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4部分》编制说明

一、工作简况

1.1立项目的

《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》于2000年首次制定，近年来电感耦合等离子体发射光谱分析技术水平有了大幅的提高，检测速度，检测范围都有了显著改变，考虑与产品标准接轨，使之能真正达到国际标准的水准，所以修订该标准势在必行。最近10年ICP-MS在国内的使用率大幅上升，刺激了使用电感耦合等离子体质谱仪测定稀土中杂质含量的需求。

1.2任务来源

根据“国家标准化管理委员会委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）”，“工业信息化部办公厅关于印发2018年第四批行业标准制修订计划的通知（工信厅科［2018］73号）”文件精神，全国稀土标准化技术委员会于2019年1月23-24日在浙江省宁波市召开了“钪稳定铈锆复合粉”等11项稀土国家标准、8项稀土行业标准的任务落实工作。《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第4部分 钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定》项目任务正式下达，项目编号为：20184315-T-469，计划完成时间为2020年中旬。根据全国稀土标准化技术委员会稀土标委［2019］06号文件的要求，该标准项目包括电感耦合等离子发射质谱法（方法2）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 |
| 20184315-T-469 | 稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法第4部分：钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定 | 江西理工大学、广东珠江稀土有限公司、包头稀土研究院 | 方法1：虔东稀土集团股份有限公司、江苏金石稀土有限责任公司；方法2：包头华美稀土高科有限公司、国合通用测试评价认证股份公司；方法3：赣州国检中心、厦门稀土材料研究所 | 方法1：湖南稀土金属材料研究院、赣州有色冶金研究所、乐山有研稀土新材料有限公司、江阴加华新材料资源有限公司；方法2：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、湖南稀土金属材料研究院；方法3：中国工程物理研究院化工材料研究所、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）、江西省分析测试中心 |

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”、“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（CNAS）、内蒙古技术监督局的计量认证（CMA）及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，为包头市、内蒙古地区稀土产品进出口以及国内外各企业、贸易公司服务，出色地完成了大量国内外委托的检测业务。建院以来承担50%以上的国家稀土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稀土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，在本项目实施期间，包头稀土研究院可借鉴已有科研成果、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国内外标准的收集

本标准是基于GB/T 18115.4-2006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。

1.4.2方法2主要工作过程

——2019年1月，全国稀土标准化化技术委员会召开任务落实会，确定由江西理工大学、广东珠江稀土有限公司、包头稀土研究院修订本标准，包头华美稀土高科有限公司、国合通用测试评价认证股份公司等单位参与起草验证。

——2019年2月至2019年10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10月末，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。

——2020年5月末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。

——2020年6月初，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。

——2020年7月，根据审定会意见进行文本修改，并形成标准报批稿。

1.4.3 根据GB/T 1.1，进行格式性修订。

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，用质谱法直接测定除铽、镝、钬以外的稀土杂质元素，选铯为内标元素；铽、镝、钬经C272微型柱分离钕基体后，进行质谱测定，选铊为内标元素。测定时以内标法进行校正。

修改了测量范围（原方法测定范围0.0001%~0.050%），将氧化镧、氧化铈、氧化钆测定范围调整为0.00002%~0.020%；将氧化镨、氧化钐、氧化铕、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇测定范围调整为0.00001%~0.020%；将氧化铽、氧化镝、氧化钬测定范围调整为0.00005%~0.010%，详情见下表2。

表2

|  |  |
| --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% |
| 氧化镧、氧化铈、氧化钆 | 0.00002~0.020 |
| 氧化镨、氧化钐、氧化铕、氧化铒氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇 | 0.00001~0.020 |
| 氧化铽、氧化镝、氧化钬 | 0.00005~0.010 |

三、主要试验的分析、综述报告

方法2：电感耦合等离子体质谱法

3.1.除编辑性修改外主要技术变化如下：

修改了测量范围（原方法测定范围0.0001%~0.050%），将氧化镧、氧化铈、氧化钆测定范围调整为0.00002%~0.020%；将氧化镨、氧化钐、氧化铕、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇测定范围调整为0.00001%~0.020%；将氧化铽、氧化镝、氧化钬测定范围调整为0.00005%~0.010%；

修改了采用C272微型分离柱分离钕基体后，进行质谱测定时选用铊为内标元素。；

修改了盐酸淋洗液浓度（0.020mol/L）为盐酸淋洗液（0.0050mol/L）；

修改了试料中试样量：“稀土杂质（质量分数）0.0001%~0.0050%,试样量0.25g”修改为“稀土杂质（质量分数）0.00001%~0.010%,试样量0.25g”，“稀土杂质（质量分数）>0.0050%~0.050%，试样量0.1g”修改为“稀土杂质（质量分数）>0.010%~0.020%,试样量0.1g”；

修改了洗脱液管路流速：将洗脱液管路流速1.5±0.1mL/min改为（1.0±0.1mL/min）；

修改了淋洗液（0.0050mol/L）淋洗时间：将淋洗时间由20min改为30min；

修改了收集分离液的10mL比色管改为10mL或50mL比色管；

增加了TODGA负载硅藻土分离基体，测定铽、镝、钬的分离方法。

3.2条件实验部分

3.2.1酸介质和酸度对测定的影响

测定稀土元素时（2+98）盐酸和（2+98）硝酸介质均可，本实验不经分离钕基体检测其它稀土元素选择硝酸作为检测时的酸介质，需要分离钕基体检测其它稀土元素时选择盐酸作为检测时的酸介质；酸度对测定的影响很小，本方法选用（2+98）硝酸酸度或（2+98）盐酸酸度。

3.2.2溶样酸量的选择

 考虑到基体元素和检测元素的性质，加入不同量的硝酸，低温加热至恰溶解完全，本实验选择溶样酸量与样重比例需满足4: 1。

基体浓度和内标元素的选择

考虑获得低检测下限、高回收率及干扰底值低、基体浓度的实验条件，本方法选择基体浓度为0.5mg/mL；选择元素Cs为内标元素。分离钕基体后选择元素Tl为内标元素

3.2.3质量数的选择

稀土元素的质量数的选用原则是尽量选取丰度大，且无同量异位素干扰的同位素峰。本方法稀土元素的质量数见研究报告中表5和补充研究报告中表3；

3.2.4检出限和检测下限

稀土元素La、Ce、Gd的测量下限为≤0.2ug/g；Y、Pr、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu的测量下限为≤0.1ug/g，Tb159、Dy163、Ho165测量下限为≤0.5ug/g。

3.2.5方法回收率

La、Ce、Gd、Y、Pr、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu的回收率在86.97%~127.20%之间，Tb、Dy、Ho回收率在85.00%~85.38%之间，证明方法可行。

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，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。在国家标准中利用电感耦合等离子体质谱仪的碰撞反应池测定钙元素的含量，目前在国内的有色金属行业中乃至国际上还没有先例，探索新的方法，也是本次修订的创新点所在。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，适用于单一稀土金属及氧化物产品中部分非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，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

无。