、土壤、铝材和生物样品的分析检测工作，为包头市、内蒙古地区稀土产品进出口以及国内外各企业、贸易公司服务，出色地完成了大量国内外委托的检测业务。建院以来承担50%以上的国家稀土标准分析方法的研究和标准样品的研制工作，在国内稀土产品检测领域地位突出。截止目前，理化检测中心完成国家稀土标准分析方法的相关起草工作100多项，曾获七五、八五攻关科研奖，多次获得中国有色金属工业科学技术二、三等奖等荣誉。

基于包头稀土研究院长期在稀土湿法冶炼、环境保护、标准起草等方面积累的丰富经验，《稀土废渣、废水化学分析方法》实施期间，包头稀土研究院可借鉴已有科研成果、发挥自身优势保证项目顺利推进。

1.4 主要工作过程

由于南北方的稀土矿型不一样，稀土工业的排放物——废渣、废水成分也不尽相同，在任务落实会上确定了虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司负责南方稀土废渣、废水化学分析方法的研究与论证，包头稀土研究院负责北方稀土废渣、废水化学分析方法的研究与论证，并计划将研究后的分析方法进行合并、汇总。

双方负责起草单位搜集了大量的国内外相关标准及技术资料，主要查阅了以下相关资料：《GB 26451-2011稀土工业污染物排放标准》、《GB 11914-1989 水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》、《水和废水监测分析方法.（第四版）》、《GB 7484-1987 水质 氟化物的测定 离子选择电极法》、《HJ/T 70 2001 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》、《HJ 535-2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》、《HJ/T 195-2005水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》、《HJ 536-2007水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法》、《HJ 537-2009水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法》、《HJ 488-2009水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》、《HJ 487-2009水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》、《GB/T 7475-87水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》、《GB 5085.3-2007危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》、《GB/T15555.2-1995固体废物 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》、《GB/T 7466-87水质 总铬的测定》、《GB/T 7485-87水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》、《EJ\_T\_1075-1998 水中总α放射性浓度的测定厚源法》、《EJT 900-1994 水中总β放射性测定 蒸发法》、《[JIS K0102-2013Testing methods for industrial wastewater](http://www.spsp.gov.cn/page/JP/2013/JIS%20K0102-2013.shtml" \t "http://cx.spsp.gov.cn/_blank)》、《Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater》等，为该系列标准的制定做了必要的准备工作。

1.4.1 虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司专项研究小组工作：

1.4.1.1 2013年11月18日至20日，在江苏省苏州市召开“2013年度全国稀土标准化技术委员会暨《稀土术语》等32项稀土标准工作会议”，虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司于苏州会议上提出该标准项目的申请，确定虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院为项目起草单位。

1.4.1.2 2014年9月16日至17日，在北京召开“2014年第一批稀土国家标准制修订计划项目启动会”，会上确定了项目参与单位与验证单位，完成了任务落实，确定了标准任务的起草、联系、汇总方式以及统一样品制备、定值方法。标准项目正式启动。

1.4.1.3 2014年9月至2015年4月，收集样品，进行探索性试验。虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司负责南方稀土废渣、废水化学分析方法的研究与论证，任务落实后，成立了专项研究小组。专项研究小组对标准制订任务进行详细地剖析、解读，确定了任务的计划实施表以及阶段目标。同时，专项研究小组对标准制订过程中可能遇到的问题和对任务落实会议上所征求与会专家和代表的意见进行了充分的讨论，为国家标准《稀土废渣、废水化学分析方法》制订工作打下了良好基础。虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司专项研究小组针对项目的进度情况、实验过程中出现的问题、实验数据的讨论共召开了五次项目阶段进度会，会议大致情况如下：

1.4.1.3.1 第一阶段（2014年9月至2014年11月）

专项研究小组对搜集的相关标准及现有技术资料进行整理，了解、归纳、总结了有关稀土废渣、废水的形成过程及堆放方式。根据现有资料及稀土废渣、废水的特性，专项研究小组收集了涵盖各个生产工艺的南方稀土废渣、废水实验样品。北方稀土废渣、废水的实验样品则由包头稀土研究院进行收集、实验。

1.4.1.3.2 第二阶段（2014年12月至2015年1月）

根据第一阶段的任务安排，第二阶段专项研究小组与赣州晨光稀土新材料有限公司、赣州稀土矿业集团江西明达功能材料有限公司、赣州力赛科新材料有限公司、赣州科力新材料有限公司等单位进行沟通协调，在上述等单位的矿点、分离厂、回收厂、冶炼厂采集了涵盖原矿浸取、萃取分离、皂化、沉淀、金属冶炼等工艺的废渣、废水样品共计15个。其中废渣样品3个，分别为龙南高钇矿废渣（6kg）、信丰中钇矿废渣（3kg）、明达溶矿废渣（5kg）；废水样品12个，每个废水样品为30L。确定了第三阶段样品的探究性实验内容，样品的主要成分及拟采用的分析方法。

1.4.1.3.3 第三阶段（2015年2月至2015年3月）

专项研究小组通过查阅国内外相关标准、资料，结合实验室类似样品的检测经验，确定氟离子、化学需氧量（COD）等5个部分拟采用的检测方法如下：

氟离子的测定：试样调整酸度后加入总离子强度缓冲溶液，以氟离子选择性电极与饱和甘汞电极间的电位值确定氟量。若测定过程中存在较大干扰，则试样加硝酸-高氯酸，保持在130℃～140℃通入水蒸汽进行蒸馏，使氟与其他共存元素分离，馏出液调整酸度后再检测。

COD的检测：在硫酸酸性介质中，以重铬酸钾为氧化剂，硫酸银为催化剂，硝酸银-硝酸铋联合掩蔽剂消除氯离子的干扰，消解反应液硫酸酸度为9mol/L，加热使消解反应液沸腾，148℃±2℃的沸点温度为消解温度。以空气冷却回流加热反应反应10min，消解液自然冷却后，以试亚铁灵为指示剂，硫酸亚铁铵溶液滴定剩余的重铬酸钾，根据硫酸亚铁铵溶液的消耗量计算水样的COD 值。

金属离子的检测：试样直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

氨氮的测定：碘化汞和碘化钾的碱性溶液与试样中的氨反应生成淡黄棕色的络合物，该络合物的色度与氨氮的含量成正比，于波长420nm处测量吸光度。若检测过程中存在较大干扰，则试样在碱性条件下，用硼酸溶液吸收加热蒸馏释放出的氨氮，再与碘化汞和碘化钾的碱性溶液反应后进行比色测定。

弱放射性的检测：试样（水样经蒸馏得到残渣样品）采用低本底α、β计数器测量弱放射性强度。

专项研究小组根据成员的技术特长合理安排人员分别对上一阶段所采集的样品采用上述确定的方法原理进行实验。通过这一阶段的实验，对实验中遇到的问题进行优化改进，确定了本方法各个部分的实验条件，以及对样品进行了定值。

氟离子的检测：1、该阶段进行了液体试样直测与蒸馏法的结果比对实验，对于清亮无干扰的试样比对结果接近，存在干扰或者浑浊试样两者结果相差较大。2、取样体积对直测法检测结果的影响实验，试样直测存在干扰时，取样体积越大，检测结果越低。3、废渣、废水统一样品蒸馏法加标回收实验，加标回收率均在92~108%之间，该方法准确度较满意。

氨氮的检测：1、该阶段进行了液体试样直测与蒸馏法的结果比对实验，对于清亮无干扰的试样比对结果接近，存在干扰或者浑浊试样两者结果相差较大。2、废渣、废水统一样品直测与蒸馏法加标回收实验，加标回收率均在90~104%之间，该方法准确度较满意。

COD的检测：1、该阶段进行了方法条件实验（蒸馏时间、蒸馏酸度、蒸馏体积），从实验结果显示，当蒸馏时间为10min、硫酸用量为20mL、蒸馏总体积控制小于45mL时氧化效率最高。标准回收率在92~105%之间。2、隐蔽剂用量实验，掩蔽剂的用量大于理论掩蔽范围，标准回收率在97~107%，隐蔽效果满意。

金属离子的检测：该阶段采用先进的仪器设备对所采集的统一样品的成分进行研究，检测结果显示统一样品符合现行的生产工艺以及现有废渣、废水成分的排放要求。确定了用ICP-OES仪器检测铅、镉等11个金属离子的方法。

在该阶段试验过程中发现COD检测时当氯离子含量大于20mg/mL，COD检测结果误差较大。因此，在下一阶段增加高氯高COD、高氯低COD的标准回收实验，以及其他方法对比实验。

1.4.1.3.4 第四阶段（2015年4月1日至2015年5月30日）

根据上一阶段的任务安排，该阶段进行了方法检测下限实验，确定了该方法氟离子检测下限为0.5mg/L、COD的检测下限为50mg/L、氨氮检测下限为0.1mg/L。

对上一阶段出现高氯高COD、高氯低COD的情况进行了标准回收实验，实验结果显示当氯离子大于20mg/mL，标准回收率小于80%，该方法对于此类样品检测准确度不能满足要求。

针对上述高氯高COD、高氯低COD的情况，专项研究小组通过采用高氯废水校正实验、TOC仪检测实验来解决此类情况。但高氯废水校正实验校正系数确定难度较大，TOC仪存在碳、氮的干扰。

废渣中金属离子ICP-OES法检测情况为，对20个金属元素进行初次试验，加标回收率基本在80~110%之间，除个别元素含量较高，超出分析标准范围，收率达不到。

废水中金属离子ICP-OES法检测情况为，1~4#号样品加标无法收回，存在较大干扰，检测时盐分较高，容易阻塞矩管，且从检测时火焰颜色判断样品中Na、Ca离子含量较高，下一阶段新增Na、Ca干扰试验，以及被测元素之间的干扰实验。

1.4.1.3.5 第五阶段（2015年6月1日至 2015年8月14日）

根据上一阶段的安排，对ICP-OES法测定11个金属离子进行了被测元素之间的干扰实验，实验结果显示Cd对As228.812nm、Ni对Cd226.502nm有干扰外，其他元素之间干扰较小，可以忽略。为排除废水中高含量Na、Ca带来的影响，专项研究小组最终确定以标准加入法来消除Na、Ca等基体带来的影响，实验结果此方法的标准回收率在97~110%之间，符合要求。

本阶段确定了ICP-OES法测定11个金属离子的检测下限为0.050μg/mL，以及仪器功率等设备状态条件。

由于2月份收集的12个废水样品存放时间已经较长，部分样品出现沉淀现象，因此，废水样品1~6、11、12#重新取样。重新取样后即开展所有条件实验重新验证，并完成实验报告。同时按要求向各个验证单位发送样品、实验报告。并与验证单位同时完成精密度实验。

1.4.1.4 2015年5月6日至8日，在山东泰安召开稀土废渣、废水化学分析方法的讨论会。

1.4.1.5 2015年5月至8月，继续进行未完成的实验，解决上述所提及的问题，并根据讨论会上各专家提的一些建议做补充实验，并形成了方法研究报告，由于废水样品不能放置太久，所以7月份重新收集了废水样制备统一样，并于7月底将统一样发送至各个验证单位进行验证。

1.4.1.6 2015年8月5日至7日，在内蒙古包头召开第十五届全国稀土分析化学学术研讨会，会议上就稀土废渣废水项目进行了讨论，就样品前处理方法、方法范围等作出了规定，对于重金属离子的检测，由于双方差异比较大，似乎很难达到共识，最后协定，虔东稀土集团股份有限公司与包头稀土研究院互相寄送统一样，并用虔东稀土集团股份有限公司建立的检测方法进行实验。此外，根据会议要求，虔东稀土集团股份有限公司赣州艾科锐检测技术有限公司创建了QQ交流群，双方参与的项目人员可随时进行沟通交流。

1.4.1.7 2015年8月24日至26日，在河南郑州召开稀土废渣、废水化学分析方法的预审会，根据会上讨论内容形成会议纪要，并于9月9日将会议纪要发送至稀土标委会秘书处。

1.4.1.8 2015年9月至11月，根据郑州会议纪要，完成相关补充实验，准备二次预审资料。

1.4.1.9 2015年11月24至26日在厦门召开2015年度全国稀土标准化技术委员会年会暨《快淬钕铁硼永磁粉》等13项稀土标准工作会议，会中对稀土废渣、废水化学分析方法进行了二次预审会，根据会上讨论内容形成会议纪要，并于12月9日将会议纪要发送至稀土标委会秘书处。

1.4.1.10 2015年12月至2016年5月，根据厦门会议纪要，完成相关补充实验，准备审定资料。

1.4.2 包头稀土研究院专项研究小组工作：

1.4.2.1 2014年9月，在北京召开“2014年第一批稀土国家标准制修订计划项目启动会”，包头稀土研究院作为北方稀土冶炼工艺《稀土废渣、废水化学分析方法》起草单位，推荐确定了一验、二验单位名单。

1.4.2.2 2014年10月至12月，针对北方稀土冶炼工艺产生的废渣、废水，包头稀土研究院组织中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、包头华美稀土高科有限公司、淄博包钢灵芝稀土高科有限公司的专家、技术人员讨论研究，选择皂化废水、环烷酸除铝废水、N235除铁锌废水、中和废水、碳沉上清液废水、碳沉淋洗液废水、冷凝水、酸泡废水、水洗废水、外排水、水浸渣、中和渣、钡渣、铁钍渣、电解渣为研究对象，完成采样任务。

1.4.2.3 2015年1月，包头稀土研究院根据统一样成分组成，查阅大量标准文献初步拟定相应的测定方法。

1.4.2.3.1 氟离子的测定：高氯酸介质中，加热条件下，分离富集样品中的氟于馏分中。在优化的条件下用氟离子选择性电极测定溶液中的氟量。

1.4.2.3.2 化学需氧量的测定：由于北方稀土冶炼工艺废水大多含盐量较高，常规检测方法已不适用。包头稀土研究院参考《HJ/T 70 2001 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》进行化学需氧量的测定。考虑实验成本和环境保护，利用硝酸银-硝酸铋代替硫酸汞消除体系中的大量氯离子，减少氯对测定的干扰。

1.4.2.3.3 金属离子的检测：试样直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

1.4.2.3.4 氨氮量的测定：根据本项目涉及废渣、废水氨氮量高低差异，同时考虑环境保护，包头稀土研究院提出利用水杨酸分光光度法测定低含量氨氮（<0.2g/L）、蒸馏-中和滴定法测定高含量氨氮（<60g/L）两种测定方法检测水样中的氨氮。

1.4.2.4 2015年2月至4月 根据上一阶段任务安排，分别对氟离子、化学需氧量、重金属离子、氨氮离子的检测条件进行研究，确定最优实验条件。

1.4.2.5 2015年5月 包头稀土研究院派出技术骨干参加在山东泰安召开《稀土废渣、废水化学分析方法》的讨论会。会上重点与赣州艾科锐检测技术有限公司专项小组就各自试验情况进行通报，提出完善意见。

1.4.2.6 2015年5月至8月 就泰安标准会议上专家提出的意见进行实验，完成统一样精密度、加标回收实验。受天津化学试剂仓库爆炸事件影响，统一样未能及时邮寄至验证单位。

1.4.2.7 2015年8月，在郑州召开《稀土废渣、废水化学分析方法》预审会，就各部分方法进行探讨提出意见，同时与各验证单位安排验证工作。

1.4.2.8 2015年9月至11月，根据郑州标准会议安排，向各验证单位邮寄统一样，并继续对研究报告进行补充。

1.4.2.9 2015年11月，在厦门举行的稀土标准年会对《稀土废渣、废水化学分析方法》进行第二次预审，形成会议纪要。

1.4.2.10 2015年12月至2016年5月，完成厦门会议上专家提出的补充实验，最终形成各部分送审稿。

1.5 参加稀土标委会议情况

1.5.1 第一次工作会议（讨论会）

2015年5月6日至8日，在山东泰安召开稀土废渣、废水化学分析方法的讨论会，会议中主要内容如下：1、氟离子的测定拟采用试样调酸后直接或试样经蒸馏后以离子选择电极测定氟量。包头稀土研究院会上提出在实验中发现直测法测定时存在严重的离子干扰，虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司建议采用硝酸-高氯酸蒸馏法消除离子的干扰，效果较好。2、化学需氧量（COD）的测定拟采用重铬酸钾滴定法，虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院研究了氯根、碳酸根、铵根等对COD检测的干扰。针对不同干扰元素的影响，虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院通过实验确定了相应的分析条件，确保更高的准确性。3、铝、砷、锆、铜、锌等金属离子采用ICP-OES法检测。虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、包头稀土研究院对二十个金属离子进行了定值实验。下一阶段将进行共存元素与被测元素之间的干扰实验。4、氨氮量的测定拟采用纳氏试剂光度法。由于纳氏试剂采用的是无机汞盐，实验后会产生含汞废水，若处理不当，会造成环境污染，因此，包头研究院提出采用水杨酸分光光度法测定氨氮量的建议。下一阶段虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司将根据包头稀土研究院所提出的意见进行水杨酸分光光度法测定氨氮量的实验。

关于废渣中氟量、COD、氨氮以及金属离子的检测，会议上讨论了是直测还是测定其浸取液。包头稀土研究院许涛提出需根据咨询有关环保部专家的意见后再确定其具体的检测方法。

1.5.2 第二次工作会议（预审会）

2015年8月24日至26日，在河南郑州召开稀土废渣、废水化学分析方法的预审会，会议中主要讨论内容如下：

（1）稀土废渣、废水化学分析方法第1部分：氟离子的测定 离子选项电极法：此部分由包头稀土研究院负责标准文本的排版，会议讨论结果如下：包头稀土研究院该方法的检测下限为2mg/L，与虔东稀土集团的0.5mg/L有出入，包头稀土研究院增加100mL体积蒸馏的实验；包头稀土研究院增加样品蒸馏时加硝酸的实验；取消低杂质直测，全部采用蒸馏后检测。会上专家就包头稀土研究院实验方法提出如下意见：1）补充有机样品的蒸馏分离实验；2）补充同量级标加回收实验。

（2）稀土废渣、废水化学分析方法第2部分：化学需氧量(COD)的测定：此部分由虔东稀土集团股份有限公司负责标准文本的排版，会议讨论结果如下：包头稀土研究院按虔东稀土集团股份有限公司提供的重铬酸钾滴定法检测COD，考察氟、氯对COD的干扰；前言要加上氟对COD的干扰情况的描述；补充干扰实验中氟、氨氮正干扰实验，补充15mg/mL、10mg/mL两个点的实验，设计成梯度实验（可能含氟量的水的实验）；TOC分析仪检测COD可以以附录的形式放在预审稿后面，但是要考察其应用是否广泛；要考察并写明哪几个工艺环节的废渣、废水无铵根、碳酸根，且其含量上限为多少时不会对检测结果有影响；COD的检测下限两个方法均改为50mg/L；增加6000mg/L的样品的实验考察精密度和准确性；统计验证数据计算重复性和允许误差；要求一验单位赣州冶金研究所的统一样废水10#重新检测数据；废水变化较快，样品的采集时间，检测时间、保持时间要详细的规定。会上专家就包头稀土研究院实验方法提出如下意见：1）补充Cl-的干扰条件实验并验证虔东的Cl-干扰条件实验；2）补充F-的干扰条件实验；3）补充氨氮的干扰条件实验；4）当废水中Cl->35g/L时，化学需氧量分析方法是否作为附录增加，需再讨论。

（3）稀土废渣、废水化学分析方法 第3部分：弱放射性的测定：此部分由虔东稀土集团股份有限公司负责标准文本的排版，会议讨论结果如下：因为目前不同的设备因探测器性能及仪器设计等原因测量若放射性的数值相差较大，虔东稀土集团股份有限公司除了自己及验证单位进行实验外还将样品送其他权威单位进行检测，并赴日本等地考察仪器，将参照粒度的测定等存在类似问题的标准进行建标。

（4）稀土废渣、废水化学分析方法 第4部分：砷、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定：此部分由虔东稀土集团股份有限公司负责标准文本的排版，会议讨论结果如下：制样前处理中，废渣若在105℃中烘，有可能会导致砷挥发掉，建议在方法中去掉砷的检测项目；要求对方法中铅的检测再做进一步的补充实验；江西南方稀土高技术股份有限公司补充加标回收试验。

（5）稀土废渣、废水化学分析方法 第5部分：氨氮量的测定：此部分由包头稀土研究院负责标准文本的排版。会上专家就包头稀土研究院实验方法提出如下意见：1）补充酸度影响实验；2）补充有机样品的干扰实验；3）增加比色和蒸馏滴定重叠部分的对照实验。

1.5.3 第三次工作会议（二次预审会）

2015年11月24至26日在厦门召开2015年度全国稀土标准化技术委员会年会暨《快淬钕铁硼永磁粉》等13项稀土标准工作会议，会中对稀土废渣、废水化学分析方法进行了二次预审，讨论内容如下：

（一）《稀土废渣、废水化学分析方法 第1部分：氟离子的测定 离子选项电极法》

1、预审稿中范围修改为：

本部分规定了稀土废渣浸出液及废水中氟含量的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸出液及废水中氟含量的测定。测定范围：XXXXX。

2、测定范围由“1 mg/L～2000 mg/L”更改为“0.5 mg/L～2000 mg/L”。

3、会议上确定5个标准部分的废水保存时间统一定为7天。

4、5个标准部分均应写明废渣的前处理问题。

5、工作曲线按氟离子含量范围分段绘制。

6、北方矿第二验证单位广州有色金属研究院的“碳沉废水上清液”精密度数据与起草及其他验证单位的数据相较大，建议剔除该组数据。

（二）《稀土废渣、废水化学分析方法 第2部分：化学需氧量(COD)的测定》

1、预审稿中范围修改为：

本部分规定了稀土废渣浸出液及废水中化学需氧量(COD)的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸出液及废水中化学需氧量(COD)的测定。共包含两个方法：方法1……

2、范围中，两个方法的COD范围上限均定为1000 mg/L。

3、要在预审稿中配上方法1：重铬酸钾滴定法的加热回流装置图。

4、补充Cl 20000 mg/L,COD 1000 mg/L点的实验考察重复性。

5、12月中旬完成补充实验，并发验证单位进行验证；2016年3月10日之前起草单位将验证数据汇总，双方起草单位将两个方法数据进行交流，合并完善预审稿。

6、根据实验装置购买情况及补充实验进度，包头稀土研究院可对方法1准确度进行验证。

（三）《稀土废渣、废水化学分析方法 第3部分：弱放射性的测定》

1、要规定方法的测定范围。

2、研究报告分析步骤4.1.2.1.1中，“取一定量的水，如能产生固体残渣量10～30Amg（A为样品源面积）的确定体积水样，”补充需要残渣量多少g，能达到10～30Amg面积的条件实验。

3、研究报告分析步骤4.1.2.1中，要表明瓷蒸发皿的体积及烧杯的体积。

4、补充仪器检测样品的时间（90min）的条件实验。

5、实验前仪器需进行校正，报告中应说明如何进行校正。

6、研究报告分析步骤4.1.2.3中，补充残渣的灼烧温度实验。

7、研究报告分析步骤4.2.1中，对固体粉末压片的厚薄程度补充条件实验。

8、补充空白实验。

9、废渣的前处理问题。

10、研究报告试验部分1.4中标准源氯化钾（AR）粒度补充条件实验。

（四）《稀土废渣、废水化学分析方法 第4部分：铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定 电感耦合等离子体光谱法》

1、预审稿中范围修改为：

本部分规定了稀土废渣浸出液及废水中铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸出液及废水中铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定。测定范围……

2、双方负责单位的范围上下限统一规定为0.05 mg/L～150 mg/L，并补充8个点的加标实验：0.05、0.1、1、15、30、75、100、150。

3、双方负责单位补充酸度对上机检测的影响实验。

4、研究报告中写明谱线选择的依据。

5、专家认为：由于本方法已进入预审阶段，暂时不予采纳包头稀土研究院提出的按环保标准增加部分重金属元素测定的相关建议，如有需要将在后续修订过程中进行补充。

（五）《稀土废渣、废水化学分析方法 第5部分：氨氮量的测定》

1、预审稿中范围修改为：

本部分规定了稀土废渣浸出液及废水中氨氮量的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸出液及废水中氨氮量的测定。测定范围……

2、方法1的范围规定为：0.5～900 mg/L；方法2范围规定为：1～200 mg/L；方法3的范围规定为：500～60000 mg/L。

3、当方法1与方法2重叠时以方法1为仲裁；当方法1与方法3重叠时以方法3为仲裁。

4、方法1：纳氏试剂分光光度法补充3个点：0.5mg/L、2mg/L、900mg/L精密度和准确性实验。

5、预审稿中方法1的描述以虔东发给包头研究院的预审稿为准（会议前虔东已发过方法1预审稿给包头研究院）。

6、方法3下限定为100 mg/L偏低，建议改为500mg/L；

7、适当降低硫酸标准滴定溶液的浓度，以保证标准滴定溶液消耗量在最佳滴定范围之内；

8、方法3补充铵离子浓度为500mg/L、60000mg/L的样品的精密度实验。

1. 标准编制原则

2.1标准的格式严格按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》的规定进行。

2.2根据测定元素的不同，最终确定各元素测定方法的允许差。

2.3根据目前废水、废渣的排放标准和要求确定分析方法及测定范围。

1. 标准主要技术内容

3.1 稀土废渣、废水化学分析方法 第1部分：氟离子的测定 离子选项电极法

3.1.1 南方矿

3.1.1.1 范围

本部分规定了稀土废渣浸取液及废水中氟离子的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸取液及废水中氟离子的测定。测定范围为：0.5mg/L~2000mg/L。

3.1.1.2 方法原理

稀土废渣参照HJ/T 299处理，取其浸取液后，统一按水样进行处理。试样经硝酸-高氯酸溶解后，保持在130℃～ 140℃通入水蒸汽进行蒸馏，使氟与其他共存元素分离，馏出液调整酸度后，加入总离子强度缓冲溶液，（在pH值为6.5～7.0的溶液中），以氟离子选择性电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，测量两电极间的平衡电位值，求得氟含量。

3.1.1.3 条件实验

3.1.1.3.1 方法测定下限

3.1.1.3.2 废水检测方法选择

3.1.1.3.3 废渣检测方法选择

3.1.1.3.4 蒸馏条件的影响（温度、时间、酸量）

3.1.1.3.5 总离子强度缓冲溶液加入量的选择

3.1.1.3.6 回收率

3.1.1.3.7 方法精密度

3.1.2 北方矿

3.1.2.1 范围

本部分规定了稀土废渣浸取液及废水中氟离子的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸取液及废水中氟离子的测定。测定范围为：0.1mg/L~2000mg/L。

3.1.2.2 方法原理

废渣经1:10固液比水浸，废水及浸出液以高氯酸蒸馏，馏出液以茜素调节酸度为pH=6，以柠檬酸钠-硝酸钠为缓冲溶液，氟离子选择电极测定其电极电位，于标准曲线上查得其电极电位对应的氟离子溶度，计算试样中氟的含量。

3.1.2.3 条件实验

3.1.2.3.1 稀土废渣浸出条件的选择

3.1.2.3.2 待测溶液的酸度对测定的影响

3.1.2.3.3 干扰实验及掩蔽

3.1.2.3.4 最佳蒸馏条件的选择

3.1.2.3.5 分析范围的确定

3.1.2.3.6 准确度及精密度实验

3.1.2.3.7 方法误差

|  |  |
| --- | --- |
| 氟量/mg∙L-1 | 允许差/ mg∙L-1 |
| 1.00~10.00 | 0.50 |
| >10.00~100.0 | 5.00 |
| >100.0~500.0 | 25.0 |
| >500.0~1000.0 | 50.0 |
| >1000.0~2000.0 | 150.0 |

3.2 稀土废渣、废水化学分析方法第2部分：化学需氧量(COD)的测定重铬酸钾滴定法

3.2.1 南方矿

3.2.1.1 范围

本部分规定了稀土废渣浸取液及废水中化学需氧量（COD）的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸取液及废水中化学需氧量（COD）的测定。测定范围为：废水：30～6000 mg/L。

当氯离子含量为﹤12000mg/L时，废水中化学需氧量的最低检测限为30 mg/L。

当氯离子含量为12000～20000mg/L时，废水中化学需氧量的最低检测限为50 mg/L。

注：回流管中被测溶液的氯量不超过200mg。

3.2.1.2 方法原理

稀土废渣参照HJ/T 299处理，取其浸取液后，统一按水样进行处理。在强酸性溶液中，用一定量的重铬酸钾氧化水样中的还原性物质，用硝酸银和酸铋为掩蔽剂消除氯离子干扰（每毫升20%硝酸银溶液理论掩蔽氯离子的量为41mg），过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液回滴，根据硫酸亚铁铵标准溶液的用量计算水样中化学需氧量。

3.2.1.3 条件实验

3.2.1.3.1 掩蔽剂用量的选择

3.2.1.3.2 回流时间的选择

3.2.1.3.3 蒸馏条件的选择

3.2.1.3.4 方法测定下限

3.2.1.3.5 稀土废渣实验

3.2.1.3.6 干扰元素的实验

3.2.1.3.7 标准回收率

3.2.1.3.8 方法精密度

3.2.2 北方矿

3.2.2.1 范围

本标准规定了采用重铬酸钾滴定法测定稀土废水废渣中化学需氧量的方法，本标准适用于测定范围为：30~1000mg/L。

3.2.2.2 方法原理

稀土废液经硝酸银-硝酸铋沉淀、络合大量氯离子后，未被消除的氯离子仍参与反应，导致化学需氧量计算结果偏高，此值以“表观COD”表述。利用氯气校正，间接计算参与反应的氯对测定的影响，以“氯离子校正值”表述。通过差减表观COD与氯离子校正值计算稀土废液的真实COD。

3.2.2.3 条件实验

3.2.2.3.1 稀土废渣浸出条件的选择

3.2.2.3.2 氯离子掩蔽剂的选择

3.2.2.3.3 氯离子浓度对测COD的影响

3.2.2.3.4 硝酸银用量的选择

3.2.2.3.5 氧化还原催化剂的选择

3.2.2.3.6 硫酸银-硫酸加入量的选择

3.2.2.3.7 回流时间、氮气流量对测COD的影响

3.2.2.3.8 常温吹扫时间的选择铵根对测COD的影响

3.2.2.3.9 检测范围

3.2.2.3.10 加标回收实验

3.2.2.3.11 精密度实验

3.2.2.3.12 方法误差

|  |  |
| --- | --- |
| 化学需氧量/(mg/L) | 相对允许差/% |
| 30.0~200.0 | 15 |
| >200.0~500.0 | 10 |
| >500.0~1000.0 | 8 |

3.3 南方矿

3.3.1 稀土废渣、废水化学分析方法第3部分：弱放射性的测定

3.3.1.1 范围

本部分规定了稀土废渣、废水中总α、总β活度的测定方法。

本部分适用于稀土废渣、废水中总α、总β活度的测定。

3.3.1.2 方法原理

将水样酸化使之稳定，蒸发浓缩，转化为硫酸盐，再经350℃灼烧。将准确称量的残渣或固体粉末样品转移至样品盘，用α、β测量仪测定其α、β计数。

3.3.1.3 条件实验

3.3.1.3.1 检测时间对检测结果的影响

3.3.1.3.2 样品压片厚薄程度对检测结果的影响

3.3.1.3.3 废水残渣灼烧温度对检测结果的影响

3.3.1.3.4 氯化钾标准源的处理对检测结果的影响

3.4 稀土废渣、废水化学分析方法第4部分：砷、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定电感耦合等离子体光谱法

3.4.1 南方矿

3.4.1.1 范围

本部分规定了稀土废渣浸取液及废水中砷、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸取液及废水中砷、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的测定。测定范围见表1。

表1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 范围，μg/mL | 元素 | 范围，μg/mL |
| 砷 | 0.050～2.0 | 钡 | 0.050～2.0 |
| 铜 | 0.050～2.0 | 钴 | 0.050～2.0 |
| 锌 | 0.10～2.0 | 锰 | 0.050～2.0 |
| 铅 | 0.050～2.0 | 镍 | 0.050～2.0 |
| 铬 | 0.050～2.0 | 钛 | 0.050～2.0 |
| 镉 | 0.050～2.0 | / | |

3.4.1.2 方法原理

稀土废渣参照HJ/T 299处理，取其浸取液后，统一按水样进行处理。稀土废渣试样用浸提液浸取(参照HJ/T299-2007)后的浸取液、稀土废水试样用标准加入法以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

3.4.1.3 条件实验

3.4.1.3.1 仪器主要工作条件和参数选择

3.4.1.3.2 射频功率的选择

3.4.1.3.3 等离子气流量的选择

3.4.1.3.4 观测高度的选择

3.4.1.3.5 干扰试验

3.4.1.3.5.1 钠、钙的干扰试验

3.4.1.3.5.2 砷、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛之间的相互干扰及铁、铝、镁对砷、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛的干扰。

3.4.1.3.6 检出限试验

3.4.1.3.7 加标回收

3.4.1.3.8 精密度试验

3.4.2 北方矿

3.4.2.1 范围

本标准规定了采用电感耦合等离子光谱法测定稀土废水废渣合中砷、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛量量的方法，本标准适用于测定范围为：见表1、表2。

表1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 测定范围  （mg/L）（不小于） | 测定元素 | 测定下限  （mg/L）（不小于） |
| As | 0.06 | Ba | 不小于0.10 |
| Cu | 0.10 | Mn | 不小于0.17 |
| Zn | 0.10 | Ni | 不小于0.10 |
| Pb | 0.10 | Co | 不小于0.17 |
| Cr | 0.03 | Ti | 不小于0.083 |
| Cd | 0.07 |  |  |

表2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 测定范围  （mg/L）（不小于） | 测定元素 | 测定下限  （mg/L）（不小于） |
| As | 0.006 | Co | 0.05 |
| Cu | 0.1 | Mn | 0.05 |
| Zn | 0.1 | Ni | 0.1 |
| Pb | 0.01 | Ba | 0.1 |
| Cr | 0.02 | Ti | 0.073 |
| Cd | 0.03 |  |  |

3.4.1.2 方法原理

废渣经经1:10固液比水浸，水样及浸出液在2%的盐酸介质中，于电感耦合等离子光谱仪，采用标准曲线法测定稀土废水废渣中砷、铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛量。

3.4.1.3 条件实验

3.4.1.3.1 稀土废渣浸出条件的选择

3.4.1.3.2 测定波长的选择

3.4.1.3.3 干扰实验

3.4.1.3.4 基体干扰（回收率）

3.4.1.3.5 方法检出限和测定下限

3.4.1.3.6 不同方法对照试验

3.4.1.3.7 方法精密度

3.4.1.3.8 方法误差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 金属离子量/ mg∙L-1 | 允许差/ mg∙L-1 |
| Cu | >0.5-1.0 | 0.20 |
| >1.0-5.0 | 0.35 |
| >5.0 | 0.90 |
| Zn | >0.5-1.0 | 0.25 |
| >1.0-5.0 | 0.50 |
| >5.0 | 1.10 |
| Pb | >0.5-1.0 | 0.20 |
| >1.0-5.0 | 0.30 |
| >5.0 | 1.20 |
| Cr | >0.5-1.0 | 0.25 |
| >1.0-5.0 | 0.35 |
| >5.0 | 2.00 |
| Cd | >0.5-1.0 | 0.25 |
| >1.0-5.0 | 0.35 |
| >5.0 | 1.40 |
| Ba | >0.5-1.0 | 0.15 |
| >1.0-5.0 | 0.25 |
| >5.0 | 0.70 |
| Co | >0.5-1.0 | 0.15 |
| >1.0-5.0 | 0.25 |
| >5.0 | 1.30 |
| Mn | >0.5-1.0 | 0.15 |
| >1.0-5.0 | 0.25 |
| >5.0 | 1.20 |
| Ni | >0.5-1.0 | 0.20 |
| >1.0-5.0 | 0.25 |
| >5.0 | 0.90 |
| Ti | >0.5-1.0 | 0.20 |
| >1.0-5.0 | 0.25 |
| >5.0 | 1.20 |

3.5 稀土废渣、废水化学分析方法第5部分 氨氮量的测定

3.5.1 南方矿

3.5.1.1 方法1：纳氏试剂光度法

3.5.1.1.1 范围

本部分规定了稀土废渣浸出液及废水中氨氮量的测定方法。

本部分适用于稀土废渣浸出液及废水中氨氮量的测定。测定范围为：

废水最大试样体积为50mL时，氨氮最高检出浓度可达2 mg/L。

最大试样体积为50mL时，氨氮最低检出浓度可达0.1 mg/L。

3.5.1.1.2 方法原理

稀土废渣参照HJ/T 299处理，取其浸取液后，统一按水样进行处理。试样在碱性条件下，碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡黄棕色的络合物，该络合物的色度与氨氮的含量成正比，于波长420nm处测量吸光度。

3.5.1.1.1.3 条件实验

3.5.1.1.3.1 废水检测方法选择（直测、蒸馏）

3.5.1.1.3.2 废渣检测方法选择

3.5.1.1.3.3 蒸馏条件的影响

3.5.1.1.3.3.1 氧化镁用量的选择

3.5.1.1.3.3.2 蒸馏体积的选择

3.5.1.1.3.3.3 硼酸浓度的选择

3.5.1.1.3.4 显色条件的选择

3.5.1.1.3.5 其他干扰的影响

3.5.1.1.3.6 标准回收率

3.5.1.1.3.7 方法精密度

3.5.1.2 方法2：水杨酸分光光度法

3.5.1.2.1 范围

本部分规定了稀土废渣、废水中氨氮量的测定方法。

本部分适用于稀土废渣、废水中氨氮量的测定。测定范围为：废水最大试样体积为40mL时，氨氮最高检出浓度可达1.0mg/L。最大试样体积为40mL时，氨氮最低检出浓度可达0.125 mg/L。

3.5.1.2.2 方法原理

稀土废渣参照HJ/T 299处理，取其浸取液后，统一按水样进行处理。在碱性介质（pH =11.7）和亚硝基铁氰化钠存在下，水中的氨、铵离子与水杨酸盐和次氯酸离子反应生成蓝色化合物，在697 nm处用1cm比色皿于分光光度计测量吸光度。

3.5.1.2.3 条件实验

3.5.1.2.3.1 废水检测方法选择（直测、蒸馏）

3.5.1.2.3.2 废渣检测方法选择

3.5.1.2.3.3 蒸馏条件的影响

A 氧化镁用量的选择

B 蒸馏体积的选择

C 硫酸浓度的选择

3.5.1.2.3.4 显色条件的选择

3.5.1.2.3.5 其他干扰的影响

3.5.1.2.3.6 标准回收率

3.5.1.2.3.7 方法精密度

3.5.2 北方矿

3.5.2.1 方法2：水杨酸分光光度法

3.5.2.1.1 范围

本标准规定了采用水杨酸分光光度法测定稀土废水废渣中氨氮量的方法，本标准适用于测定范围为：1.0~200mg/L 稀土废水废渣中氨氮量的测定。

3.5.2.1.2 方法原理

废渣经经1:10固液比水浸，水样及浸出液在微碱性条件下蒸馏，馏出液在碱性介质（pH =11.7）和亚硝基铁氰化钠存在下，水中的铵离子与水杨酸盐和次氯酸离子反应生成蓝色化合物，水浴保温显色，在700nm处以分光光度计测量吸光度。

3.5.2.1.3 条件实验

3.5.2.1.3.1 稀土废渣浸出条件的选择

3.5.2.1.3.2 检测波长的选择

3.5.2.1.3.3 pH值对显色的影响

3.5.2.1.3.4 显色温度和显色时间对测定的影响

3.5.2.1.3.5 显色剂用量对溶液显色的影响

3.5.2.1.3.6 共存离子的影响及消除

3.5.2.1.3.7 回收率实验

3.5.2.1.3.8 方法误差

|  |  |
| --- | --- |
| 氨氮量/ mg∙L-1 | 允许差/ mg∙L-1 |
| 1.00~10.00 | 0.60 |
| 10.00~25.00 | 1.50 |
| 25.00~60.00 | 3.50 |
| 60.00~150.0 | 4.00 |
| 150.0~200.0 | 5.0 |

3.5.2.2 方法3：蒸馏-中和滴定法

3.5.2.2.1 范围

本标准规定了采用水杨酸分光光度法测定稀土废水废渣中氨氮量的方法，本标准适用于测定范围为：0.10 ~60.00mg/mL 稀土废水废渣中氨氮量的测定。

3.5.2.2.2 方法原理

废渣经经1:10固液比水浸，水样及浸出液在微碱性条件下蒸馏生成氨气和水，伴随水汽蒸馏出，用过量的硼酸溶液吸收。以甲基红-亚甲蓝为指示剂，用硫酸标准溶液滴定馏出液中的氨氮(均以N计)，同时做空白实验。

3.5.2.2.3 条件实验

3.5.2.2.3.1 稀土废渣浸出条件的选择

3.5.2.2.3.2 蒸馏时碱性环境调节剂的选择

3.5.2.2.3.3 蒸馏时吸收液及用量的选择

3.5.2.2.3.4 馏出液体积的控制

3.5.2.2.3.5 蒸馏时间的控制

3.5.2.2.3.6 回收率实验

3.5.2.2.3.7 精密度实验

3.5.2.2.3.8 方法误差

|  |  |
| --- | --- |
| 化学需氧量/(mg/L) | 相对允许差/% |
| 30.0~200.0 | 15 |
| >200.0~500.0 | 10 |
| >500.0~1000.0 | 8 |

主要试验的分析、综述报告

4.1 南方稀土矿废渣、废水试验分析、及综述报告

详见研究报告、验证报告及意见汇总处理表。

4.2 北方稀土矿废渣、废水试验分析、及综述报告

4.2.1 包头稀土研究院在2015年8月郑州会议后所做实验及结果分析如下：

氟离子的测定：补充含有机废水样品的干扰实验，对北方可能含有机的废水及赣州虔东提供的#4废水样品进行了蒸馏未发现黄色干扰，进行标加回收实验，回收率结果良好，所以对意见持保留态度；补充了同量级加标回收实验，并经一验单位验证，结果吻合；一验二验单位报告均完成验证工作，除碳沉废水上清液外其他五个统一样四家结果基本吻合。广州有色金属研究院的碳沉废水上清液统一样结果超差，其他三家精密度实验结果吻合。

化学需氧量的测定：及时将统一样寄往各验证单位，在规定时间内完成统一样数据汇总和处理；按时完成包头稀土研究院统一样精密度实验和标加实验，所得实验结果与一验单位结果一致；以标准溶液为研究对象，分别应用包头稀土研究院、虔东稀土集团股份有限公司两家单位的实验方法验证氟离子对测定的干扰，所得结论一致；以标准溶液为研究对象，应用虔东稀土集团股份有限公司的实验方法研究氯离子浓度及回流时间分别对测定化学需氧量的干扰。实验表明，氯离子浓度对检测的干扰与虔东方法基本一致，但是回流时间需要进一步延长；以虔东稀土集团股份有限公司提供的2#废水统一样为研究对象，分别应用包头稀土研究院、虔东稀土集团股份有限公司两家单位的实验方法测定样品中化学需氧量，实验结果基本一致。

金属离子的测定：将废水统一样包括冷凝水、外排水、皂化废水、碱水分别移取5mL到50mL容量瓶，分别加入各元素标准溶液0.50、1.00、5.00μg/mL作为低中高含量的统一样进行精密度测定，RSD均小于5%，精密度良好；将统一样钡渣的浸出液移取5mL到50mL容量瓶，分别加入各元素标准溶液0.50、1.00、5.00μg/mL作为低中高含量的统一样进行精密度测定，RSD均小于3%，精密度良好；经验证赣州虔东研究报告中统一样6#加标回收及精密度实验结果与其报告不符。同时，该统一样基底中钠含量1g/L左右，但其条件实验中钠基底干扰只做到50μg/mL，与统一样基底含量不一致，不具有代表性，建议按统一样的实际基体浓度确定测定下限。

氨氮量测定：方法2和方法3分别增加了样品保存和样品处理的规定，并与环保部标准保持一致；补充了样品的标加回收实验和精密度实验，同时将所选统一样寄往各验证单位， 各单位反馈实验结果与起草单位结果基本一致。

4.2.2 包头稀土研究院在2015年11月厦门会议后所做实验及结果分析如下：

氟离子的测定：将工作曲线改为5µg~50µg及50µg~300µg两段分别绘制；由于第二验证单位广州有色金属研究院的“碳沉废水上清液”精密度数据与起草及其他验证单位的数据相较差距较大，精密度数据汇总时剔除该组数据。

化学需氧量的测定：根据标加实验结果表明，方法2检测上限可达2000mg/L。根据生产工艺及环保排放标准要求，经与方法1起草单位研究讨论，将方法检测上限仍定为1000mg/L；根据专家意见补充了方法2的温度对测定高氯、高COD水样的干扰实验，结果表明溶液温度大于110℃时，温度对COD测定影响可忽略不计；

重金属离子量的测定：补充了硝酸的酸度实验 ，实验结果表明：测定酸度在1%~5%范围内，对测定无影响，本方法选择测定酸度为2%；对冷凝水和外排水样品原液分别标加金属离子0.5μg/mL和1μg/mL，测定其加标回收率，同时考察基体干扰情况，实验结果表明：在废水原液中标加各金属离子浓度为0.5μg /mL和1μg /mL，由于原液基体效应的影响致使各元素的标加回收率较低，因此需要原液进样测定时，要根据基体效应校正系数对测定结果进行校正。

氨氮量测定：在标准稿中前言部分增加了“方法1与方法2测定范围重叠部分以方法1为仲裁方法、方法1与方法3测定范围重叠部分以方法3为仲裁方法的相关条款；针对专家提出补充铵离子浓度为500mg/L、60000mg/L的样品的精密度实验的意见，本方法采用对相近浓度的样品定量标加合成所需样品进行了精密度实验。

4.2.3 验证实验与数据分析

第一验证单位为北京有色金属研究总院、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公司，第二验证单位为广州有色金属研究院、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、益阳鸿源稀土有限责任公司、包头华美稀土高科有限公司、北京有色金属研究总院、江阴加华新材料资源有限公司、钢研纳克检测技术有限公司，研究报告已发给一验单位进行条件试验的验证，经验证无误后，本单位的标准方法将与赣州虔东汇总完成稀土废渣废水的标准稿。经过数据分析，验证单位与起草单位结果吻合，证明本标准系列分析方法准确、可靠，能够满足稀土废渣废水分析中氟离子、金属离子、氨氮量及化学需氧量的测定。

4.2.4 反馈意见分析

验证结果见意见汇总表。

1. 标准水平分析

本标准为国内外首次制定，处于国内领先水平和国际先进水平，对国内生产企业及相关行业的技术进步将产生积极的推动作用。

六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准与环保法及其他相关法律、法规无冲突，符合相关规定，参照国家对工业排放物的现行检测标准，同时又根据稀土废渣、废水自身的特性，确定能涵盖其特性及共性的检测方法。

七、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准制定过程中，没有检索到专利和知识产权问题。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无重大分歧意见。

九、 标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

本标准是根据我国实际生产使用情况制定的，其整体内容达到国际先进水平，建议作为推荐性国家标准来制定。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

——组织措施

本标准是针对稀土工业污染物符合国家排放标准的相关规定而制定的，与生产及环境息息相关，应引起有关部门及相关企业的高度重视。标准颁布实施后，需要国家有关部门组织大力宣传和贯彻，主办各种形式的培训班，使相关企业及相关贸易单位能够积极主动地解读标准内容，充分认识和理解制订的标准条款，进而加以应用。

——技术措施

稀土废渣、废水化学分析方法的研究相对于普通的水质分析更为复杂，不能照搬现有的水质分析方法进行检测。根据南、北方稀土矿的特点以及稀土废渣、废水多样性的特点，查询大量相关资料，设计出一套适合南、北方稀土废渣、废水检测的系列试验方案。相关企业参照使用本套方法标准时，应对稀土废渣、废水的特性有充分的了解，应认真解读系列方法标准，尤其是对化学需氧量（COD）的检测，选择最适宜的检测方案。对试验过程中产生的废液、废气或废渣，应按国家标准中的规定严格控制其排放量。

十二、 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果

现有的水质分析方法国家标准中的水质包括地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水，但是没有考虑到稀土工业废水多样性、复杂性的特点，且尚没有关于工业废渣的化学分析方法，此标准为首次制定，填补国内标准空白。该系列方法标准的编制，将为稀土工业废渣、废水有害物质排放量的主要分析方法提供参考依据，在本标准的基础之上促使生产流程、贸易等进一步规范化，节省大量人力物力，创造良好的社会效益和可观的经济效益。

虔东稀土集团股份有限公司

包头稀土研究院

二0一六年五月十二日