ICS 77.120.99

H 65

#  XB

**中 华 人 民 共 和 国 稀 土 行 业 标 准**

**XB/T ×××－202×**

铈锆复合氧化物

Cerium Zirconium Composite Oxides

（送审稿）

××××－××－××发布 ××××－××－××实施

**中华人民共和国工业和信息化部** 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本文件起草单位：

XB/T XXX—202X

铈锆复合氧化物

1 范围

本文件规定了铈锆复合氧化物的技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输、贮存及质量证明书。

本文件适用于采用化学法生产的铈锆复合氧化物，铈锆复合氧化物主要应用于机动车尾气净化催化剂、可挥发性有机废气净化催化剂等。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12690 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

GB/T 16484.12 氯化稀土、碳酸轻稀土化学分析方法 第12部分：硫酸根量的测定 GB/T 17803 稀土产品牌号表示方法

GB/T 17803-2015 稀土牌号表示方法

GB/T 20170.1 稀土金属及其化合物物理性能测定方法 稀土化合物粒度分布的测定

GB/T 20170.2 稀土金属及其化合物物理性能测定方法 稀土化合物比表面积的测定

XB/T 607 汽油车排气净化催化剂涂层材料试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 铈锆复合氧化物 Cerium zirconium composite oxides

以铈和锆(可含少量铪)的化合物为主原料，并掺杂一定量的非铈稀土化合物，经化学反应生成的多元复合氧化物。

3.2 新鲜比表面积 Fresh specific surface area

 是指铈锆复合氧化物未经老化处理所具有的比表面积。

3.3 老化后比表面积 Aged specific surface area

是指铈锆复合氧化物经过1000℃，10小时空气中高温处理后所具有的比表面积。

3.4 老化 Aging

指铈锆复合氧化物经过高温热劣化的过程，目的是评判铈锆复合氧化物的高温稳定性能。

4 技术要求

4.1产品分类

铈锆复合氧化物产品按照化学成分分为高铈（CZCO-HC-60）、中铈（CZCO-MC-50）、低铈（CZCO-LC-40）三类产品。尽管市场上铈锆复合氧化物配分种类较多，但主要成分包括氧化铈、氧化锆（含少量氧化铪）及少量掺杂的其他非铈稀土氧化物，如氧化镨、氧化镧、氧化钇、氧化钕等。以氧化铈含量高低为依据，按照高铈、中铈、低铈进行产品分类，该种产品分类可包括目前市场上的铈锆复合氧化物产品，具有普适性和代表性。

4.2 产品牌号

根据GB/T 17803, 铈锆复合氧化物牌号由铈锆复合氧化物英文首字母、铈含量高低和数字组成，共分三个层次，其中第一层次表示铈锆复合氧化物产品名称，用其英文首字母“CZCO”表示；第二层次表示该产品的类别，铈含量高低，分别用高铈（HC）、中铈(MC)、低铈(LC)英文首字母表示；第三层次表示该产品铈的质量百分含量范围数值，分别以高铈（60）、中铈（50）、低铈（40）表示，其中60代表氧化铈含量大于60wt%；50代表氧化铈含量40~60wt；40代表氧化铈含量小于40wt%。在第一层次、第二层次和第三层次之间分别用“-”分开。由此产品牌号表示为：高铈（CZCO-HC-60）、中铈（CZCO-MC-50）、低铈（CZCO-LC-40）。

CZCO-╳╳- ╳╳

第三层次 表示该产品的铈的质量百分含量范围数值

 第二层次 表示该产品的铈含量高低

 第一层次 表示铈锆复合氧化物产品名称

示例：

CZCO-HC-60如：CeO2：70wt%，ZrO2：20wt%，其他非铈稀土氧化物合量：10wt%

 CZCO-MC-50如：CeO2：50wt%，ZrO2：40wt%，其他非铈稀土氧化物合量：10wt%

CZCO-LC-40如：CeO2：30wt%，ZrO2：60wt%，其他非铈稀土氧化物合量：10wt%

4.3 化学成分

产品的化学成分应符合表1的规定。需方如有特殊要求，供需双方可另行协议。

表1 化学成分

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 产品牌号 | CZCO-HC-60 | CZCO-MC-50 | CZCO-LC-40 |
| 化学成分/wt% | CeO2 | ＞60 | 40~60 | ＜40 |
| ZrO2+HfO2 | ＜40 | 40~60 | ＞60 |
| 其他非铈稀土氧化物合量 | ≤20 | ≤20 | ≤20 |
| 非稀土杂质含量不大于 | Fe2O3 | 0.01 |
| SiO2 | 0.02 |
| CaO | 0.01 |
| ZnO | 0.005 |
| Al2O3 | 0.02 |
| Na2O | 0.02 |
| Cl- | 0.01 |
| SO42- | 0.03 |
| PbO | 0.001 |
| （水分+灼减）合量/wt% | ≤4 |

4.4 比表面积和粒度

产品的比表面积和粒度应符合表2的规定。需方如有特殊要求，供需双方可另行协议。

表2 比表面积和粒度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 产品牌号 | CZCO-HC-60 | CZCO-MC-50 | CZCO-LC-40 |
| 新鲜比表面积/m2/g | ＞60 | ＞50 | ＞50 |
| 老化后比表面积/m2/g | ≥35 | ≥40 | ≥40 |
| 粒度D50/µm | 1~10 |
| 粒度D90/µm | ＜30 |

4.5 外观

4.5.1产品为固体粉末，根据配分不同呈现出不同颜色，如黄色、棕色。

4.5.2产品应该洁净，无目视可见的夹杂物。

5 试验方法

5.1 化学成分

5.1.1 氧化铈、氧化锆、其他非铈稀土氧化物的含量分析方法可采用X射线荧光光谱（XRF）和电感耦合等离子体光谱（ICP）测定方法进行测定。其中电感耦合等离子体光谱（ICP）测定方法按照本标准附录测试方法进行，可用于本标准铈锆复合氧化物表1中氧化铈、氧化锆、其他非铈稀土氧化物的准确含量测定。X射线荧光光谱（XRF）测试参照XB/T 607规定的方法进行。具体情况，供需双方可进行协商选用。

5.1.2非稀土杂质含量及水分的分析方法按照GB/T 12690的规定进行。

5.1.3 非稀土杂质中硫酸根含量分析按照GB/T 16484.12的规定进行。

5.1.4 灼减量的分析方法参照GB/T 12690.2的规定进行，灼减量焙烧条件为1000℃，1小时空气气氛下高温焙烧。

5.2 比表面积和粒度

5.2.1新鲜和老化后比表面积的测试按照GB/T 20170.2的规定进行。

5.2.2粒度的测试按照GB/T 20170.1的规定进行，

5.3 数值修约

数值修约按照GB/T 8170的规定进行。

5.4 外观质量

产品外观质量检测采用量具，在自然光下目视检查。

6 检验规则

6.1 检验与验收

6.1.1产品由供方质量检测部门进行检验，保证产品符合本文件规定，并填写产品质量证明书。

6.1.2需方应对收到的产品进行检验，如检验结果和本文件规定不符，应在收到产品之日起2个月内向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，可委托双方认可的单位进行，并在需方共同取样。

6.2 组批

产品应成批提交检验，每批应由同一牌号、同一规格、同一批号的产品组成。

6.3 检验项目

每批产品应进行化学成分、物理性能和外观质量检验。

6.4 取样和制样

6.4.1 取样件数按表3的规定进行。

表3 取样件数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 件（袋或桶）数 | 1~5 | 6~49 | 50~100 | ＞100 |
| 取样件（袋或桶）数 | 件（袋或桶）数的100% | 5 | 件（袋或桶）数的10%只进不舍取整数 | 件（袋或桶）数的平方根只进不舍取整数 |

6.4.2在每件（袋或桶）内层塑料袋中心点及其周围等距离处再取三点，将四点处的样品混合均匀，然后采用四分法得到该件（袋或桶）的代表性取样。取样完毕后外层塑料袋（或桶）应保持完好密封状态。

6.5 检验结果判断

6.5.1化学成分、物理性能分析结果与本文件规定不符合时，则从该批产品中取双倍试样对不合格项目进行重复检验，如仍有不合格项，则判该批产品为不合格品。

6.5.2外观质量检验不合格时，则直接判该批产品为不合格品。

7 标志、包装、运输、贮存及质量证明书

7.1 标志

每袋（或桶）外注明：

1. 供方名称；
2. 产品名称、牌号、规格；
3. 批号；
4. 净重、毛重；
5. 出厂日期及“防潮”标志或字样。

7.2 包装

产品密封包装于双层塑料袋中，或再放入编织袋、桶或箱中，每编织袋、桶或箱净重5kg、10kg、25kg、50kg、500kg。如需方有特殊要求，则供需双方另行协商。

7.3 运输、贮存

产品运输时严防淋雨吸潮；

产品应贮存于干燥、通风、无腐蚀的仓库内，不得露天堆放和接触地面。

7.4 质量证明书

每批产品应附上质量证明书，注明：

a) 供方名称；

b) 产品名称、牌号、规格；

c) 批号；

d) 净重和件数；

e) 各项分析检验结果及检验部门印记；

f) 本文件编号；

g) 出厂日期；

h) 其他。

**附 录**

**（规范性附录）**

**铈锆复合氧化物中氧化铈、氧化锆及其他非铈稀土氧化物含量的测定：**

**电感耦合等离子体光谱测定方法**

1. **范围**

本附录规定了铈锆复合氧化物中氧化铈、氧化锆及其他非铈稀土氧化物含量的测定。测定范围（质量分数）：氧化铈、氧化锆：20~90%；其他非铈稀土氧化物：≤20%。

1. **方法原理**

将试样和硫酸铵、过氧化氢、硫酸试剂置于消解罐中，180℃恒温6小时溶解，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。测定结果进行归一化处理。

1. **试剂**
	1. 硫酸铵，优级纯
	2. 过氧化氢（30%），优级纯
	3. 硫酸（1+4），优级纯
	4. 硝酸（1+1），优级纯
2. **仪器**
3. 电感耦合等离子体光谱仪，分辨率<0.006nm（200nm处）。
4. 光源：氩等离子体光源。
5. 仪器示例



图1. 电感耦合等离子体光谱仪示意图

1. **试样**

铈锆复合氧化物于105℃加热1小时，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

1. **分析步骤**
2. 试料

称取试样，使试料中铈锆复合氧化物的量为0.500g，精确至0.0001g。

1. 分析试液的制备
2. 将试料（6.1）置于100mL的聚四氟乙烯内衬杯中，依次加入0.5g硫酸铵（3.1）、10mL过氧化氢（3.2）、50mL硫酸（3.3），盖上聚四氟乙烯内衬杯盖。将聚四氟乙烯内衬杯放入耐温耐压消解罐（建议不锈钢消解罐）内。将消解罐放入烘箱内，升温至180℃，保温6小时。待消解反应完毕冷却至室温，取出消解罐及其内衬杯，将溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，待用。
3. 取2mL（6.2.1）于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，待用。
4. 贮存溶液和标准溶液的配制

6.3.1氧化铈贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铈（REO（质量分数）>99.5%，CeO2/REO（质量分数）>99.999%），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（1+1），5mL过氧化氢，加热溶解后，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铈。

6.3.2 氧化锆贮存溶液：锆元素标准溶液，1mg/mL，置于100mL容量瓶中备用。此溶液1mL含1mg氧化锆。

6.3.3 其他非铈稀土氧化物贮存溶液（以氧化镧为例）：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镧（REO（质量分数）>99.5%，La2O3/REO（质量分数）>99.999%），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（1+1），低温溶解后，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镧。

6.3.4 其他非铈稀土氧化物贮存溶液（以氧化镨为例）：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镨（REO（质量分数）>99.5%，Pr6O11/REO（质量分数）>99.999%），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（1+1），低温溶解后，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镨。

6.3.5 其他非铈稀土氧化物贮存溶液（以氧化钕为例）：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钕（REO（质量分数）>99.5%，Nd2O3/REO（质量分数）>99.999%），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（1+1），低温溶解后，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钕。

6.3.6 其他非铈稀土氧化物贮存溶液（以氧化钇为例）：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镧（REO（质量分数）>99.5%，Y2O3/REO（质量分数）>99.999%），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（1+1），低温溶解后，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钇。

6.3.7 标准溶液的配制：将贮存溶液（6.3.1~6.3.6）各取10mL移入100mL容量瓶中，然后用水稀释至刻度，混匀制得标准溶液。

1. 测定

6.4.1 推荐分析线

表1 稀土、锆元素的分析线

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 分析线/nm |
| La | 384.901 |
| Ce | 446.021 |
| Pr | 418.948 |
| Nd | 406.109 |
| Y | 437.494 |
| Zr | 256.887 |

* + 1. 测定

将分析标准溶液（6.3.7）、分析试液（6.2.2）同时进行氩等离子体光谱测定。

1. **分析结果**

7.1分析结果的计算

按照式（1）计算待测元素氧化铈的质量分数ω（CeO2），数值以%表示。

ω（CeO2）= $\frac{ρ\*V0\*V2×10-6}{m0\*V1}$×100 （1）

式中：

ρ—自工作曲线上查得被测元素氧化铈的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

V0—试液总体积，单位为毫升（mL）；

m0—试料的质量，单位为克（g）；

V1—移动试液体积，单位为毫升（mL）；

V2—测定试液体积，单位为毫升（mL）。

ZrO2及La2O3等其他非Ce稀土质量分数的计算同CeO2。

7.2分析结果的表述

仪器测量结果直接读数，每次进样后仪器自动测试3次，取平均值得出测试结果。数值修约按GB/T 8170的规定进行。

1. **精密度**
2. 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按表2数据采用线性内插法求得。

表2 重复性限（r）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化铈、氧化锆质量分数/ % | 重复性限（r）/ % | 氧化铈、氧化锆或其他非铈稀土氧化物 质量分数/ % | 重复性限（r）/ % |
| 20~90 | 0.5 | ≤20 | 0.3 |
| 注：重复性限(r)为2.8×Sr，Sr为重复性标准差 |

1. 允许差

实验室之间铈锆复合氧化物中氧化铈、氧化锆及其他非铈稀土氧化物的含量分析结果的差值应不大于表3的允许差。

表 3 允许差（r）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化铈、氧化锆质量分数/ % | 允许差（r）/ % | 氧化铈、氧化锆或其他非铈稀土氧化物质量分数/ % | 允许差（r）/ % |
| 20~90 | 2.5 | ≤20 | 3.0 |

**9、质量保证与控制**

 每周用自制的控制标样（如有国家级或行业级标样时，应首先使用）校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。