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 硅量的测定》（预审稿）编制说明

**一、工作简况**

1.1立项目的

于2003年制定的《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法硅量的测定 钼蓝分光光度法》（GB/T12690.7-2003）中，只规定了一种检测方法——钼蓝分光光度法，该标准已运行十几年。近年来电感耦合等离子体发射光谱分析技术在检测领域普及率较高，应用范围广，在检测速度，检测范围、检测结果准确度方面具有明显的优势，考虑引入这项已成熟的分析检测技术并与产品标准接轨，使之能达到国际标准水平，所以在修订原标准的同时，增加电感耦合等离子体发射法测定硅量的方法制定势在必行。

1.2任务来源

包头稀土研究院于2017年11月，向全国稀土标准化技术委员会提出了《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 硅量的测定》的修订建议，修订原钼蓝分光光度法，并新增电感耦合等离子体发射光谱法，于2018年11月获得批复。全国稀土标准化技术委员会于2019年1月23日至24日，在浙江省宁波市召开了2019年度《钪稳定铈锆复合粉》等11项稀土国家、行业标准任务落实会议，会议上根据“国家标准化管理委员会关于下达第四批推荐性国家标准计划的通知（国标委发函[2018]83号）”文件精神，《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 硅量的测定》项目任务正式下达。项目编号为：20184316-T-469，计划完成时间为2020年12月。该标准项目包括钼蓝分光光度法（方法1）及电感耦合等离子体发射光谱法（方法2）两个部分。项目内容及验证单位情况见表1。

表1 任务落实情况表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 计划号 | 项目名称 | 起草单位 | 第一验证单位 | 第二验证单位 |
| 20184316-T-469 | 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 硅量的测定 方法1分光光度法 | 包头稀土研究院 | 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 | 赣州湛海工贸有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、广东省工业分析测试中心、江苏金石稀土有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、 |
| 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 硅量的测定方法 ICP-OES法 | 包头稀土研究院 | 淄博加华新材料资源有限公司、乐山有研稀土新材料有限公司 | 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）、钢研纳克检测技术股份有限公司、内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院(国家稀土产品质量监督检验中心)、厦门稀土材料研究所 |

1.3标准项目编制工作组单位简况

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”和“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，出色地完成了大量国内外委托的检测业务。建院以来承担多项国家/行业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/行业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，该项目实施期间，包头稀土研究院借鉴已有科研成果、发挥自身优势保证项目顺利推进。

1.4主要工作过程

1.4.1 前期调研工作

本方法中稀土金属及其氧化物中的硅为产品的控制指标之一，常见产品的硅含量数值范围较为集中，不能满足方法检测范围及种类。接到任务后，包头稀土研究院认真总结了前期的工作经验，查阅了大量的文献，并积极联系、采购实验材料，为该方法的修订做了必要的准备工作。

1.4.2标准编制讨论会

稀土金属及其氧化物中硅含量的测定方法虽然在检测中被广泛应用，但方法仍存在诸多问题。例如，氧化铈等样品则需要硝酸溶解后转体系进行测量，金属中盐酸无法溶解的碳化硅、氮化硅等均无法测出导致实际结果偏低，国标规定的测定波长段，氧化钕等有色化合物颜色吸光度高等问题。为此，包头稀土研究院专门组织了研究小组对该方法进行了讨论并制定初步的研究方案。

1.4.3 标准工作安排

2019年10月31日前，牵头起草单位完成试验报告，将试验报告及统一样发送至其他起草单位及验证单位。

2020年1月15日前，一验证单位提出验证报告，并返回至起草单位。

2020年2月29前，在一验单位验证无疑义后，二验单位开始进行精密度验证，提出精密度数据，并返回至起草单位。

2020年4月15日前，起草单位完成征求意见稿及编制说明，发送至稀土标委会秘书处及有关单位进行意见征集。

2020年5月15日前，稀土标委会负责将预审稿及编制说明挂网征求更广泛的意见及建议，召开标准预审会。

2020年6月30日前，在预审会的基础上，对预审稿、编制说明、意见汇总处理表进行修改、调整，标准编制小组达成一致意见后形成送审稿并将相关资料（电子版）发送至稀土标委会秘书处。

2020年7月31日前，稀土标委会负责将送审稿及编制说明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

2.1.1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。

2.1.2根据测定元素的不同，最终确定各元素测定方法的允许差。

2.1.3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。

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：钼蓝分光光度法

由于本项目为《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第7部分 硅量的测定 钼蓝分光光度法》的修订任务，本方法对样品溶解条件、混合溶剂用量及熔融时间、抗坏血酸用量、显色波长、显色时间等实验条件进行了试验与修订。

2.2.2方法2：电感耦合等离子体原子发射光谱法

试料用硝酸溶解，在稀酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，采用基体匹配法进行光谱测定。计算试样中硅的含量。

本方法为首次制定，适用不同种类的稀土样品，测定范围为0.010 %~0.20 %。

**三、主要试验的分析、综述报告**

3.1 方法1钼蓝分光光度法

3.1.1 测定范围

稀土金属及其氧化物中硅含量的测定范围(质量分数):0.0010%~0.20%

3.1.2 方法原理

测定稀土氧化物中二氧化硅含量时，试料用无水碳酸钠—硼酸混合熔剂熔融，稀硝酸浸出；测定稀土金属及其氧化物中酸溶硅含量时，试料用硝酸溶解。在0.12 mol/L ~0. 25 mol/L的酸性介质中，硅与钼酸铵生成硅钼杂多酸，用草—硫混酸分解磷、砷杂多酸，用抗坏血酸还原硅钼杂多酸为蓝色低价络合物，于分光光度计波长830nm处测量其吸光度。

3.1.3试剂和材料

3.1.4仪器

3.1.5试样

3.1.6分析步骤

3.1.7分析结果的计算与表述

3.2条件实验的选择

3.2.1样品酸溶硅溶样酸的选择

分别选用盐酸及硝酸溶解，并按实验步骤进行显色比色并计算结果，从结果可以看出对于氧化物采用盐酸或硝酸溶解，结果差异不大；对于金属样品采用硝酸溶解比盐酸溶解的测定值高，分析原因是由于金属样品中常含有盐酸无法完全溶解的氮化硅、碳化硅，采用硝酸溶解可完全溶出。根据结果最终决定采用硝酸（1+2）溶解。

3.2.2混合熔剂用量及熔融时间选择

 分别选用不同熔融时间及不同熔剂用量，观察熔融后样品状态，从结果可以看出熔剂用量少则熔融不完全，熔融时间长则因为熔剂蒸发导致样品析出。当混合溶剂用量为4g，熔融时间为15min是样品即可完全熔融。

3.2.3熔融样品酸化实验

按标准方法进行实验。样品熔融后，分别选用不同用量的酸进行熔块提取试验，同时按实验方法进行后续测定。结果表明硝酸（1+2）用量在为20mL时，样品熔块溶解完全，SiO2回收完全。

3.2.4波长选择

 选择曲线最高点（20µgSiO2）和流程空白按标准方法进行显色，测量其在450nm—900nm波长范围的吸光度；同时分别称取1.0000g 十五种稀土氧化物，按标准方法进行溶解，定容于50ml容量瓶，分取10mL至25mL比色管定容，分别在700nm-900nm波长范围内以水为参比测量吸光度，其中钕、镝、饵、铥在选择的波长下有吸光度，其余稀土元素无吸光度。根据干扰最小，最大吸收原则选择830nm为吸收波长。

3.2.5硅钼杂多酸室温稳定时间的选择

 选取室温(20℃）稳定时间分别为5min、10min、15min、20min。按照方法2.5进行试验，结果表明室温稳定时间分别为5min、10min时硅钼杂多酸的形成不完全导致实验结果明显偏低，室温稳定时间分别为15min、20min时硅钼杂多酸形成完全，测定结果稳定性好，所以选用硅钼杂多酸室温稳定时间为15min。

3.2.6抗坏血酸加入量的选择

选择抗坏血酸的加入量分别为0.20L、0.50L、0.75 mL、1.0 mL。按照标准方法进行试验，试验结果可知抗坏血酸的加入量为0.2mL时硅钼杂多酸的还原不完全, 实验结果明显偏低，抗坏血酸的加入量分别为0.5 mL、0.75 mL、1.0mL时硅钼杂多酸的还原完全，结果稳定可靠，所以选择抗坏血酸加入量为0.5 mL。

3.2.7显色时间的选择

 室温(20℃)条件下，设定显色时间分别为5 min、10min、15 min、30 min、60min、120min、150min,按照标准方法进行试验，试验结果可知显色时间分别为5min，10 min时硅钼蓝发色不完全，导致实验结果明显偏低，显色时间不小于15 min时硅钼蓝发色不完全，可保证实验结果准确可靠，所以选择显色时间为15min。

3.2.8准确度与精密度实验

3.2.8.1加标回收实验

准确称取1.0000g（精确到0.0001g）氧化铈(SiO2%=0.0018%)样品和0.2000g(精确到0.0001g)氧化镨钕(SiO2%=0.10%)样品各俩份，分别按照酸容硅和全硅的测定方法溶解试样，分别定容于50mL、200mL容量瓶中；同时称取2.0000g(精确到0.0001g)金属镝(SiO2%=0.13%)样品两份，按照酸溶硅测定方法溶解试样，定容于200mL容量瓶中。根据含量范围分别移取2份试液于25mL比色管中，一份按照方法进行试验，另一份分别按表10加入硅标液，按照方法进行实验，结果测得加标回收率在98.4%-103.0%之间，实验结果比较理想，此方法稳定可靠。

3.2.8.2精密度实验与结果比对

取二氧化铈、金属镝、氧化镨钕、氧化镨钕合成样品四种样品，按照实验方法对统一样进行11次测定，计算样品测定的标准偏差和相对标准偏差，结果RSD%在2.22%~6.28%之间，同时与ICP—OES测定结果相吻合，此方法稳定可靠。

3.2.9检出限及测定下限

根据国际纯粹和应用化学联合会对检出限L的规定：L=3Sbk，测定下限=3.3L。

式中：3为根据90%置信水平确定的系数；Sb为空白多次测得信号的标准偏差；k为方法的灵敏度（校准曲线斜率）。按标准方法重复测量酸溶解及碱熔融的空白各10次，记录其吸光度并计算其标准偏差Sb，根据结果综合考虑规定方法的测定下限为0.0010%

3.3结论

本方法确定SiO2测定范围：0.0010%～0.20%，测定稀土氧化物中二氧化硅含量时，试料用无水碳酸钠—硼酸混合熔剂熔融，稀硝酸提取；测定稀土金属及其氧化物中酸溶硅含量时，试料用硝酸溶解。样品用对硝基酚溶液和氨水调节试液酸度，选择硫酸加入量为0.4mL，钼酸铵加入量为2.5mL，室温放置时间为15min，硫磷混酸加入量为5mL，抗坏血酸加入量为0.5mL，显色时间为15min。波长选择830nm。该方法具有灵敏度高、选择性好、稳定可靠，可操作性强等优点，RSD在2.22%~6.28%能准确测定稀土金属及其氧化物中硅含量。

3.2 方法2：电感耦合等离子体发射光谱法

3.2.1测定原理

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，采用基体匹配法进行光谱测定。

3.2.2条件实验

3.2.2.1共存元素干扰试验

试样中可能存在的稀土与非稀土元素对待侧元素是否有干扰，干扰量有多大，通过试验进行验证。作为共存元素的各稀土元素对被测元素的干扰量均 <1.0 %，各非稀土元素对被测元素的干扰量均 <0.50 %，满足分析检测的要求。

3.2.2.2 方法检出限试验

在选定的测定条件下，对试剂空白溶液测定11次，以其10倍的标准偏差作为方法中被测元素的检出限。在检出限已知的情况下，方法的测定下限与测定试液的浓度有关。本方法的测定下限为0.010 %，因此基体浓度需为5 mg/mL。

3.2.2.3 称样量试验

金属样品较容易出现偏析现象，因此被测元素的含量有时与样品称样量多少有关。为保证样品中被测元素含量均匀，试验了不同称样量对测定结果的影响。因为金属镱中二氧化硅的含量小于测定下限，不能提供数据参考。对于金属钆样品，0.40 g与0.84 g、2.10 g中所测元素含量一致，因此称取0.40 g金属样品可保证样品所测元素含量均匀。

3.2.2.4 溶样酸选择试验

本方法所测硅量为酸溶硅的含量，因此试验了盐酸与硝酸对金属样品中所测元素的溶解程度。由结果可知，金属样品采用盐酸与硝酸溶解，结果差别很大。稀硝酸与浓硝酸对样品中硅的溶解能力一致。因此方法采用稀硝酸或浓硝酸溶解样品。

3.2.2.5 精密度试验

因为稀土金属及其氧化物涉及的试样种类较多，除单一稀土元素样品外，也有组成不同的稀土元素混合样品。试验选取镨钕氧化物、金属钆、金属镱作为统一样，这几个样品包括了氧化物、金属、稀土混合物及单质，具有一定的代表性。

称取0.50 g镨钕氧化物样品，溶解后，分别加入不同浓度二氧化硅标准溶液各11份于100mL不同容量瓶中，制成镨钕氧化物-样品1，镨钕氧化物-样品2，镨钕氧化物-样品3。分别测定各样品并计算其精密度。

称取0.43 g金属钆样品，溶解后，分别加入不同浓度二氧化硅标准溶液各11份于100mL不同容量瓶中，制成Gd-样品1，Gd-样品2，Gd-样品3、Gd-样品4。分别测定各样品并计算其精密度。

称取0.435 g金属镱样品，溶解后，分别加入不同浓度二氧化硅标准溶液各11份于100mL不同容量瓶中，制成Yb-样品1，Yb-样品2，Yb-样品3。分别测定各样品并计算其精密度。

由精密度结果可看出，镨钕氧化物、金属钆、金属镱系列样品的含量范围从0.010 %左右到0.20 %左右，相对标准偏差均小于10%，满足分析检测的要求。

3.2.2.6 回收率试验

在选定的测定条件下，在镨钕氧化物、金属钆、金属镱样品中各加入一定浓度的硅标液，进行标准加入回收实验。回收率结果在92 %~102 %之间，满足分析检测的要求。

3.2.2.7 结果比对试验

为检验方法准确度，将所测样品镨钕氧化物、金属钆、金属镱的结果分别与分光光度法所测结果进行了比较。因为镨钕氧化物中二氧化硅的结果小于本方法测定下限，结果为标加后的测定结果与标加值的差值，与分光光度法结果一致。Gd-样品2（Si）与 Yb-样品1（Si）样品结果与法分光光度法结果一致。

**四、意见汇总**

根据项目计划安排，各验证单位在验证过程中反馈的意见汇总见表2。

表2 验证单位意见汇总表

| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2.5.4 | 对于二氧化铈的水浴溶解时间比较长，建议用聚四氟乙烯烧杯直接低温溶解样品,以提高检测效率。 | 赣州有色冶金研究所 | 采纳 | 更改方法描述为“于沸水浴中或控温电热板上95℃加热至溶解完全” |
| 2 | 2.7.1 | 测试范围0.0010%~0.20%，建议增加接近0.20%的样品精密度试验。 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 采纳 | 增加合成氧化镨钕（SiO2=0.20%）样品精密度测定，结果平均值0.198，SD=0.00439RSD%=2.22% |
| 3 | 2.5.4 | 建议允许使用可控温电热板作为热源低温溶解样品，可提高检测效率。尤其是含有氧化铈样品的溶解，水浴加热耗时较长，且残余双氧水不易完全分解。根据标准文本描述，控制加热时，溶液不沸腾即可； | 赣州湛海新材料科技有限公司 | 采纳 | 更改方法描述为“于沸水浴中或控温电热板上95℃加热至溶解完全” |
| 4 | 2.6.5 | 建议绘制曲线时，将标液移取体积修改为：0ml，0.5ml，1.0ml，1.5ml，2.0ml，3.0ml和4.0ml。这样移取标液的体积为等距增加，且操作更方便； | 不采纳 | 标准曲线选点为结合方法检出限及测定含量范围综合考虑。 |
| 5 | 2.5.4 | 加入双氧水助溶的样品需充分加热以除去多余的双氧水。 | 不采纳 | 标准文本 “蒸至溶液呈黄色”时已除去过氧化氢，不用再单独描述。 |
| 6 | 2.7.1 | 测试范围0.0010%~0.20%，建议精密度试验增加接近0.2%的样品 | 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 采纳 | 增加合成氧化镨钕（SiO2=0.20%）样品精密度测定，结果平均值0.198，SD=0.00439RSD%=2.22% |
| 7 | 2.5.4 | 建议用聚四氟乙烯烧杯直接低温溶解样品，以提高检测效率，特别是氧化铈的溶解，水浴需要2-3小时以上才能溶清； | 采纳 | 更改方法描述为“于沸水浴中或控温电热板上95℃加热至溶解完全” |
| 8 | 2.7.1 | 建议酸溶硅和碱熔硅都做精密度试验。 | 不采纳 | 已通过加标回收证明酸溶、碱溶方法均可靠，精密度并无区别。 |
| 9 | 2.5.4.5 | 比色管经磨口处理，容易造成硅污染，添加试剂需注意，或者在塑料烧杯中添加试剂及反应，最后移入比色管定容。 | 不采纳 | 显色体系为酸性并不会腐蚀比色管，同时又空白实验保证。 |
| 10 | 2.7.1 | 统一样品范围下限0.0018%，该方法下限0.0010%不合适。 | 广东省工业分析测试中心 | 不采纳 | 方法测定下线由空白实验确定检出限及测定下线，同时结合称样量，工作曲线最低点等综合考虑。 |
| 11 | \ | 无意见 | 江苏金石稀土有限公司 | \ |  |
| 12 | \ | 无意见 | 国合通用测试评价认证股份公司 | \ |  |

**五、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，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。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，适用于单一稀土金属及氧化物产品中硅元素的测定；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。

**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**

**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，在此期间，新旧版标准都被视为有效。

**十、废止现行有关标准的建议**

本标准发布实施之日起，旧版本自然废止。

**十一、其他应予说明的事项**

新版标准中方法2电感耦合等离子体发射光谱法的检测方法，为客户提供更多的检测手段，满足检测市场上更多客户的需求，便于数据检测向产业化发展，预计未来可产生可观的经济效益。

包头稀土研究院

 二〇二〇年三月二十日