稀土国家标准《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第1部分：镧中铈、镨、钕、钐、铕、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》（送审稿）编制说明

一、工作简况

1、立项目的

 随着稀土产业的发展，需要分析方法标准适应新的产业要求，以便更好地服务于稀土产品及其标准。单一稀土产品的纯度直接决定了在贸易中贸易价格，GB/T18115.1-2006从1996年开始起草，2000年首次实施，2006年修订，现隔已10年，近几年，随着市场要求的不断提升，产品纯度也越来越高，现高纯氧化镧产品已达99.9995%，检测方法已不能与之配套；现行《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 镧中铈、镨、钕、钐、铕、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》参加起草的试验仪器是以较早进入我国的日本岛津等离子光谱仪（1000Ⅱ）为主，近年来电感耦合等离子体发射光谱分析技术有了大幅的提高，检测速度，检测范围都有了显著改变。所以修订该标准势在必行。

2、任务来源

江阴加华新材料资源有限公司于2016年底，向稀标委提出了《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第1部分： 镧中铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》的修订建议。全国稀土标准化技术委员会于2018年1月14日至15日在浙江桐乡召开了2018年度第一次稀土标准工作会议，确定由江阴加华新材料资源有限公司负责国家标准《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第1部分： 镧中铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》的修订。

2018年根据“国家标准委关于下达2017年第四批国家标准制修订计划的通知”［国标委综合（2017）12号］，《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第1部分：镧中铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》项目任务正式下达，项目编号为：20173580--T-469，计划完成时间为2020年初。根据全国稀土标准化技术委员会稀土标委[2018]03号文件的要求，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）两个部分的试验及验证单位情况见表1。

表1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 计划号 | 项目名称 | 起草单位 | 第一验证单位 | 第二验证单位 |
| 20173580-T-469 | 稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法第1部分：镧中铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 | 江阴加华新材料资源有限公司 | 方法1：电感耦合等离子发射光谱法 | 湖南稀土金属材料研究院、定南大华新材料资源有限公司 | 广东珠江稀土有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司（自制设备）、福建省长汀金龙稀土有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、四川江铜稀土有限责任公司、淄博加华新材料资源有限公司 |
| 方法2：电感耦合等离子体质谱法 | 虔东稀土集团股份有限公司、赣州晨光稀土新材料有限公司 | 钢研纳克检测技术股份有限公司、赣县红金稀土有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、包头稀土研究院 |

注：国标（北京）检验认证有限公司，由于仪器的特殊性，对带有校正方程的质量数无法给出值，因而缺乏实验数据。

3、标准项目编制工作组单位简况

江阴加华新材料资源有限公司成立于1993年10月28日，是由公司前身-江阴国营稀土材料厂与加拿大AMR公司共同合资组建，注册资本为1280万美元，公司实际年分离能力达到4000吨以上。公司属外资控股合资企业，总公司的稀土产业链从矿产品加工、稀土金属、磁性材料功能材料等终端应用为一体的全产业链的公司，江阴加华是一家集研发、生产和销售于一体的南方离子矿稀土产品制造商，共有十五种稀土产品，累计一百多个规格的稀土单一化合物及共沉物系列产品，主要包括单一稀土氧化物、混合稀土氧化物、稀土碳酸盐、稀土富集物及稀土磷酸盐等，产品种类齐全，质量一流。公司研发机构以独立研发或合作研发的方式开发推向市场，产品的关键技术均已申报国家发明专利或实用新型专利，其中大部分已经获得授权。公司不断开发新产品，满足不同客户的需求，磷酸镧铈铽、超高纯氧化钇、小粒度大比表面积氧化钇、低钍高振密度氧化镥、低铁高纯氧化镧与氧化Y+Eu系列等产品是公司的品牌。

4、主要工作过程

4.1国内外标准的收集

本标准是基于GB/T 18115.1-2006进行修订的，未查到其它与本标准完全一致的国内或国外标准。

4.2方法1主要工作过程

——2016年11月，编写国标起草项目建议书。

——2016年12月，向全国稀土标准化委员会提出立项申请。

——2017年12月，获得国标委的批复，项目计划编号：20173580-T-469

——2018年1月，全国稀土标准化化技术委员会召开任务落实会，确定由江阴加华新材料资源有限公司起草本标准，虔东稀土集团股份有限公司、赣州晨光稀土新材料有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、赣县红金稀土有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司等7家单位参与起草验证。

——2018年3月至2018年8月研制统一样品，准备相关材料，负责起草单位分组分人员根据试验方案进行不同的方法试验，完成试验报告和标准征求意见稿的编写工作。

——2018年8月下旬，将试验样品和试验报告寄发给有关验证单位，进行方法的验证和征求意见稿的意见征求工作。

——2019年3月上旬各相关验证单位完成一验和二验，返回验证报告和意见。完成精密度试验和数据统计工作。根据征求意见，修改征求意见稿并形成预审稿。

——2019年4月至7月，根据预审会议意见进行补充实验，修改预审稿并形成标准送审稿。

4.3方法2主要工作过程

——2016年11月，编写国标起草项目建议书。

——2016年12月，向全国稀土标准化委员会提出立项申请。

——2017年12月，获得国标委的批复，项目计划编号：20173580-T-469

——2018年1月，全国稀土标准化化技术委员会召开任务落实会，确定由江阴加华新材料资源有限公司起草本标准，湖南稀土金属材料研究院、定南大华新材料资源有限公司、广东珠江稀土有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司等8家单位参与起草验证。

——2018年3月至2018年8月研制统一样品，准备相关材料，负责起草单位分组分人员根据试验方案进行不同的方法试验，完成试验报告和标准征求意见稿的编写工作。

——2018年8月下旬，将试验样品和试验报告寄发给有关验证单位，进行方法的验证和征求意见稿的意见征求工作。

——2019年3月上旬各相关验证单位完成一验和二验，返回验证报告和意见。完成精密度试验和数据统计工作。根据征求意见，修改征求意见稿并形成预审稿。

——2019年4月至7月，根据预审会议意见进行补充实验，修改预审稿并形成标准送审稿。

4.4参加稀土标委会工作会议情况

4.4.1第一次标准工作会议（预审会）

2019年4月15日至17日，在浙江省嘉兴市召开《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法第一部分：镧中铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》预审会，与会专家给予如下意见：

——建议在试验报告中补充方法1（电感耦合等离子光谱法）和方法2（电感耦合等离子质谱法）重叠部分的结果比对数据，以便有尽可能多的方法来证明分析方法的准确度。采纳，已补充，见补充实验报告。

——在方法1中增加一个测定下限点附近的统一样，进行精密度试验，使方法所定的测定下限有依据支撑。采纳，已补充，见补充实验报告。新增统一样比对结果良好。

——方法1因测量范围宽，故建议采用分段式工作曲线来测定样品中的稀土杂质量，高段的基体浓度可适当降低。采纳，见方法送审稿。

——正文文本中没有空白试验。需增加空白试验，及检测空白时所需的无基体标准系列。采纳，见方法送审稿。

——在方法2试验报告中未对稀土杂质（质量分数在 >0.0050%~0.010%）这类的分析试液制备有相关描述，需增加其内容。采纳，见试验报告。

## 4.4.2第二次标准工作会议（审定会）

二、标准编制原则和主要内容

2.1 编制原则

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。

根据测定元素的不同，最终确定各元素测定方法的允许差。

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。

本系列标准选择方法的原则主要考虑方法的适用性、准确性和一定的先进性。

2.2标准技术内容说明

2.2.1方法1：电感耦合等离子体发射光谱法

试样以盐酸溶解，在稀盐酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定，并用系数校正法校正被测稀土杂质元素间的光谱干扰，以基体匹配法校正基体对测定的影响。

通过本次修订，扩展了方法1的测定范围，详情见下表2。将氧化铕，氧化钆，氧化镝，氧化钬，氧化铒的下限调整为0.0003%，将氧化铈，氧化镨，氧化钕，氧化钐，氧化钇的上限调整为0.20%，氧化镝，氧化钬，氧化铒，氧化铥，氧化镱，氧化镥的上限调整为0.10%。

表2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/ % | 氧化物 | 质量分数/ % |
| 氧化铈氧化镨氧化钕氧化钐氧化铕氧化钆氧化铽 | 0.0005—0.200.0005—0.200.0005—0.200.0005—0.200.0003—0.100.0003—0.100.0005—0.10 | 氧化镝氧化钬氧化铒氧化铥氧化镱氧化镥氧化钇 | 0.0003—0.100.0003—0.100.0003—0.100.0001—0.100.0001—0.100.0001—0.100.0001—0.20 |

2.2.2方法2：电感耦合等离子体质谱法

试样以硝酸或盐酸溶解，在稀酸介质中，以氩等离子体为离子化源，直接进行质谱测定。测定时以内标法进行校正。

通过本次修订，扩展了方法2的测定范围，详情见下表3。将氧化铈的下限调整为0.00005%，氧化钐，氧化钆，氧化铽，氧化钇的下限调整为0.00003%，将氧化铕，氧化镝，氧化铒，氧化镱的下限调整为0.00002%，将氧化钬，氧化铥，氧化镥的下限调整为0.00001%。

表3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数 ∕% | 氧化物 | 质量分数 ∕% |
| 氧化铈氧化镨氧化钕氧化钐氧化铕氧化钆氧化铽 | 0.000 05—0.010.000 05—0.010.000 05—0.010.000 03—0.010.000 02—0.010.000 03—0.010.000 03—0.01 | 氧化镝氧化钬氧化铒氧化铥氧化镱氧化镥氧化钇 | 0.000 02—0.010.000 01—0.010.000 02—0.010.000 01—0.010.000 02—0.010.000 01—0.010.000 03—0.01 |

三、主要试验的分析、综述报告

3.1方法1：电感耦合等离子体原子发射光谱法

3.1.1条件实验部分

3.1.1.1 共存元素的干扰试验

本部分实验采用基体匹配法来校正基体干扰，而被测元素的干扰试验，在14个同一样品La2O310mg/mL中分别加入2000µg/g的单一被测元素进行测定，其中Pr(422.533nm)Tb(350.917nm)分别受Sm2O3的干扰，Nd(430.357nm)受Pr6O11干扰，其他谱线在此浓度下，相互之间没有干扰。

对有干扰的元素分别做了干扰系数，Sm2O3对Pr(422.533nm) Tb(350.917nm)的干扰系数分别为0.65和0.01，Pr6O11对Nd(430.357nm)的干扰系数为0.01。根据轮廓图和干扰试验，由于Sm2O3对Pr(422.533nm)的 干扰影响较大，本法删除了Pr(422.533nm)这条分析线。

 3.1.1.2 酸度对测定的影响

制备酸度分别为1+99、1+49、1+19、2+23、1+9的试验用溶液，它们均含有La2O310mg/mL、其他14个稀土杂质含量均为0.5µg/mL。在同一仪器试验条件下检测出各元素的信号强度，参照方法GB/T18115.1-2006(方法1)给出的酸度，本次试验以1+19酸度下的信号值为基准信号值，求得各酸度间的信号强度比值，经观察得知：随着酸度的增大，各元素的信号值略有下降。酸度太高信号值要减小，但是若采用低酸度，则容易引出沉淀的析出而堵塞管路，因此本法依旧选用1+19的酸度。

3.1.1.3 功率对测定条件的影响

制备一份试验用溶液，酸度为1+19盐酸，含有La2O310mg/mL、其他14个稀土杂质含量均为1µg/mL。在同一仪器，不同功率的试验条件下检测出各元素的信号强度及其背景强度，求得各被测元素的信背比。通过观察比较，发现提高功率可以增加信号值，背景值也增加，并且信背比随着功率的增加而降低。因此要作综合考虑。本文依旧采用方法GB/T18115.1-2006（方法1）使用的1000W为本方法的工作功率。

3.1.1.4 基体浓度对测定的影响

制备基体浓度分别为0g/L、2g/L、4g/L、8g/L、10g/L、12g/L、14g/L、16g/L的试验用溶液，其他14个稀土杂质含量均为１µg/mL,在同一仪器相同试验条件下检测出各元素的信号值。以0g/L样品溶液测得的信号值为基准信号值，求得各基体浓度之间的信号强度比值。结果表明，基体浓度对测定的影响较大，随着基体浓度增大,信背比下降,考虑到测定下限的问题, 要作综合考虑。因此采用基体匹配法校正基体对测定的影响。本文采用基体浓度10mg/mL。

3.1.1.5 方法的定量测定下限

 在选定的测定条件下，用基体空白溶液对被测元素测定11次，以空白值的3倍标准偏差相应的浓度值作为比较仪器性能的检出限，10倍标准偏差相应的浓度值作为本方法的测定下限，测定下限为0.0001%～0.0005%。

3.1.1.6 方法回收率

称取基体氧化镧样品三份，基体浓度为10mg/mL，分别加入稀土杂质的量为20µg/g，100µg/g，1000µg/g，测定其回收率，方法回收率在92%~110%之间，方法准确可靠。

3.1.1.7 方法精密度

按试验方法步骤对统一样进行独立11次测定，考察本方法的精密度，相对标准偏差在0.55%~7.9%之间，方法准确可靠。

#### 3.1.1.8 不同方法比对

采取ICP-AES和ICP-MS两种不同方法对方法重叠部分的5个统一样品，进行结果比对。比对结果良好。数据略。

3.1.1.9 与氧化镧标准样品的结果比对

按试验方法步骤分别对两个标样GSB04-2603-2010, GSB04-2604-2010进行了平行样测试，基体浓度为10g/L,测定值在扩展不确定度范围内，本方法数据准确可靠。

3.2 方法2：电感耦合等离子体质谱法

3.2.1条件实验

3.2.1.1 测量同位素峰的选择

一般选择丰度大且无同量异位素干扰的同位素为测量峰。

 3.2.2.2 基体效应试验

 以>99.9995%氧化镧配制成含10 ng/mL稀土杂质而基体浓度不同的溶液,测定其信号值。以无基体时所测信号值为1.00，其它浓度的样品所测信号值与其之比。结果表明，基体抑制效应明显，且随基体浓度的升高，抑制加强，作为内标元素的Ga、Rh、In、Cs、Re也相应变化，因此均能不同程度地补偿基体抑制作用。进样浓度低，易沾污，且称样误差加大；进样浓度高则易堵塞雾化器喷嘴和锥体或加大记忆效应，基体浓度从0.1 mg/mL～1.0 mg/mL逐渐升高时，基体抑制明显加强，本法选择进样浓度为0.3 mg/mL。

3.2.2.3 加料回收试验及内标元素的选择

考察了以Ga、Rh、In、Cs、Re五种元素作为内标的校正效果，不同内标的回收率在91％～123％之间，通过In内标校正，回收率达92％～116％，Cs内标校正，回收率达99％～113％，本方法采用Cs内标。

3.2.2.4 样品酸度的选择

为了确定实际样品分析中所用硝酸酸度，配制均含10 ng/mL稀土杂质的不同酸度的0.3 g/L氧化镧溶液，测定其信号值，以（1+49）酸度的样品溶液所测信号值为1.00，其它酸度的样品所测信号值与其之比，随酸度的升高，被测元素信号相对值略有降低，作为内标元素的Ga、Rh、In、Cs、Re也相应变化，基本能补偿酸度的作用，本工作选择硝酸酸度为（1+49）。

3.2.2.5 检出限和测定下限

对空白值进行独立11次测定，以3倍标准偏差相应的浓度值作为比较仪器性能的检出限，由10倍标准偏差并综合进样浓度和精密度实验估算出本方法的测定下限为0.1 µg/g～0.5 µg/g

3.2.2.6 功率、雾化气流量对离子信号的影响

为考察仪器工作条件对测定的影响，本文试验了功率、雾化气流量对离子信号的影响。0.3 g/L氧化镧基体中含10ng/mL稀土杂质溶液所测得的信号值与1000W、0.90L/min时无基体的相应杂质所测信号值之比。结果表明，功率、雾化气流量的变化对被测元素离子信号相对值有明显的影响，同时内标元素也发生相应变化，基本上均可得到有效补偿，考虑到RF发生器的大功率管使用寿命、灵敏度及锥体上记忆的影响，本工作选择功率为1000 W，雾化气流量为0.90 L/min。

3.2.2.7 标准加入法、外标法、基体匹配法结果比对

 对同一样品测定，采用标准加入法、基体匹配法、外标法分别进行了计算，三种方法数据大多比较接近，外标法最为方便，一般情况下可满足分析要求，本工作选择外标法。

3.2.2.8 精密度试验

对五个La2O3统一样品（La–1#、La–2#、La–3#、La–4#、 La–5#）进行测定，进样浓度为0.3mg/mL，以Cs为内标，按外标法计算，五个样品首选峰测量值相对标准偏差为0.98%～7.95％。

四、标准水平分析

本标准修订过程中，由起草单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，修订后的方法更能紧密联系实际，充分考虑了检测仪器设备的性能更新和产品标准要求的提升，进一步扩展了方法的检测范围，更深一步的研究了基体干扰，提升了检测结果的可靠性。故本标准达到国内领先，国际先进水平。

五、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，可适用于单一稀土金属及氧化物产品中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镧产品标准技术要求，具有快速、准确的特点。标准文本内容表述合理，格式规范。

六、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准不涉及专利。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

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、贯彻标准的要求和措施建议，包括：

——组织措施

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

标准颁布实施后，首先保证电感耦合等离子体光谱仪和质谱仪等相关设备的各项参数能保证检测要求，加强操作人员对仪器使用及维护保养的培训，学习掌握样品前处理技术，加强对仪器设备的使用管理，定期对仪器进行维护保养并记录。

 江阴加华新材料资源有限公司

 二〇一九年七月三十一日