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7月7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。

——2020年7月14日，以网络会议形式召开2020年第三次稀土标准工作会议。

**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 1.1-2020《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。本标准适用于镧铈金属中铈量，测定范围是55.00%~85.00%；氧化镧铈中氧化铈量，测定范围是55.00%~85.00%；碳酸镧铈中氧化铈量的测定，测定范围是25.00%~50.00%；氯化镧铈中氧化铈的测定，测定范围是20.00%~45.00%。

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6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 | 2 | 方法原理中“用亚硝酸钠溶液将紫红色的高价锰还原为无色的二价锰”后建议增加：消除锰的干扰 | 湖南稀土金属材料研究院 | 采纳 | 已修改。 |
| 3 | 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。 |
| 4 | 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。 |
| 5 | 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标准滴定溶液体积减第二次消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，该体积差即为空白值”。 |
| 6 | 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5.00mL和10.00mL空白值的数据更加稳定，故选择加入滴定体积更小的5.00mL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%；氧化镧铈试样的相对标准偏差在0.10%-0.35%；碳酸镧铈试样的相对标准偏差在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

二〇二〇年七月五日