稀土国家标准《镧铈金属及其化合物化学分析方法 第1部分：铈量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》（送审稿）编制说明

**一、工作简况**

1.1 立项目的

随着新能源汽车和混合动力汽车行业的发展，金属镧和金属铈的需求量也大幅增加。而金属铈作为危险品由于易氧化，从生产、包装到运输、使用，各个环节都对产品提出了更高的要求，所以有用金属镧铈代替金属铈的趋势。镧铈化合物产品占全年稀土产量75%左右，主要用于新型抛光粉原料、制备石油裂化催化剂等。另外它们均可用作单一稀土氧化物、混合稀土金属及各种稀土盐的原料，还广泛用于化工，冶金轻纺，农业等领域，在市场上占有较大的份额。镧铈金属及其化合物在生产过程中铈含量的波动范围较大，对铈含量的测定就显得尤为重要，目前的测试方法是采用电感耦合等离子体发射光谱法，这种方法对于测试微量元素，精度很高，测主元素误差较大，不同实验室之间分析结果的差值达到了0.8%，而且分析周期较长，不适合生产的在线质量监控。

本方法采用硫酸亚铁铵滴定法测定样品中铈含量，测试周期大大缩短，测试精度也大幅提高，但目前国内还没有统一标准来规范，不同实验室之间的分析结果缺乏可比性。因此急需制定此项分析方法标准，以指导和规范镧铈产品的生产、贸易活动，促进产业的发展。

1.2 任务来源

国标（北京）检验认证有限公司于2017年底，向全国稀土标准化技术委员会提出了《镧铈金属及其化合物化学分析方法第1部分：铈量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》立项建议。全国稀土标准化技术委员会于2018年12月4日在福建福州召开了2018年第六次稀土标准工作会，对《镧铈金属及其化合物化学分析方法第1部分：铈量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》进行了任务落实，项目编号为：20182088-T-469，计划完成周期为12个月，并确定由国标（北京）检验认证有限公司负责该项国家标准起草工作。根据全国稀土标准化技术委员会稀土标委[2018]44号文件的要求，该标准项目试验及验证单位情况见表1。

表1国家标准《镧铈金属及其化合物化学分析方法 第1部分：铈量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》

任务落实情况

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 计划号 | 项目名称 | 起草单位 | 第一验证单位 | 第二验证单位 |
| 20182088-T-469 | 镧铈金属及其化合物化学分析方法 第1部分：铈量的测定 硫酸亚铁铵滴定法 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 虔东稀土集团股份有限公司、湖南稀土金属材料研究院 | 赣州有色冶金研究所、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、乐山有研稀土新材料有限公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |

1.3 标准项目编制工作组单位简况

国标（北京）检验认证有限公司是国家有色金属及电子材料分析测试中心、国家有色金属质量监督检验中心的挂靠单位。公司除了装备有大量国际先进水平、国内领先水平的分析检测设备，还拥有大量自主知识产权的技术，主要有：材料中微量、痕量杂质元素的原子发射光谱、ICP质谱及辉光放电质谱分析技术；金属及无机材料溶解、分离、富集样品处理技术；标准物质、标准溶液研制生产校准仪器技术。应用国际先进分析检测仪器设备研究开发新技术新方法，并获得专利30余项。起草了200余个国家标准、行业标准，研制标准样品/物质100余种。国标（北京）检验认证有限公司是北京有色金属研究总院（我国有色金属行业规模最大的综合性研究开发机构）下属的二级单位。自总院进行稀土分离提纯起，即开始从事稀土矿物和各种稀土产品的检测工作。作为主要的稀土分析研究的单位，国标公司成为了中国稀土学会理化检验专业委员会的挂靠单位，在推动我国稀土分析科研方面做出了贡献。

1.4 主要工作过程

1.4.1国内外标准的收集

本标准为首次起草，未查到其它与本标准完全一致的国内或国外标准。

1.4.2主要工作过程

——2018年12月，全国稀土标准化技术委员会召开任务落实会，确定由国标（北京）检验认证有限公司起草本标准，虔东稀土集团股份有限公司、赣州有色冶金研究所、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司等共9家单位参与起草验证。

——2019年4月至2019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。

——2019年9月初，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10月下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11月参加稀土标委会负责将预审稿及编制说明挂网证求更广泛的意见，召开标准预审会。

——2020年2月至4月根据预审会意见，进行补充试验。

——2020年6月18日前，主起草单位修改预审稿形成标准送审稿，更新编制说明、意见汇总处理表等，并将相关资料（电子版）发送至稀土标委会秘书处，挂网征求更广泛的意见，召开标准审定会。

**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

试样用盐酸或硝酸溶解后，在磷酸介质中，高氯酸将三价铈氧化为四价，于稀硫酸介质中，在尿素存在下，用亚硝酸钠溶液还原高价锰，以苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行滴定。本标准满足镧铈金属及其化合物中25%～80%铈含量的测定。

2.3 意见汇总处理

发送《征求意见稿》的单位数共有40个，其中收到《征求意见稿》后，回函的单位数有12个，回函并有建议或意见的单位数有10个。具体意见如表2：

表2 意见汇总处理表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出  单位 | 处理  意见 | 备注 |
| 1 | 1 | 由于很多产品含量达不到30%，建议下限改为25%。 | 虔东稀土集团  股份有限公司 | 采纳 | 已修改。 |
| 2 | 3.8 | 因亚砷酸钠试剂有剧毒且很难买到，且亚硝酸钠能满足消除锰离子的干扰，建议直接使用亚硝酸钠试剂即可。 | 虔东稀土公司  股份有限公司 | 采纳 | 经试验，亚硝酸钠能满足消除锰离子干扰，征求意见稿中更改。 |
| 3 | 3.11.1 | 配置0.015mol/L硫酸亚铁铵称取质量应为5.88g。 | 四川江铜稀土  有限责任公司 | 采纳 | 已修改。 |
| 4 | 5.3 | 空白实验中，“两次滴定体积之差为空白值”表述不明确。 | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 采纳 | 改为“第一次消耗的硫酸盐铁铵体积减第二次消耗的硫酸亚铁铵的体积，该体积差即为空白值”。 |
| 5 | 5.3 | 方法中做了移取10.00ml硫酸高铈的空白试验，建议增加移取2.00ml和5.00ml硫酸高铈的空白试验。 | 赣州有色  冶金研究所 | 采纳 | 经试验，加入5.00mL硫酸高铈的空白样品，稳定性良好。已改为5.00mL。 |

**三、主要试验的分析、综述报告**

3.1条件实验部分

3.1.1溶解方式试验

氧化镧铈试料中由于铈含量高，溶解反应较缓，故需确定一种较好溶解方式，确保样品溶解完全且相对反应较快。设计三种溶解方式，即HCl+3mL H2O2；HNO3+5d H2O2；HCl+5d H2O2。

结果表明，采用HNO3+5d H2O2方式溶解可达到预期效果，结论和原试验报告一致。数据略。

由于镧铈金属及碳酸镧铈试料遇酸反应剧烈，极易溶解，故不作讨论。

3.1.2均一性试验

为判定样品均一性，提高检测准确性，减小误差，分别对镧铈金属、氧化镧铈、碳酸镧铈进行均一性试验。分别采取直接称取样品溶解后滴定及称取大样溶解后定容、分取两种方式进行试验，以滴定结果的相对标准偏差来判定采用何种称取方式。

结果表明，氧化镧铈可直接称取、溶解、滴定，而镧铈金属和碳酸镧铈需称取大样分取、溶解、滴定，结论和原试验报告一致，数据略。

3.1.3磷酸和高氯酸加入量及硫酸浓度试验

为确定磷酸和高氯酸加入量及硫酸浓度，设计条件实验，保证其它条件不变，分别改变磷酸加入量、高氯酸加入量、硫酸浓度，以得到最佳的酸加入量。

通过观察实验现象可知，磷酸加入量低于10mL 时，在氧化过程极易因为氧化时间长造成磷酸附着于瓶底，后续硫酸无法提取高价铈；高氯酸加入量大于3mL时，氧化过程中烟雾浓密，使得观察液面反应情况困难；硫酸浓度变化无明显影响。结论和原试验报告一致，数据略。

3.1.4锰离子含量对测定的影响

由于在将二价铈氧化为四价铈的同时，锰离子也会被氧化为高价，在滴定铈的过程中，高价锰离子也消耗滴定液。故若试样中含有锰离子，势必会对滴定结果造成误差。为了考察锰离子含量对滴定结果的影响，设计条件实验。即在氧化前，在定量的高纯氧化铈溶液中加入不同含量的锰标准溶液，发现氧化后，加入0.2%锰离子的试液呈现微紫色，而未加入锰离子和加入0.1%锰离子的相同浓度的高纯氧化铈溶液中，并未呈现微紫色，并且滴定结果也证明，当锰量高于0.1%时，则其会造成测定结果偏高。结论和原试验报告一致，数据略。

3.1.5消除锰离子干扰试验

若试料中含有0.1%以上锰离子或氧化后试液呈现紫色，则需将高价锰离子还原。在两个已知铈含量且铈量相同的试液中，均加入定量锰离子，氧化后，一个试液在滴定前加入亚硝酸钠及尿素，另一个直接滴定，计算两种条件下的结果误差。

结果表明亚硝酸钠在尿素存在下可还原高价锰以消除锰离子干扰，结论和原试验报告一致，数据略。

3.1.6 加入不同体积硫酸高铈溶液对空白值的影响

分别移取2.00mL、5.00mL、10.00mL硫酸高铈溶液于300mL三角瓶中，加入50mL硫酸溶液，加10mL磷酸溶液，加入指示剂。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至终点后，再移取10.00mL硫酸高铈溶液于该三角瓶中，再滴定至终点。第一次消耗的硫酸盐铁铵体积减第二次消耗的硫酸亚铁铵体积，该体积差即为空白值。

结果表明，不同体积的硫酸高铈对空白值及测定结果无明显影响，但是加入5.00 mL和10.00 mL空白值的数据更加稳定，故选择加入滴定体积更小的5.00 mL硫酸高铈作为空白。

3.1.7准确度试验

由于镧铈金属试样和氧化镧铈试样中铈量超过50%，无法使用加标回收进行方法准确性的验证，只能通过ICP-AES进行La-Ce配分试验，并参照GB/T 14635-2008《稀土金属及其化合物化学分析方法稀土总量的测定》对氧化镧铈进行进行了稀土总量的测定，对其配分结果进行校正。碳酸镧铈样品对其加标1倍，进行回收率试验。

结果表明，配分结果与滴定结果基本一致，且回收率良好。

对碳酸镧铈试样进行加标实验，即称量5g样品溶解后定容于250mL容量瓶中，分取10mL至250mL锥形瓶中，并加入30mg氧化铈标准溶液，计算加标回收率。

结果表明，加标回收率结果在98.76%-101.50%，回收率良好。

3.1.8 精密度试验

按分析步骤对镧铈金属试样、氧化镧铈试样、碳酸镧铈试样进行多次分析，得到相对标准偏差数据。

结果表明，镧铈金属试样的相对标准偏差在0.08%-0.33%；氧化镧铈试样的标准偏差在0.10%-0.35%；碳酸镧铈试样的标准偏差在0.13 %-0.32%，精密度良好。

**四、标准水平分析**

**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，与其他现行标准不冲突。

**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、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。

**八、贯彻标准的要求和措施建议，包括：**

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

二〇二〇年五月二十日