离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法

第1部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定

编制说明(送审稿）

赣州有色冶金研究所有限公司分析检测中心

2022年10月15日

**《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学方法 第1部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》编制说明（送审稿）**

1. **工作简况**

**（一）任务来源**

2021年9月26日-29日，全国稀土标准化技术委员会在山东省济宁市召开了2021年第四次稀土标准工作会议，落实工信部下达的行业标准《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学方法 第1部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》的修定计划，由赣州有色冶金研究所有限公司负责修订草。

1. **主要参加单位和工作成员及其所作的工作**
2. **标准项目编制单位简介及在本标准中所承担的工作**

编制组由赣州有色冶金研究所有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验检测中心、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心、包头稀土研究院、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、江西理工大学分析测试中心、包头天和磁材科技股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、赣州湛海新材料有限公司、包头华美稀土高科有限公司和北方稀土（集团）高科技股份有限公司等12家单位组成。本项目组起草人员长期从事化学分析检测工作，擅长X- 射线荧光光谱、电感耦合等离子体质谱、电感耦合等离子体光谱等设备的应用及方法开发，多次参与国家、行业标准的制修订工作，能够保证本项目计划的顺利完成。

**1.1赣州有色冶金研究所有限公司：**(以下简称赣研所)赣研所是从事钨、稀土及钽铌等领域的工程化技术研究和非煤矿山工程设计、节能评估、安全检测、职业卫生以及有色金属产品检验分析、咨询服务等业务的综合性科技型企业。现隶属于江西钨业控股集团有限公司，并承担技术中心和博士后科研工作站等。赣研所先后完成各类科研课题、工程试验项目2300多项，取得科研成果1200余项，其中获国家发明奖6项，国家科技进步奖8项，省部级科技奖励300多项；授权专利99件，其中，发明专利31件；主持和参与制（修）订钨、稀土、钽铌等有色金属矿及其制品和分析检测方法国家标准107项，行业标准40项，团体标准5项，研制国家标准物质/标准样品6个。在编制组主要负责样品准备、试验方法起草、文本编辑和数据统计等工作。

**1.2虔东稀土集团股份有限公司**(以下简称虔东集团):是一家专业从事稀土各类产品生产经营的民营企业。经过30年的快速发展，虔东集团由最初的金属冶炼企业发展成为一家集稀土基础材料、稀土功能材料、稀土应用产品开发和稀土加工装备制造为一体的稀土开发综合性企业集团，旗下拥有赣州科力稀土新材料有限公司、东利高技术、科瑞精密磁材、力赛科等10多家子公司和控股公司。公司已初步建立了完整的科研、试验、生产、检测体系和具有国内先进水平的稀土分离、稀土金属、稀土磁性材料、稀土结构陶瓷、稀土资源回收、稀土加工设备制造等生产线。主要生产稀土化合物、稀土金属、稀土合金、磁性材料、钇锆结构陶瓷和稀土深加工设备等60余种产品。公司自1988年创办以来，紧紧依靠科技进步，先后组织实施了国家“863计划”项目、国家“星火计划”项目、国家“火炬计划”项目、国家“重点新产品”项目、国家“创新基金计划”项目等70多个国家、省、市级新产品的研制和开发。虔东集团自2002年来一直致力于标准化工作研究，至今主持制修订了多项国、行标准：《钕铁硼废料》、《稀土复合钇锆粉》、《金属铈》、《镨钕氧化物》、《金属钐》、《钕铁硼废料化学分析方法》、《钕铁硼合金化学分析方法》、《稀土废渣废水化学分析方法》等等，参与了多项标准的起草及验证工作，在稀土标准的制修订方面，累积了丰富的经验。

**1.3国家钨与稀土产品质量监督检验检测中心：**。

**1.4中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心**:为中国科学院海西研究院、厦门市人民政府与厦门钨业股份有限公司三方，于2012年签约共建成立的地方事业法人单位。厦门稀土所立足于福建省稀土资源优势和厦门现有稀土企（产）业基础，瞄准闽赣稀土资源的集成开发利用和稀土功能材料产业科技需求，重点聚焦稀土分离提纯、稀土磁性材料、稀土发光材料、稀土催化材料、稀土功能助剂、清洁生产与环境修复、稀土特种合金、纳米生物治疗等领域的研发，建立稀土材料高质化利用与工程化示范、综合技术示范与应用基地，以稀土材料的源头创新促进新能源、新材料、新一代信息技术、节能环保等战略性新兴产业的培育和发展，为促进海西稀土产业及其产业链的健康快速发展提供科技支撑。厦门稀土所是福建省第一批命名的省级新型研发机构，已建有福建省清洁核能燃料系统与材料联合创新重点实验室平台、福建省稀土工程研究中心、厦门稀土光电功能材料重点实验室和厦门市重大科技创新公共服务平台等多个平台。厦门稀土所公共技术服务中心先后获得中科院、福建省及厦门市创新平台等多项经费支持，至今已购入科研设备50余台，资产总额约5000万元，已经具备了一定的科研服务能力。同时针对社会需求，成立中科院福建物质结构研究所厦门检验检测中心已通过国家认监委审核，获得国家级CMA资质认证资格，面向全社会提供更好的测试服务

**1.5包头稀土研究院：**是以稀土冶金、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。拥有雄厚的分析检测技术力量和先进的检测设备，具有中国合格评定国家认可委员会实验室认可（CNAS）和内蒙古市场监督管理局实验室认定（CMA）资质，多年来承担多项国家、行业稀土分析方法标准的起草及国家稀土标准样品的研制工作，积累了丰富的检测经验。该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

**1.6湖南稀土金属材料研究院有限责任公司**：创建于1958年，一直从事稀土科研和军用稀土新材料研制工作，是我国最早从事稀土材料应用研究开发的科研单位，同时也是有色军工稀土新材料研制开发的定点单位。我院现有在职职工260人，其中：教授级高级工程师7人、高级工程师48人、工程师等技术骨干77人、享受政府津贴的专家7人，技术力量雄厚，在氧化钪与金属钪、铝钪中间合金，高纯中重稀土氧化物、稀土超细微粉、高纯稀土金属和合金型材(棒、片、粉、粒、丝、管、箔)、稀土储氢材料、六硼化镧阴极材料、稀土激光晶体材料、稀土磁致伸缩材料等方面研究处于国内领先水平。作为长期从事稀土材料开发应用单位，先后主持及参与了《六硼化镧化学分析方法》、《金属钪》、《氧化钪》、《六硼化镧》、《金属钇》、《铝钪中间合金》、《钕镁合金》、《氧化镨》、《钕镁合金化学分析方法》、《钇铝合金》、《独居石精矿》、《金属钇》、《镧铜合金》《稀土产品包装标志运输和贮存》等31项稀土标准的修制订工作。

**1.7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。

**1.8包头天和磁材科技股份有限公司：**（以下简称天和磁材），创立于2008年，坐落于世界稀土之都包头，是专业研发、生产和销售高性能稀土永磁材料的重点高新技术企业、科技创新型企业。天和磁材主营稀土永磁钕铁硼（NdFeB）和钐钴（SmCo），具备年产10000吨烧结稀土永磁钕铁硼、500吨烧结稀土永磁钐钴的生产能力。2018年公司被评为包头市科技小巨人企业、内蒙古自治区优秀民营企业；2019年获评为包头市智能制造科技型示范企业、包头市首批创新引领民营企业、内蒙古自治区知识产权优势企业等；2020年被国家工信部认定为绿色工厂；2021年获内蒙古自治区主席质量奖；2021年荣获内蒙古高质量发展重点工业企业；2021年度稳外贸工作突出贡献企业。

**1.9江阴加华新材料资源有限公司：**成立于1993年10月28日，是由公司前身-江阴国营稀土材料厂与加拿大AMR公司共同合资组建，注册资本为1280万美元，公司实际年分离能力达到4000吨以上。江阴加华新材料资源有限公司检测实验室成立于1991年， 2002年通过了江苏省进出口检验检疫局的检测实验室认证，2005年通过了国家实验室认可委员会的检测实验室认可，同年被国家发改委认可为国家稀土标准样品研制单位。实验室现有工作人员17名，其中高工1名，工程师2名，助理工程师4名，技术员6名，大、中专以上学历人数约占总人数的90%。实验室于1996起就参与了稀土行业的标准制修订工作，参加了国家标准物质的定值，参与了2000版和2006版GB/T18115、GB/T12690系列国家标准分析方法、参与了GB/T 20170.2-2006稀土化合物比表面积的起草工作等。实验室为全国有色金属标准样品分技术委员会委员单位，自行研制了氧化镧、氧化钇等多套稀土标准样品。

**1.10赣州湛海新材料有限公司：**

**1.11包头华美稀土高科有限公司;**

**1.12北方稀土（集团）高科技股份有限公司；**

1. **标准主要起草人姓名及其负责的工作**

起草人主要工作如下：

1. **研制背景**
2. **项目的必要性简述**

国家标准《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 第1部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》（GB/T 188882.1-2008）从2008年发布实施已经11年了，对我国稀土行业的发展起到了积极的推动作用。但随着行业科技进步、行业稀土产品与销售的新要求，现行标准在使用过程逐渐出现了以下问题：

1.近年来离子型稀土矿中特有的铽、镥和铕等资源广泛应用于激光、永磁、核反应堆、光敏电阻器和荧光粉前驱体等高端新材料领域，原标准方法的检测下限偏高，已不能满足现有稀有资源储量勘探和开采以及稀土氧化物生产和交易的要求。

2.离子型稀土矿山企业以往主要是生产混合稀土氧化物，提供给下游企业使用。随着技术进步，近年来离子型矿山企业主要是生产碳酸稀土供给下游企业使用，目前离子型稀土矿碳酸稀土产品产量已达2万吨/年（以REO计），碳酸稀土已占离子型稀土矿产品交易量的70%以上，原检测方法的检测范围没有涵盖离子型碳酸稀土。

3.起草单位在原标准实施后的11年中，对已检测的样品数据进行统计分析，同时还调研了行业内多家检测机构发现，原标准的标准系列配置方式，不能充分满足符合离子型稀土矿自身特点的技术要求。如：原标准方法1中15种稀土氧化物标准的配置方式主要是采用数学排列，没有充分体现离子型稀土矿轻中重元素含量分布的特点；方法2中La2O3、CeO2和Nd2O3的系列标准曲线上限分别为40%、4%和35%，实际样品可达45%、20%和40%，等等。

1. **项目的可行性简述**

本标准用于离子型稀土矿混合稀土氧化物中十五个稀土元素氧化物配分量，测定范围0.05%～68.00%。采用X-射线荧光光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定。通过基体近似匹配的方式，实现对各稀土元素配分量的测定。随着科学技术的进步，X-射线荧光光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法，在分析检测行业占有举足轻重的地位，其具有精密度好、动态范围宽和全自动测定等特点；近似基体匹配方式则具有解决物性干扰、提高测定下限、保障低下限精度、操作简便快捷等特点，在稀土行业中广泛运用已几十年的历史，各项分析技术已非常成熟。就目前此技术运用在各稀土化合物、稀土金属、稀土合金等中的稀土杂质含量的测定标准已数不胜数。

1. **主要工作过程**
2. **预研阶段**

本项目计划为修定项目，2020年10月牵头单位对本项目组织了调研，广泛征集了用户企业与科研院所等单位意见。对十多年来牵头单位检测的近5万个样品配分数据进行了统计，确定了匹配标准的方案设计，并通过初步试验形成了草案稿，证明了本项目制定方案的可行性，同时完成了立项论证报告及项目建议书的编写。

1. **立项阶段**

2020年03月向全国稀标委秘书处提交了本项目的项目建议书、立项论证报告、草案稿，正式申请立项。全国稀土标委会对本项目立项进行了意见征集并组织了全体委员进行投票，最终通过了本项目的立项请求，并上报国标委获批立项。本项目归口单位为：全国稀土标准化技术委员会；项目周期为18个月。

2021年9月26-29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赣州有色冶金研究所有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验检测中心、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心、包头稀土研究院、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、江西理工大学分析测试中心、包头天和磁材科技股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、赣州湛海新材料有限公司、包头华美稀土高科有限公司和北方稀土（集团）高科技股份有限公司等12家单位。任务落实会上，确定了赣州有色冶金研究所有限公司为本项目牵头单位并负责统一样品的提供。会议确定了项目的时间进度安排等。

1. **起草阶段**

 赣州有色冶金研究所有限公司分析检测中心接受任务后，立即成立了国标《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学方法 第1部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》研发小组，并针对混合稀土氧化物、混合稀土碳酸盐、混合稀土草酸盐和混合稀土料液等稀土产品进行条件试验摸索，初步形成试验方法。

2022年3月，牵头起草单位准备好了试验用统一样品，开展了精密度、加标回收等试验，证明方法准确可靠。

 2021年6月，赣州有色冶金研究所有限公司对实验数据进行整理，完成了国家标准《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学方法 第1部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》（征求意见稿）及方法研究报告的编写，并将样品和方法研究报告提供给6家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2022年07月18日，各验证单位陆续完成两个方法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：

方法1：X-射线荧光光谱法在验证过程中，各验证单位提出意见如下：

虔东稀土集团股份有限公司：保留钒内标，采纳。

方法2：电感耦合等离子体原子发射光谱法

包头稀土院

1、根据仪器谱线库所提供谱线的灵敏度和干扰情况，对起草单位所选择的分析谱线进行验证，一验单位使用的是电感耦合等离子光谱仪（安捷伦公司 ICP-5110），此仪器谱线库中没有Y的推荐线中的320.332 nm。验证单位经过实验得，此仪器Ce的推荐线中的413.380 nm 受Pr、Gd的干扰，Nd的推荐线中的401.225 nm 受Ce的干扰。建议增加Pr 410.072 nm，Eu 272.778 nm，Tb 350.914 nm， Ho 345.600 nm；采纳。

2、在试样的溶解过程中，2#统一样未能溶解完全。在实际样品测试中，应将样品溶解完全后进行测定，因无法判断未溶解成分中是否包含稀土。或在标准中进行说明：若遇样品未能完全溶解情况，应说明是过滤后测定还是追加冒高氯酸烟的溶解方式； 补充试验确定是否冒高氯酸烟。

3、建议增加高氯酸溶解样品方式，对于草酸稀土样品可选择烧后酸直接溶解或是高氯酸直接溶解，在实际样品操作过程中，高氯酸直接溶解更为便捷且样品溶解需要时间更短；不采纳，兼顾样品的均匀，草酸稀土也需称大样，不适合高氯酸直接溶解。

4、做工作曲线时建议输入浓度值做工作曲线，不要用百分含量做工作曲线，因为用百分含量做工作曲线时，会产生两次计算误差，增大方法测定允许差，且测定元素含量范围超出线性最高点不好控制，对于未知样品不知道确切总量结果时无法进行计算合量进行分取。采纳。

包头华美

1．既然我们是重新修订建议和现在修订模板一致。仪器部分建议加仪器光源：等离子体光源。采纳。2. 2.3.25氧化铽标准溶液配制，建议用硝酸溶解，盐酸溶解不完全。不采纳，低温可以溶解完全。

3. 建议增加氩气[ø（Ar）>99.99%]，采纳。

4．2.3试剂部分建议2.3.1--2.3.15和2.3.19--2.3.32合并叙述，按照新版本完善。采纳。

5．2.3.16和2.3.17盐酸和硝酸建议应配制成稀盐酸和稀硝酸去溶解样品更合适。采纳。

6．2.3.20-2.3.32中叙述单一标准铈标准、镨标准等等应改为氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐等等。采纳。

7. 溶解样品加入少量过氧化氢建议加入准确的量或几滴。采纳。

8. 表7 测定范围 镨和钆底标中配制是1但下限是0.05，建议在加一点0.05。建议配分量改为测定范围（质量分数）%。采纳。

北方稀土

1、通过对不同浓度标准溶液扫描谱图，选择干扰少、信背比大的分析线，242.219nm与320.332nm谱线信号强度低，测量不够精确。通过准确度、精密度实验建议增加钇的分析线371.029nm、324.228nm。部分采纳，增加分析线371.029nm。

2、配制铈标准贮存溶液和溶解高铈样品使用了硝酸，为保持整体分析体系，建议所有分析过程由盐酸体系改变为硝酸体系。不采纳，两种介质测定结果一致。

3、系列标准溶液浓度有较多为非整数，且操作步骤多，增加了标准溶液的配置工作量，可操作性差，可能引起人为误差，建议适当修改标准溶液浓度值。不采纳，15个元素进样总浓度一致，所有元素取整数无法实现。

1. **征求意见阶段**

4.1 预审会

2022年7月25-26日全国稀土标准化技术委员会召开第五次稀土标准工作网络会议，来自国内稀土行业100多位专家参加会议。与会专家和代表对国家标准《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 第1部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》进行了认真、细致的预审，提出了具体的修改意见和建议，形成如下会议纪要：

1.X-射线荧光光谱法中采用Sc做内标，但有些样品中含微量Sc，建议补充Sc含量影响实验；

2.有些样品盐酸溶解时存在硅未溶物，未用高氯酸继续分解，建议补充硅对测定无影响实验；

3.标准中15个稀土氧化物配分量测定范围均有调整，建议在编制说明中逐条说明；

4.标准题目为“混合稀土氧化物”，但标准适用范围包括了“混合稀土氧化物、碳酸盐、草酸盐、稀土料液（不含有机相）”，建议在引言中增加说明；

5.标准适用范围中的“稀土料液（不含有机相）”建议修改为“氯化稀土料液”。

4.2 网络征求意见

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公示以及会议等形式对国家标准《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学方法 第1部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》（征求意见稿）进行了广泛的意见征询。

1. **审查阶段**
2. **报批阶段**
3. **标准编制原则、主要内容及其确定依据。修订国家标准时，还包括修订前后技术内容的对比**

**（一）编制原则**

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。

1. **先进性：**

本标准的修订采用了近似基体匹配的方法，测定离子型稀土矿混合稀土氧化物、离子型稀土矿混合稀土碳酸盐、离子型稀土矿混合稀土草酸盐和离子型稀土矿混合稀土料液中稀土配分量，为首次修订，标准实施后将起到一套标准保障多种类型产品质量检测的作用。本标准的制定将推进离子型稀土产业的发展，对国内稀土生产企业及相关行业的技术进步产生积极的促进作用。

1. **适用性：**

本标准根据了现有离子型稀土矿混合稀土氧化物、离子型稀土矿混合稀土碳酸盐、离子型稀土矿混合稀土草酸盐等产品标准所规定的各项指标要求，参考生产工艺与贸易的实际情况修订的。修订中综合考虑了所涉及各产品标准的各方面技术指标，对影响分析质量的条件,全面考虑了影响程度。结合实际运用情况对测定范围等各分析条件的确定，进行了深度考量。本标准除考虑了与产品兼容外，修订中还考虑了各种能力实验室的运用，着重于准确、简单、快速、成本低的特点，能更好的满足客户及操作人员的要求。

**（二）主要技术内容及其确定的依据**

1. **适用范围的确定**

本标准离子型稀土矿混合稀土氧化物、离子型稀土矿混合稀土碳酸盐、离子型稀土矿混合稀土草酸盐、离子型稀土矿混合稀土料液的测定。

1. **测定范围确定**

根据正在产品标准GB/T 20169-2015《离子型稀土矿混合稀土氧化物》和GB/T 28882-2012《离子型稀土矿碳酸稀土》规定的稀土元素化学成分要求，确定了本标准的测定范围。原标准中十五个稀土氧化物的测定范围：方法1为0.20%~99.00%、方法2为0.20%~80.00%，不符合离子型稀土的配分特点。离子型稀土中氧化钇配分量不超过70%，氧化镧、氧化钕不超过50%，氧化铈不超过20%，氧化镨、氧化钐、氧化钆配分量不超过10%，其余稀土氧化物配分量不超过3%，根据这个特点修订相关元素的检测上限；同时随着离子型稀土矿中特有的铽、镥和铕等稀土在高端新材料领域中的应用，氧化铕、氧化铽、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥等稀土氧化物的检测下限0.20%偏高，而仪器设备的发展可检测出更低含量的稀土氧化物，故根据仪器灵敏度修订相关元素的检测下限至0.05%或0.10%，其余稀土元素在离子型稀土中含量均高于0.20%，依据此特点修订相关元素检测下限。此次修订测定范围具体见表1和表2：

表1　方法1测定范围

 %

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *c*（REXOY/REO） | 配分量/% | *c*（REXOY/REO） | 配分量/% |
| *c*（La2O3/REO） | 2.50～45.00 | *c*（Dy2O3/REO） | 1.00～12.00 |
| *c*（CeO2/REO） | 0.20～20.00 | *c*（Ho2O3/REO） | 0.15～3.00 |
| *c*（Pr6O11/REO） | 0.50～10.00 | *c*（Er2O3/REO） | 0.25～3.00 |
| *c*（Nd2O3/REO） | 2.50～40.00 | *c*（Tm2O3/REO） | 0.10～2.00 |
| *c*（Sm2O3/REO） | 0.50～10.00 | *c*（Yb2O3/REO） | 0.25～3.00 |
| *c*（Eu2O3/REO） | 0.10～2.00 | *c*（Lu2O3/REO） | 0.10～2.00 |
| *c*（Gd2O3/REO） | 0.50～10.00 | *c*（Y2O3/REO） | 4.00～68.00 |
| *c*（Tb4O7/REO） | 0.10～2.00 |  |  |

表2　方法2测定范围

 %

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *c* REXOY/REO） | 配分量/% | *c*（REXOY/REO） | 配分量/% |
| *c*（La2O3/REO） | 2.50～45.00 | *c*（Dy2O3/REO） | 1.00～12.00 |
| *c*（CeO2/REO） | 0.20～20.00 | *c*（Ho2O3/REO） | 0.10～3.00 |
| *c*（Pr6O11/REO） | 0.50～10.00 | *c*（Er2O3/REO） | 0.10～3.00 |
| *c*（Nd2O3/REO） | 2.50～40.00 | *c*（Tm2O3/REO） | 0.05～2.00 |
| *c*（Sm2O3/REO） | 0.50～10.00 | *c*（Yb2O3/REO） | 0.10～3.00 |
| *c*（Eu2O3/REO） | 0.05～2.00 | *c*（Lu2O3/REO） | 0.05～2.00 |
| *c*（Gd2O3/REO） | 0.50～10.00 | *c*（Y2O3/REO） | 4.00～68.00 |
| *c*（Tb4O7/REO） | 0.10～2.00 |  |  |

1. **测定方法的确定**

本项目提出修订时，充分考虑了检测方法适用性和科学性。X-射线荧光光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法能满足离子型稀土矿混合稀土氧化物中十五个稀土元素氧化物配分量测定。

1. **试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果**

**（一）试验验证的分析**

**1、方法1：**X-射线荧光光谱法:

**1.1、标准工作曲线成分设计**

根据离子型稀土矿混合稀土氧化物产品标准GB/T 20169-2015中规定5个牌号产品配分量的成分值，原标准设计的标准点40个过于繁杂且于实际样品的匹配度差异较大。试验根据产品轻、中、重的特点将稀土元素分为了3类：镧铈镨钕、钐铕钆、钇铽镝钬铒铥镱镥，进行总量一致交叉配置的方式，这样不仅提高了标准与实际样品的匹配度，保证了测定准确性，同时还减少了标准的个数，便于操作。标准片各稀土元素氧化物配分值见表3：

表3　系列标准片各稀土氧化物配分值表

单位：%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Tb4O7 |
| 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.00 |
| 2 | 2.50 | 0.20 | 0.50 | 5.70 | 0.50 | 0.10 | 0.50 | 1.80 |
| 3 | 4.90 | 0.40 | 10.00 | 2.50 | 1.00 | 0.20 | 1.00 | 1.60 |
| 4 | 10.00 | 0.80 | 6.00 | 8.80 | 2.00 | 0.40 | 2.00 | 1.40 |
| 5 | 13.90 | 1.60 | 4.00 | 13.90 | 3.00 | 0.60 | 3.00 | 1.20 |
| 6 | 26.00 | 3.20 | 8.00 | 4.00 | 4.00 | 0.80 | 4.00 | 1.00 |
| 7 | 17.60 | 6.40 | 7.00 | 18.00 | 5.00 | 1.00 | 5.00 | 0.80 |
| 8 | 22.00 | 10.00 | 9.00 | 15.80 | 6.00 | 1.20 | 6.00 | 0.60 |
| 9 | 24.60 | 12.00 | 5.00 | 23.00 | 7.00 | 1.40 | 7.00 | 0.40 |
| 10 | 20.10 | 15.00 | 3.00 | 34.30 | 8.00 | 1.60 | 8.00 | 0.20 |
| 11 | 32.00 | 0.10 | 2.00 | 41.10 | 9.00 | 1.80 | 9.00 | 0.10 |
| 12 | 47.00 | 20.00 | 1.00 | 10.00 | 10.00 | 2.00 | 10.00 | 0.00 |
| 序号 | Dy2O3 | Y2O3 | Ho2O3 | Er2O3 | Tm2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 | / |
| 1 | 12.00 | 69.00 | 3.00 | 5.00 | 2.00 | 5.00 | 2.00 | / |
| 2 | 10.80 | 62.10 | 2.70 | 4.50 | 1.80 | 4.50 | 1.80 | / |
| 3 | 9.60 | 54.20 | 2.40 | 4.00 | 1.60 | 4.00 | 1.60 | / |
| 4 | 8.40 | 48.30 | 2.10 | 3.50 | 1.40 | 3.50 | 1.40 | / |
| 5 | 7.20 | 41.40 | 1.80 | 3.00 | 1.20 | 3.00 | 1.20 | / |
| 6 | 6.00 | 34.50 | 1.50 | 2.50 | 1.00 | 2.50 | 1.00 | / |
| 7 | 4.80 | 27.60 | 1.20 | 2.00 | 0.80 | 2.00 | 0.80 | / |
| 8 | 3.60 | 20.70 | 0.90 | 1.50 | 0.60 | 1.50 | 0.60 | / |
| 9 | 2.40 | 13.80 | 0.60 | 1.00 | 0.40 | 1.00 | 0.40 | / |
| 10 | 1.20 | 6.90 | 0.30 | 0.50 | 0.20 | 0.50 | 0.20 | / |
| 11 | 0.60 | 3.45 | 0.15 | 0.25 | 0.10 | 0.25 | 0.10 | / |
| 12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | / |

**1.2、样品溶解试验验证**

本次修订扩大了方法的适用范围，新增稀土草酸盐、稀土碳酸盐和稀土料液。由于这些类型的与GB/T 14635-2020中规定的离子型稀土矿混合稀土氧化物类型相同，本试验采用了与该标准相近的样品溶解方式。GB/T 14635-2020样品溶解过程中加入高氯酸冒烟步骤，主要作用是将二氧化硅脱水结晶后过滤分离，因为X-射线荧光光谱法，硅对测定没有影响。另外加入高氯酸后在制备样品片时难以烘干，滤纸片易破碎。基于以上两点原因本方法样品溶解试验没有使用高氯酸。

**1.3、内标元素验证**

原标准选择的内标元素为钒，在十多年使用过程中发现，用钒做内标校正测定结果准确，存在的问题钒内标溶液的稳定性较差，放在一段时间后会出现絮状沉淀，另外在加入钒内标溶液时对温度要求较高，易出现絮状沉淀情况。试验采用钪替代钒，操作简单，内标溶液储存时间更长。两种内标测定的结果比对见表4。由表4可见两种内标测定结果是一致。根据上述原因试验选择了钪为内标元素。

离子型稀土矿混合稀土氧化物中可能含有微量钪，由于本方法测定的是相对含量，加和归一后钪的影响可以完全消除。试验加入内标元素的主要目的是消除标准样片制备过程中带来的滴片、扩散、烘干等不确定因素的影响。

内标元素检测成本分析，由于钪为稀贵元素，使用时不需要购买高纯试剂，可以购买4N氧化钪产品，按照现在的市场价700元/100g，每份样品此项的检测成本约为0.2元。该成本能满足大量样品的检测需求。

**1.4、分析条件验证**

试验考察了原标准的测量谱线，没有进行技术性调整。

**1.5、样品稀土总量对测定影响试验验证**

由于原标准于2008年颁布，当时离子型稀土矿混合稀土氧化物生产工艺主要草酸盐沉淀，稀土总量高，产品标准GB/T 20169-2015中规定5个牌号规定的稀土总量均不低于92%，近十多年来草酸盐沉淀工艺基本被碳酸盐沉淀工艺替代。碳酸盐沉淀工艺生产的离子型稀土矿混合稀土氧化物稀土总量经常达不到92%，为了考察方法的适用性，试验采用减少进样量的方式，评估不同稀土总量对测定的影响。具体试验如下：

经过多家实验室按照GB/T 14635-2020对统一样1#和2#进行了灼烧总量的测定，分别为95.12%和94.60%，分别称取经950℃灼烧l h后在干燥器中冷却至室温的统一样1#和2#，称取量相当于氧化稀土质量为100mg、95mg、90mg、85mg和80mg，按照试验步骤进行测定，测定结果见表5，由表5可见，不同质量的测量结果最大极差均小于原标准允许差，试验能满足稀土总量大于80%的样品测定。

**1.7、检测下限和测定范围试验验证**

原标准规定的检测范围0.20%～99.00%，随着近些年离子型稀土矿开采产地的增多，广西矿、云南矿、东南亚矿中氧化铕、氧化钬、氧化铽、氧化铥、氧化镥中存在低于0.2%的情况，由于稀土价值的提升，原方法的测定下限不能满足上述产品交易要求。试验采用更为接近样品的标准工作曲线，能降低检测下限。试验采用以下方式考察了上述元素的检测下限：试验称取0.1250g氧化钇、0.1000g氧化镧、0.1000g氧化钕、0.025g氧化铈、0.025g氧化镨、0.025g氧化钐、0.025g氧化钆、0.025g氧化镝、0.025g氧化铒、0.025g氧化镱（稀土总质量0.5000g）于100 mL烧杯中，用酸分解清亮后移入50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取10.00 mL于100 mL烧杯中，以下按2.4.1.4进行11次平行测定。计算10σ为方法测定下限。氧化铕、氧化钬、氧化铽、氧化铥、氧化镥测定下限试验见表6。由表6可见，氧化铕、氧化钬、氧化铽、氧化铥、氧化镥测定下限均优于原方法，能满足产品交易要求。另外原方法测定上限99%，不符合产品标准规定产品牌号的化学成品要求。根据产品牌号化学成分、检出限和标准工作曲线，确定了试验方法的测定范围，测定范围见1。

表6 检出限试验

 %

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 氧化铕 | 氧化铽 | 氧化钬 | 氧化铥 | 氧化镥 |
| σ | 0.008 | 0.007 | 0.012 | 0.004 | 0.009 |
| 10σ | 0.08 | 0.07 | 0.12 | 0.04 | 0.09 |
| 测定下限 | 0.10 | 0.10 | 0.15 | 0.10 | 0.10 |

**1.8、准确度试验**

由于测定X-射线荧光光谱法测定配分是相对量，难以用常规标准加入法测定绝对量计算回收率来评估方法的准确性。试验采用称取经950℃灼烧lh后在干燥器中冷却至室温的统一样1#和2#，加入100mg标准贮存溶液，配置成样品7#和8#，按照分析步骤进行测定（加入10.00 mL钪内标溶液），配置表见表7。回收率%=（模拟样配分值×2-原样配分值）/移取标准配分值×100%。测定结果见表8。由表8可见，各元素回收率满足检测要求。

表7 准确度试验样品配置表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称取样品 | 称取质量，g | 移取标准贮存溶液编号及移取体积 |
| 7# | 1# | 0.1051 | 标号C,10.00mL | /// | /// |
| 8# | 2# | 0.1057 | 标号C,2.00mL | 标号K，10.00mL | 标号O,7.00mL |

**1.9、精密度数据的确定**

**1.9.1、原始数据统计和检验**

主起草单位对各试验室内数据进行了均值、标准偏差和相对标准偏差的统计，并就各试验室内数据和实验室间均值进行了格拉布斯检验以及实验室间数据等精度检验（柯克伦检验）。试验数据统计和检验结果见数据统计报告（带\*数据为离群数据）。

**1.9.2、对于岐离和离群数据的分析**

由于本方法测定元素的配分值跨度大，各含量试验数据取舍在统计学基础上还应符合化学分析特点，对于岐离和离群数据是否留用，试验采取的判断方式：实验室测定结果与参考值之差|Xmax-μ0|不大于*CD′*（μ0理论上为真值，在无真值的情况下采用试验室内或实验室间平均值，Xmax为最大偏离数据），则数据符合要求留用，否则舍去。*CD′*按照下式计算：

**

式中：δE为相近测试标准和原标准规定的实验室之间允许差Δ，U为测量不确定度，由于试验样品不能提供测量不确定度，U值定义为0。

注：实验室内格拉布斯检验和等精度检验（柯克伦检验）采用的平均值为该实验室平均值，实验室间均值格拉布斯检验采用的平均值为实验室均值平均值。

**1.9.3、重复性限和再现性限计算**

试验对4种样品8个水平样品所有保留数据进行了重复性限和再现性限计算，计算结果见数据统计报告。

**2、方法2：**电感耦合等离子等离子体原子发射光谱法:

**2.1、标准工作曲线成分设计**

根据离子型稀土矿混合稀土氧化物产品标准GB/T 20169-2015中规定5个牌号产品配分量的成分值，原标准设计的标准系列分为高钇型和中钇及轻稀土型两类，测定时需根据待测试样的稀土类型选择对应类型系列标准溶液，过于繁杂且于实际样品的匹配度差异较大。试验根据产品轻、中、重的特点将稀土元素分为了3类：镧铈镨钕、钐铕钆、钇铽镝钬铒铥镱镥，进行总量一致交叉配置的方式，这样不仅提高了标准与实际样品的匹配度，保证了测定准确性，同时测定时只使用一套系列标准溶液即可，便于操作。系列标准溶液中各稀土元素氧化物配分值见表9：

**表9　系列标准溶液中各稀土氧化物质量分数表**

单位：%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Tb4O7 |
| 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.00 |
| 2 | 4.90 | 0.40 | 10.00 | 2.50 | 1.00 | 0.20 | 1.00 | 1.60 |
| 3 | 13.90 | 1.60 | 4.00 | 13.90 | 3.00 | 0.60 | 3.00 | 1.20 |
| 4 | 17.60 | 6.40 | 7.00 | 18.00 | 5.00 | 1.00 | 5.00 | 0.80 |
| 5 | 24.60 | 12.00 | 5.00 | 23.00 | 7.00 | 1.40 | 7.00 | 0.40 |
| 6 | 32.00 | 0.10 | 2.00 | 41.10 | 9.00 | 1.80 | 9.00 | 0.10 |
| 7 | 47.00 | 20.00 | 1.00 | 10.00 | 10.00 | 0.050 | 10.00 | 0.050 |
| 序号 | Dy2O3 | Ho2O3 | Er2O3 | Tm2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 | Y2O3 | / |
| 1 | 12.00 | 3.00 | 5.00 | 2.00 | 5.00 | 2.00 | 69.00 | / |
| 2 | 9.60 | 2.40 | 4.00 | 1.60 | 4.00 | 1.60 | 55.20 | / |
| 3 | 7.20 | 1.80 | 3.00 | 1.20 | 3.00 | 1.20 | 41.40 | / |
| 4 | 4.80 | 1.20 | 2.00 | 0.80 | 2.00 | 0.80 | 27.60 | / |
| 5 | 2.40 | 0.60 | 1.00 | 0.40 | 1.00 | 0.40 | 13.80 | / |
| 6 | 0.60 | 0.15 | 0.25 | 0.10 | 0.25 | 0.10 | 3.45 | / |
| 7 | 0.30 | 0.10 | 0.10 | 0.050 | 0.10 | 0.050 | 1.20 | / |

**2.2、样品溶解试验验证**

本次修订扩大了方法的适用范围，新增稀土草酸盐、稀土碳酸盐和稀土料液。由于这些类型的与GB/T 14635-2020中规定的离子型稀土矿混合稀土氧化物类型相同，本试验采用了与该标准相近的样品溶解方式。GB/T 14635-2020样品溶解过程中加入高氯酸冒烟步骤，主要作用是将二氧化硅脱水结晶后过滤分离，因为电感耦合等离子体发射光谱法中硅对测定没有影响，因此本方法样品溶解试验没有使用高氯酸。

**2.3、分析谱线选择验证**

试验考察了原标准的分析谱线，均满足测定要求，本次修订没有进行技术性调整。

**2.4准确度试验**

由于电感耦合等离子原子发射光谱法测定配分是相对量，难以用常规标准加入法测定绝对量计算回收率来评估方法的准确性。试验采用称取经950 ℃灼烧l h后在干燥器中冷却至室温的统一样1#（灼烧总量：95.12 %）和2#（灼烧总量：94.60 %），加入125 mg标准贮存溶液，配置成样品7#和8#，按照分析步骤进行测定，配置表见表10。回收率%=（模拟样配分值×2-原样配分值）/移取标准配分值×100 %。测定结果见表11。由表11可见，各元素回收率满足检测要求。

表10　准确度试验样品配置表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称取样品 | 称取质量，g | 移取标准贮存溶液编号及移取体积 |
| 7# | 1# | 0.131 4 | 标号Ⅰ,25.00 mL |
| 8# | 2# | 0.132 1 | 标号Ⅴ,25.00 mL |

**2.5、精密度数据的确定**

**2.5.1、原始数据统计和检验**

主起草单位对各试验室内数据进行了均值、标准偏差和相对标准偏差的统计，并就各试验室内数据和实验室间均值进行了格拉布斯检验以及实验室间数据等精度检验（柯克伦检验）。试验数据统计和检验结果见数据统计报告（带\*数据为离群数据）。

**2.5.2、对于岐离和离群数据的分析**

由于本方法测定元素的配分值跨度大，试验数据取舍在统计学基础上还应符合化学分析特点，对于岐离和离群数据是否留用，试验采取的判断方式：实验室测定结果与参考值之差|Xmax-μ0|不大于*CD′*（μ0理论上为真值，在无真值的情况下采用试验室内或实验室间平均值，Xmax为最大偏离数据），则数据符合要求留用，否则舍去。*CD′*按照下式计算：

**

式中：δE为相近测试标准和原标准规定的实验室之间允许差Δ，U为测量不确定度，由于试验样品不能提供测量不确定度，U值定义为0。

注：实验室内格拉布斯检验和等精度检验（柯克伦检验）采用的平均值为该实验室平均值，实验室间均值格拉布斯检验采用的平均值为实验室均值平均值。

**2.5.3、重复性限和再现性限计算**

试验对4种样品8个水平样品所有保留数据进行了重复性限和再现性限计算，计算结果见数据统计报告。

**3、方法比对**

试验对4种类型8个水平样品检测结果进行两种方法的比对，结果见表12。由表12可见两种方法检测结果基本一致。

（二）综述报告

试验对称样量、样品分解盐酸、内标选择、标准工作曲线设计等验证试验，进行了准确性验证，确定了测定范围，并对所有试验数据进行了统计，确定所有方法的重复性限和再现性限。所有验证表明试验方法满足行业分析方法标准要求。

（三）技术经济论证，预期的经济效果

标准实施后，将应用到整个离子型稀土矿的开采、贸易及回收利用等过程中，应用前景良好，并会产生较好的社会效益和经济效益：

（1）标准的实施将为生产、使用、贸易三方提供最基本的技术依据，在本标准的基础之上使三方达成共识，有利于产品的质量控制和产品升级，使后续使用方高效率、低消耗地使用该产品；

（2）标准的实施为稀土贸易提供仲裁的依据，有利于市场公平交易环境的形成，能够更好地促进离子型稀土市场的规范化。

（3）标准的实施将进一步完善离子型稀土矿化学分析方法的标准体系，与现行的《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法》（GB/T 18882.2、GB/T 18882.3）形成一套完整规范的国家标准系列，为推动南方离子型稀土乃至中国稀土产业的规范有序稳步发展提供技术支撑。

（4）目前稀土正在进入国际标准领域进程中，本标准实施后也将对稀土标准国际化起到推波助澜的作用。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比

国内、国外尚未见测定稀土火法冶炼回收料中稀土配分量的分析方法标准。

五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

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。

六、与有关法律、法规的关系

本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

七、重大分歧意见的处理和依据

 无。

八、涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利问题。

九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

本标准实施后建议离子型稀土矿开采和分离企业有以及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、其他应当说明的事项

无。

 表4 不同内标对测定的影响试验 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 内标 | 样品 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| Sc | 1# | 43.118 | 9.720 | 2.956 | 3.198 | 12.852 | 4.634 | 0.164 | 5.892 | 1.047 | 6.448 | 1.340 | 3.762 | 0.584 | 3.713 | 0.570 |
| V | 1# | 43.241 | 9.691 | 2.981 | 3.209 | 12.830 | 4.621 | 0.171 | 5.860 | 1.048 | 6.404 | 1.350 | 3.723 | 0.595 | 3.682 | 0.594 |
| Sc | 2# | 33.165 | 16.663 | 3.036 | 4.595 | 17.310 | 5.123 | 0.227 | 5.922 | 1.006 | 5.846 | 1.139 | 2.901 | 0.393 | 2.331 | 0.342 |
| V | 2# | 33.115 | 16.627 | 3.023 | 4.616 | 17.323 | 5.116 | 0.225 | 5.953 | 1.012 | 5.865 | 1.157 | 2.882 | 0.402 | 2.344 | 0.339 |

 表5 样品稀土总量对测定影响试验 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 样品量 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| 1# | 100mg | 43.118 | 9.720 | 2.956 | 3.198 | 12.852 | 4.634 | 0.164 | 5.892 | 1.047 | 6.448 | 1.340 | 3.762 | 0.584 | 3.713 | 0.570 |
| 95mg | 43.179  | 9.833  | 2.959  | 3.175 | 12.822 | 4.650  | 0.158  | 5.886  | 1.036  | 6.422  | 1.320  | 3.749  | 0.573  | 3.679  | 0.560  |
| 90mg | 42.976  | 9.836  | 2.924  | 3.149 | 12.939 | 4.598  | 0.170  | 5.894  | 1.061  | 6.437  | 1.373  | 3.786  | 0.578  | 3.717  | 0.563  |
| 85mg | 43.045  | 9.796  | 2.938  | 3.180 | 12.870 | 4.617  | 0.177  | 5.865  | 1.046  | 6.441  | 1.381  | 3.757  | 0.582  | 3.730  | 0.576  |
| 80mg | 42.952  | 9.708  | 2.966  | 3.218 | 12.874 | 4.649  | 0.153  | 5.935  | 1.055  | 6.485  | 1.334  | 3.798  | 0.580  | 3.718  | 0.576  |
| 2# | 100mg | 33.165 | 16.663 | 3.036 | 4.595 | 17.310 | 5.123 | 0.227 | 5.922 | 1.006 | 5.846 | 1.139 | 2.901 | 0.393 | 2.331 | 0.342 |
| 95mg | 33.249  | 16.594  | 3.017  | 4.607  | 17.289  | 5.106  | 0.225  | 5.941  | 1.010  | 5.853  | 1.155  | 2.876  | 0.401  | 2.339  | 0.338  |
| 90mg | 33.221  | 16.607  | 3.012  | 4.608  | 17.262  | 5.130  | 0.226  | 5.885  | 1.010  | 5.840  | 1.159  | 2.936  | 0.409  | 2.332  | 0.363  |
| 85mg | 33.213  | 16.586  | 3.055  | 4.591  | 17.241  | 5.123  | 0.228  | 5.953  | 1.008  | 5.846  | 1.155  | 2.926  | 0.395  | 2.343  | 0.338  |
| 80mg | 33.278  | 16.348  | 3.036  | 4.586  | 17.319  | 5.146  | 0.233  | 5.944  | 1.033  | 5.883  | 1.151  | 2.931  | 0.405  | 2.348  | 0.358  |

 表8回收率试验（X-荧光） %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 试料 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| 7# | 标准值 | 69.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 2.000  | 12.000  | 3.000  | 5.000  | 2.000  | 5.000  | 2.000  |
| 1#本底 | 43.118  | 9.720  | 2.956  | 3.198  | 12.852  | 4.634  | 0.164  | 5.892  | 1.047  | 6.448  | 1.340  | 3.762  | 0.584  | 3.713  | 0.570  |
| 测定值 | 56.321  | 4.878  | 1.459  | 1.606  | 6.410  | 2.324  | <0.1 | 2.951  | 1.477  | 9.102  | 2.150  | 4.352  | 1.269  | 4.308  | 1.294  |
| 回收率 | 100.76  | /// | /// | /// | /// | /// | /// | /// | 95.38  | 97.97  | 98.63  | 98.84  | 97.66  | 98.04  | 100.93  |
| 8# | 标准值 | 13.800  | 24.600  | 12.000  | 5.000  | 23.000  | 7.000  | 1.400  | 7.000  | 0.400  | 2.400  | 0.600  | 1.000  | 0.400  | 1.000  | 0.400  |
| 2#本底 | 33.165  | 16.663  | 3.036  | 4.595  | 17.310  | 5.123  | 0.227  | 5.922  | 1.006  | 5.846  | 1.139  | 2.901  | 0.393  | 2.331  | 0.342  |
| 测定值 | 23.482  | 20.654  | 7.477  | 4.786  | 20.400  | 6.048  | 0.758  | 6.423  | 0.693  | 4.084  | 0.847  | 1.939  | 0.394  | 1.636  | 0.382  |
| 回收率 | 99.99  | 100.18  | 99.31  | 99.55  | 102.13  | 99.60  | 92.11  | 98.91  | 95.23  | 96.70  | 92.55  | 97.59  | 98.67  | 94.12  | 105.62  |

 表9　回收率试验（ICP-OES） %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 试料 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| 7# | 标准值 | 69.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 2.000  | 12.000  | 3.000  | 5.000  | 2.000  | 5.000  | 2.000  |
| 1#本底 | 42.896 | 9.973 | 3.056 | 3.270 | 12.674 | 4.512 | 0.152 | 5.725 | 1.058 | 6.556 | 1.311 | 3.869 | 0.580 | 3.831 | 0.537 |
| 测定值 | 56.101  | 4.939  | 1.507  | 1.626  | 6.385  | 2.247  | 0.075  | 2.867  | 1.548  | 9.228  | 2.159  | 4.384  | 1.268  | 4.399  | 1.267  |
| 回收率 | 100.44  | /// | /// | /// | /// | /// | /// | /// | 101.92  | 99.17  | 100.22  | 97.99  | 97.80  | 99.32  | 99.88  |
| 8# | 标准值 | 13.800  | 24.600  | 12.000  | 5.000  | 23.000  | 7.000  | 1.400  | 7.000  | 0.400  | 2.400  | 0.600  | 1.000  | 0.400  | 1.000  | 0.400  |
| 2#本底 | 32.942 | 16.934 | 3.134 | 4.713 | 17.136 | 5.027 | 0.197 | 5.767 | 1.015 | 5.969 | 1.114 | 2.973 | 0.400 | 2.368 | 0.313 |
| 测定值 | 23.414  | 20.818  | 7.490  | 4.911  | 20.083  | 6.051  | 0.793  | 6.264  | 0.708  | 4.187  | 0.855  | 1.979  | 0.406  | 1.687  | 0.355  |
| 回收率 | 100.62  | 100.41  | 98.72  | 102.18  | 100.13  | 101.06  | 99.17  | 96.59  | 100.42  | 100.20  | 99.38  | 98.42  | 102.81  | 100.63  | 99.11  |

 表11　方法比对试验 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法 | 样品 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| X-荧光 | 1# | 43.118 | 9.720 | 2.956 | 3.198 | 12.852 | 4.634 | 0.164 | 5.892 | 1.047 | 6.448 | 1.340 | 3.762 | 0.584 | 3.713 | 0.570 |
| ICP-OES | 1# | 42.896  | 9.973 | 3.056 | 3.270 | 12.674 | 4.512 | 0.152 | 5.725 | 1.058 | 6.556 | 1.311 | 3.869 | 0.580 | 3.831 | 0.537 |
| X-荧光 | 2# | 33.165 | 16.663 | 3.036 | 4.595 | 17.310 | 5.123 | 0.227 | 5.922 | 1.006 | 5.846 | 1.139 | 2.901 | 0.393 | 2.331 | 0.342 |
| ICP-OES | 2# | 32.942 | 16.934 | 3.134 | 4.713 | 17.136 | 5.027 | 0.197 | 5.767 | 1.015 | 5.969 | 1.114 | 2.973 | 0.400 | 2.368 | 0.313 |
| X-荧光 | 3# | 37.887 | 13.152 | 2.801 | 3.833 | 14.830 | 4.757 | 1.266 | 5.776 | 0.970 | 6.137 | 1.196 | 3.406 | 0.481 | 3.080 | 0.427 |
| ICP-OES | 3# | 37.910  | 13.406  | 2.899  | 3.939  | 14.576  | 4.634  | 1.294  | 5.599  | 1.011  | 6.119  | 1.171  | 3.385  | 0.489  | 3.135  | 0.433  |
| X-荧光 | 4# | 63.292 | 1.348 | 0.348 | 0.487 | 1.907 | 1.902 | 0.149 | 0.906 | 1.233 | 9.900 | 3.039 | 3.652 | 1.791 | 9.031 | 1.016 |
| ICP-OES | 4# | 63.338  | 1.342  | 0.384  | 0.533  | 1.838  | 1.805  | 0.162  | 0.859  | 1.274  | 9.912  | 3.022  | 3.499  | 1.743  | 9.273  | 1.016  |
| X-荧光 | 5# | 13.968 | 24.174 | 1.327 | 8.403 | 41.200 | 2.199 | 0.551 | 2.575 | 0.401 | 2.377 | 0.427 | 1.203 | 0.130 | 0.914 | 0.150 |
| ICP-OES | 5# | 13.760  | 24.377  | 1.361  | 8.547  | 41.025  | 2.093  | 0.562  | 2.444  | 0.408  | 2.489  | 0.443  | 1.231  | 0.167  | 0.966  | 0.130  |
| X-荧光 | 6# | 6.305 | 38.045 | 16.932 | 8.660 | 25.479 | 0.954 | <0.1 | 1.104 | 0.190 | 1.072 | 0.195 | 0.518 | <0.1 | 0.400 | <0.1 |
| ICP-OES | 6# | 6.198  | 38.110  | 17.051  | 8.899  | 25.038  | 0.936  | 0.080  | 1.046  | 0.189  | 1.124  | 0.202  | 0.553  | 0.077  | 0.435  | 0.062  |
| X-荧光 | 7# | 56.321 | 4.878 | 1.459 | 1.606 | 6.410 | 2.324 | <0.1 | 2.951 | 1.477 | 9.102 | 2.150 | 4.352 | 1.269 | 4.308 | 1.294 |
| ICP-OES | 7# | 56.101  | 4.939  | 1.507  | 1.626  | 6.385  | 2.247  | 0.075  | 2.867  | 1.548  | 9.228  | 2.159  | 4.384  | 1.268  | 4.399  | 1.267  |
| X-荧光 | 8# | 23.482 | 20.654 | 7.477 | 4.786 | 20.400 | 6.048 | 0.758 | 6.423 | 0.693 | 4.084 | 0.847 | 1.939 | 0.394 | 1.636 | 0.382 |
| ICP-OES | 8# | 23.414  | 20.818  | 7.490  | 4.911  | 20.083  | 6.051  | 0.793  | 6.264  | 0.708  | 4.187  | 0.855  | 1.979  | 0.406  | 1.687  | 0.355  |