稀土金属及其氧化物中非稀土杂质

化学分析方法

第1部分：碳、硫量的测定

审定稿编制说明

国合通用测试评价认证股份公司

2021年9月

GB/T 12690.1《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

第1部分：碳、硫量的测定》征求意见稿编制说明

一、工作简况

1、项目的必要性简述

由于稀土元素有非常丰富的4f电子结构，表现出许多光、电、磁的特性，在高科技光电磁材料中，有着不可替代的作用，被誉为二十一世纪的新材料的“宝库”，目前大量使用的彩电荧光粉，Ni-H电池，高性能磁性材料等，都是稀土在高科技应用中的典范。而高纯稀土的应用主要集中在发光材料领域，如：荧光粉、发光粉、晶体材料、光纤材料、光学玻璃等，还有在电子材料、超磁致伸缩材料高科技领域。随着光电子通讯技术的高速发展，对光电材料要求越来越高，特别对高纯稀土的需求也越来越大，发展前景十分美好。

高纯稀土作为稀土功能材料的基础物质保障，确保了从原子、电子层次研究稀土材料组织结构与性能关系顺利开展，体现稀土元素本征性质。含稀土元素的晶体材料、光纤材料、光学玻璃、显示发光材料、电子材料、超磁致伸缩材料等需要5N以上的纯稀土来保障其高性能，而且对Fe、Al等非稀土金属杂质均有很高的要求，常在ppm-ppb范围内；高纯稀土金属所制备的靶材是新一代集成电路制造的关键材料，痕量、超痕量杂质元素的含量是半导体领域应用的高纯稀土金属产品的一项重要指标。

目前的稀土金属及化合物测试方法中，单一稀土的纯度仅能测到99.99%，大部分非稀土杂质元素含量也仅能测到ppm级，而高纯、超高纯稀土纯度达到99.999%甚至更高，杂质的要求更是达到ppb级。因此，与之相适应科学、规范、统一的测试标准的建立就显得十分必要。目前已有的国家标准为GB/T12690.1-2015《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 高频-红外吸收法测定碳、硫量》。其中碳、硫的检测范围为 0.0050%~1.00%。随着检测技术的不断发展和新产品的涌现，尤其是高纯稀土金属是中国制造2025的重点方向，急需检测下限更低的检测方法满足生产和科研的需求。

2、适用范围

 GB/T 12690.1文件适用于稀土金属及其氧化物中碳、硫含量的测定。碳、硫测定范围：0.0020%～1.00%。

3、任务来源

2020年8月，国家标准化管理委员会决定下达2020年推荐性国家标准计划（修订）- 国标委发[2020]6号。其中《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第1部分：碳、硫量的测定》的制定工作由国合通用测试评价认证股份有限公司负责起草，项目计划编号为20200862-T-469，项目周期18个月。

4、项目编制组单位简况

4.1编制组成员单位

主要由国合通用测试评价认证股份有限公司、包头稀土研究院、国标（北京）检验认证有限公司、赣州有色冶金研究所、四川省乐山锐丰冶金有限公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、益阳鸿源稀土有限责任公司、有研稀土新材料股份有限公司等八家单位共同编制。

4.2负责起草单位简介

**国合通用测试评价认证股份公司**是本项目负责起草单位，公司隶属于有研科技集团，是国家新材料测试评价平台-主中心承建单位 ，为中国新材料测试评价联盟秘书处挂靠单位。国标（北京）检验认证有限公司作为国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，管理并运营着国家有色金属及电子材料分析测试中心与国家有色金属质量监督检验中心。

公司在标准起草方面有着非常丰富的经验，累计起草国际标准5项、国家标准 174 项，行业标准 207 项；研制国家有证标准样品/物质162个。公司具有优秀的创新能力，曾荣获国家科技进步奖6项，国家发明奖3项，省部级科技进步一等奖10项，二、三等奖107项；在国内外科技期刊上发表论文1200余篇，撰写论著22部；共取得国家专利170余项。

本项目组起草人员长期从事化学分析检测工作，擅长碳硫分析仪、氧氮测定仪等设备的应用及方法开发，多次参与标准的制修订工作，能够保证本项目计划的顺利完成。

4.3参与起草单位简介

**包头稀土研究院**一验单位，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。

**赣州有色冶金研究所**一验单位，（以下简称“赣研所”）正式成立于1952年，现隶属于[江西钨业集团有限公司](https://baike.so.com/doc/6081647-6294746.html%22%20%5Ct%20%22_blank)，是集采矿、[选矿](https://baike.so.com/doc/5722793-5935524.html%22%20%5Ct%20%22_blank)、冶金、分析、环保、自动化及设备、材料等多个专业研究开发、非煤矿山工程设计、测量、评估、安全生产检测检验、[有色金属](https://baike.so.com/doc/3322756-3499637.html%22%20%5Ct%20%22_blank)产品检验分析、咨询服务为一体的综合性研究所。赣研所主要以有色金属、稀有稀土为研发主体，重点研发钨、稀土、钽铌采、选、冶新工艺、新技术和设备自动化，着力研发钨、[稀土](https://baike.so.com/doc/4445529-4653848.html%22%20%5Ct%20%22_blank)、钽铌节约型、环保型新产品、新材料。下属四个控(参)股公司(江西南方稀土高技术股份有限公司、赣州金环磁选设备有限公司、江西华安安全生产检测检验中心、赣州科源稀土资源开发服务有限公司)。自建所以来，赣研所共获科研成果1000余项，其中获国家级奖21项、专利16项、省部级奖150余项。被国家、省市授予和认定为“国家重点高新技术企业”、“南方稀土行业生产力促进中心”、“江西省稀土行业生产力促进中心”、“国家商检局钨和稀土进出口商品检验实验室”、“中国有色金属工业钨及稀有金属产品质量监督检验中心”、“中国有色金属工业赣州粉尘检测分析中心”、“江西省有色金属产品质量监督检验站”、“国家'863'计划成果转化基地”、“国家高新技术研究发展产业化基地”、“南方稀土应用工程技术研究中心”、“江西省钢丝绳检测站”。

**四川省乐山锐丰冶金有限公司**是二验单位，公司是集产品研发、生产为一体的稀土深加工企业，主要生产稀土氧化物、稀土盐类、稀土富集物、抛光粉等四大系列四十余种规格的产品，产品远销欧美、日韩等国家和地区。2018年荣获全国稀土标准化技术委员会技术标准优秀奖和中国有色金属工业科学技术奖。

江西南方稀土高技术股份有限公司、有研稀土新材料股份有限公司、益阳鸿源稀土有限责任公司等单位在稀土行业有丰富的生产及检测经验，也多次参与标准的制修订工作。在上述起草及验证单位的共同努力下，GB/T 12690.1将顺利完成。

5、主要工作过程

5.1 起草阶段

 2020年5月7日全国稀土标准化技术委员会召开网络会议，对本项目进行任务落实。会议确定负责起草单位为国合通用测试评价认证股份有限公司；包头稀土研究院、赣州有色冶金研究所、四川省乐山锐丰冶金有限公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、有研稀土新材料股份有限公司等6家单位参与方法起草。任务落实会上，江西南方稀土高技术股份有限公司提出为本项目提供公共试验用样品（氧化物）。

 国合通用测试评价认证股份有限公司接受任务后，立即成立了研发小组，并利用日常送检的稀土及其氧化物样品进行条件试验摸索，初步形成试验方法。

——2020年6月至2019年10月，准备相关材料，负责起草单位根据试验方案进行条件试验，对陆续收到的统一样品进行了精密度、加标回收等试验。完成试验报告和标准征求意见稿的编写工作。

——2020年11月初，将公共样品和试验报告寄发给相关验证单位，进行方法的验证和征求意见稿的意见征求工作。

——2021年3月上旬各相关验证单位陆续完成一验和二验相关工作，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。

截止2021年3月中旬，各验证单位陆续完成标准的验证工作并返回验证报告。在验证过程中，各验证单位提出意见如下：

表1 验证单位意见

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 验证单位 | 意见 | 措施 |
| 包头稀土研究院 | 1、建议综合考虑称样量与样品均匀性、待测元素释放曲线和仪器稳定性等因素的关系，进而确定称样量。加入0.7 g纯铁、l.5 g钨粒和0.4 g锡粒作为助熔剂时，虽然碳和硫的释放曲线光滑，峰形较好但助熔剂的量太大，燃烧后易造成较大粉尘。 | 进一步试验：①调整助熔剂加入量：0.2 g锡粒、l.3 g钨粒和0.4 g纯铁。②称样量为0.25g。 |
| 赣州有色冶金研究所 | 1、由于邮寄的标准样品颗粒太大，无法处理成所需称样量，本验证试验均采用本单位购买的碳硫含量的标准样品。2、使用不同的标准物质校准的氧化物结果会有偏差，建议使用贵单位提供的标准物质进行测定分析。3、建议对试验报告的格式进行规范。 | 统一标准样品。 |
| 四川省乐山市锐丰冶金有限公司 | 1、个别样品的结果较大偏差，经反复验证，疑与样品测定时所用的标准样品不同有关。2、试验过程中发现，烘干样品的测试硫的过程中，数据波动较大，且有拖尾现象。样品经850℃灼烧后数据稳定，拖尾现象消除。 | 统一标准样品。 |
| 江西南方稀土高技术股份有限公司 | 1、随着锡助熔剂的增加，SnO2粉尘增多，建议减少Sn的加入量。2、碳硫专用坩埚建议增加常规分析的坩埚预处理。3、丙酮超声清洗样品建议说明清洗时间4、因起草方邮寄的标准样品颗粒较大，本实验室无法处理成所需标准称样量，所以合成样及本验证试验所需标准均采用本单位购买的碳、硫含量标准样品。 | ①统一标准样品。②空气中经1200 ℃灼烧 6~8h，自然冷却后置于干燥器中备用。③进一步试验：调整助熔剂加入量：0.2 g锡粒、l.3 g钨粒和0.4 g纯铁。 |
| 益阳鸿源稀土有限责任公司 | 加入0.7 g纯铁、l.5 g钨粒和0.4 g锡粒作为助熔剂时，虽然碳和硫的释放曲线光滑，峰形较好但助熔剂的量太大，燃烧后易造成较大粉尘。 | 进一步试验：调整助熔剂加入量：0.2 g锡粒、l.3 g钨粒和0.4 g纯铁。 |
| 有研稀土新材料股份有限公司 | 除了测定碳硫含量<0.0050%的样品精密度一般，其它含量样品的精密度较高，可能与样品本身的均匀性有关。 | ①统一标准样品。②样品用丙酮进一步超声清洗和晾干。③均匀性更好的统一样。 |

 综合各验证单位反馈的意见，起草单位对讨论稿及研究报告进行了完善，形成了GB/T 12690.1《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第1部分：碳、硫量的测定》（征求意见稿）。

5.2 征求意见阶段

5.3 审定阶段

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

1）规范性原则：本标准是根据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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；

2）适用性和先进性：本标准以满足我国稀土产品生产和使用的实际需求，确定测定范围，易于应用，能够满足行业对稀土金属及其氧化物中碳、硫含量的分析测试需求，提高了本标准的可操作性和先进性。

3 ）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容的确定依据

 本标准为修订标准，因此在标准的修订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1、方法测定下限

空白值的大小及其稳定性，直接影响检测下限和测定结果的重现性。因此本方法中得到低而稳定的空白是实现测定低含量碳、硫元素的关键。首先，随着现代仪器技术的发展，碳、硫检测仪器的灵敏度和稳定性越来越高。其次，方法的空白值主要来源于坩埚、助熔剂和载气3部分。本研究中采用坩埚的预处理、助熔剂种类和用量的选择、采用纯氧等途径得到了低而稳定了空白。

在选定的仪器条件下按照实验方法分别连续测定11次低含量碳样品、低含量硫的金属镱，计算其标准偏差。按3倍标准偏差计算方法检出限， 10倍标准偏差计算方法测定下限，测定结果见表2：

表2 检出限与测定下限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 碳 | 硫 |
| 测定结果/% | 0.0021 | 0.0026 |
| 0.0023 | 0.0026 |
| 0.0022 | 0.0027 |
| 0.0024 | 0.0024 |
| 0.0019 | 0.0025 |
| 0.0021 | 0.0027 |
| 0.0023 | 0.0026 |
| 0.0019 | 0.0024 |
| 0.0018 | 0.0025 |
| 0.0022 | 0.0027 |
| 0.0021 | 0.0026 |
| 标准偏差/% | 0.000189 | 0.00011 |
| 检出限/% | 0.000566 | 0.000331 |
| 测定下限/% | 0.0019 | 0.0011 |

2、方法碳、硫含量测定范围的确定

现行高纯镝的产品标准《XB/T 301-2019》和高纯铽产品标准《XB/T 302-2019》对纯度为4N的镝和铽中气体元素的含量要求是碳、氧和氮之和小于0.01%。

而现行的检测标准GB/T 12690.4-2003规定的测定范围：氧0.010%-0.30%、氮0.0020%～0.20%。：氧 0.0050%～0.30%；氮 0.0020%～0.20%。目前修订中检测标准GB/T 12690.4-202X规定的测定范围：氧 0.0050%～0.30%；氮 0.0020%～0.20%。

综合检测方法与市场及产品检测的需求，修订后碳、硫的测定范围由原来的0.0050%～1.00%，变更为0.0020%~1.00%。

3、主要内容确定依据

**3.1 称样量的确定**

在称样量为0.05～0.40 g范围内进行称样量试验，分别对碳、硫含量平行测定5次，结果见表3。由表3可见，当称样量小于0.15 g时，碳、硫的相对标准偏差较大，说明结果受空白影响显著，影响测定结果的稳定性。当称样量大于0.30 g时，碳的释放曲线易出现多峰，且峰型较差；称样量为0.15～0.25 g时，释放曲线为单峰，且对称性好，测定结果稳定。考虑到随着称样量增加，灰尘增多，需要增加炉子清扫次数；另一方面称样量过少会影响测定结果的准确性，同时考虑到样品均匀性的问题。本实验中确定的称样量为：0.25g。

表3 称样量的选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量*m*/g | 元素 | 平均值*w*/% | 相对标准偏差RSD/% | 释放曲线 |
| 0.05 | C | 0.364 | 7.8 | 单峰、不对称 |
| S | 0.0152 | 8.5 |
| 0.10 | C | 0.365 | 6.9 | 单峰、不对称 |
| S | 0.0156 | 7.3 |
| 0.15 | C | 0.381 | 1.9 | 单峰、对称性好 |
| S | 0.0162 | 2.2 |
| 0.20 | C | 0.388 | 2.3 | 单峰、对称性好 |
| S | 0.0164 | 3.2 |
| 0.25 | C | 0.379 | 1.7 | 单峰、对称性好 |
| S | 0.0167 | 2.3 |
| 0.30 | C | 0.371 | 6.8 | 会有多峰，拖尾 |
| S | 0.0159 | 7.2 |
| 0.35 | C | 0.379 | 7.5 | 会有多峰，拖尾 |
| S | 0.162 | 6.4 |
| 0.40 | C | 0.371 | 8.8 | 多峰，拖尾 |
| S | 0.0162 | 9.1 |

**3.2 助熔剂的确定**

**3.2.1 助熔剂种类的确定**

最常用的碳硫分析助熔剂主要是颗粒状的纯钨、纯铁或纯锡等。纯钨粒可在较低温度下迅速被氧化，并放出大量的热，将试料引燃。铁为高电磁感应性金属，通过高频感应能产生较大的涡电流和较多的焦耳热，因而能提高炉温，使样品燃烧完全。纯锡粒具有降低熔点、防止喷溅、加速燃烧和搅拌作用。鉴于稀土金属及其氧化物称样量较大、含碳量较低的特点，所以采用此三元助熔体系。结果见表4。

考察了试样及助熔剂的加入顺序对测定结果的影响。结果发现：当试样放在最上层时，高频感应过程中样品易飞溅出来，使测量结果偏低；纯铁是较易产生感应的物质，放在中间层时能够更好的使样品燃烧充分。实验确定加入顺序为：锡粒、试样、纯铁、钨粒。

表4 助熔剂种类的选择

|  |  |
| --- | --- |
| 助熔剂 | 燃烧情况 |
|  钨粒 | 部分样品没有熔融 |
|  钨粒+ 锡粒 | 部分样品没有熔融 |
|  钨粒+ 铁屑 | 部分样品没有熔融 |
|  钨粒+ 铁屑+ 锡粒 | 坩埚内熔融渣呈黑色镜面 |

**3.2.2 助熔剂加入顺序的选择**

考察了试样及助熔剂的加入顺序对测定结果的影响。结果发现：当试样放在最上层时，高频感应过程中样品易飞溅出来，使测量结果偏低；纯铁是较易产生感应的物质，放在中间层时能够更好的使样品燃烧充分。实验确定加入顺序为：锡粒、试样、纯铁、钨粒。

**3.2.3助熔剂量的确定**

为确定最佳助熔剂配比及用量，取0.25 g氧化铈样品，分别对碳、硫含量平行测定3次，进行了助熔剂量的优化试验，对锡粒、钨和纯铁3种助熔剂的量进行L16（43）正交试验。正交试验表中锡助熔剂的4个水平分别为0.1、0.2、0.3、0.4g；正交试验表中钨助熔剂的4个水平分别为1.1、1.2、1.3、1.4g；正交试验表中纯铁的4水平分别为0.1、0.2、0.3、0.4g；正交试验进行试验，结果见表4。

表5 助熔剂用量及配比的选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验编号 | mSn/g | mW/g | mFe/g | 元素 | 测定平均值/% | RSD/% | 试验现象 |
| 1 | 0.1 | 1.1 | 0.1 | C | 0.0161 | 9.8 | 坩埚内不平滑 |
| S | 0.0071 | 8.7 |
| 2 | 0.1 | 1.2 | 0.2 | C | 0.0166 | 8.9 | 坩埚内不平滑 |
| S | 0.0072 | 7.9 |
| 3 | 0.1 | 1.3 | 0.3 | C | 0.0172 | 3.3 | 坩埚内不平滑 |
| S | 0.0074 | 4.6 |
| 4 | 0.1 | 1.4 | 0.4 | C | 0.0179 | 5.9 | 坩埚内不平滑，埚壁有喷溅物 |
| S | 0.0079 | 6.9 |
| 5 | 0.2 | 1.1 | 0.2 | C | 0.0163 | 6.8 | 坩埚内不平滑，埚壁有喷溅物 |
| S | 0.0072 | 7.3 |
| 6 | 0.2 | 1.2 | 0.1 | C | 0.0172 | 6.9 | 坩埚内不平滑 |
| S | 0.0081 | 7.7 |
| 7 | 0.2 | 1.3 | 0.4 | C | 0.0176 | 2.9 | 坩埚内平滑 |
| S | 0.0086 | 3.7 |
| 8 | 0.2 | 1.4 | 0.3 | C | 0.0176 | 3.8 | 坩埚内平滑 |
| S | 0.0082 | 4.6 |
| 9 | 0.3 | 1.1 | 0.3 | C | 0.0165 | 4.7 | 坩埚内有粉尘坩埚，内不平滑 |
| S | 0.0078 | 5.9 |
| 10 | 0.3 | 1.2 | 0.4 | C | 0.0171 | 4.6 | 坩埚内有粉尘坩埚，埚壁有喷溅物 |
| S | 0.0073 | 5.3 |
| 11 | 0.3 | 1.3 | 0.1 | C | 0.0161 | 6.2 | 坩埚内有粉尘坩埚，坩埚内不平滑 |
| S | 0.0063 | 7.3 |
| 12 | 0.3 | 1.4 | 0.2 | C | 0.0165 | 4.9 | 坩埚内有粉尘坩埚，坩埚内不平滑 |
| S | 0.0071 | 3.8 |
| 13 | 0.4 | 1.1 | 0.4 | C | 0.0169 | 5.4 | 坩埚内粉尘较大，埚内较平滑 |
| S | 0.0075 | 6.7 |
| 14 | 0.4 | 1.2 | 0.3 | C | 0.0171 | 4.5 | 坩埚内粉尘较大，埚内较平滑 |
| S | 0.0082 | 3.8 |
| 15 | 0.4 | 1.3 | 0.2 | C | 0.0167 | 5.8 | 坩埚内粉尘较大，埚内较平滑 |
| S | 0.0078 | 6.9 |
| 16 | 0.4 | 1.4 | 0.1 | C | 0.0163 | 6.6 | 坩埚内粉尘较大，埚内不平滑 |
| S | 0.0071 | 7.5 |

由表5中数据可知，编号7号和8 号的试验经灼烧后坩埚内部表面光滑，这说明这两组助熔剂的助熔效果较好 ；7号试验结果碳、硫的相对标准偏差最小，精密度较好。低于这一用量时，可能由于燃烧不充分，测定结果相对偏差较大，重复性不好；而高于这一用量时，测量重复性变差，而且过大的助熔剂用量一方面浪费试剂，另一方面可能引入新的误差，所以钨粒、铁屑和锡粒助熔剂的最佳用量分别为1.3 g、0.4 g、0.2 g。

**3.2.4坩埚处理**

检测碳硫用坩埚除本身有空白外，还因其吸收空气中的水分对微量碳硫的测定有较大的影响，故进行微量碳硫测定时，坩埚需在马弗炉中灼烧。试验证明：坩埚于1200 ℃灼烧2h，能够使其空白值降到最低而且稳定。因此，本方法中需要坩埚于1200 ℃灼烧2h，冷却后置于干燥器中备用。

**3.3 加标回收率的确定**

**3.3.1 碳加标回收试验**

在氧化镧-170中加入已知碳、硫含量的钢标准物质501-679和502-449，分别配制3组，测定其回收率，结果见表4。

表6 碳加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 测定值/mg | 加标量/mg | 总含量/mg | 回收率/% |
| 1 | 0.1208 | 0.0966 | 0.2171 | 99.7 |
| 2 | 0.1208 | 0.1208 | 0.2435 | 101.6 |
| 3 | 0.1208 | 0.1811 | 0.3089 | 103.9 |

**3.3.2 硫加标回收试验**

表7 硫加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号  | 测定值/mg | 加标量/mg | 总含量/mg | 回收率/% |
| 1 | 0.0341 | 0.0307 | 0.0646 | 99.3 |
| 2 | 0.0341 | 0.0341 | 0.0686 | 101.2 |
| 3 | 0.0341 | 0.0511 | 0.0879 | 105.3 |

由表6、7中数据可知，样品碳加标回收率在99.7%～103.9%之间，硫加标回收率在99.3%～105.3%之间，可以满足分析检测的要求。

**4、精密度的确定依据**

因为稀土金属及其氧化物涉及的试样种类较多，试验选取金属镱、镨钕合金、氧化钕和氧化镧作为统一样，包含了轻、中、重稀土金属及其氧化物，因此具有一定的代表性。

**4.1 碳精密度试验**

对碳含量不同的稀土金属及其氧化物：金属钐、镨钕合金、氧化镨钕、氧化钕、氧化镧样品进行11次平行测定，结果见表8。

表8 碳精密度试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 样品名称 | 金属钐 | 镨钕合金-0.03 | 镨钕合金-0.05 | 氧化镨钕-118 | 氧化钕-744 | 氧化镧-170 | 氧化镧-171 |
|  | 0.0026 | 0.0021 | 0.011 | 0.031 | 0.14 | 0.38 | 0.89 |
|  | 0.0028 | 0.0023 | 0.011 | 0.031 | 0.13 | 0.39 | 0.91 |
|  | 0.0027 | 0.0022 | 0.011 | 0.032 | 0.13 | 0.39 | 0.90 |
|  | 0.0033 | 0.0024 | 0.011 | 0.032 | 0.13 | 0.37 | 0.89 |
| 测定结果/% | 0.0029 | 0.0019 | 0.011 | 0.032 | 0.13 | 0.38 | 0.92 |
|  | 0.0027 | 0.0021 | 0.011 | 0.031 | 0.13 | 0.38 | 0.89 |
|  | 0.0028 | 0.0023 | 0.011 | 0.032 | 0.14 | 0.39 | 0.89 |
|  | 0.0029 | 0.0019 | 0.011 | 0.032 | 0.14 | 0.38 | 0.91 |
|  | 0.0028 | 0.0018 | 0.011 | 0.031 | 0.14 | 0.38 | 0.91 |
|  | 0.0031 | 0.0022 | 0.011 | 0.032 | 0.14 | 0.37 | 0.91 |
|  | 0.0029 | 0.0023 | 0.011 | 0.032 | 0.13 | 0.38 | 0.90 |
| 平 均 值/% | 0.0028 | 0.0021 | 0.011 | 0.032 | 0.14 | 0.38 | 0.90 |
| 偏 差/% | 0.00019 | 0.0002 | 0.00035 | 0.00055 | 0.0037 | 0.0062 | 0.011 |
| RSD/% | 6.5 | 9.2 | 3.3 | 1.8 | 2.8 | 1.7 | 1.2 |

**4.2 硫精密度试验**

由于统一样中没有高硫含量的样品，故选择统一样加标的方法进行精密度试验。在氧化镨钕-118号样品中添加已知硫含量的标准物质502-449，合成样品4。对硫含量不同的四种稀土金属及其氧化物样品进行11次平行测定，结果见表9。

表9 硫精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 样品名称 | 氧化钕-744 | 氧化镨钕-118 | 氧化镧-170 | 氧化镨钕-118  |
| 测定结果/% | 0.0026 | 0.0128 | 0.0171 | 0.205 |
| 0.0026 | 0.0136 | 0.0164 | 0.204 |
| 0.0027 | 0.0133 | 0.0172 | 0.199 |
| 0.0024 | 0.0135 | 0.0161 | 0.205 |
| 0.0025 | 0.0128 | 0.0162 | 0.206 |
| 0.0027 | 0.0128 | 0.0164 | 0.196 |
| 0.0026 | 0.0137 | 0.0162 | 0.198 |
| 0.0024 | 0.0131 | 0.0164 | 0.209 |
| 0.0025 | 0.0138 | 0.0169 | 0.205 |
| 0.0027 | 0.0135 | 0.0165 | 0.198 |
| 0.0026 | 0.0131 | 0.0173 | 0.197 |
| 平 均 值/% | 0.0026 | 0.0133 | 0.0166 | 0.202 |
| 偏 差/% | 0.00011 | 0.00054 | 0.00065 | 0.0072 |
| RSD/% | 4.3 | 2.9 | 2.7 | 2.3 |

碳重复性限、再现性限的确定目前建立在7家实验室6个水平样品数据的统计分析基础上；硫重复性限、再现性限的确定目前建立在7家实验室4个水平样品数据的统计分析基础上。数据统计过程见附件A。

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，修订后的方法更好的适用于生产实际，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，更新了助溶剂的种类，提升了检测结果的可靠性。本标准达到 水平。

五、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于稀土及其氧化物的化学分析方法标准，领域内没有强制性国家标准。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

六、专利及涉及知识产权

本标准不涉及专利和知识产权问题。

七、重大分歧意见的处理和依据

 无。

八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议该标准为推荐性国家标准。

九、贯彻标准的要求和措施建议

建议稀土产品的生产和检测单位积极组织本标准的学习与宣贯，可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。

十、废止现行有关标准的建议

本标准为修订标准，修订版颁布标准实施后GB/T 12690.1-2015废止。

十一、其它应予说明的事项

无。

十二、推广应用的预期效果

本标准服务于产品标准，标准修订后其检测范围能够更全面的涵盖市场上全部的稀土金属及其氧化物产品中碳、硫的含量要求。本标准的推广应用，对于促进我国稀土产品的生产、贸易具有重要意义。

本标准更低的检测下限能更好的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。