GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法

第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》（预审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

1、计划批复

2021年9月29日，根据《国家标准化管理委员会下达2021年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发[2021]23号）文件，国家标准GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》修订计划下达，项目由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，由国标（北京）检验认证有限公司负责起草，项目计划编号为20211997-T-469，周期为12个月。

2、项目编制组单位

编制组成员包括江阴加华新材料资源有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司、中稀天马新材料科技股份有限公司、四川江铜稀土有限责任公司、赣州稀土友力科技开发有限公司。制备统一样品所需氧化铕原料由江阴加华新材料资源有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司提供。

（二）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1、主要参加单位情况

国标（北京）检验认证有限公司，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。国标（北京）检验认证有限公司在标准修订过程中，负责提出标准修订的试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会上进行项目介绍与答辩。

江阴加华新材料资源有限公司，是冶炼行业专业生产高纯单一稀土氧化物及稀土共沉物产品的企业，采用国内领先的联动萃取工艺，现有各类规格的产品100多种，公司申请各种专利有70多项，其中发明专利有10多项。该公司是本方法一验单位，提供了制备统一样品所需氧化铕原料，并对本方法的条件实验进行验证并提供精密度数据，在方法起草过程中发挥重要作用。

中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司提供，主要以国内市场销售为主，部分产品出口。成为了集稀土生产、科研、贸易、资本运作于一体的跨地区、跨所有制、多领域、现代化高科技企业集团。该公司是本方法一验单位，提供了制备统一样品所需氧化铕原料，并对本方法的条件实验进行验证并提供精密度数据，在方法起草过程中发挥重要作用。

四川省乐山锐丰冶金有限公司，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。该公司是本方法的二验单位，提供了6个统一样品精密度数据。

中稀天马新材料科技股份有限公司，是一家专业回收处理钕铁硼废料的稀土资源综合循环利用型国家级高新技术企业，主要生产氧化镨钕、氧化镝、氧化铽、氧化钆等稀土氧化物。该公司是本方法的二验单位，提供了6个统一样品精密度数据。

四川江铜稀土有限责任公司，是中国稀土行业协会副会长单位、四川省稀土行业协会理事长单位。是我国重要的稀土产品生产基地。该公司是本方法的二验单位，提供了6个统一样品精密度数据。

赣州稀土友力科技开发有限公司，是离子型稀土分离与二次资源利用新技术、新工艺、新装备、新产品的研究开发与技术服务。该公司是本方法的二验单位，提供了6个统一样品精密度数据。

在上述起草及验证单位的共同努力下，GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》必将顺利、高质量的完成。

2、主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 刘丽媛、李凤艳 | 负责统一样品的制备、方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调。 |
| 刘鹏宇 | 对标准文本进行了审查，并提供了相关的技术指导。 |
| 李淑萍、孙浩然、倪菊华 黄霞 江海波 | 作为一验，对本方法的条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 高习贵、张晓婷、袁红霞、胡巍钟等 | 作为二验，提供了本方法的精密度数据。 |

（三）主要工作过程

1、起草阶段

2021年9月28日全国稀土标准化技术委员会召开会议，对GB/T 18115.6 修订项目进行任务落实。会议确定本方法的负责起草单位为国标（北京）检验认证有限公司；江阴加华新材料资源有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司等6家单位参与ICP-AES方法起草；任务落实会上，江阴加华新材料资源有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司提出为本方法提供制备统一样品所需氧化铕原料。会议确定了项目的时间进度安排，2022年8月召开预审会，2022年12月召开审定会。

国标（北京）检验认证有限公司接受任务后，立即成立了GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》研发小组，初步形成试验方法。

2021年10月22日，江阴加华新材料资源有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司将氧化铕原料邮寄到国标（北京）检验认证有限公司。起草人员对氧化铕原料进行了均匀性初检、杂质含量测试等试验。原料中所含方法待测元素含量均小于0.1ppm,与实验要求的氧化铕[*w*（Eu2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]相符。随后开展6个统一样品的制备工作。

2022年7月，国标（北京）检验认证有限公司对实验数据进行整理，完成了GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》（讨论稿）及方法研究报告的编写，并将样品和方法研究报告邮寄给验证单位进行数据的验证工作。

在标准的起草过程中，各单位广泛提出意见。截止2020年8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，本方法各验证单位提出意见如下：

1）北方稀土提出研究报告所有数字和单位之间没有空格，均应空开一格。采纳后调整；

2）北方稀土提出根据试剂从浓到稀的书写顺序，建议研究报告中2.4挪到2.2上面的位置，将2.4改为2.2，2.2改为2.3，2.3改为2.4。采纳后调整；

3）北方稀土提出研究报告中2.13氧化镝用盐酸就可以溶解，建议加10 mL盐酸（1+1）溶解。采纳后调整；

4）北方稀土提出在使用高分辨顺序扫描电感耦合等离子体光谱仪（日本堀场的ULTIMA-EXPERT）保留GB/T 18115.6-2006方法1中Ce 404.076 nm的谱线；Sm 360.949 nm分析线不稳定建议为备用线；Gd的谱线310.650 nm验证单位做不出曲线，可选择310.050 nm为备用线。采纳后Ce、Sm进行调整,Gd由于所有仪器不同保留两条谱线；

5）北方稀土提出研究报告中5.4标准系列溶液的配置中标准系列1和2浓度单位建议写全，即由标准系列1：0，0.05，0.10，0.50，1.00μg/mL，标准系列2：0，1.00，2.00，5.00，10.00μg/mL改为：标准系列1：0 μg/mL，0.05 μg/mL，0.10 μg/mL，0.50 μg/mL，1.00 μg/mL，标准系列2：0 μg/mL，1.00 μg/mL，2.00 μg/mL，5.00 μg/mL，10.00 μg/mL。采纳后进行调整；

6）北方稀土提出此方法采用基体匹配法进行测定，在待测元素谱线下，重复测定10mg/mL Eu2O3 基体（w（Eu2O3/REO）≥99.999%，w（REO）≥99.5%）11次，如果以浓度标准偏差的10倍所对应的浓度定为本方法的测定下限，验证单位Nd、Sm、Tb的下限达不到起草单位所定下限值。采纳后Tb、Nd进行调整，Sm维持研究报告中的结果；

7）北方稀土提出各试验条件的谱线应与精密度分析谱线一致，所以起草单位的表3中Nd410.945 nm应改为Nd410.108 nm；Y321.668 nm、371.433 nm应改为Y360.073 nm、377.433 nm。表5中的Nd401.434 nm、Nd406.434 nm应分别改为Nd401.224nm、Nd406.108 nm；Y321.668 nm改为Y360.073 nm。表9中的Nd410.945 nm应改为Nd410.108 nm；Y360.074 nm改为Y360.073 nm。采纳后进行调整；

8）江阴加华提出研究报告中钆和铽的测定下限建议为10µg/g。采纳后Tb进行调整，Gd维持研究报告中的结果；

9）江阴加华提出研究报告中4为试样，建议5改为试料。采纳后进行调整；

10）江铜稀土提出研究报告中分析结果的计算与表达中“k—各元素单质与其氧化物的换算系数，见表4”应为“见表2”。采纳后调整。

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修改完善，形成了GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》（征求意见稿）。

2、征求意见阶段

2022年8月，标准编制组向包头宏博特科技有限公司、福建长汀金龙稀土有限公司、包头稀土院、西部新锆核材料科技有限公司、江西南方稀土高技术有限公司、北京矿冶研究总院等多家公司和单位发函征询GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》（征求意见稿）意见。各单位提出意见如下：

1）“电感耦合等离子体原子发射光谱仪”建议修改为“电感耦合等离子体发射光谱仪”。采纳后调整；

2）表2可以放在操作步骤中。不采纳，因为属于结果统计部分内容；

3）“待测元素质量分数＞0.01%且≤0.1%时”建议修改为“0.01%<待测元素质量分数≤0.1%时”。采纳后调整；

4）建议测定时，先测定空白，然后再测定样品。实际测试是按照此顺序进行，已将研究报告进行书写调整；

5）“待测元素*X*以质量分数*w*1x计”建议修改为“待测元素*X*含量以质量分数*w*1x计”。不采纳，参照GB/T 18115.4的发布稿。

2022年8月20日GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》（预审稿）在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

截止预审会前，征求意见阶段共发送《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》（征求意见稿）的单位数20个，收到回函的单位数10个，回函并有建议或意见的单位数1个，详见《征求意见稿 意见汇总处理表》。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据征求到的意见对《征求意见稿》进行修改完善，于2022年8月形成了《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》（预审稿）。

2022年8月24日~25日在湖北武汉召开稀土标准工作会议，会上对GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》（预审稿）进行讨论。

二、标准编制原则

本方法起草过程中遵循以下原则：

（一）规范性原则：本方法是根据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；

（二）先进性：本方法修订后增加谱线选择、再现性数据，充分运用数理统计原理对7家单位的数据进行科学、合理的统计，使本方法得到进一步完善优化，在实际工作中得到更广泛的应用。

（三）适用性：国标GB/T 18115.6-2006《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》现行版标准已有16年标龄。本方法以满足我国稀土产品实际检测需求，电感耦合等离子发射光谱法被最广泛的的应用在实际检测中。对本方法部分元素的测定范围进行调整，修订后方法中氧化铈、氧化镨、氧化钆的测定范围由“0.0005%~0.050%”更改为“0.0020%~0.050%”；氧化钕、氧化钐、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒的测定范围由“0.0005%~0.050%”更改为“0.0010%~0.050%”；氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇的测定范围由“0.0003%~0.050%”更改为“0.0005%~0.050%”，大大的提高了GB/T 18115.6电感耦合等离子体发射光谱法的适用性，更好的满足客户对检测结果的要求。

（四）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、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

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. 测定方法

GB/T 18115.6项目提出修订时，充分考虑了目前检测设备的普及情况。随着科技进步，电感耦合等离子体质谱仪和电感耦合等离子体串联质谱仪市场占有率越来越高，其多元素检出限低等优越性能受到广大科研人员的欢迎。因此，本次修订提高了电感耦合等离子体发射光谱法的测定下限（方法1）。

2、适用范围

GB/T 18115.6适用于金属铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定。也适用于氧化铕中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥和氧化钇量的测定。

3、测定范围

GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法》修订时，元素的测定范围参照GB/T 3504-2015的要求制定，其中对稀土杂质检测要求的含量范围见表2。同时，随着电感耦合等离子体质谱仪市场占有率越来越高，低含量稀土杂质的测试手段的增加，所以对电感耦合等离子体发射光谱法中稀土杂质的测定下限进行了修订，部分元素的测定下限有所提高，具体见表3。

表2 氧化铕产品中稀土杂质的含量范围

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **产品牌号** | | **字符牌号** | **Eu2O3-5N** | **Eu2O3-4N** |
| 杂质含量，不大于（%） | 稀土杂质 | 氧化镧 | 0.00005 | 0.0003 |
| 氧化铈 | 0.00005 | 0.0005 |
| 氧化镨 | 0.00005 | 0.001 |
| 氧化钕 | 0.00005 | 0.001 |
| 氧化钐 | 0.0002 | 0.001 |
| 氧化钆 | 0.0002 | 0.001 |
| 氧化铽 | 0.00005 | 合量小于0.005 |
| 氧化镝 | 0.00005 |
| 氧化钬 | 0.00005 |
| 氧化铒 | 0.00005 |
| 氧化铥 | 0.00005 |
| 氧化镱 | 0.00005 |
| 氧化镥 | 0.00005 |
| 氧化钇 | 0.0001 |
| **注：**稀土金属中稀土杂质的含量范围的质量分数与稀土氧化物中稀土氧化物杂质的含量范围的质量分数相同，稀土金属中稀土杂质以元素计。 | | | | |

表3 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES,方法1）测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **测定元素** | **质量分数/%** | **测定元素** | **质量分数/%** |
| 氧化镧 | 0.0005～0.050 | 氧化镝 | 0.0010～0.050 |
| 氧化铈 | 0.0020～0.050 | 氧化钬 | 0.0010～0.050 |
| 氧化镨 | 0.0020～0.050 | 氧化铒 | 0.0010～0.050 |
| 氧化钕 | 0.0010～0.050 | 氧化铥 | 0.0005～0.050 |
| 氧化钐 | 0.0010～0.050 | 氧化镱 | 0.0005～0.050 |
| 氧化钆 | 0.0020～0.050 | 氧化镥 | 0.0005～0.050 |
| 氧化铽 | 0.0010～0.050 | 氧化钇 | 0.0005～0.050 |
| **注：**稀土金属中稀土杂质的含量范围的质量分数与稀土氧化物中稀土氧化物杂质的含量范围的质量分数相同，稀土金属中稀土杂质以元素计。 | | | |

（二）主要试验和验证情况分析

1、ICP-AES方法

1.1 ICP-AES测定范围

基体空白溶液平行测定11次，计算其标准偏差，以3倍标准偏差对应的浓度计算检出限；以10倍标准偏差对应的浓度计算方法的测定下限，测定结果见表4：

表4 方法检出限及测定下限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Gd2O3 | Tb4O7 |
| 检出限/μg/mL | 0.0150 | 0.0888 | 0.0621 | 0.0334 | 0.0324 | 0.0543 | 0.0293 |
| 测定下限/% | 0.0005 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 |
| 元素 | Dy2O3 | Ho2O3 | Er2O3 | Tm2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 | Y2O3 |
| 检出限/μg/mL | 0.0308 | 0.0255 | 0.0202 | 0.0111 | 0.0121 | 0.0119 | 0.009 |
| 测定下限/% | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 |

结合GB/T 3504-2015产品中稀土杂质的含量范围规定，最终确定电感耦合等离子体发射光谱法的测定下限为0.0005%~0.05%。

两家一验单位对方法测定下限进行实验：北方稀土提出Nd、Sm、Tb的下限达不到起草单位所定下限值。采纳后Tb、Nd进行调整，起草单位经过再次测定Sm维持原结果；江阴加华提出Gd、Tb的测定下限建议为10µg/g。采纳后Tb进行调整，起草单位经过再次实验Gd维持原结果，其他元素测定下限与起草单位结果保持一致。

1.2 标准溶液配制（基体匹配法）

由于本方法中元素测定范围下限为0.0005%，即检出限0.05 μg/mL。而 GB/T 18115.6-2006中的标准系列为0 μg/mL，1.00 μg/mL，2.00 μg/mL，5.00 μg/mL，10.00 μg/mL，最低点为1.00 μg/mL，是元素最低检出限的20倍，相差较大。故增加低标准系列：0 μg/mL，0.05 μg/mL，0.10 μg/mL，0.50 μg/mL，1.00 μg/mL，适用于待测元素含量范围≤0.01%，使低含量杂质元素得到准确测定。具体配制方法见表5~表6。

表5 移取标准溶液体积

单位为mL

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标液标号 | 氧化铕基体溶液 | 混合稀土标准溶液Ⅰ | 混合稀土标准溶液Ⅱ |
| 1.1 | 10.00 | 0 | 0 |
| 1.2 | 10.00 | 0.50 | 0 |
| 1.3 | 10.00 | 1.00 | 0 |
| 1.4 | 10.00 | 2.50 | 0 |
| 1.5 | 10.00 | 5.00 | 0 |
| 2.1 | 10.00 | 0 | 0 |
| 2.2 | 10.00 | 0 | 0.25 |
| 2.3 | 10.00 | 0 | 0.50 |
| 2.4 | 10.00 | 0 | 2.50 |
| 2.5 | 10.00 | 0 | 5.00 |

表6 系列标准溶液浓度

单位为μg/mL

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液  标号 | 各单一稀土（以氧化物计）质量浓度 | | | | | | | |
| 氧化铕 | 氧化镧 | 氧化铈 | 氧化镨 | 氧化钕 | 氧化钐 | 氧化钆 | 氧化铽 |
| 1.1 | 10000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.2 | 10000 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 1.3 | 10000 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 1.4 | 10000 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| 1.5 | 10000 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
|  | 氧化镝 | 氧化钬 | 氧化铒 | 氧化铥 | 氧化镱 | 氧化镥 | 氧化钇 | |
| 1.1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 1.2 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | |
| 1.3 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | |
| 1.4 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | |
| 1.5 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | |
| 标液  标号 | 各单一稀土（以氧化物计）质量浓度 | | | | | | | |
| 氧化铕 | 氧化镧 | 氧化铈 | 氧化镨 | 氧化钕 | 氧化钐 | 氧化钆 | 氧化铽 |
| 2.1 | 10000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2.2 | 10000 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 2.3 | 10000 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 2.4 | 10000 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 2.5 | 10000 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
|  | 氧化镝 | 氧化钬 | 氧化铒 | 氧化铥 | 氧化镱 | 氧化镥 | 氧化钇 | |
| 2.1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 2.2 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | |
| 2.3 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | |
| 2.4 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | |
| 2.5 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | |

经过6家验证单位利用低标准系列进行样品测定，5家无异议，1家单位验证过程中反馈个别元素、个别谱线线性关系不好。建议选择其他备用谱线。

1.3 分析谱线的选择

1.3.1基体元素铕对测定的光谱干扰

稀土元素的发射光谱十分丰富而且复杂，可以作为分析线者很多，但是对于高纯铕的分析来讲，首先应该考虑铕基体对被测元素分析线的影响。为此，在Eu2O3（*w*（Eu2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%）10 mg/mL的基体浓度下，分别用各稀土氧化物浓度为0 µg/mL，1.00 µg/mL，2.00 µg/mL。绘制被测元素发射光谱的轮廓谱图。

1.3.2共存被测元素间的光谱干扰

在标准系列1下，分别用10 µg/mL的单一被测元素（无基体）对其他被测元素所选谱线进行逐一测定，得到干扰浓度值,计算在相当于10 mg/mL基体浓度时的干扰质量分数，当数值小于测定下限时，表明无干扰或可以忽略，反之表明有干扰。试验中干扰液浓度选的为方法规定的最大值2倍，实际样品中干扰浓度会更小，因此部分受单一元素干扰的谱线在实际运用中仍可保留或使用备用谱线。具体干扰情况见研究报告中表3。同时针对干扰高于测定下限的元素谱线进行补充实验，采用5 µg/mL的单一被测元素（无基体）对其他被测元素所选谱线进行逐一测定，得到干扰浓度值,计算在相当于10 mg/mL基体浓度时的干扰质量分数，结果表明除5 µg/mL的Sm对Pr422.532 nm、5 µg/mL的Tb对Sm356.827 nm、360.949 nm外，其余干扰均小于测定下限或选择其他谱线，建议Pr选择410.072 nm；Sm选择359.259 nm备用线。

经过6家单位的验证，由于各验证单位所使用仪器的不同，所选谱线有差别，但6家验证单位的验证报告涵盖起草单位选定的全部谱线，与研究报告保持一致，最终确定本方法各元素的谱线选择见表7。

表7 分析谱线波长

单位为nm

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析线 | 元素 | 分析线 |
| La | 408.671 | Dy | 340.780 |
| Ce | 404.076，413.380，416.560 | Ho | 339.898，345.600 |
| Pr | 422.532，410.072\*，422.293\* | Er | 337.275，349.910 |
| Nd | 401.224，406.108 | Tm | 313.126 |
| Sm | 356.827，360.949\*，359.259\* | Yb | 222.447\*，289.138\*，328.937 |
| Gd | 310.650\*，376.840，310.050 | Lu | 261.542，547.668 |
| Tb | 350.917，367.636 | Y | 321.668，324.228，360.073，377.433 |

注：标“\*”的为备用分析谱线。

1.4样品均匀性初检

采用堆锥法将样品分为7份进行均匀性初检，利用ICP-MS、ICP-MS/MS法对7个样品进行测试，计算各元素有限次测量结果的标准偏差s，与18115.6-2006版方法一测定方法的实验室间允许差△或重复性限r进行比较。当1.5s≤1/2△或1.5s≤r时，认为均匀性初检合格；当1.5s＞1/2△或1.5s＞r时，则认为均匀性初检不合格。经检验，所制备的6个统一样品经过均匀性初检，

1.5不同方法比对试验

起草单位同时利用电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子串联质谱法测定6个统一样品中14种稀土杂质进行测定，结果表明：不同方法间的测试结果基本吻合，相对误差大部分小于10%。

一验单位的验证结果与研究报告保持一致。

（三）精密度的确定依据

电感耦合等离子体发射光谱法重复性限、再现性限的确定建立在7家试验室6个水平样品数据的统计分析基础上，数据统计过程见研究报告。

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利和知识产权问题。

五、预期达到的社会效益

（一）方法的必要性简述

国标GB/T 18116.6-2006《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》现行版标准已有16年标龄。当时电感耦合等离子体质谱仪市场占有率较低，大多数企业仅有电感耦合等离子体光谱（ICP-AES），所以ICP-OES测定范围的下限值较低。但由于氧化铕光谱干扰较复杂，因此，本次修订提高了电感耦合等离子体发射光谱法中部分元素的测定下限，同时增加了精密度数据中的再现性限数据，进一步对标准实用性进行完善。

（二）方法的可行性简述

随着科学技术的进步，电感耦合等离子体光谱（ICP-AES）和电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）异军突起，在分析检测行业占有举足轻重的低位。采用ICP-AES测定稀土金属及其氧化物中的稀土杂质含量已在多个标准中得到广泛应用， 例如GB/T 12690《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》和GB/T 18115《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法》中都有相关部分采用 ICP-AES与ICP-MS对稀土杂质元素进行测定，所以在技术上是可行的。

（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

稀土杂质含量是确定稀土金属及其氧化物产品牌号、等级的重要参数之一。本次修订工作是对GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》的修订。本次修订在电感耦合等离子体发射光谱法增加了再现性数据，充分运用数理统计原理对7家单位的数据进行科学、合理的统计，使本方法得到进一步完善优化，在实际工作中得到更广泛的应用。

随着我国稀土分离提取技术，已是国际一流水平，国内已能生产相对纯度5N-6N的稀土氧化物，为稀土高新功能材料制造和应用打下了坚实基础。电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）作为经典化学分析手段，由于具备多元素同时检测、检出限低等优点，异军突起，逐渐成为检测市场的生力军。本次修订内容的增加充分体现了我国标准制修订过程中动态发展、与时俱进、勇追前沿的科学创新精神。

本标准是《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》的分析方法标准，服务于产品标准，标准修订后其测定范围能够覆盖市场上全部的稀土金属及其氧化物产品中钠的含量要求。本标准涵盖3种检测手段，有利于在各类检测机构推广应用，对于促进我国稀土产品的生产、贸易具有重要意义。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，国外无相同类型的标准。本标准未采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准或国外先进标准。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于稀土金属及其氧化物的化学分析方法标准，是对GB/T 18115.6-2006的修订。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

九、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。

十、贯彻标准的要求和措施建议

GB/T 18115.6电感耦合等离子体发射光谱法较GB/T 18115.6-2006版进行了修订完善。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。

十一、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 18115.6-2006废止。

十二、其它应予说明的事项

无。

国标（北京）检验认证有限公司

2022年8月