**稀土国家标**准《镧铈金属及其化合物化学分析方法 第2部分 》（送审稿）编制说明

一、工作简况

1.1立项目的

《镧铈金属及其化合物化学分析方法 第2部分 稀土量的测定 》于2018年首次制定，目前，国标中没有相对应的分析方法，大部分情况都是参照国（行）标方法。在参照采标过程中发现存在不系统、不科学、不规范等很多弊端，难以适应市场上客户的需求，当发生争议时无可参照的标准，对我们稀土市场是不利的。建立镧铈金属及其化合物中稀土配分化学分析方法，有效解决稀土元素检测质量不高等问题而引发的贸易争议，促进镧铈产品生产、研发及下游应用的发展,为有色金属行业生产、科研及贸易发展等各方面提供技术支持，同时对该系列产品的市场行为提供产品质量参照，对国内、国外该类产品的质量提供一个可借鉴的标准参照。

1.2任务来源

中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司于2017年底，向稀标委提出了《镧铈金属及其化合物化学分析方法第2部分稀土量的测定》的起草建议，于2018年底获得批复。全国稀土标准化技术委员会于2018年12月3日至5日在福建省福州市召开了2018年度第六次全国稀土标准工作会议，确定由中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司负责国家标准《镧铈金属及其化合物化学分析方法第2部分稀土量的测定》的起草。

2018年根据“国家标准委关于下达2018年第三批国家标准制修订计划的通知”［国标委发（2018）60号］，《镧铈金属及其化合物化学分析方法第2部分稀土量的测定》项目任务正式下达，项目编号为：20182092-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]44号文件的要求，该标准项目电感耦合等离子发射光谱法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 |
| 20182092-T-469 | 镧铈金属及其化合物化学分析方法第2部分：稀土量量的测定 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 包头稀土研究院、包头华美稀土高科有限公司 | 北京（国标）检验认证有限公司、赣州晨光稀土新材料股份有限公司、广东珠江稀土有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、有研稀土新材料股份有限公司 |

1.3标准项目编制工作组单位简况

中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司建于1961年，是世界最大的稀土生产、科研和贸易基地，是我国稀土行业第一家上市公司。其“白云鄂博”牌商标、“物华”牌商标为国家驰名商标，并在美国、日本等国家完成注册。2012年被评为“内蒙古自治区主席质量奖”。

公司主要生产经营稀土原料产品（稀土盐类、稀土氧化物及稀土金属）、稀土功能材料产品（稀土磁性材料、抛光材料、贮氢材料、发光材料、催化材料）和部分稀土应用产品（镍氢动力电池、稀土永磁磁共振仪、LED灯珠）。经过50多年的发展，北方稀土已拥有近40家包括直属厂（分公司）、全资、控股、参股公司，分布全国10个省（市）自治区，拥有稀土冶炼、功能材料、深加工应用产品的完整产业链，是跨地区、跨所有制、多领域的高科技企业集团。目前，公司冶炼分离产能8万吨/年、稀土金属产能1万吨/年，稀土原料产能位居全球第一；稀土功能材料中磁性材料合金3万吨/年，产能居全球第一；抛光材料产能14000吨/年、贮氢合金3000吨/年，占据国内市场份额半数以上；发光材料1000吨/年。在稀土应用产品领域，已建成年产100台稀土永磁磁共振成像仪生产基地，混合汽车用圆形镍氢动力电池100万只/年能力，LED封装60亿颗/年。分析检测中心是公司的中心实验室，拥有中国合格评定国家认可实验室（CNAS）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，出色地完成了大量的检测业务。建厂以来承担了多项国家/行业标准分析方法的相关起草、验证工作。近年来，北方稀土下游产品销售收入占比逐年增加，稀土功能材料及其延伸产品的销售收入占比超过30%，产业结构不断优化，初步构建起由规模速度型粗放增长向质量效益型集约增长转变的企业发展新模式。

1.4主要工作过程

1.4.1主要工作过程

——2017年10月，编写国标起草标准项目建议书和可研报告。

——2017年11月，向全国稀土标准化技术委员会提出立项申请。

——2018年11月，获得国标委的批复，项目计划编号：20182092-T-469

——2018年12月，全国稀土标准化化技术委员会召开任务落实会，确定由中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司起草本标准，包头稀土研究院、包头华美稀土高科有限公司、北京（国标）检验认证有限公司、赣州晨光稀土新材料股份有限公司、广东珠江稀土有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、有研稀土新材料股份有限公司8家单位参与起草验证。

——2019年1月至2019年6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7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11月13至16日，在福建泉州市召开预审会议。根据会上讨论内容形成会议纪要，并于11月20日前将会议纪要发送至稀土标委会秘书处。

——2019年12月至2020年3月根据泉州会议纪要，完成相关补充试验，准备审定会资料。

——2020年6月16日至19日，在浙江省杭州市召开审定会。

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镧铈金属及其化合物化学分析方法稀土量的测定方法1：镧、铈量的测定 ICP-OES法

试样以硝酸分解，以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。将其它稀土杂质减去后用归一的方法得出各元素含量。

表2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数/% | 被测元素 | 质量分数/% |
| 镧 | 20.00~40.00 | 铈 | 60.00~80.00 |

2.2.2镧铈金属及其化合物化学分析方法稀土量的测定方法2：稀土杂质量的测定ICP-OES法

方法原理：试料以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定，以基体匹配法校正基体对测定的影响。

表3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数/% | 被测元素 | 质量分数/% |
| 镨、钕、钐 | 0.0040~0.50 | 铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、钇 | 0.0020~0.50 |

三、主要试验的分析、综述报告

**1、镧、铈量的测定**

1.1 分析谱线的选择

稀土元素的发射光谱十分丰富而且复杂，可以作为分析线者很多，根据仪器谱线库提供谱线的灵敏度和干扰情况，预选分析线，再结合镧铈产品的镧铈分量，用2#、3#、4#、5#标准工作溶液进行扫描峰叠加，对被测元素的多条谱线进行了考察，通过绘制了系列标准的轮廓图和工作曲线图，分析各条谱线的受稀土元素的干扰情况、工作曲线的相关系数、信噪比和强度，选择无谱线重叠干扰，或谱线干扰量可以忽略不计且信背比高的谱线作为分析线。

 通过试验选取La 398.852 nm、Ce 413.765 nm。

1.2共存被测元素间的光谱干扰

在选定的分析线波长下，综合了镧铈产品的测定范围和其产品标准中稀土杂质含量的指标要求，以纯试剂标准系列溶液做校准曲线，考查了试液中可能共存的12种非稀土元素Fe、Ca、Al、Mg、Mo、Pb、Zn、Si、Na、W、Ti、Cu及单一稀土对镧、铈测定的干扰情况。结果表明，在基体浓度0.2mg/mL时，稀土杂质及12种非稀土共存元素（表4）对镧、铈测定的干扰很小，可以忽略。

1.3 酸度对测定的影响

用氧化镧铈2#样品制备基体浓度均为0.2mg/mL,酸度（硝酸）分别为1+99、1+49、1+19、2+23、1+9的试验用溶液，在同一仪器试验条件下检测出各元素的信号强度。以1+19酸度下的信号值为基准信号值，求得各酸度的信号强度比值。

通过试验：酸度对测定结果基本无影响，本法选用1+19的酸度。

1.4功率对测定条件的影响

用氧化镧铈2#样品制备酸度为1+19硝酸，基体浓度为0.2mg/mL。在功率为900W、1000W、1100W、1200W条件下，检测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。

通过试验：提高功率可以增加信号值，但背景值也增加，信背比随着功率的增加而略有下降。综合考虑，本单位选用的功率为1000W。

1.5进样浓度对测定的影响

用氧化镧铈2#样品制备进样浓度分别为0.1mg/mL、0.2mg/mL、0.3mg/mL的溶液，测定其配分。

通过试验：进样浓度对测定的影响不大，本文采用基体浓度0.2mg/mL。

1.6溶解方法的选择

称取3份氧化镧铈2#样品0.25g（精确到0.0001g）试料于100 mL烧杯中，按表6溶解条件放置低温电热板加热至完全溶解，冷却后移入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。按照试料中所含氧化稀土总量，分取一定体积试液于50mL容量瓶中,以硝酸（1+19）稀释至刻度，混匀，使得试液中氧化稀土总量为0.2mg/mL。

通过试验：1#加酸条件，样品完全溶解，溶解时间短。2#加酸条件，样品溶解不完全，结果也偏低。3#加酸条件，样品完全溶解，但溶解时间较长。综合考虑采用5mL硝酸(1+1)，加3~4滴过氧化氢溶解试样。

1.7 样品均匀性检验

按表9称取氧化镧铈2#、镧铈金属1#、氯化镧铈1#试样，按照分析方法制成试液中稀土总量为0.2mg/mL。

通过试验：试料的均匀性很好，满足实验的要求，综合考虑选择了氧化镧铈称取0.25g试料、镧铈金属称取2.00g试料，氯化镧铈称取2.00g。

1.8 准确度实验

1.8.1对照实验

在选定的测定条件下，将统一样的测定结果与X荧光法测定结果进行对照。

通过试验：本方法与X-荧光法结果基本吻合，准确度较好。

1.8.2 回收率实验

为了考察方法的准确性，试验采用了配制模拟样品1#（La2O325%和 CeO75%）和模拟样品2#（La2O335%和 CeO265%），测定计算回收率。

通过试验：镧、铈元素的回收率都能满足分析要求。

1.9 精密度试验

为了考察本方法的精密度，对9个统一样品（氯化镧铈1#、2#、3#；氧化镧铈1#、2#、3#、4#；镧铈金属1#、2#）分别进行了11次重复测定，统计平均值和相对标准偏差。

另外本实验选择氧化镧铈1#进行统一样氧化镧铈5#的合成。实验步骤如下：称取0.4000g氧化镧铈1#和0.1g氧化铈标准样品于250 mL烧杯中，加入少量水和5mL硝酸（1+1），并滴加过氧化氢，加热至完全溶解，冷却后移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。分取4mL上述试液于100mL容量瓶中，以硝酸（3.1）稀释至刻度，混匀，使得试液中稀土总量约为0.2mg/mL，此时镧、铈配比约为25%：75%，待测。

通过试验：统一样品的相对标准偏差较小，精密度较好。

**2、稀土杂质量的测定**

2.1 分析谱线的选择

根据仪器谱线库提供谱线的灵敏度和干扰情况，预选分析线，再结合镧铈产品的镧铈分量，用系列标准溶液进行扫描峰叠加，对被测元素的多条谱线进行了考察，通过绘制了系列标准的轮廓图和工作曲线图，分析各条谱线的受稀土元素的干扰情况、工作曲线的相关系数、信噪比和强度，选择无谱线重叠干扰，或谱线干扰量可以忽略不计且信背比高的谱线作为分析线。

2.2 共存元素的干扰

2.2.1 共存非稀土元素干扰试验

根据产品标准中其含量的最高值配制12个非稀土杂质的混合液并对其进行测定，测定结果：非稀土杂质的最高含量对各待测元素测定下限所产生的相对干扰量皆小于10%，因此，样品中非稀土杂质的干扰可忽略。

2.2.2 共存稀土元素干扰试验

综合了镧铈金属及其化合物中稀土杂质含量的指标要求，以纯试剂标准系列溶液做校准曲线，考察了共存元素，含量为上限量时在待测元素所选择分析谱线上进行干扰扫描，得到干扰浓度。

共存元素上限浓度对待测元素谱线产生干扰量小于0.01µg/mL ，干扰可忽略。有干扰的谱线计算其干扰限量。

2.3 待测溶液基体浓度的选择

为确保实验方法具有较低的测定下限，同时满足《镧铈金属》产品标准稀土杂质指标的要求，本实验选择5mg/mL的基体浓度进行检测。

2.4 基体元素配分变化的影响

根据产品标准的要求，镧、铈2种基体元素的配分波动范围分别为：镧20%-40%、铈60%-80%。本实验镧、铈按35：65的配分比，在5mg/mL基体浓度下配制系列标准溶液。

为考察系列标准溶液（6.5）的普遍适用性，通过改变镧、铈配分比，在5mg/mL基体浓度下配制不同浓度的稀土杂质溶液，以系列标准溶液（6.5）为工作曲线，进行氩等离子体光谱测定，计算回收率。

通过试验：基体元素镧、铈按35：65配分比配制的系列工作曲线适用于镧铈不同配分比样品中稀土杂质的测定。

2.5 方法检出限

在选定的测定条件下，对工作曲线空白溶液测定11次，计算其标准偏差，以3倍的标准偏差确定本方法的检出限，以10倍标准偏差并结合进样浓度确定本方法的测定下限。

通过试验：确定测定下限：Pr、Nd、Sm为≤0.0040%； 其他杂质为≤0.0020%。

2.6 精密度实验

对氧化镧铈1#、氧化镧铈2#、氧化镧铈3#、氧化镧铈4#进行精密度实验（实验结果见表9-1、表9-2、表9-3、表9-4），结果表明，各统一样多数稀土杂质含量低于本方法测定下限，使用上述统一样无法完成稀土杂质量的精密度实验。因此，需要通过向氧化镧铈中标加稀土杂质的方式合成统一样，进行精密度实验。本实验选择氧化镧铈3#完成统一样的合成。实验步骤如下：称取0.5000g 氧化镧铈3#于250mL烧杯中，加入5mL硝酸（3.1）3~4滴过氧化氢（3.3），低温加热至溶解完全，冷却至室温，转入100mL容量瓶中，分别加入标准溶液，以水稀释至刻度，摇匀。制成基体浓度为5mg/mL，13种稀土杂质浓度为0.1μg/mL、0.2μg/mL、5μg/mL、25μg/mL的待测溶液。氩等离子体上进行测定。实验结果见表10-1、表10-2、表10-3、表10-4。

2.7 准确度实验

2.7.1 标加回收实验

针对Pr、Nd、Sm，增加加标0.2ug/mL试验，通过试验：被测元素回收率在92.13 %-108.82 %间波动，结果令人满意。

2.7.2 方法比对实验

采用ICP-MS法测定合成统一样中稀土杂质含量，所得结果与本方法测定结果进行比对。测定过程中，钆、铽质量数干扰严重，未能准确定值。通过试验：本方法测定结果与ICP-MS法相差较小，本方法的准确度较高。

四、标准水平分析

本标准制定过程中，由起草单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，目前国内外尚未发现镧铈金属及其化合物中配分量的测定方法。本标准属首次制定，具有分析速度快、准确性高、方法易掌握的优点，能满足稀土生产企业、下游企业和国内外贸易需求，填补了国内外对该产品检测的空白，标准文本内容表述合理，格式规范，标准整体上能够达到国内先进水平。

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，适用于镧铈金属及其化合物产品中稀土元素的测定；测定范围合理，准确度和精密度完全满足镧铈金属及其化合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。

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。

——过渡办法

自本标准发布日起至实施日止，为标准的过渡期，由于本标准为首次制定，在此期间，本标准可等效使用。

十、废止现行有关标准的建议

无

十一、其他应予说明的事项

电感耦合等离子体发射光谱法的检测速度快、检测范围宽，能够满足检测市场上更多客户的需求。

 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司

 二〇一九年十月二十日