离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法

第4部分：三氧化二铁含量的测定

编制说明(预审稿）

福建省长汀金龙稀土有限公司检测中心

2023年6月5日

**《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学方法 第4部分：三氧化二铁含量的测定》**

**编制说明（预审稿）**

1. **工作简况**

1.任务来源

2022年9月27日，全国稀土标准化技术委员会召开了2022年第七次稀土标准制修订工作会，落实工信部下达的国家标准《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学方法 第4部分：三氧化二铁含量的测定》的制定计划，由福建省长汀金龙稀土有限公司负责制定，计划号为20220750-T-469。

1. 项目编制组简况

2.1 编制组成员单位

编制组由福建省长汀金龙稀土有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、赣州有色冶金研究所有限公司、国合通用测试评价认证股份有限公司、北方稀土（集团）高科技股份有限公司、赣州稀土友利科技开发有限公司、江西理工大学、国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司等8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，擅长电感耦合等离子体光谱、电感耦合等离子体质谱、X- 射线荧光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。

2.2 负责起草单位简介

**福建省长汀金龙稀土有限公司：**(以下简称长汀金龙) 福建省长汀金龙稀土有限公司是厦门钨业的控股子公司，主要从事稀土冶炼分离、稀土金属及合金、稀土磁性材料及其他稀土功能材料的研发与生产。公司占地800亩，厂房建筑面积20万平方米，总投资40亿元，目前已建成5000吨稀土分离、3000吨稀土金属、2000吨高纯稀土氧化物、1300吨三基色荧光粉、12000吨钕铁硼磁性材料、5000吨钕铁硼表面处理生产线，拥有从稀土矿开采—稀土分离—稀土金属—精深加工（荧光粉、磁性材料）等较为完整的产业链。经多年不懈努力，金龙稀土得到了社会各界的肯定与重视，获评创建世界一流示范企业、国家级技术创新示范企业、高新技术企业、国家级绿色工厂、博士后工作站、福建省企业技术中心、福建省工程技术研究中心、福建省重点实验室、福建省知识产权优势企业、福建省科技型企业、福建省创新型企业、福建省战略性新兴产业骨干企业、福建省服务型制造示范企业、福建战略性新兴产业100强等荣誉。

金龙稀土检测中心主要从事稀土冶炼分离和稀土深加工材料的检测服务，涉及领域包括成分分析、物理性能分析、机械性能分析、磁性能分析、环境可靠性分析领域。现检测中心有90余人，工程师以上职称8人，拥有国内外先进的精密分析仪器共100多台/套，总价值超过3400万元，并于2015年通过了中国合格评定国家认可委员会（CNAS）认可，按照 ISO/IEC 17025 国际实验室管理体系要求开展检测活动。作为长期从事稀土材料开发与应用单位，金龙稀土近三年先后主导和参与了《铥镱镥富集物》、《铥镱镥富集物化学分析方法》《烧结钕铁硼绿色工厂评价要求》等39项稀土国家/行业标准的制/修订工作，拥有多名经验丰富的标准制修订专家。

2.3 参与起草单位简介

**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。

**赣州有色冶金研究所有限公司：**(以下简称赣研所) 赣州有色冶金研究所有限公司正式成立于1952年，前身可溯源于1937年的江西钨锡公司化验室，成为新中国冶金系统最早成立的三个科研院所之一，1984年5月直属于中国有色金属工业总公司后，注册正名为“赣州有色冶金研究所”。2021年1月，单位改制更名为“赣州有色冶金研究所有限公司”，现隶属于整合后的江西钨业控股集团有限公司，并承担江西钨业控股集团有限公司技术中心和博士后科研工作站运行和管理的工作职责。赣研所公司是离子型稀土矿的发现和命名单位，牵头起草制定了现行全部系列的离子型稀土矿化学分析方法国家、行业标准、技术开采规范和离子型稀土矿产品标准。为整合检测资源，发挥规模效应，强化对内对外服务。2022年12月，由赣研所公司牵头负责在赣研所分析检测中心的基础上，联合华兴、华茂、友泰等企业检测试验，进行整合组建成立了“赣州冶研所检测技术服务有限公司”（以下简称赣研检测公司）。赣研检测公司拥有CNAS和CMA(国家级)实验室资质认可\认定证书。国内第一部钨精矿质量标准和钨精矿化学分析方法国家标准由公司制定，进十几年来，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112项，行业标准48项，团体标准5项，研制国家标准物质/标准样品6个。

**国合通用测试评价认证股份有限公司：**（以下简称国合通测）国合通用测试评价认证股份公司（国合通测）是中央企业有研科技集团有限公司控股子公司，创始于1952年。作为有色金属大国的检测科技支撑，国合通测持续推动金属材料测试评价技术进步和行业标准化建设，在70年的发展历程中，取得180余项部级以上科技成果，参与起草国际、国家和行业标准770余项，研制国家标准物质（标准样品）190余个，为中国有色金属工业体系建立与发展作出了重要。

**北方稀土（集团）高科技股份有限公司:** （以下简称北方稀土）中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司（以下简称“北方稀土”）始建于1961年，1997年9月在上海证券交易所上市，成为全国首家稀土上市公司，是我国稀土行业的龙头企业，也是中国乃至世界最大的稀土产业基地。经过50多年的发展，北方稀土已拥有40余家控股、参股公司，分布全国10个省市自治区，逐步构建起从稀土选矿、冶炼、深加工到终端应用的完整产业链条，公司主要生产经营稀土原料产品、稀土功能材料产品及部分稀土终端应用产品，其中，稀土原料产品包括稀土盐类、稀土氧化物及稀土金属，是下游稀土功能材料及新材料产品生产加工企业的主要生产原料；稀土功能材料产品包括稀土磁性材料、抛光材料、贮氢材料、发光材料、催化材料，主要用于生产制造所属产业领域内的应用产品，如磁体、抛光粉（液）、镍氢电池、荧光粉、催化剂等；稀土终端应用产品包括镍氢动力电池、稀土永磁磁共振仪、LED 灯珠、稀土永磁电机。 公司产品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。公司是中国乃至全球最大的轻稀土产品供应商，是我国稀土行业六大稀土集团之一。近年来，在国家稀土开采、生产总量控制计划指标分配中，公司获得的矿产品和冶炼分离产品分配量均占据分配总量的 50%以上，指标获得量进一步增强了公司资源优势，凸显了公司行业地位。

**赣州稀土友利科技开发有限公司：**（以下简称赣州友利）赣州稀土友力科技开发有限公司成立于2011年7月，注册资本2亿元，为中国南方稀土集团有限公司下属子公司，是全国设计生产能力排名前列的稀土废料回收加工企业，承担了国家南方离子型稀土中试基地、钕铁硼废料综合回收利用两个科研项目，具备1000吨/年高性能钕铁硼永磁材料及6000吨/年钕铁硼废料综合利用的生产处理能力。赣州稀土友力科技开发有限公司位于中国稀金谷的核心区域，占地面积103亩，建有厂房25000㎡ 、办公楼及宿舍楼5000㎡、化验室1500㎡，员工规模160人。公司内设人力资源部、生产部、技术部、经营部、财务部、安全环境部等部门，内控制度健全，治理结构完善，通过了ISO9001质量管理体系、ISO14001环境管理体系及ISO45001职业健康安全管理体系的三体系认证，拥有发明专利一项、实用新型发明专利六项，是一家响应国家号召构建资源节约、环保节能的国家级高新技术企业。公司主营业务为离子型稀土分离与二次资源利用新技术、新工艺、新设备、新产品的研究开发与技术服务，稀土产品、钕铁硼磁性材料、钕铁硼废料的加工和销售，稀土中试设备的销售，主要产品有氧化镨钕、氧化镝、氧化铽、钕铁硼永磁材料等，在业界广受好评。公司凭借快速稳健的发展荣获赣州市2017年度及2018年度“成长型企业奖”。公司坚持以优质的产品、完善的服务、务实的价格满足客户的需求。公司将不断跟踪国内外先进技术动态，加强新产品的研发与设计，优化生产技术管理，严格控制工艺流程，不断提升市场竞争力,为赣州市稀土行业做出应有的贡献。

**江西理工大学分析测试中心：**(以下简称江西理工)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、X射线光电子能谱仪、电子探针X射线显微分析仪、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。

**国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司:**（以下简称国瑞科创）国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司是国家稀土功能材料创新中心（以下简称创新中心）依托运行公司-国瑞科创稀土功能材料有限公司在江西省赣州市设立的全资子公司，注册资金4800万元，具体负责国家稀土功能材料创新中心的建设与运营。国家稀土功能材料创新中心是《中国制造2025》等文件确定建设的22个领域国家制造业创新中心之一， 2020年3月30日，国家工业和信息化部正式批复组建国家稀土功能材料创新中心，并在江西省稀土功能材料创新中心和内蒙古稀土功能材料创新中心的基础上升级建设。

创新中心围绕稀土磁性、发光、合金等功能材料和二次资源回收利用等领域建设技术及应用推广中心、公共技术服务中心等4中心，包含11个平台开展建设。重点攻克高端稀土功能材料设计、加工、制造一体化技术，稀土新材料批量化制备的关键技术，前沿稀土新材料开发及应用技术等，形成集关键共性技术研发、中试孵化、测试验证和成果转移转化为一体的新型创新平台。

* 1. 主要工作成员及承担工作情况

本标准主要起草人及承担工作情况见表1。

表1 主要起草人及承担工作情况

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
|  | 负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调。 |
|  | 协助完成方法的起草，协助完成精密度实验数据 |
|  | 作为一验，对标准方法条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
|  | 作为二验，提供验证方法的精密度数据。 |

1. 项目背景

3.1 项目的必要性简述

离子型稀土矿是我国特有的优势矿产，离子型稀土资源富含中、重稀土元素，是技术产业发展中不可或缺的必要战略资源，是发光材料、高性能磁性材料、激光材料、磁致冷材料、光导纤维、陶瓷材料、磁致伸缩材料的主要成分，在有色金属中添加中、重稀土可以制成高性能有色金属、有色金属合成材料。离子型稀土矿作为生产氯化稀土和氧化稀土的最重要的原材料，其质量影响着后端稀土萃取分离效果及氧化物的品质。铁是离子型混合稀土氧化物中最常见的杂质元素之一，现行大多数稀土产品的国家标准都对铁有控制要求。铁杂质元素不仅仅影响稀土产品的质量，同时也制约着稀土产品的应用范围。鉴于此，有必要增加GB/T 18882的第4部分：三氧化二铁含量的测定。

3.2 项目的可行性简述

电感耦合等离子体发射光谱法具有检出限低、线性范围宽、可多元素同时测定等优势，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。《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 第4部分：三氧化二铁含量的测定》通过系统的试验和多家实验室的验证，具有操作简单、快速、准确的优势。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和贸易具有重要意义。

1. 主要工作过程

4.1 起草阶段

2022年9月27日全国稀土标准化技术委员会于网络召开“2022年第七次稀土标准制修订工作会”，会议完成了2022年下达的12项稀土国家标准制修订计划的任务落实。会议确定负责起草单位为福建省长汀金龙稀土有限公司；一验单位为虔东稀土集团股份有限公司、赣州有色冶金研究所有限公司；二验单位为国合通用测试评价认证股份公司、北方稀土（集团）高科技有限责任公司、赣州稀土友利科技开发有限公司、江西理工大学、国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司等8家单位。会议确定了项目的时间进度安排等。

福建省长汀金龙稀土有限公司接受任务后，立即成立了国家标准《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学方法 第4部分：三氧化二铁含量的测定》研发小组。

2023年1月，建立方法验证微信沟通群。

2023年3月，完成了5个不同水平含量的统一样品的制备，其中1#统一样为草酸稀土烧成的稀土氧化物，2#为碳酸稀土烧成的氧化物，3#、4#和5#为混合稀土氧化物。

2023年4月30日，完成《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 第4部分：三氧化二铁含量的测定》方法研究报告。

2023年5月9日，完成统一样品的邮寄，并将《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 第4部分：三氧化二铁含量的测定》方法研究报告发给验证单位。

2023年5月11日，完成验证单位统一样品签收确认。

2023年5月29日，中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司，返回二验验证报告。

2023年6月5日，赣州有色冶金研究所有限公司和虔东稀土集团股份有限公司，返回一验验证报告，江西理工大学和国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司返回二验验证报告

2023年6月6日，国合通用测试评价认证股份公司、赣州稀土友利科技开发有限公司，返回二验验证报告。

截止2023年6月6日，各验证单位（2家一验，5家二验）完成标准的验证工作并返回验证报告。

除文字外的修改，在验证过程中，各验证单位提出意见见表2

表2验证单位意见汇总表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 |  | 建议增加261.187nm的Fe线； 该意见采纳。 | 虔东稀土 | 采纳 |  |
| 2 | 3.3 | 基体效应的影响试验中，建议补充采用近似基体匹配前后对比试验数据，证明近似基体匹配后能够消除影响； | 赣研所 | 采纳 |  |
| 3 | 2.4.2.7 | 针对碳酸稀土、草酸稀土，根据相关产品标准或实际生产企业要求，Fe2O3的检测结果，应是以烧成物（950℃灼烧）后的含量计，不是计实物。尽管产品标准是以烧成物计杂质区分牌号，本单位仍然建议在标准文本中结果表述部分，应予以明确，方便使用。另外针对氯化稀土料液，移取试样量，建议改为移取相当于多少稀土含量的料液体积 | 赣研所 | 采纳 | 已在标准文本中修改 |

4.2征求意见阶段

2023年6月5日，研究报告、征求意见稿、征求意见汇总处理表通过邮件、微信的形式，发送至包头稀土研究院、江西南方稀土高技术股份有限公司、定南大华新材料资源有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、江阴加华新材料资源有限公司、厦门稀土材料研究所、四川省乐山锐丰冶金有限公司、中稀（凉山）稀土有限公司、中稀天马新材料科技股份有限公司、赣州湛海新材料科技有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、包头华美稀土高科有限公司、江西中标检检测中心有限公司、中色南方稀土（新丰）有限公司、龙岩稀土开发有限公司、北矿技术检测有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公等18单位进行意见征集。

截止到2023年6月9日，收到回复的单位数15个，回复并有建议或意见的单位数10个，详见《征求稿意见汇总处理表》。

4.3预审阶段

1. **标准编制原则**

本标准在起草过程中遵循以下原则：

1.规范性

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.先进性

本标准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、离子型稀土矿混合碳酸盐、离子型稀土矿混合草酸盐和离子型稀土矿混合氯化稀土料液中三氧化二铁的含量，为首次制定，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。

3.适用性

本标准根据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制定的。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。

**三、标准主要技术内容、确定的依据及主要试验和验证情况**

1.标准范围的确定

本文件适用于离子型稀土矿混合稀土氧化物、离子型稀土矿混合碳酸盐、离子型稀土矿混合草酸盐、离子型稀土矿混合氯化稀土料液中三氧化二铁含量的测定。测定范围（质量分数）：0.010%～2.00%

2.共存元素的干扰试验

参考产品标准GB/T 20169-2015离子型稀土矿混合稀土氧化物中化学成分，分别考察了单一稀土元素：氧化镧300μg/mL、氧化铈50μg/mL、氧化镨50μg/mL、氧化钕250μg/mL、氧化钐50μg/mL、氧化铕10μg/mL、氧化钆50μg/mL、氧化铽10μg/mL、氧化镝50μg/mL、氧化钬10μg/mL、氧化铒50μg/mL、氧化铥10μg/mL、氧化镱50μg/mL、氧化镥10μg/mL、氧化钇500μg/mL对待测元素的干扰量；分别考察了氧化铝20μg/mL、氧化钙20μg/mL、氧化硅20μg/mL、硫酸根50μg/mL对待测元素的干扰量；使用无基体的标准曲线溶液，测定以上各元素对待测元素的干扰，其中氧化镝50μg/mL，谱线240.488nm处待测元素测定值为0.08μg/mL，谱线238.204nm处待测元素的测定值为0.554μg/mL，其余谱线239.562nm、259.940nm测定结果均<0.02μg/mL。

3.谱线的选择

遵循干扰较小同时灵敏度好的原则以及共存元素的干扰试验选定如下谱线：Fe239.562nm、Fe259.940nm、Fe261.187nm(一验单位虔东集团建议）。

4.基体效应的影响试验

分别考察Fe2O3浓度分别为5μg/mL和20μg/mL时在不同浓度的基体溶液中信号值，用无基体标准曲线溶液测定各浓度的变化。结果如表3所示

1. 表3 基体效应的影响试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素  基体浓度 | Fe2O3  239.562nm | Fe2O3  259.940nm | Fe2O3  239.562nm | Fe2O3  259.940nm |
| 测定值μg/mL | 测定值μg/mL | 测定值μg/mL | 测定值μg/mL |
| 0mg/mL | 5.00 | 5.00 | 20.00 | 20.00 |
| 0.5mg/mL | 4.26 | 4.36 | 18.43 | 18.53 |
| 1.0mg/mL | 4.05 | 4.05 | 17.48 | 17.49 |
| 2.0mg/mL | 3.69 | 3.71 | 15.70 | 15.91 |
| 5.0mg/mL | 3.08 | 3.08 | 12.77 | 12.87 |

随着基体浓度的增加，待测元素的测定浓度降低，说明基体对待测元素测定结果存在影响，因此，采用近似基体匹配法校正基体对测定的影响。结合离子型稀土矿中三氧化二铁的含量，本文采用基体浓度为1mg/mL。

5.样品的消解试验

对于离子型稀土矿混合稀土氧化物试样常见的消解方式有：方式1“盐酸+双氧水”消解和方式2“盐酸+氢氟酸+高氯酸+盐酸+双氧水”消解；其中采用“盐酸+双氧水”消解方式，试样无法全部溶清；采用“盐酸+氢氟酸+高氯酸+盐酸+双氧水”试样可彻底溶清。两种溶解方式的结果如表4所示

表4 两种消解方式的测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 消解方式 | 分析线/nm | Fe2O3% | | | | | | | | 平均值% | SD% | RSD% |
| 消解样1# | 方式1 | 239.562 | 0.37 | 0.36 | 0.36 | 0.38 | 0.40 | 0.40 | 0.37 | 0.41 | 0.38 | 0.0183 | 4.81 |
| 259.940 | 0.38 | 0.37 | 0.36 | 0.38 | 0.40 | 0.40 | 0.37 | 0.41 | 0.38 | 0.0165 | 4.31 |
| 方式2 | 239.562 | 0.44 | 0.45 | 0.41 | 0.41 | 0.43 | 0.42 | 0.42 | 0.41 | 0.42 | 0.0141 | 3.32 |
| 259.940 | 0.44 | 0.44 | 0.41 | 0.41 | 0.43 | 0.43 | 0.40 | 0.42 | 0.42 | 0.0139 | 3.29 |

采用F检验检查两种消解方式的精密度无显著性差异，采用t检验检查两种消解方式的测量结果存在显著性差异，本文选择消解方式2可以彻底溶清的方式进行消解。

6.称样量试验

在基体进样浓度为1mg/mL时，分别称取样品0.10g、0.25g、0.50g各6个，对待测元素的测定值进行统计，结果如表5所示

表5 不同称样量测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量g | 分析线/nm | Fe2O3% | | | | | | 平均值% | SD% | RSD% |
| 称样量1# | 0.100 | 239.562 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.41 | 0.43 | 0.0075 | 1.75 |
| 259.940 | 0.43 | 0.43 | 0.44 | 0.43 | 0.42 | 0.40 | 0.43 | 0.0126 | 2.96 |
| 0.250 | 239.562 | 0.42 | 0.44 | 0.42 | 0.44 | 0.44 | 0.42 | 0.43 | 0.0100 | 2.33 |
| 259.940 | 0.42 | 0.44 | 0.41 | 0.44 | 0.44 | 0.41 | 0.43 | 0.0137 | 3.22 |
| 0.500 | 239.562 | 0.41 | 0.41 | 0.42 | 0.44 | 0.43 | 0.43 | 0.42 | 0.0111 | 2.61 |
| 259.940 | 0.40 | 0.40 | 0.42 | 0.43 | 0.44 | 0.43 | 0.42 | 0.0153 | 3.64 |
| 称样量2# | 0.100 | 239.562 | 0.84 | 0.83 | 0.81 | 0.81 | 0.85 | 0.84 | 0.83 | 0.0153 | 1.84 |
| 259.940 | 0.82 | 0.83 | 0.80 | 0.78 | 0.83 | 0.84 | 0.82 | 0.0205 | 2.52 |
| 0.250 | 239.562 | 0.85 | 0.84 | 0.86 | 0.86 | 0.85 | 0.82 | 0.85 | 0.0137 | 1.62 |
| 259.940 | 0.86 | 0.81 | 0.87 | 0.86 | 0.85 | 0.82 | 0.85 | 0.0222 | 2.62 |
| 0.500 | 239.562 | 0.82 | 0.83 | 0.84 | 0.85 | 0.85 | 0.86 | 0.84 | 0.0134 | 1.60 |
| 259.940 | 0.81 | 0.84 | 0.84 | 0.84 | 0.84 | 0.86 | 0.84 | 0.0146 | 1.74 |

由表5不同称样量的测定结果可得，实验结果表明试料的均匀性很好，称样量大于0.1g时，均可以满足均匀性要求，考虑到称量误差的大小，故选择称样量为0.25g。

7.基体配分变化对其测定影响试验

按照GB/T 20169-2015离子型稀土矿混合稀土氧化物各产品牌号的成分，分别制备不同稀土配比的模拟样，按照制样方式制样，加入一定含量的Fe2O3标液，验证基体配分变化对其测定的影响。其中配分模拟样成分见表6，测定结果见表7。

表6 单位%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 配分模拟样1# | 元素 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Tb4O7 |
| 配分 | 10.00 | 1.00 | 1.00 | 7.00 | 5.00 | 1.30 | 5.00 | 1.20 |
| 元素 | Dy2O3 | Ho2O3 | Er2O3 | Tm2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 | Y2O3 | \ |
| 配分 | 7.50 | 1.00 | 2.00 | 0.50 | 2.00 | 0.50 | 55.00 |
| 配分模拟样2# | 元素 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Tb4O7 |
| 配分 | 21.50 | 4.00 | 2.00 | 13.00 | 5.00 | 0.60 | 10.00 | 0.70 |
| 元素 | Dy2O3 | Ho2O3 | Er2O3 | Tm2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 | Y2O3 | \ |
| 配分 | 4.50 | 0.70 | 3.00 | 1.00 | 3.00 | 1.00 | 30.00 |
| 配分模拟样3# | 元素 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Tb4O7 |
| 配分 | 30.00 | 3.00 | 5.00 | 30.00 | 5.00 | 0.40 | 5.00 | 0.30 |
| 元素 | Dy2O3 | Ho2O3 | Er2O3 | Tm2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 | Y2O3 | \ |
| 配分 | 1.80 | 1.00 | 4.00 | 1.00 | 4.00 | 2.50 | 7.00 |

表7 配分模拟样测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | Fe2O3  加入量  μg/mL | 测定值μg/mL | | Fe2O3  加入量  μg/mL | 测定值μg/mL | |
| Fe239.562 | Fe259.940 | Fe239.562 | Fe259.940 |
| 配分模拟样1# | 2.00 | 2.04 | 2.06 | 10.00 | 10.35 | 10.41 |
| 配分模拟样2# | 2.00 | 2.05 | 2.04 | 10.00 | 10.43 | 10.31 |
| 配分模拟样3# | 2.00 | 2.06 | 2.05 | 10.00 | 10.31 | 10.36 |

从表7结果可知，表明当基体组分在上述范围内变动时，用近似基体匹配法对检测结果的影响可忽略。

8.检出限试验

对基体空白试样称取11份试样，进行平行测定，计算标准偏差，以3倍标准偏差作为检出限，10倍标准偏差作为测定下限。测定结果见下表8。

表8 检出限试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分析线/nm | SD% | 检出限% | 测定下限% |
| 239.562 | 0.00057 | 0.00171 | 0.0057 |
| 259.940 | 0.00049 | 0.00147 | 0.0049 |

由表8可见，被测元素测定下限在0.0049%~0.0057%之间，故试液中三氧化二铁的测定下限定为<0.0100%。

9.准确性试验

9.1为了考察方法的准确度，分别在2#和3#统一样中加入一定量的Fe2O3标准溶液，测定结果见表9。

表9 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 分析线/nm | 本底值 μg/mL | 加入量μg/mL | 测定值μg/mL | 回收率% |
| 统一样2# | 239.562 | 1.24 | 1.00 | 2.28 | 104.00 |
| 259.940 | 1.25 | 1.00 | 2.28 | 103.00 |
| 统一样3# | 239.562 | 5.74 | 5.00 | 10.76 | 100.40 |
| 259.940 | 5.73 | 5.00 | 10.86 | 102.60 |

由表9可知，回收率在100~104%之间，结果满意。

9.2不同方法的对照试验

统一样1#和统一样2#采用本方法与分光光度比色法进行对照，结果见表10

表10

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 检测方法 | Fe2O3% |
| 统一样1# | 本方法（239.562nm） | 0.026 |
| 本方法（259.940nm） | 0.026 |
| 比色法 | 0.025 |
| 统一样2# | 本方法（239.562nm） | 0.124 |
| 本方法（259.940nm） | 0.125 |
| 比色法 | 0.126 |

由表10不同测试方法的比对结果可得，说明方法准确度好。

10.方法精密度

为了考察本方法的精密度，对1#、2#、3#、5#统一样品分别进行了11次重复测定，统计平均值和相对标准偏差，结果见数据统计报告。

1. **试验验证的分析及预期的经济效果**

1.数据汇总处理分析

1.1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试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）。

1.2对于岐离和离群数据的分析

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：

参照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，先进行柯克伦检验，对于检验为岐离的数据进行保留，对于离群的数据进行剔除。当最大标准差经检验判断为离群值后，将其进行剔除，对剩下的数据再次进行柯克伦检验。再进行格拉布斯检验，对于检验为岐离的数据进行保留，对于离群的数据进行剔除。当最大或最小的平均值经检验为离群值，则将其剔除，对剩下的平均值重复进行检验。

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。

1.3 重复性限和再现性限计算

试验对离子型稀土矿混合稀土氧化物5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.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/T18882.1、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。

1. **与国际、国外同类标准技术内容的对比**

国内、国外尚未见离子型稀土矿中三氧化二铁含量的分析方法标准。

1. **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。

1. **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。

1. **重大分歧意见的处理和依据**

无。

1. **涉及专利的有关说明**

本标准不涉及专利问题。

1. **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。

1. **其他应当说明的事项**

无