稀土国家标准《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第15部分》（预审稿）编制说明

1. 工作简况

1.1 前言

现行标准GB/T 12690.15-2006于2006年10月实施，是一套针对稀土金属及其氧化物中钙量的检测方法，随着检测仪器的不断发展，检测技术的不断进步，GB/T 12690.15-2006的修订已经很必要。现行版本中缺乏现在广泛使用的ICP-MS方法，不能满足高纯稀土产品的更低测定下限的要求。针对这种情况，北京有色金属研究总院于2015年底，向稀标委提出了《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第15部分》的修订建议，新增钙量的ICP-MS方法，于2016底获得批复，稀标委同时将此项任务落实：由北京有色金属研究总院、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责方法2的修订工作。

1.2 任务来源

根据全国稀土标准化技术委员会稀土标委[2013]23号文件的要求，《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第十五部分：钙量的测定》项目任务正式下达，确定北京有色金属研究总院为起草单位，项目编号为：20162538-T-469，完成年限为2017年。该标准项目包括电感耦合等离子发射光谱法（方法1）及电感耦合等离子体质谱法（方法2）两个部分。具体内容见表1。

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 | 20162538-T-469 | 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第十五部分：钙量的测定 |  |  |  |
| 北京有色金属研究总院（方法2：ICP-MS） | 包头稀土研究院国检中心 | 广东省工业分析检测中心包头华美钢研纳克天津包钢稀土 |

1.3 主要工作过程

1.3.1 方法1主要工作过程

1.3.2 方法2主要工作过程

1.3.2.1 国内外标准的收集

本标准是基于GB/T 12690.15-2006进行修订的，未查到其它与本标准完全一致的国内外标准。

1.5.2.2 标准制订过程

——2016年12月，收集国内外相关标准及技术资料，填写标准项目计划及标准草案；

——2017年1月，任务落实；

——2017年1月至2014年5月，制备统一样品，进行研究试验；

——2017年5月至2015年8月，完成方法试验报告和征求意见稿的编写工作。

1.5.2.3 方法的条件实验与标准编制

方法2主要考查酸度对测定的影响；重点研究了不同基体的基体效应对测定产生的影响，并用内标法将基体效应降至最低；测定了各元素的测定下限；完成了精密度与准确度数据统计，最终确定测定方法。

1.5.2.4 验证实验与数据分析

认真听取验证单位的意见，分析每一方法第一验证单位及第二验证单位与起草单位的数据，将数据汇总到数据汇总表中（具体数据见数据汇总表）。通过比对，表明每一方法都是准确可靠的。

1.5.2.5 反馈意见分析

在本标准起草和编制过程中，起草单位同国内多家稀土生产、应用企业进行了紧密的合作，在验证单位的大力配合下对方法进行了验证，将存在问题及时沟通并改进，顺利完成了方法的试验报告，形成了预审稿。

二、参加稀土标委会工作会议情况

2.1 第一次标准工作会议（预审会）

2017年8月22日至24日，在山东泰安召开《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第十五部分：钙量的测定》预审会，

三、标准编制原则

3.1 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。

3.2 根据测定元素的不同，最终确定各元素测定方法的允许差。

3.3 根据目前稀土金属及其氧化物的生产、应用和贸易要求确定分析方法及测定范围。

四、标准技术内容说明

4.2 方法2：电感耦合等离子体质谱法

4.2.1 测定范围0.0002-0.050%

4.2.2 测定原理

试样在稀硝酸介质中，以电感耦合等离子体质谱仪进行测定。以内标法校正基体对测定元素的影响。

4.2.3 条件实验

4.2.3.1 溶样酸用量对试验的影响

检测过程中酸空白及环境的影响已经很显著，应尽量减少溶样酸对检测结果的影响。结论：在满足样品能够完全溶解的前提条件下，溶样酸的用量应尽量少。采取称大样分取的方式，能有效的降低环境沾污的概率，进一步降低空白值。数据略。

4.2.3.2 基体影响以及内标校正作用

选取La纯基体，分别配制0, 0.2，0.4，0.6，0.8，1.0mg/mL浓度的溶液，加入Ca标准溶液，使其浓度均为100ng/mL，加入Sc, Cs, In, Rh混合内标溶液，使各内标元素浓度为10ng/mL，测定Ca浓度结果，计算回收率。结论：不使用内标校正，大部分测定元素的回收率都不准确。证明基体效应和仪器的自波动对测定结果的干扰还是不可忽略的。Ca含量在0.01%以上时，可采用较低进样量浓度，以内标法校正基体效应。建议样品中Ca含量在0.01%以下时，采用标准加入法测定。数据略。

4.2.3.4 测定下限

对取10份1.0mL MOS级硝酸, 于50mL聚四氟烧杯中,加入少量水,转移入50mL容量瓶,取5mL入50mL容量瓶。进行独立的10次测定，按其3倍标准偏差所对应的浓度计算检出限；按3倍标准偏差所对应的浓度并结合进样浓度1mg/mL，计算测定下限。数据略。

4.2.3.5 方法精密度

本次起草制备了5个固体统一样品氧化镧，和3个液体统一样品。测量精密度RSD在1.1%～11.2%。与复验单位的数据比对情况：1#和2#样品中Mg、Zn的数据有不吻合；1#、2#和3#样品中包院大部分数据普遍偏低，样品经灼烧后的数据V、Cd、Pb、Cr、Zn结果更低，其余数据无变化。数据略。有待进一步实验。

五、主要试验的分析、综述报告

六、标准水平分析

1. 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

本部分标准完全满足现行国家法规的要求，适用于单一稀土金属及氧化物产品中部分非稀土杂质元素的测定；测定范围合理，准确度和精密度完全满足各类单一稀土金属及氧化物产品标准技术要求，具有快速、准确的特点。标准文本内容表述合理，格式规范。

八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

本标准建议作为推荐性国家标准来制定。

九、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无重大分歧意见。

十、贯彻标准的要求和措施建议

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。

国标（北京）检验认证有限公司

二0一七年八月十四日