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 》（送审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

1.计划批复

2021年9月26日至29日在山东省济宁市2021年第四次稀土标准制修订工作后，会议根据《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，本部分包含三个方法，分别由国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、江西理工大学负责修订起草。任务计划号为20211997- T-469，完成年限为2022年。

2.项目编制组单位及变化情况

方法1，电感耦合等离子体光谱法（ICP-OES）的编制组成员包括国标（北京）检验认证有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江阴加华新材料资源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。

方法2，电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）的编制组成员包括国合通用（青岛）测试评价有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、福建省长汀金龙稀土有限公司、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、赣州有色冶金研究所有限公司司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公。

方法3，电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS）的编制组成员包括江西理工大学、包头稀土研究院、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、内蒙古自治区稀土产品质量监督研究院、国合通用测试评价认证股份公司、中国工程物理研究院化工材料研究所和国家钨与稀土产品质量监督检验中心等8家单位组成。

“中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所”根据中科院巡视组要求更名为“中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心”，又因“中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心”非独立法人，最终更名为具有独立法人资格的“厦门稀土材料研究所”，因此起草单位中“中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所”变更为“厦门稀土材料研究所”，且原来项目工作内容仍由原相关人员继续完成；“国标（北京）检验认证有限公司”是“国合通用测试评价认证股份公司”的全资子公司，本标准工作内容仍由原相关人员继续完成，因此起草单位中“国合通用测试评价认证股份公司”变更为“国标（北京）检验认证有限公司”；“国家钨与稀土产品质量监督检验中心”在编制中途由于国家市场监督管理总局对国检中心名字进行统一更名，故以“江西省钨与稀土产品质量监督检验中心”参与标准验证；“内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院”因仪器故障，维修成本较高，且仪器归属单位发生改变，人员与仪器的使用无法确保运行和质量保证，为了不影响本标准验证工作，退出了本标准修订工作；由于“内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院”退出本标准修订工作，为了获得足够的验证数据，“国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司”加入本标准的验证工作。

（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**，是本项目方法1的起草单位，公司隶属于国合通用测试评价认证股份公司，运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自2004年至今共承担了国家科技支撑计划、国家863计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目40余项；曾获国家科技进步奖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；近5年获得国家发明专利20余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准300余项；国家标准物质/标准样品120个，在国内外科技期刊上发表论文800余篇，撰写论著22部。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、审定会上进行项目介绍与答辩。

**国合通用（青岛）测试评价有限公司（以下简称“国合青岛”）**，是本项目方法2的起草单位，公司隶属于国合通用测试评价认证股份公司，运营着国家新材料测试评价平台-主中心青岛实验室，重点面向新材料行业领域提供测试评价服务与技术标准研究。国合青岛拥有实验场地1万余平方米，配置仪器设备500余台套，拥有专业的技术服务团队150余人，具有CMA、CNAS与Nadcap资质，面向航空航天、轨道交通、风电核电、工业润滑、船舶等行业领域，提供化学成分分析、力学性能测试、组织结构分析、无损探伤检测、工业润滑监测、失效分析等测试评价服务，满足各类新材料产品研发、生产、应用需要。国合青岛参与制修订分析方法国际标准、国家标准和行业标准70余项；申请和授权专利10余项，承担国家新材料测试评价平台主中心课题30余项。国合青岛在标准修订过程中，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、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助稀土标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

**江西理工大学分析测试中心**：是本项目方法3的起草单位，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。

分析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6N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。为稀土光学玻璃、荧光粉等新材料的开发研究，提供了支持。

**中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司**，是本项目方法1的一验单位，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。

**江阴加华新材料资源有限公司**，是本项目方法1的一验单位，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。

**江西省钨与稀土产品质量监督检验中心，**是本项目方法2的一验单位，于2007年通过国家质检总局批准，由赣州市质监局与江西理工大学共建，是隶属于江西省质监局的正处级事业单位。该单位是是ICP-MS方法（方法2）一验单位，提供了ICP-MS方法（方法2）的检出限、定量限、准确度及精密度数据。

**福建省长汀金龙稀土有限公司，**是本项目方法2的一验单位，是福建省稀土产业的龙头企业，是厦门钨业股份有限公司全资子公司，主要从事稀土分离、稀土精深加工以及稀土功能材料的研发与应用。该单位是ICP-MS方法（方法2）一验单位，提供了ICP-MS方法（方法2）的检出限、定量限、准确度及精密度数据。

**包头稀土研究院，**是本项目方法3的一验单位，1960年按照聂荣臻副总理指示筹建，1963年经国务院批准挂牌成立，直属原冶金工业部。1992年并入包头钢铁稀土公司（现包钢集团公司），2007年并入包钢稀土（现北方稀土）。

作为全国最大的综合性稀土研发机构，稀土研究院始终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、稀土情报信息等为研究重点。建院以来，稀土研究院共承担“863计划”“973计划”等各级各类项目2300余项，获得包括国家发明一等奖、国家科技进步一等奖在内的省部级以上科技成果奖励300余项，获得国际、国内授权专利300余项，在稀土选矿、稀土冶金、环境保护、稀土功能材料及应用等领域产生的一大批前沿成果，仍沿用至今。

稀土研究院建有国家科技部批复的“白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室”“稀土材料国际科技合作基地”和“北方稀土行业生产力促进中心”、国家工信部批复的“国家新材料测试评价平台——稀土行业中心”、国家发改委批复的“稀土冶金及功能材料国家工程技术研究中心”等科研平台。拥有自治区级“稀土功能材料重点实验室”“铌冶金工程实验室”“稀土功能材料工程技术研究中心”。建有稀土行业门户网站“中国稀土网”，负责《稀土》《稀土信息》和 China Rare Earth Information 等期刊的出版发行。建有国家稀土产品质量监督检验中心，形成了完备的稀土科技创新体系。

多年来，稀土研究院立足创新型人才培养，在科技人才选、用、育、留上不断进行有益探索和实践，构建起一套具有自身特色的人才引进培养系统工程，打造了一支具有较高研究水平的专业研发团队。现有国家“百千万人才工程”1人、国务院特殊津贴获得者4人，内蒙古自治区杰出人才1人、有突出贡献专家7人、草原英才16人、新世纪321人才工程人选13人。

稀土研究院始终秉持“开放合作、互利共赢”的理念，与国内多家高校、科研院所以及美国、日本、德国、法国、英国、俄罗斯、意大利、韩国、蒙古、斯洛伐克等国的研究机构和知名公司进行了卓有成效的合作与交流，生产产品远销国内外。稀土研究院为“长征”系列运载火箭、“神舟”号系列飞船、“中国探月工程”和“载人航天”等诸多国家重点工程研制生产了大量关键材料和器件，为我国稀土产业的发展和现代化国防建设做出了不可替代的重要贡献。

**厦门稀土材料研究所，**是本项目方法3的一验单位，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。

厦门稀土材料研究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。

厦门稀土材料研究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。

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。

**四川省乐山锐丰冶金有限公司、赣州稀土友力科技开发有限公司**、**四川江铜稀土有限责任公司**、**中稀天马新材料科技股份有限公司**，作为本项目方法1的二验单位，上述单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，提供了6个统一样品精密度数据以及补充实验中Ce的检出限数据。

**湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、赣州有色冶金研究所有限公司、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，**作为本项目方法2的二验单位，上述单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，提供了精密度数据。

**湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司、中国工程物理研究院化工材料研究所、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司，**作为本项目方法3的二验单位，上述单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，提供了精密度数据。

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》必将顺利、高质量的完成。

（三）主要工作过程

1.国内外标准收集

本标准是基于GB/T 18115.6-2006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。

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2021年9月26日至29日在山东省济宁市任务落实会，确定由国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、江西理工大学负责修订起草修订本标准组织牵头，国标（北京）检验认证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，国合通用（青岛）测试评价有限公司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。由国标（北京）检验认证有限公司负责项目的协调、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。

虽然新冠疫情的频发严峻事件，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。

2.1建立标准方法1主要工作过程

2.1.1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。采纳后进行调整；

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10 mg/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10 µg/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。采纳后按照18115.4系列标准，将4改为样品，5改为试料；

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）。

2.1.2征求意见阶段

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）。

2.1.2.1 预审会意见

2022年8月24日~25日在湖北武汉召开稀土标准工作会议以及2022年9月6日，召开了全国稀土标准化技术委员会武汉稀土会线上标准补充会，来自全国稀土行业、大学院所、科研单位等的专家参与了国家标准《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定 方法1》预审稿编制说明及分析标准的预审工作。对标准预审稿进行了讨论，并提出了以下的修改意见和建议：

1. 对研究报告中氧化铈、氧化镨、氧化钆、氧化钕、氧化钐、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇测定下限较GB/T 18115.6-2006版的有所提高，需要利用日本堀场的ULTIMA-EXPERT的仪器重新确认。
2. 对研究报告中待测元素分析谱线有删减或增加的谱线进行确认，综合考虑不同型号设备的适用性，对GB/T 18115.6-2006版的谱线慎重删减或增加。
3. 各分析元素的谱线推荐最优谱线，不必太多，必要时增加1条备用谱线即可。
4. 统计精密度数据时，对于低含量的数据进行科克伦检验，需要综合考虑被测元素的含量较低这一因素，决定数据取舍。
5. 补充Sm对Pr422.532nm的干扰实验，重新确认干扰系数。
6. 对于起草单位以及两家一验单位氧化铈测定下限不一致，且较原标准测定下限高的问题，采取扩大试验室数量，对氧化铈测定下限进行试验。
7. 统计验证单位谱线信息，针对各家谱线情况分别进行补充试验。

2.1.2.2 审定会前征求意见

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《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定 方法1》（征求意见稿）进行了广泛的意见征询。

截止审定会前，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15个，收到回函的单位数5个，回函并有建议或意见的单位数2个，详见表1《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11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》（送审稿）。

表1 征求意见稿 意见汇总处理表

| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理  意见 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 前言 | 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” | 包头市宏博特科技有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | “本文件于2000年首次发布，2006年第一次修订，本次为第二次修订。”建议修改为“  —2000年首次发布为GB/T 18115.6—2000，2006年第一次修订；  —本次为第二次修订。” | 采纳 |  |
| 3 | 引言 | “以原标准GB/T 18115.1~.10—2000和GB/T 12690.1~.11—1990为基础，”？ | 采纳 | 重新书写引言 |
| 4 | “采用电感耦合等离子光谱法（ICP-OES）”建议修改为“采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）” | 采纳 |
| 5 | 2 | 增加“GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定” | 采纳 |  |
| 6 | 4 | 增加方法1 | 采纳 |  |
| 7 | 4.3 | “电感耦合等离子体原子发射光谱仪”去掉“原子” | 采纳 |  |
| 8 | 4.3 | 增加烘箱和天平 | 包头稀土院 | 不采纳 |  |
| 9 | 4.7 | 试料的质量，单位为克（g）公式后缺少关于有效数字的描述 | 包头稀土院 | 采纳 |  |
| 10 | 4.8.1 | “氧化铕中氧化铕中”去掉一个“氧化铕中” | 包头市宏博特科技有限公司 | 采纳 |  |
| 11 | 全篇 | 格式及行间距多注意 | 包头市宏博特科技有限公司 | 采纳 |  |

2.2建立标准方法2主要工作过程

2.2.1起草阶段

2021年9月26日全国稀土标准化技术委员会在济宁召开2021 年第四次稀土标准制修订工作会，对本项目进行任务落实。会议确定江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、福建省长汀金龙稀土有限公司为ICP-MS方法的一验单位，湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、赣州有色冶金研究所有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公司为二验单位。国标（北京）检验认证有限公司为本项目提供试验用样品。会议确定了项目的时间进度安排，2022年11月召开审定会。

国合青岛在接到任务后，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法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定》方法二 ICP-MS法的起草组。

2022年4月，国标（北京）检验认证有限公司将收集的样品邮寄给国合青岛，起草组根据标准测定范围，设计样品含量水平，制定样品合成方法及合成量，并对合成样品进行了定量限、精密度及加标回收等试验。

2022年6月，国合青岛对实验数据进行整理，完成GB/T 18115.6《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定》方法二 ICP-MS法方法文本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方法的验证工作。

在验证过程中，ICP-MS方法各验证单位提出意见如下：

1）北方稀土提出原标准中5.2.28混合稀土标准溶液中，取5.00 mL置于100 mL容量瓶中，浓度应为1 mL含各单一稀土氧化物分别为50 μg，应将20μg改为50 μg。采纳该意见。

2）北方稀土提出方法文本5.5.4配制标准溶液时，吸取0.05mL、0.1mL、0.2mL浓度为1μg/mL混标溶液、吸取量较小误差大，建议增配混标100 ng/mL，使吸取量变为0.5mL、1.0mL、2.0ml更为合适。采纳后在标准溶液配制部分补充“混标100 ng/mL中间液”的内容；

3）北方稀土提出方法文本5.5.4中准确移取0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL混合稀土标准溶液（5.2.28）于5个100 mL容量瓶中应改为移入8个容量瓶中。采纳该意见。

综合各验证单位反馈的意见，起草组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法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定》方法二 ICP-MS法（征求意见稿）。

2.2.2征求意见阶段

2022年7月~8月，标准编制组向四川省乐山锐丰冶金公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、全南县新资源稀土有限责任公司、包头稀土院、包头宏博特、定南大华、上海海关工业品与原材料检测技术中心等多家公司和单位发函征求意见。2022年8月21日《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定》方法二 ICP-MS法在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

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法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定》方法二（征求意见稿）的单位数10个，收到回函的单位数10个，回函并有建议或意见的单位数6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专家意见对《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法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定》（预审稿）。

2.2.2.1 预审会意见

2022年8月24日~26日在湖北武汉召开稀土标准工作会议，会上对《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定》（征求意见稿）进行意见征询。来自全国稀土行业、大学院所、科研单位等的专家参加会议，专家提出意见主要如下：

1） 氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化钆、氧化铽测定范围上限为0.050%，因目前市面上的氧化铕纯度高，建议将上限降低。；

2）“混合稀土标准溶液Ⅰ”中有两个浓度的标液，改为“混合稀土标准溶液Ⅰ”和“混合稀土标准溶液Ⅱ”，将“混合稀土标准溶液Ⅱ”改为“混合稀土标准溶液Ⅲ”；

3）5.5.4中系列标准曲线点“0 ng/mL、0.5ng/mL、1.0 ng/mL、2.0ng/mL、5.0ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL”，建议删除几个低浓度点。

2.2.2.2审定会前征求意见

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《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定》方法二（征求意见稿）进行了广泛的意见征询。

截止审定会前，征求意见阶段共发送《《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定》方法二（征求意见稿）的单位数12个，收到回函的单位数10个，回函并有建议或意见的单位数4个，详见表2《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11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》（送审稿）。

表2 征求意见稿 意见汇总处理表

| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理  意见 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2规范性引用文件 | 建议增加相应的规范性引用文件 | 上海海关工业品与原材料检测技术中心 | 采纳 |  |
| 2 | 3术语和定义 | 如无术语和定义，建议删除该部分 | 不采纳 | 合稿后有术语和定义 |
| 3 | 5.7试验数据处理 | 建议氧化铕中稀土氧化物含量和金属铕中稀土元素含量的计算公式分开，与范围对应。 | 不采纳 | 表6已将各元素单质与其氧化物的换算关系列出。 |
| 4 | 5.8精密度 | 建议5.8.2和5.8.3合并，表10和表11合并。 | 不采纳 | 重复性限和再现性限表格分开，与方法1、方法3保持一致。 |
| 5 | 全文 | 格式：文中数字与字母需半角空格。 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 5.3.2 | 图1中旋转阀的字母代号V1、V2、V3与公式中体积V重复，建议更换字母表示。 | 江西理工大学分析测试中心 | 采纳 | 将旋转阀字母代号改为F1，F2，F3 |
| 7 | 5.5.5.3.1 | “微型分离柱（5.5.29）”应改为“微型分离柱（5.5.31）” | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 |  |
| 8 | 5.5.4 | “准确移取0 mL、0.50mL、0.20 mL混合稀土标准溶液Ⅲ”应为“准确移取0 mL、0.50mL、2.00 mL混合稀土标准溶液Ⅲ” | 采纳 |  |

2.3建立标准方法3主要工作过程

2.3.1起草阶段

江西理工大学分析测试中心接受任务后，立即成立了国家标准国家标准《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定 方法3》研发小组，并针对不同纯度的氧化铕进行条件试验摸索，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，开展了检出限、精密度、加标回收等试验，证明方法准确可靠。

2021年5月，江西理工大学对实验数据进行整理，完成了国家标准《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定 方法3》（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13日，各验证单位陆续完成本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：

1、国标（北京）检验认证有限公司：（1）从3.5.3试验结果来看，Re和Tl内标均可用于Eu中Tm测定时的校正，建议可选择Re或Tl。不采纳，从验证结果采取最优的内标。（2）研究报告中表9的稀土元素样品浓度应该为5ng/ml。采纳，笔误。

2、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心：铯和铊内标测定全部元素，铼内标测定除铥以外的元素可以满足分析要求。不采纳，其他验证单位结果和起草单位一致。

2.3.2征求意见阶段

2.3.2.1预审会意见

2022年9月6日，召开了全国稀土标准化技术委员会武汉稀土会线上标准补充会。根据会议安排，来自全国稀土行业、大学院所、科研单位等的专家参与了国家标准《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定 方法3》预审稿编制说明及分析标准的预审工作。对标准预审稿进行了讨论，并提出了以下的修改意见和建议：

1. “6.2试剂”修改为“6.2试剂或材料”；

2. 方法的测定范围与方法2一致，修改为“0.00005-0.0050%”，根据修改后的测定范围，重做4#，5#统一样品的精密度实验；

3. 标准系列溶液的配制修改为0ng / mL 、0.1ng / mL 、0.5 ng / mL 、1.0ng / mL 、5.0 ng / mL 、10.0ng / mL 、30.0 ng / mL;

4. 补充铥的测定条件实验;

5. 当三个方法的分析范围出现重叠时，首选方法2作为仲裁方法。

2.3.2.2审定会前征求意见

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《稀土金属及其氧化物化学分析方法 第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定 方法3》（征求意见稿）进行了广泛的意见征询。

截止审定会前，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15个，收到回函的单位数5个，回函并有建议或意见的单位数2个，详见表3《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11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》（送审稿）。

表3 征求意见稿 意见汇总处理表

| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理  意见 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 表2与表13 | 标准溶液配制与测试范围不一致 | 有研稀土新材料股份有限公司 | 不采纳 |  |
| 2 | 表2 | 测试范围的上限还可以提高 | 不采纳 | 预审时定的 |
| 3 | 6.5.1.1 | 称取0.250g样品（6.4.1），精确至0.0001g。 | 采纳 |  |
| 4 | 6.5.1.2 | 称取0.216g样品（6.4.1），精确至0.0001g。 | 采纳 |  |
| 5 | 全文 | 格式：文中数字与字母需半角空格。 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 6.2.24 | 铼内标溶液：称取0.1553g高铼酸钾（4.2.2）中的（4.2.2）应为（6.2.2） | 南昌大学 | 采纳 |  |
| 7 | 6.2.26 | “以水稀释至刻度”是否应与全文统一为“用水稀释至刻度”或“以水稀释至刻度” | 采纳 |  |
| 8 | 6.8 | 重复性限（r），再现性限（r）里的r的大小写要统一 | 采纳 |  |
| 9 | 6.2.13 | 氧化铽溶解加入的过氧化氢量可以为1毫升 | 甘肃稀土新材料股份有限公司 | 待定 |  |
| 10 | 6.2.14 | 氧化镝溶解可以不加入过氧化氢 | 待定 |  |
| 11 | 6.4.1 | “将”字可以考虑去掉 | 待定 |  |
| 12 | 6.5 | “试验步骤”建议为“分析步骤” | 不采纳 |  |
| 13 | 6.5.1 | “试料”建议为“试样” | 不采纳 |  |
| 14 | 6.5.2 | “平行试验”建议为“测定次数” | 不采纳 |  |
| 15 | 6.5.4 | “系列标准溶液”建议为“标准系列溶液” | 不采纳 |  |
| 16 | 6.3 | 表12建议移至6.6测定中 | 不采纳 |  |
| 17 | 6.6.2 | 将空白试样溶液、分析试液与标准系列溶液同时用电感耦合等离子体串联质谱仪进行测定 | 不采纳 |  |
| 18 | 6.7 | “试验数据处理”建议为“分析结果的计算” | 不采纳 |  |
| 19 | 封面 | 中文名称是“铕中……”，英文名称是“in europium metal and oxide”，两个不一致。 | 安徽大地熊新材料股份有限公司 | 待定 |  |
| 20 | 6.1 | “氨气原位模式”改为“氨气质量原位模式”，与术语一致。 | 采纳 |  |
| 21 | 6.7 | k——……，“见表5”改成“见表6” | 采纳 |  |
| 22 | 6.8.1 | 表15改成表14。 | 采纳 |  |
| 23 | 6.8 | 表14和表15中的被测元素质量分数都是一个值而非一个区间 ，数据不连续。 | 不采纳 |  |

二、标准编制原则

本标准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多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。同时，本次修订将ICP-MS-MS这项新技术应用于稀土分析检测，建立方法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，解决高纯铕稀土中痕量稀土杂质元素的分析这个难题。

（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 》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。对本标准方法2电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的测定范围，由“0.00005%～0.050%”改为“0.00005%～0.0050%”更加贴合目前氧化铕产品标准的要求。方法3电感耦合等离子体串联质谱方法的制定，建立无需分离直接测定的方法，提高了氧化铕检测手段的实用性和高效性。

（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

根据目前金属铕及其化合物的生产、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。

3.2测定范围确定依据

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》修订时，编制组充分调研了现行稀土金属及稀土氧化物相关产品标准，其中氧化铕产品标准中对稀土杂质含量范围要求见表4。测定范围可满足产品要求。

表4 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。 | | | | |

3.3测定范围

本文件共包含三个方法：电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES，方法1），电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS，方法2），电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS，方法3）。方法1测定范围见表5；方法2、方法3的测定范围见表6。

表5 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 | 0.0005～0.050 |
| 氧化铈 | 0.0005～0.050 | 氧化钬 | 0.0005～0.050 |
| 氧化镨 | 0.0005～0.050 | 氧化铒 | 0.0005～0.050 |
| 氧化钕 | 0.0005～0.050 | 氧化铥 | 0.0003～0.050 |
| 氧化钐 | 0.0005～0.050 | 氧化镱 | 0.0003～0.050 |
| 氧化钆 | 0.0005～0.050 | 氧化镥 | 0.0003～0.050 |
| 氧化铽 | 0.0010～0.050 | 氧化钇 | 0.0003～0.050 |
| **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。 | | | |

表6 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS,方法2）、

电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS,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 | 0.00005～0.0050 | 氧化镝 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化铈 | 0.00005～0.0050 | 氧化钬 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化镨 | 0.00005～0.0050 | 氧化铒 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化钕 | 0.00005～0.0050 | 氧化铥 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化钐 | 0.00005～0.0050 | 氧化镱 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化钆 | 0.00005～0.0050 | 氧化镥 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化铽 | 0.00005～0.0050 | 氧化钇 | 0.00005～0.0050 |
| **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。 | | | |

3.4主要试验和验证情况分析

3.4.1电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）

3.4.1.1ICP-AES测定下限

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7：

表7 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 | 0.0258 | 0.0121 | 0.0134 | 0.0124 | 0.0143 | 0.0293 |
| 测定下限/% | 0.0005 | 0.0008 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.001 |
| 元素 | Dy2O3 | Ho2O3 | Er2O3 | Tm2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 | Y2O3 |
| 检出限/μg/mL | 0.0108 | 0.0155 | 0.0102 | 0.0099 | 0.0096 | 0.0091 | 0.0090 |
| 测定下限/% | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 |

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%。

3.4.1.2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8~表9。

表8 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9 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 | | |
| 氧化铕基体溶液 | 混合稀土标准溶液Ⅰ | 混合稀土标准溶液Ⅱ |
| 1-1 | 10000 | 0 | 0 |
| 1-2 | 10000 | 1.00 | 0 |
| 1-3 | 10000 | 2.00 | 0 |
| 1-4 | 10000 | 5.00 | 0 |
| 1-5 | 10000 | 10.00 | 0 |
| 2-1 | 10000 | 0 | 0 |
| 2-2 | 10000 | 0 | 0.05 |
| 2-3 | 10000 | 0 | 0.10 |
| 2-4 | 10000 | 0 | 0.50 |
| 2-5 | 10000 | 0 | 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。

3.4.1.3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422.293 nm。

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10。

表10 分析谱线波长

单位为nm

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析线 | 元素 | 分析线 |
| La | 408.671 | Dy | 340.780，338.502 |
| Ce | 404.076，413.380 | Ho | 339.898，345.600 |
| Pr | 422.533， 422.293 | Er | 337.276，349.910 |
| Nd | 401. 225，406.109 | Tm | 313.126 |
| Sm | 359.262 | Yb | 328.937 |
| Gd | 310.050，376.839 | Lu | 261.542 |
| Tb | 350.917，356.852 | Y | 360.073，324.228 |

3.4.1.4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，

3.4.1.5准确度试验

3.4.1.5.1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。

3.4.1.5.2加标回收率试验

在10mg/mL基体氧化铕试液中，分别加入14种稀土氧化物，含量分别为 A、B、C、D--对应10µg/g、50µg/g、100µg/g、500µg/g，以10mg/mL基体氧化铕为空白。根据各元素的含量选择合适的标准曲线对14种稀土氧化物进行测定，各被测元素的回收率见表11。

表11 加标回收率

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Gd2O3 | Tb4O7 | Dy2O3 | Ho2O3 | Er2O3 | Tm2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 | Y2O3 |
| 试样+A（µg/g） | 10.00 | 9.20 | 10.40 | 9.10 | 10.00 | 10.00 | 9.20 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| **回收率（%）** | **100.0** | **92.0** | **104.0** | **91.0** | **100.0** | **100.0** | **92.0** | **100.0** | **100.0** | **100.0** | **100.0** | **100.0** | **100.0** | **100.0** |
| 试样+B（µg/g） | 50.00 | 46.40 | 46.10 | 46.2 | 50.00 | 46.10 | 52.00 | 52.00 | 46.30 | 49.00 | 50.00 | 50.00 | 51.00 | 50.00 |
| **回收率（%）** | **100.0** | **92.8** | **92.2** | **92.4** | **100.0** | **92.2** | **104.0** | **104.0** | **92.6** | **98.0** | **100.0** | **100.0** | **102.0** | **100.0** |
| 试样+C（µg/g） | 101.0 | 90.0 | 95.0 | 98.0 | 95.0 | 92.0 | 98.0 | 98.0 | 101.0 | 101.0 | 96.0 | 101.0 | 101.0 | 99.0 |
| **回收率（%）** | **101.0** | **90.0** | **95.0** | **98.0** | **95.0** | **92.0** | **98.0** | **98.0** | **101.0** | **101.0** | **96.0** | **101.0** | **101.0** | **99.0** |
| 试样+D（µg/g） | 498 | 501 | 503 | 492 | 496 | 498 | 497 | 503 | 505 | 500 | 506 | 504 | 501 | 501 |
| **回收率（%）** | **99.6** | **100.2** | **100.6** | **98.4** | **99.2** | **99.6** | **99.4** | **100.6** | **101.0** | **100.0** | **101.2** | **100.8** | **100.2** | **100.2** |

由表8可见加标回收率在91%~104%之间。

3.4.2电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）

3.4.2.1质量数选择

在ICP-MS测定中，按照被测同位素无干扰、丰度高的原则，选择各待测元素的质量数，见表12。

表12 质量选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量数 | 元素 | 质量数 |
| Y | 89 | Tb | 159 |
| La | 139 | Dy | 163 |
| Ce | 140 | Ho | 165 |
| Pr | 141 | Er | 166 |
| Nd | 146 | Tm\* | 169 |
| Sm | 147 | Yb | 174 |
| Eu | 153 | Lu | 175 |
| Gd | 157 | Cs | 133 |
| 注：带\*的元素为分离铕基体后测定的元素。 | | | |

3.4.2.2线性相关系数、检出限和测定下限

在选定仪器条件下，按照试验方法，对基体空白溶液连续11次测定，进行各元素的检出限实验，以被测元素浓度标准偏差的3倍作为方法的检出限，标准偏差的10倍为定量限，结果见表13。

表13 检测限和定量限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 线性相关系数 | 检出限  （ng/mL） | 定量限  （ng/mL） | 定量限  （%） |
| Y2O3 | 1.0000 | 0.043 | 0.14 | 0.000014 |
| La2O3 | 0.9999 | 0.005 | 0.017 | 0.0000017 |
| CeO2 | 0.9999 | 0.053 | 0.18 | 0.000018 |
| Pr6O11 | 0.9999 | 0.036 | 0.12 | 0.000012 |
| Nd2O3 | 1.0000 | 0.029 | 0.095 | 0.0000095 |
| Sm2O3 | 1.0000 | 0.059 | 0.20 | 0.000020 |
| Gd2O3 | 0.9998 | 0.070 | 0.23 | 0.000023 |
| Tb4O7 | 0.9999 | 0.008 | 0.027 | 0.0000027 |
| Dy2O3 | 1.0000 | 0.026 | 0.086 | 0.0000086 |
| Ho2O3 | 0.9999 | 0.005 | 0.015 | 0.0000015 |
| Er2O3 | 1.0000 | 0.016 | 0.055 | 0.0000055 |
| Yb2O3 | 0.9999 | 0.022 | 0.075 | 0.0000075 |
| Lu2O3 | 0.9999 | 0.004 | 0.015 | 0.0000015 |

根据表10，线性和定量限可满足检测要求。

3.4.2.3准确度

将样品1、2、3分别加入不同量的杂质标准溶液，按照选定的试验方法进行测定，考察该方法的准确度，测定结果见表结果见下表。

表14 加标回收实验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品1（加标0.5μg） | | | 样品2（加标5.0μg） | | | 样品3（加标10μg） | | |
| 样品中各元素含量/µg | 实测值/µg | 加标回收率/% | 样品中各元素含量/µg | 实测值/µg | 加标回收率/% | 样品中各元素含量/µg | 实测值/µg | 加标回收率/% |
| Y2O3 | 0.70 | 1.20 | 100.0 | 3.15 | 8.43 | 105.6 | 10.25 | 20.13 | 98.8 |
| La2O3 | 0.45 | 0.97 | 104.0 | 3.10 | 8.52 | 108.4 | 10.50 | 20.71 | 102.1 |
| CeO2 | 1.55 | 2.05 | 100.0 | 3.80 | 9.00 | 104.0 | 10.50 | 20.53 | 100.3 |
| Pr6O11 | 0.40 | 0.92 | 104.0 | 3.00 | 8.43 | 108.6 | 10.00 | 20.35 | 103.5 |
| Nd2O3 | 0.45 | 0.94 | 98.0 | 2.85 | 8.14 | 105.8 | 9.50 | 19.55 | 100.5 |
| Sm2O3 | 0.75 | 1.25 | 100.0 | 3.20 | 8.36 | 103.2 | 9.75 | 19.88 | 101.3 |
| Gd2O3 | 0.80 | 1.26 | 92.0 | 3.05 | 8.24 | 103.8 | 9.25 | 19.63 | 103.8 |
| Tb4O7 | 0.45 | 0.96 | 102.0 | 2.95 | 8.45 | 110.0 | 10.25 | 20.41 | 101.6 |
| Dy2O3 | 0.55 | 1.04 | 98.0 | 3.00 | 8.25 | 105.0 | 9.75 | 20.15 | 104.0 |
| Ho2O3 | 0.45 | 0.96 | 102.0 | 3.15 | 8.57 | 108.4 | 10.50 | 20.91 | 104.1 |
| Er2O3 | 0.50 | 0.95 | 90.0 | 2.90 | 8.15 | 105.0 | 9.50 | 19.88 | 103.8 |
| Yb2O3 | 0.50 | 0.96 | 92.0 | 2.85 | 8.00 | 103.0 | 9.50 | 19.89 | 103.9 |
| Lu2O3 | 0.45 | 0.94 | 98.0 | 3.10 | 8.33 | 104.6 | 10.25 | 20.75 | 105.0 |
| Tm2O3 | 0.50 | 1.04 | 108.0 | 3.15 | 8.78 | 112.6 | 10.50 | 19.72 | 92.2 |

回收率在92.00%~112.6%之间，回收率良好。

3.4.3电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS）

3.4.3.1方法原理

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，使用电感耦合等离子体串联质谱法无碰撞/反应气体模式测定镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、镱、镥和钇，氨气原位模式测定铥。测定时均以内标元素进行校正，减少基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响。

3.4.3.2标准系列溶液的配制

准确移取相应的混合稀土标准溶液于7个100mL容量瓶中，加入5.00mL 1 ug / mL混合内标溶液，用硝酸（1+19）稀释至刻度，混匀，得到含各稀土氧化物质量浓度分别为0 ng / mL、0.1 ng / mL、0.5 ng / mL、1.0 ng / mL、5.0 ng / mL、10.0 ng / mL、30.0 ng / mL的标准系列溶液。

3.4.3.3分析测定参数的确定

3.4.3.3.1仪器参数的确定

通过实验优化，获得以下参数（见表15），并根据反应池采用的反应气体，相应地选择同一质量数模式（SQ）或者是双质量数模式（MS/MS）测定。各仪器参数可能会有差异，以各单位仪器情况自定。

表15仪器参数

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 参数 | No Gas | NH3 On mass |
| 测量模式 | SQ | MS/MS |
| RF功率（W） | 1550 | 1550 |
| 采样深度（mm） | 8.0 | 8.0 |
| 载气（L/min） | 0.70 | 0.70 |
| 稀释气（L/min） | 0.50 | 0.50 |
| NH3-He（1:9，V/V）（%） | / | 60 |

3.4.3.3.2质量数的选择

准确移取1.00 mL试液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，分别在No Gas，氦气，氧气，和氨气模式下，测定14种稀土氧化物杂质元素的含量，结果见表16。

表16 500mg/L Eu2O3溶液在不同测定模式下14种稀土元素氧化物的含量（μg/L）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Mass | No Gas | He | O2 on mass | O2 mass shift | NH3 on mass | NH3 mass shift |
| La | 139 | 0.0356 | 0.0372 | 0.0408 | 0.0374 | / | / |
| Ce | 140 | 0.106 | 0.104 | 0.104 | 0.104 | / | / |
| Pr | 141 | 0.0123 | 0.0100 | 0.0113 | 0.0124 | 0.0187 | / |
| Nd | 146 | 0.0278 | 0.0247 | 0.0463 | 0.0248 | / | / |
| Sm | 147 | 0.0408 | 0.0405 | 0.0469 | 0.0406 | / | / |
| Gd | 157 | 0.0175 | 0.0213 | 0.0141 | 0.0185 | / | / |
| Tb | 159 | 0.124 | 0.132 | 0.103 | 0.103 | 0.108 | / |
| Dy | 163 | 0.0147 | 0.0144 | 0.0109 | 0.0118 | 0.0144 | / |
| Ho | 165 | 0.0157 | 0.0156 | 0.0134 | 0.0123 | 0.0120 | / |
| Er | 166 | 0.0414 | 0.0413 | 0.0409 | 0.0407 | / | / |
| Tm | 169 | 72.857 | 45.950 | 147.717 | 6.932 | 0.0221 | 0.0823 |
| Yb | 174 | 0.0481 | 0.0466 | 0.0559 | 0.0470 | 0.0423 | / |
| Lu | 175 | 0.00880 | 0.00864 | 0.0123 | 0.00768 | 0.0101 | / |
| Y | 89 | 0.0407 | 0.0505 | 0.0416 | 0.0392 | / | / |

根据实验结果和灵敏度等因素，得出测量各稀土元素时，仪器选择的离子质量数见表17。

表17测量元素同位素质量数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 同位素质量数(Q1) | 测定质量数(Q2) | 碰撞/反应气 |
| La | 139 | / | 无 |
| Ce | 140 | / | 无 |
| Pr | 141 | / | 无 |
| Nd | 146 | / | 无 |
| Sm | 147 | / | 无 |
| Gd | 157 | / | 无 |
| Tb | 159 | / | 无 |
| Dy | 163 | / | 无 |
| Ho | 165 | / | 无 |
| Er | 166 | / | 无 |
| Tm | 169 | 169 | 氨气 |
| Yb | 174 | / | 无 |
| Lu | 175 | / | 无 |
| Y | 89 | / | 无 |

Q1为ICP-MS/MS的第一级质谱的质量数，Q2为ICP-MS/MS的第二级质谱的质量数。

本实验数据是以氩等离子体为离子化源，使用无碰撞/反应气体模式测定镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、镱、镥和钇，氨气原位模式测定铥。

3.4.3.4氧化铕基体浓度的确定

通过条件实验得到进样浓度对各个稀土元素测定的影响情况，结果见表18。实验结果来看，铕基体对被测稀土杂质的信号均有不同程度的抑制效应，并且随着基体浓度的增大，对被测稀土杂质及内标元素的抑制效应增强。实验结果说明铕基体对测定的有影响，稀释测定液可以减小影响，但检测的下限范围，将不能满足分析要求。综合考虑，选用进样浓度为0.5mg/mL，测定结果能满足分析要求。

表18基体浓度影响情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 100mg/L Eu2O3回收率（%） | 200mg/L Eu2O3回收率（%） | 300mg/L Eu2O3回收率（%） | 500mg/L Eu2O3回收率（%） | 800mg/L Eu2O3回收率（%） |
| Y2O3 | 100.5 | 100.2 | 97.22 | 92.34 | 87.22 |
| La2O3 | 97.37 | 100.7 | 101.7 | 100.1 | 98.00 |
| CeO2 | 98.58 | 101.9 | 101.9 | 98.37 | 95.97 |
| Pr6O11 | 99.34 | 102.4 | 101.7 | 99.06 | 97.97 |
| Nd2O3 | 100.9 | 102.8 | 103.3 | 102.2 | 103.1 |
| Sm2O3 | 99.89 | 103.0 | 103.6 | 101.8 | 104.0 |
| Gd2O3 | 100.4 | 100.2 | 98.02 | 95.17 | 91.75 |
| Tb4O7 | 100.0 | 100.2 | 98.57 | 96.81 | 94.10 |
| Dy2O3 | 102.6 | 102.1 | 100.7 | 99.83 | 98.11 |
| Ho2O3 | 101.8 | 102.1 | 100.5 | 100.6 | 98.61 |
| Er2O3 | 100.3 | 99.78 | 98.59 | 99.09 | 97.57 |
| Tm2O3 | 98.04 | 100.7 | 103.7 | 108.8 | 114.4 |
| Yb2O3 | 97.88 | 96.50 | 94.97 | 95.08 | 94.00 |
| Lu2O3 | 96.43 | 95.06 | 93.97 | 94.22 | 90.36 |

3.4.3.5分析试液酸度的确定

当分析试液的硝酸浓度为0.5-10%时，按测定参数条件测定，结果见表19测定酸度影响。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。

表19测定酸度影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸度  含量（*μ*g/L） | 0.5%硝酸 | 1%硝酸 | 2%硝酸 | 5%硝酸 | 10%硝酸 |
| Y2O3 | 0.948 | 0.959 | 0.969 | 0.981 | 0.972 |
| La2O3 | 1.030 | 1.027 | 1.046 | 1.047 | 1.043 |
| CeO2 | 1.067 | 1.076 | 1.086 | 1.087 | 1.092 |
| Pr6O11 | 1.003 | 1.011 | 1.027 | 1.027 | 1.033 |
| Nd2O3 | 1.044 | 1.035 | 1.063 | 1.072 | 1.089 |
| Sm2O3 | 1.048 | 1.053 | 1.075 | 1.087 | 1.087 |
| Gd2O3 | 0.983 | 0.986 | 1.008 | 0.986 | 0.985 |
| Tb4O7 | 1.087 | 1.093 | 1.118 | 1.097 | 1.101 |
| Dy2O3 | 1.009 | 1.016 | 1.030 | 1.025 | 1.027 |
| Ho2O3 | 1.014 | 1.011 | 1.033 | 1.017 | 1.026 |
| Er2O3 | 1.023 | 1.025 | 1.041 | 1.044 | 1.034 |
| Tm2O3 | 1.003 | 1.015 | 1.011 | 1.022 | 1.066 |
| Yb2O3 | 1.001 | 0.981 | 1.008 | 1.000 | 0.987 |
| Lu2O3 | 0.940 | 0.936 | 0.955 | 0.947 | 0.948 |

3.4.3.6内标元素的确定：

为了补偿基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响，测定时使用内标校正是十分有效的方法。考察了铯、铼和铊分别作内标的校正效果。结果见表20。根据实验结果，选用铯内标测定钇、镧、铈、镨、钕和钐，铼内标测定钆、铽、镝、钬、铒、镱和镥，铊内标测定铥可以满足分析要求。

表20内标元素的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cs133内标  元素回收率（%） | Re185内标  元素回收率（%） | Tl205内标  元素回收率（%） |
| Y2O3 | 92.34 | 72.88 | 64.82 |
| La2O3 | 100.1 | 79.04 | 70.31 |
| CeO2 | 98.37 | 77.63 | 69.05 |
| Pr6O11 | 99.06 | 78.18 | 69.55 |
| Nd2O3 | 102.2 | 80.70 | 71.77 |
| Sm2O3 | 101.8 | 80.35 | 71.47 |
| Gd2O3 | 120.6 | 95.17 | 84.66 |
| Tb4O7 | 122.7 | 96.81 | 86.12 |
| Dy2O3 | 126.5 | 99.83 | 88.79 |
| Ho2O3 | 127.4 | 100.6 | 89.48 |
| Er2O3 | 125.5 | 99.09 | 88.12 |
| Tm2O3 | 130.5 | 109.5 | 108.8 |
| Yb2O3 | 120.4 | 95.08 | 84.56 |
| Lu2O3 | 119.4 | 94.22 | 83.80 |

3.4.3.7其他元素影响的确定

在分析试液中加入100μg/L（K，Ca，Na，Mg，Al，Fe）的混合溶液。按分析条件测定，判断非稀土元素对测定结果的影响，结果见表21。通过试样的干扰实验回收试验，回收率在99-105%之间，说明可能存在的非稀土杂质不影响本方法测定。

表21其他元素影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品①（*μ*g/L） | 样品②（*μ*g/L） | 元素回收率（%） |
| Y2O3 | 0.981 | 0.982 | 100.0 |
| La2O3 | 1.024 | 1.028 | 100.4 |
| CeO2 | 1.065 | 1.071 | 100.5 |
| Pr6O11 | 1.007 | 1.011 | 100.3 |
| Nd2O3 | 1.049 | 1.047 | 99.86 |
| Sm2O3 | 1.049 | 1.053 | 100.4 |
| Gd2O3 | 0.968 | 0.976 | 100.8 |
| Tb4O7 | 1.079 | 1.095 | 101.5 |
| Dy2O3 | 1.011 | 1.023 | 101.2 |
| Ho2O3 | 1.014 | 1.018 | 100.4 |
| Er2O3 | 1.034 | 1.045 | 101.1 |
| Tm2O3 | 1.105 | 1.154 | 104.4 |
| Yb2O3 | 0.988 | 1.001 | 101.3 |
| Lu2O3 | 0.947 | 0.946 | 99.87 |

3.4.3.8准确度的确定

按测定步骤移取取试液10mL比色管中，加入不同量的混合稀土标准溶液进行回收率实验，结果见表22。通过试样的标准回收试验，得到回收率在94-112%之间，说明本方法测定准确可靠。

表22回收率实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入浓度  ug/L  元素 | 0 | 0.25 | | 5 | |
| 测定值/ug/L | 测定值/ug/L | 回收率/% | 测定值/ug/L | 回收率/% |
| Y2O3 | 0.0435 | 0.289 | 98.20 | 4.755 | 94.24 |
| La2O3 | 0.0246 | 0.284 | 103.7 | 5.032 | 100.2 |
| CeO2 | 0.0748 | 0.340 | 106.2 | 5.237 | 103.2 |
| Pr6O11 | 0.0089 | 0.272 | 105.4 | 5.158 | 103.0 |
| Nd2O3 | 0.0296 | 0.305 | 110.3 | 5.413 | 107.7 |
| Sm2O3 | 0.0320 | 0.311 | 111.6 | 5.401 | 107.4 |
| Gd2O3 | 0.0138 | 0.265 | 100.5 | 4.974 | 99.20 |
| Tb4O7 | 0.103 | 0.365 | 105.1 | 5.145 | 100.9 |
| Dy2O3 | 0.0137 | 0.264 | 100.3 | 4.879 | 97.31 |
| Ho2O3 | 0.0105 | 0.258 | 99.17 | 4.805 | 95.88 |
| Er2O3 | 0.0511 | 0.300 | 99.66 | 4.873 | 96.44 |
| Tm2O3 | 0.0189 | 0.279 | 103.9 | 5.122 | 102.1 |
| Yb2O3 | 0.0386 | 0.279 | 96.31 | 4.828 | 95.78 |
| Lu2O3 | 0.00540 | 0.247 | 96.53 | 4.830 | 96.50 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入浓度  ug/L  元素 | 0 | 10 | | 25 | |
| 测定值/*μ*g/L | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% |
| Y2O3 | 0.0435 | 10.105 | 100.6 | 25.206 | 100.7 |
| La2O3 | 0.0246 | 10.182 | 101.6 | 25.919 | 103.6 |
| CeO2 | 0.0748 | 10.400 | 103.2 | 26.268 | 104.8 |
| Pr6O11 | 0.0089 | 10.395 | 103.9 | 26.273 | 105.1 |
| Nd2O3 | 0.0296 | 10.399 | 103.7 | 26.266 | 104.9 |
| Sm2O3 | 0.0320 | 10.494 | 104.6 | 25.565 | 102.1 |
| Gd2O3 | 0.0138 | 10.035 | 100.2 | 24.797 | 99.13 |
| Tb4O7 | 0.103 | 10.000 | 98.98 | 25.939 | 103.3 |
| Dy2O3 | 0.0137 | 9.939 | 99.25 | 24.795 | 99.13 |
| Ho2O3 | 0.0105 | 9.932 | 99.21 | 26.199 | 104.8 |
| Er2O3 | 0.0511 | 9.764 | 97.13 | 25.143 | 100.4 |
| Tm2O3 | 0.0189 | 10.032 | 100.1 | 25.231 | 100.9 |
| Yb2O3 | 0.0386 | 9.764 | 97.25 | 24.519 | 97.92 |
| Lu2O3 | 0.00540 | 9.803 | 97.82 | 25.632 | 102.4 |

3.4.3.9检测下限和测定范围的确定

按标准曲线的第一个点配制空白溶液，进行独立11次测定，按其3倍标准偏差所对应的浓度计算检出限，按其10倍标准偏差所对应的浓度计算测定下限，结果见表23。由表可见，各元素的检出限在0.0002-0.003μg/L之间，各元素测定下限在0.001-0.02μg/g之间。从内标的回收率、各元素的灵敏度和信号值的稳定性等实际情况综合考虑，研究报告中选择Y2O3、La2O3、CeO2、Pr6O11、Nd2O3、Sm2O3、Gd2O3、Tb4O7、Dy2O3、Ho2O3、Er2O3、Tm2O3、Yb2O3和Lu2O3的测量下限为0.5μg/g。

表23检出限和测定下限

| 元素 | SD（*μ*g/L） | 检出限（*μ*g/L） | 测定下限(*μ*g/g) |
| --- | --- | --- | --- |
| Y2O3 | 0.000601 | 0.00180 | 0.0120 |
| La2O3 | 0.000261 | 0.000783 | 0.00522 |
| CeO2 | 0.000678 | 0.00203 | 0.0136 |
| Pr6O11 | 0.000138 | 0.000413 | 0.00275 |
| Nd2O3 | 0.000377 | 0.00113 | 0.00754 |
| Sm2O3 | 0.000220 | 0.000661 | 0.00440 |
| Gd2O3 | 0.000279 | 0.000838 | 0.00559 |
| Tb4O7 | 0.000102 | 0.000306 | 0.00204 |
| Dy2O3 | 0.000549 | 0.00165 | 0.0110 |
| Ho2O3 | 0.000130 | 0.000391 | 0.0026 |
| Er2O3 | 0.000330 | 0.000989 | 0.00660 |
| Tm2O3 | 0.000098 | 0.000295 | 0.00197 |
| Yb2O3 | 0.000211 | 0.000633 | 0.00422 |
| Lu2O3 | 0.000152 | 0.000455 | 0.00303 |

3.5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，数据统计过程见附录A。

电感耦合等离子体质谱法重复性限、再现性限的确定建立在8家试验室3个水平样品数据的统计分析基础上，数据统计过程见附录B。

电感耦合等离子体串联质谱法重复性限、再现性限的确定建立在8家试验室5个水平样品数据的统计分析基础上，数据统计过程见附录C。

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。准确测量各稀土杂质元素对稀土金属及其氧化物研制、生产及应用具有重要意义。允许差已不能满足稀土杂质测量精密度的要求，有必要用再现性限代替允许差，同时，电感耦合等离子串联质谱的制定，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。

GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》规定了如何通过组织实验室间的共同试验，用数理统计方法，计算并确定标准测试方法的重复性限r和再现性限R的数值。起草方汇总各家实验室的精密度数据，按照标准的要求，计算重复性限r和再现性限R。

（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

本标准是根据我国实际生产使用情况修订的，建议作为推荐性国家标准。

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。

标准编制组

2022年11月