**稀土金属及其氧化物化学分析方法**

**第4部分：钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定**

**编制说明**

**预审稿**

**2020年11月10日**

**《**稀土金属及其氧化物化学分析方法 第4部分

**钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》**

编制说明

# 工作简介

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、电感耦合等离子体质谱等仪器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，鉴于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的新发展，以及新的检测仪器电感耦合等离子串联体质谱法(ICP-MS-MS)的强大分析功能，为了丰富标准内容，为标准使用者提供更多的选择，以及体现检测标准的准确性和先进性，有必要建立方法3电感耦合等离子串联体质谱法检测钕中稀土杂质含量。

随着科学技术的不断发展，稀土元素的应用越来越广，各种新材料产品层出不穷，对稀土原材料的纯度要求越来越高。随着稀土产业的发展，需要分析方法标准适应新的产业要求，以便更好地服务于稀土产品及其标准。GB/T18115.4-2006从2006年修订后，现隔已十多年，近几年，随着市场要求的不断提升，对稀土杂质的分析范围、精度要求也不断提高，氧化钕产品标准在2016年已修订，产品分类牌号要求也越来越具体，现在的检测方法已不能与之配套，所以修订该标准势在必行。

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，该标准项目的试验及验证单位情况见。

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

江西理工大学分析测试中心是具有独立开展检测业务活动的分析测试机构，自2003年成立以来， 已拥有总价值约6,000万元的先进大中型分析测试仪器，总面积约2000平方米，在成分与结构分析方面的仪器设备已基本配套， 并于2006年通过资质认定(计量认定)，中心具有雄厚的师资力量与技术力量，是为学校教学、科研提供分析测试服务的公共大平台，也是分析测试技术、方法的研发中心和培养高层次人才的重要实验基地。同时它面向社会开放，积极为地方的科研、经济建设服务。目前，中心拥有等离子体发射光谱仪、等离子体质谱仪、X荧光光谱仪、场发射扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜、多晶X射线衍射仪、单晶衍射仪、热分析系统、激光共焦拉曼光谱、多功能材料物理特性测量系统等40余台的各类大型分析仪器和试验装置。主要分析测试业务范围包括：无机物和有机物成份与结构分析、表面分析、微区形貌及成份分析、热分析和物性测定分析以及未知物质和复杂体系的分离、鉴定等分析测试服务。

测试中心特别在稀土元素的检测方面，做了大量的工作。能够从开采、提取生产到冶炼，以及后面的稀土新材料，提供全面的检测服务。可以测定微量到超高纯的稀土元素产品的成分检测和稀土新材料的表面结构、微区分析和磁性能等的检测。特别是超高纯稀土元素的检测，是中心在稀土检测领域首次完成不需分离，直接测定。基于中心对学校科研和生产单位稀土元素检测过去所做过的工作，江西理工大学分析测试中心有能力保证项目顺利完成。

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。

广东珠江稀土有限公司已有50多年的历史，是中国最大的稀土全分离企业之一，也是中国华南地区规模最大的稀土生产和出口基地。产出约30个品种近60种规格的单一稀土氧化物和稀土化合物。公司产品销售立足于国际市场，产品近60％销往日、美、英、奥地利、东南亚等国家和地区。多年来公司积极参与稀土国行标准的制修订和各种稀土检测标准的验证审核。多次获得“中国有色金属工业科学技术奖”、“全国稀土标准化技术委员会技术标准优秀奖”，广东省实施标准化战略专项奖以及“中色集团科技配套奖”。 为稀土行业的标准化推进做出了一定的贡献，完全有能力承担标准制修订的工作 。

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建立方法标准主要工作过程

全国稀土标准化化技术委员会召开2019年1月23日至24日在浙江省宁波市任务落实会，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组织牵头，广东珠江稀土有限公司负责牵头相关合作单位完成方法1：电感耦合等离子体发射光谱法，包头稀土研究院负责牵头相关合作单位完成方法2：电感耦合等离子体质谱法，江西理工大学负责牵头相关合作单位完成方法3：电感耦合等离子体串联质谱法，虔东稀土集团股份有限公司、江苏金石稀土有限责任公司；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；赣州国检中心、厦门稀土材料研究所等单位参与起草验证。由江西理工大学负责项目的协调、归类和总结该标准方法，提交全国稀土标准化技术委员会审批和上报实行。

虽然新冠疫情的突发严峻事件，各相关单位还是克服困难，按计划认真完成了修订标准的相关工作。

1.4.2.1建立标准方法1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，确定由广东珠江稀土有限公司起草本标准，虔东稀土集团股份有限公司、江苏金石稀土有限公司、湖南稀土金属材料研究院、赣州有色冶金研究所、江阴加华新材料资源有限公司、乐山有研稀土新材料有限公司等6家单位参与起草验证。

——2019年2月至2019年7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8月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12月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。

——2020年5月根据验证报告和意见，增加补充实验，修改征求意见稿并形成预审稿。

——2020年9月，根据审定会意见进行文本修改，并形成标准报批稿。

1.4.2.2建立标准方法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，确定由包头稀土研究院起草本标准，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、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5家单位参与起草验证。

——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9月，根据审定会意见进行文本修改，并形成标准报批稿。

1.4.2.3建立标准方法3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起草本标准，赣州国检中心、厦门稀土材料研究所、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）4家单位参与起草验证。

——2019年2月15日，完成计划任务书递交。对本研究进行调研，开展本研究准备工作，购买高纯稀土原材料（需要考察各个厂家产品质量）及化学试剂，进行必要的实验辅助设备的改造。在原有的基础上开展进一步的实验研究工作

——2019年10月在寻找合适的样品和提纯获得高纯氧化钕标准物。同时开展更深入的实验研究工作，获得检测参数。并进行系统研究总结, 综合分析已有数据,建立钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定的新标准方法。

——2020年6月

与赣州湛海工贸有限公司共同努力，获得满意实验样品zhgm4N。由于各个稀土厂进行分离提纯的时候，有其工艺参数和产品特点，各个厂产品的稀土元素分布相差很大。而高纯氧化钕的提纯，遇到很大困难，到5月底，也只获得5N6的高纯氧化钕。鉴于该项工作一下难有突破，决定应用上次铈标准建立的经验，决定往高纯钕加入混合标准稀土溶液来制作实验样品。同时将新的分析方法和样品发相关单位试用和验证和交流完善。

——2020年9月，根据审定会意见进行文本修改，并形成标准报批稿。

具体工作，见研究报告。

1.4.3 根据GB/T 1.1，进行格式性修订。

# 编制原则与主要内容

2.1 编制原则

标准的文本及格式按照GB/T 1.1-2020给出的规则的规定进行。

2.2主要内容

2.2.1根据目前金属钕及其化合物的生产、应用、贸易要求和方法特点确定测定范围。

2.2.2 根据任务落实会议纪要，确定方法检测的各要素。

2.2.3根据方法对不同稀土元素测定的灵敏度、信号稳定性素和各单位对统一样品的测得测得结果及反馈意见，最终确定方法的允许差。

各单位齐心协力建立适合实际应用的方便的、准确的、先进的和可操作的稀土钕中稀土杂质含量的测定方法。

# 标准主要技术内容

根据目前金属钕及其化合物的生产、应用、贸易要求和方法特点，以及新的检测仪器电感耦合等离子串联体质谱法的强大分析功能，本次方法标准修订，将在原有方法的基础上，修订方法1和方法2，并建立新方法3电感耦合等离子串联体质谱法。

3.1方法1：电感耦合等离子体发射光谱法

试样以盐酸溶解，在稀盐酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定，并用系数校正法校正被测稀土杂质元素间的光谱干扰，以基体匹配法校正基体对测定的影响。

通过本次修订，调整了方法1的测定范围，将氧化镨的下限由0.0080%调整为0.010%，上限由0.100%调整为0.500%；氧化铕的下限由0.0050%调整为0.0005%。详情见下表2

表2方法1测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% | 氧化物 | 质量分数/% |
| 氧化镧 | 0.0020～0.100 | 氧化镝 | 0.0010～0.100 |
| 氧化铈 | 0.0030～0.100 | 氧化钬 | 0.0030～0.100 |
| 氧化镨 | 0.0100～0.500 | 氧化铒 | 0.0005～0.100 |
| 氧化钐 | 0.0030～0.100 | 氧化铥 | 0.0010～0.100 |
| 氧化铕 | 0.0005～0.100 | 氧化镱 | 0.0005～0.100 |
| 氧化钆 | 0.0010～0.100 | 氧化镥 | 0.0005～0.100 |
| 氧化铽 | 0.0010～0.100 | 氧化钇 | 0.0010～0.100 |

3.1.1 条件试验部分

3.1.1.1共存元素的干扰试验

本部分实验采用基体匹配法来校正基体干扰，而被测元素的干扰试验，在14个同一样品Nd2O3 5mg/mL中分别加入10µg/mL的单一被测元素按其他被测元素逐一进行测定，结果表明，所选谱线在此浓度下，相互之间没有干扰。

3.1.1.2 酸度对测定的影响

制备酸度分别为1+99、1+49、1+19、2+23、1+9的试验用溶液，它们均含有Nd2O3 5mg/mL、其他14个稀土杂质含量均为0.5µg/mL。在同一仪器试验条件下检测出各元素的信号强度，本试验以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，随着酸度的增大，各元素的信号值略有下降。若采用低酸度，则容易引起沉淀而堵塞管路，因此本法依旧选用1+19的酸度。

3.1.1.3 功率对测定条件的影响制备一份酸度为1+19盐酸，含有Nd2O3 5mg/mL、其他14个稀土杂质含量均为1µg/mL的溶液。在不同功率下检测出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。结果表明：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，本方法使用1000W工作功率。

3.1.1.4 基体浓度对测定的影响

制备基体浓度分别为0g/L、1g/L、3g/L、5g/L、7g/L、9g/L的溶液各两份，其中一份分别加入14个稀土杂质含量均为1µg/mL,在相同试验条件下检测出各元素的信号值。以基体浓度为0g/L、被测元素为1µg/mL与0µg/mL溶液信号值之差（∆S0）为参比信号值（定为1.00），求得不同基体浓度下被测元素为1µg/mL与0µg/mL溶液的信号值差（∆S1、∆S3、∆S5、∆S7、∆S9），再分别求算∆S1/∆S0、∆S3/∆S0、∆S5/∆S0、∆S7/∆S0、∆S9/∆S0.的比值。结果表明，基体浓度对测定的影响较大，随着基体浓度增大,信背比下降,考虑到测定下限的问题, 要作综合考虑。因此采用基体匹配法校正基体对测定的影响。本文采用基体浓度5mg/mL。

3.1.1.5 方法的定量测定下限

在选定的测定条件下，用基体空白溶液对被测元素测定11次，以强度的标准偏差10倍所对应的浓度为本方法的测定下限，测定下限为0.0005%～0.0100%。

3.1.1.6 方法回收率

称取基体氧化钕样品三份，基体浓度为5mg/mL，分别加入定量的被测元素，测定其回收率，方法回收率在91%~108%之间，方法准确可靠。

3.1.1.7 方法精密度

按试验方法步骤对统一样进行独立11次测定，考察本方法的精密度，相对标准偏差在0.52%~9.35%之间，方法准确可靠。

3.2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。

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%，详情见下3。

表3方法2测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 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 |

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。

3.2.1条件实验部分

3.2.1.1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。

3.2.1.2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

3.2.1.3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；

3.2.1.4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。

3.2.1.5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。

3.3方法3：电感耦合等离子体串联质谱法

稀土元素之间的光谱和质谱干扰严重，受测试技术设备所限，现有分析方法在当时只有通过专用色谱柱分离来完成检测，没有能够无需分离直接准确的检测高纯稀土铈金属及其氧化物中稀土杂质的分析方法。本标准的修改，就是保留和改进原来的技术，并将ICP-MS-MS这项新技术应用于稀土分析检测，建立新的测定方法3,并总结十来年该标准使用的经验，改进分析技术，完善并建立新的标准检测方法,解决高纯钕稀土中痕量稀土杂质元素的分析这个难题。

方法3通过实验条件考察高纯单一稀土元素对待测元素的影响，选择好仪器的双级Q1、Q2的质量数，碰撞反应室气体，得出测定的优化参数，建立无需分离直接测定的方法。通过一系列的条件摸索、方法验证和测试结果总结，建立了单一高纯稀土钕中其它稀土元素不需分离直接测定的方法。

3.3.1 实验部分

3.3.1.1 测定范围

稀土元素测定范围为见表4 。

表4方法3测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 质量分数  % | 测定元素 | 质量分数  % |
| 氧化镧 | 0.00002～0.020 | 氧化镝 | 0.00005～0.020 |
| 氧化铈 | 0.00002～0.020 | 氧化钬 | 0.00005～0.020 |
| 氧化镨 | 0.00001～0.020 | 氧化铒 | 0.00001～0.020 |
| 氧化钐 | 0.00001～0.020 | 氧化铥 | 0.00001～0.020 |
| 氧化铕 | 0.00001～0.020 | 氧化镱 | 0.00001～0.020 |
| 氧化钆 | 0.00002～0.020 | 氧化镥 | 0.00001～0.020 |
| 氧化铽 | 0.00005～0.020 | 氧化钇 | 0.00001～0.020 |

3.3.1.2 方法原理

由于该方法中钕基体对铽、镝和钬的测定存在质谱干扰，难以消除。应用串联质谱ICP-MS-MS的高选择性和分辨率，选择好仪器的双级Q1、Q2的质量数和碰撞反应室气体，得出测定的优化参数，消除基体钕对稀土元素的测定影响，建立无需分离直接准确测定的方法。

试料以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，使用串联质谱法氧气质量转移模式测定镧、铈、镨、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇，氧气质量原位模式测定铕，氨气质量转移模式测定铽。测定时均以内标元素进行校正。

3.3.1.3试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.3.1.4仪器

电感耦合等离子体串联质谱仪，质量分辨率优于（0.8±0.1）amu。

3.3.1.5试样

根据不同稀土含量，称取相应重量的样品。考虑到ICP的雾化和对检测离子质谱的质量数干扰情况，采用硝酸溶解样品。

3.3.1.6分析步骤

将试料置于50 mL烧杯中，加5 mL水、5 mL硝酸，低温加热至溶解完全，煮沸2 min~3 min，取下，冷却至室温，移入50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。分取5.00 mL试液于50 mL容量瓶中，加入2.50 mL混合内标溶液，用硝酸稀释至刻度，混匀，用电感耦合等离子体串联质谱仪测定。

3.3.1.7分析结果的计算与表述

待测稀土元素以质量分数*w3(X)*计，其中*（X）*指不同的稀土元素，按式（1）计算：

*w3*%………………………… (1)



式中：

*k*——各元素单质与其氧化物的换算系数，见表7。计算氧化物含量时，*k*=1;

*ρ*5——待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*ρ4*——空白试验溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V*8——分析测试试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*6——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m3*——试料的质量，单位为克（g）；

*V*7——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

3.3.2条件实验的选择

试验考察了影响分析测定的酸度、质量数、内标元素选择和干扰元素等因素。

3.3.2.1测定酸度条件实验

结果表明，在0.5-10%硝酸浓度范围，测定结果均在允许误差范围内。考虑到防止稀土水解和测定共存稀土浓度的需要，选择5%的硝酸浓度。

3.2.2 加标回收率

通过试样的标准回收试验，得到回收率在93-103%之间，说明本方法测定准确可靠。

3.3.2.3检出限及方法测定下限

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。

3.3.2.4方法精密度

3.3.3结论

本方法通过试验确定了最佳分析条件，建立了测定钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的电感耦合等离子体质谱法。从检测的试样的结果可以证明，该方法准确可靠，操作简单，准确度和精密度均能满足分析的要求。

以上仅是简要说明，具体详细工作内容，见相关研究报告。

# 意见汇总

各个方法的相关制定单位反馈意见如下。

4.1方法1：电感耦合等离子体发射光谱法

### 《标准征求意见稿》意见汇总处理表

标准项目名称：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、镥和钇量的测定

标准项目起草单位：广东珠江稀土有限公司

联系人：宋伟新、梁志杰

联系电话：15818111487、13533555173

时间：2019年11月

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序  号 | 标准章节  编号 | 建议内容 | 提出单位 | 处理  意见 | 备注 |
| 1 | 试验报告 | （1）现有钕中的Pr含量大于此国标上限的情况比较多，因此建议Pr上限再斟酌。  （2）建议参照GB/T18115.1，把标准曲线分成二段，对应不同含量的检测。  （3）1#统一样品的Pr、Sm与提供的数据不符。2#统一样品的Pr与提供的数据不符。 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳  部分  采纳  采纳 | 已修改Pr含量上限为0.5%,增加补充试验。  在原标准系列中增加7、8号标准。  1#统一样品的Pr含量比较低，重新配制统一样品，做补充试验。 |
| 2 | 试验报告 | （1）氧化钕产品标准(GB/T 5240-2015)中牌号Nd2O3-2N5和Nd2O3-2N要求氧化镨含量分别不大于0.30 %和0.50 %，而本标准氧化镨测定上限仅为0.20 %，无法满足产品要求，建议提高标准中氧化镨测定上限至0.50 %。  （2）国标GB/T 18115.4中包含氧化钕和金属钕的测定，但试验报告中未体现出金属钕的测定信息，建议增加相关信息。 | 赣州有色冶金  研究所 | 采纳  采纳 | 已修改Pr含量上限为0.5%,增加补充试验。  已修改，在试样(2.4)、分析结果的计算与表达中(2.7)增加相关信息。 |
| 序  号 | 标准章节  编号 | 建议内容 | 提出单位 | 处理  意见 | 备注 |
| 3 | 试验报告 | 1#、2#样品中Pr、Sm二个元素差异略大，建议再确认一下数据。 | 江阴加华新材料资源有限公司 | 采纳 | 1#统一样品的Pr含量比较低，重新配制统一样品，做补充试验。 |
| 4 | 试验报告 | 无意见 | 江苏金石稀土有限公司 |  |  |
| 5 | 试验报告 | 无意见 | 湖南稀土金属材料研究院 |  |  |
| 6 | 试验报告 | 无意见 | 乐山有研稀土新材料有限公司 |  |  |

说明：

1、送《征求意见稿》的单位数：6个；

2、收到《征求意见稿》后，回函无意见：3个；

3、收到《征求意见稿》后，回函并有建议的单位数：3个；

4、没有回函的单位数：0个；

4.1.2预审意见

2020年9月10-12日《钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、镱、镥和钇量的测定》方法1预审会在稀土标准化技术委员会的主持下在西安市召开，会议上专家对预审稿进行了讨论，形成会议纪要如下：

1、封面按规范修改，将“H 14”修改为“CCSH 14”，英文标题oxides后加--，“中国国家标准化管理委员会”修改为“国家标准化管理委员会”。

2、文本中将“本部分”改为“本文件”。

3、前言部分测量范围中“0.008%”更正为“0.0080%”，“0.500%”修改为“0.600%”。

4、前言部分主要技术变化情况描述中注明新旧版本的序号和表号，说明新旧版本变化的内容。

5、前言部分增加“请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任”说明。

6、2.2.5 “氩气（＞99.99%）”修改为“氩气（体积分数≧99.99%）”

7、2.3.1“分辨率＜0.006nm（20nm处）”更正为“分辨率＜0.006nm（200nm处）”。

8、2.3、2.4、2.5条需按新的规则修改文字表达，“试样”改为“样品”、“试料”，“标准系列溶液”改为“系列标准溶液”等。

9、表4增加标准贮存溶液吸取量对照。

10、2.7条需按新的规则修改文字表达，“分析结果的表述”修改为“试验数据处理”、计算公式更正等。公式（1）中质量浓度改用“ρ”表示，各符号注解按分子分母顺序。删除“将标准系列溶液（2.5.5）的含量直接输入计算机，根据标准系列溶液（2.5.5）和空白试验试液(2.5.3) 、分析试液（2.5.4）的强度值，由计算机计算、校正并输出空白试验试液(2.5.3) 、分析试液（2.5.4）中待测稀土元素的质量浓度。”

11、2.8.2 “允许差”按新规则向“再现性”过度。

12、增加各验证单位数据统计表格，计算平均值、SD、RSD%。

13、文本中序号和表格重新调整对应。

14、文本按照GB/T 1.1-2020给出的规则进行调整。

已经根据专家们的意见进行修改，具体见研究报告和报批稿。

4.2方法2：电感耦合等离子体质谱法

4.2.1标准征求意见稿

验证结果表明，各验证单位结论与研究报告基本一致，修改意见及采纳情况见下表。

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：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 承办人：高励珍、张秀艳 共 3 页 第 1 页

标准项目负责起草单位：包头稀土研究院 电话：0472－5179586 2020年11月31日填写

| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理  意见 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2.3.1 | 氧化物试样于950℃灼烧至恒重修改为氧化物105℃烘1小时。 | 包头华美稀土高科有限公司 | 不采纳 | 氧化物吸附的碳酸盐需在950℃灼烧方能除去。 |
| 2 | 2.4.4 | 建议测试钕纯度≥5N采用用1~5个标准系列溶液，测试钕纯度<5N用1、3、4、5、7号标准系列溶液或根据氧化钕中稀土杂质的含量选择性使用不少于5个标准系列溶液。 | 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 不采纳 | 标准曲线采用5点涵盖范围 |
| 3 | TODGA基体分离部分 | 建议ICP-OES法、ICP-MS法（包括TODGA基体分离法和微型分离柱法）在测试范围重叠的部分做个对比试验**。** | 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 采纳 | 计划补充实验时增加这部分数据 |
| 4 | 4#要收集80mL洗脱液，回收率才得到90%以上 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 采纳 | 铽、镝、钬洗脱效率受负载TODGA硅藻土色谱分离柱性能的影响，当含量高时可适当增加洗脱液体积。根据预审意见处理 |
| 5 | 从反洗的情况来看，收集体积在40mL为宜。 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 | 根据预审意见处理 |
| 6 | 反洗液的pH值十分敏感，氢离子浓度改为用0.331mol/L描述。 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 | 根据预审意见处理 |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数： 5个；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数： 5个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：2 个；

（4）没有回函的单位数：0个。

4.2.2预审意见

2020年9月10日至12日，在陕西省西安市召开了由全国稀土标准化技术委员会组织的2020年度全国稀土标准化技术委员会第五次标准工作会，由江西理工大学、包头稀土研究院和广东珠江稀土有限公司共同负责起草的《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 方法2 电感耦合等离子体质谱法》（任务计划号：20184315-T-469）参加预审。预审由国标（北京）检验验证有限公司刘鹏宇教授与四川乐山锐丰冶金有限公司冯新瑞担任组长，来自国标（北京）检验认证有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、赣州有色冶金研究所、福建省长汀金龙稀土有限公司等数十家稀土生产、检测企业的代表参与本次预审工作，并对各分析方法技术内容提出各自意见。包头稀土研究院将严格按照标准工作计划，完成各检测方法研究内容的补充工作。详细内容见下：

1、预审稿中，增加章节“2 规范引用文件”。

2、预审稿中，增加章节“3 术语和定义”。

1. 预审稿中，章节“2.4 试样”，改为“4.4 样品”。
2. 预审稿中，章节“3.6 分析结果的表述”，改为“5.6 实验结果的处理”。
3. 预审稿中，公式中使用的字母下标延续前章编号。
4. 预审稿中，章节“3.7.2 允许差”前，增加“5.7.2 再现性”工作内容。
5. 附录中，增加洗脱液洗脱时间的实验内容。

8、意见汇总中，补充除起草和验证单位以外的标准意见征求稿工作。

已经根据专家们的意见进行修改，具体见研究报告和报批稿。

4.3方法3：电感耦合等离子体串联质谱法

4.3.1标准征求意见稿

验证结果表明，各验证单位结论与研究报告基本一致，修改意见及采纳情况见下表。

标准征求意见稿意见

标准项目名称：稀土金属及其氧化物化学分析方法 第4部分:钕中稀土杂质含量的测定 方法3 电感耦合等离子体串联质谱法

标准项目负责起草单位： 江西理工大学 承办人：吴伟明

电话：13970799784 2020年 11 月9 日填写

| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理  意见 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 4.2 | 少了Re标准溶液的配置过程 | 国家钨与稀土质检中心 | 已改 |  |
| 2 | 4.4.1 | 将氧化物试样在烘箱内于105 ℃烘1 h ，改为将氧化物试样置于烘箱内105 ℃烘1 h | 采纳 |  |
| 3 | 4.5.1 | 表15 称样量 改为 表15 | 不采纳 | 这是去年上报的最新格式 |
| 4 | 4.5.6.1 | 测量元素同位素质量数、测定模式和内标元素选择 改为 推荐的测量条件 | 不采纳 | 条件很多，如流量等 |
| 5 | 4.5.6.2 | 以1mL含铯50.0ng和铊50.0ng的混合内标溶液做内标进行测定 改为 或在线加入1mL含铯50.0ng、铊50.0ng及含铼50.0ng的混合内标溶液 | 部份采纳 | 删了，会议上再讨论，在线加入是否写入问题。 |
| 6 | 4.6 | 公式符号完善 | 采纳 |  |
| 7 | 标准全文 | 格式按要求调整 | 采纳 |  |
| 8 | 4.1 | 改成研究报告中的内容 | 厦门稀土材料研究所 | 采纳 |  |
| 9 | 4.5.6.1 | 是否Dy和Ho有必要增加氨原位模式 | 实验  不采纳 | 做了部分实验，调整了范围，会议讨论 |
| 10 | 4.5.6.2 | 内标只写了铯和铊，还需要增加铼 | 已改 |  |
| 11 | 4.1 | “氧气质量转移模式模式”重复 | 中国工程物理研究院化工材料研究所 | 采纳 |  |
| 12 | 4.2 | “试剂”是否需要增加一项，注明原始硝酸的浓度和规格？ | 不采纳 | 已经是 |
| 13 | 4.5.4 | “煮沸2min~3min”，建议使用中文“2~3分钟” | 不采纳 | 这是去年上报的最新格式 |
| 14 | 4.5.5 | 表16中标准溶液浓度跨度是否偏大，1.0与10.0之间是否有必要增加部分梯度？ | 不采纳 | 线性范围宽，不需要 |
| 15 | 4.5.6.1 | 表17中，第一行Q1、Q2与最后一行注中Q1、Q2上下标应保持一致 | 采纳 |  |
| 16 |  | 无意见 | 内蒙古稀土产品质量监督检验研究院 |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数： 4 个；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数： 4 个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数： 3 个；

（4）没有回函的单位数： 0 个。

4.3.2预审意见

2020年9月10日至12日，在陕西省西安市召开了由全国稀土标准化技术委员会组织的2020年度全国稀土标准化技术委员会第五次标准工作会，会议上对GB/T 18115.4-20XX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、镥和钇量的测定进行了预审，会议上专家对方法3的预审稿进行了讨论，形成会议纪要如下：

1、文本及格式按照GB/T 1.1-2020给出的规则进行调整。

2、将表3 方法3测定范围中氧化镨、氧化钐、氧化铕、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥和氧化钇的测定范围“0.00002～0.020”改为“0.00001～0.020”。

3、将4.1方法原理中的“试样”改为“试料”。

4、在4.2试剂中加入“除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和去离子水或相当纯度的水。”，删除4.2.1~4.2.6中的“优级纯”。

5、将“4.2.27氩气[φ（Ar）≥99.99%]，4.2.28氦气[φ（He）≥99.99%]，4.2.29氧气[φ（O2）≥99.99%]。”改为“4.2.27氩气（体积分数≥99.99%），4.2.28氦气（体积分数≥99.99%），4.2.29氧气（体积分数≥99.99%）。”

6、将4.4~4.5.1中的“试样”改为“样品”。

7、将4.5.2中的“测定次数”改为“平行试验”，“平行测定”改为“平行试验”。

8、将4.5.5中的“标准系列溶液”改为“系列标准溶液”，表15中“标准系列溶液浓度”改为“系列标准溶液的配制”。

9、将4.6中的“分析结果的计算”改为“试验数据处理”。

10、表17中重复性限根据专家讨论后修改。

11、附录中加入精密度试验的原始数据。

12、完善补充低浓度含量的回收率数据

已经根据专家们的意见进行修改，具体见研究报告和报批稿。

# 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，本标准创新的增加了电感耦合等离子体串联质谱仪，将其应用于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。因此本标准处于国际先进水平，对国内生产企业及相关行业的技术进步将产生积极的推动作用。

# 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

本标准与相关法律、法规无冲突， 完全满足现行国家法规的要求，适用于单一稀土金属钕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。参照国家现行检测标准，同时又确定能涵盖其特性及共性的检测方法。

**7 标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明**

本标准制定过程中，没有检索到专利和知识产权问题。

**8 重大分歧意见的处理经过和依据**

暂无重大分歧意见。

**9 标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

本标准是根据我国实际生产使用情况修订的，其整体内容达到国际先进水平，建议作为推荐性国家标准来制定。

**10贯彻标准的要求和措施建议**

10.1组织措施

本标准是针对氧化钕的相关产品标准而制定的，与生产及应用息息相关，应引起有关部门及相关企业的高度重视。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。

10.2技术措施

本方法的研究是根据金属钕、氧化钕的成分特点以及不同应用领域的要求，查阅大量相关资料，设计出一套适合稀土元素钕的检测方法。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。

相关企业参照使用本方法时，应对稀土产品的特性有充分的了解，应认真解读方法标准，选择最适宜的检测方案。

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。

**11产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果**

关于稀土氧化物、尤其是高纯稀土产品的分析方法科学、系统的研究较少，现行标准存在诸多弊端，难以适应市场的需求，不利于稀土市场的发展。修订现有方法并适当增加新的技术手段，可丰富标准内容，为使用者提供更多选择，将为稀土行业生产、科研及贸易发展等各方面提供技术支持，该分析标准的修订，将对金属铈及其化合物产品，尤其是高纯稀土的市场行为提供产品质量参照，同时对国内外该类产品的质量提供一个可靠的标准参照。项目的研究具有一定的经济和广泛的社会效益。

**12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。

**13其他应予说明的事项**

无。