稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定

离子色谱法

编制说明(送审稿)

湖南稀土金属材料研究院有限责任公司

2023年9月

**《**稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法》

编制说明（送审稿

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《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法》的制定计划，由湖南稀土金属材料研究院有限责任公司负责制定，计划号为20220756-T-469。

2.项目编制组简况

2.1编制组成员单位

编制组由湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、虔东稀土集团股份有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、国合通用测试评价认证股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、包头稀土研究院、青岛盛瀚色谱技术有限公司等7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，擅长离子色谱仪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

**湖南稀土金属材料研究院有限责任公司**：是本项目负责起草单位，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。公司在氧化钪与金属钪、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。

2.3参与起草单位简介

**虔东稀土集团股份有限公司**：是本项目一验单位，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。

**江西省钨与稀土产品质量监督检验中心**：是本项目一验单位，江西省钨与稀土产品质量监督检验中心(国家钨与稀土产品质量检验检测中心)于2007年6月经国家质检总局批准筹建，2008年建成，2009年投入运行，2010年10月正式通过国家质检总局和国家认监委验收，是全国唯一的钨与稀土产品质量监督国家级法定技术机构，直属于江西省市场监督管理局，是独立公正的第三方检测机构。

中心现有员工76人，其中博士1人，在读博士3人，硕士16人，设备原值达到7000万，包括GD-MS、ICP-MS/MS、XRD、SEM、XRF、TG-QMS、GC-MS、ICP-OES、激光粒度仪等一批具有国际先进的大型仪器设备。中心主要职能是开展钨与稀土等有色金属矿产品检验、地质实验测试、环境监测与检验、检测技术培训和有色金属领域内科学技术研究、开发与推广以及标准研究与制定等工作。

截至2023年,中心通过CNAS认证的检测能力有4大类、50种类别、452个参数，通过省级CMA认证的检测能力有7大类、79种类别、956个参数，产品检测范围从钨、稀土等几十种有色金属原矿及前端初级产品，一直延伸至产业链的后端下游产品。中心主导制定稀土有色行业等国家标准6项、行业标准5项、省地方标准7项；参与制定国家和行业标准32项。

**国合通用测试评价认证股份公司**：是本项目二验单位，于2017年8月17日成立，注册资金5亿元，其实际控制人为有研科技集团有限公司，是我国有色金属行业规模最大的综合性研究开发机构之一。公司自成立以来，承担着“国家新材料测试评价平台-主中心”建设项目，积极整合完善现有测试评价、设计应用、大数据等平台资源，逐步形成立足北京、布点全国、服务全行业的国家新材料测试评价平台。国标（北京）检验认证有限公司作为国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构之一，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。国合通测及其子公司拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，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。

**福建省长汀金龙稀土有限公司**：是本项目二验单位，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。

**包头稀土研究院**：是本项目二验单位，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。

**青岛盛瀚色谱技术有限公司**：是本项目二验单位，成立于2002年，是一家致力于科学仪器研发与生产的高科技国际化公司。公司深耕科学仪器21年，专注离子色谱仪及其核心部件的研发、生产、销售和技术服务，并逐步发展为包含液相色谱、原子荧光、ICP联用等的IC+生态化战略布局，目前致力于打造全球离子色谱核心产业区。

在离子色谱领域，盛瀚已研发出包含实验室台式、便携式、在线式、定制式、联用式在内的，五大系列、30余款型号离子色谱仪设备，以及百余款耗材产品，广泛应用于食品、水质、农业、海关、环境等127个领域，服务超过7000+行业客户。

盛瀚参与过多个行业的多个国家标准及行业标准的起草或修订，其中包括国家标准：氮化硅粉体中氟离子和氯离子含量的测定 离子色谱法、纳米技术 石墨烯粉体中硫、氟、氯、溴含量的测定 燃烧离子色谱法、橡胶 全硫含量的测定 离子色谱法、GB/T 39297-2020二硝酰胺铵水溶液、GB/T 40231-2021电子电器产品中限用物质 六价铬的测定 离子色谱法、GB/T 37861-2019 电子电气产品中卤素含量的检测方法—离子色谱法；行业标准：SN/T 4590-2016出口水产品中焦磷酸盐、三聚磷酸盐、三偏磷酸盐含量的测定 离子色谱法、YS/T 1171.5-2017再生锌原料化学分析方法第5部分：氟量和氯量的测定 离子色谱法、T/CECS792-2020火场爆炸残留物中典型无机离子检验技术规程、废弃化学品中氮、硫、氟、氯含量测定 氧弹燃烧 离子色谱法、制冷机溴化锂溶液（氯、硫酸根、溴酸根、铵根离子）、富锂锰基正极材料化学分析方法 第6部分：硫酸根含量的测定 离子色谱法等等。

2.4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 |
| 刘荣丽、王贵超 | 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。 |
| 张曼宁、石雪峰、罗芝雅、陈燕群 | 协助完成方法的起草，协助完成精密度实验数据。 |
| 温斌、邹世辉、徐娜、王玲 | 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。 |
| 王金凤、邓雨、张秀艳、刘春、刘鹏宇、赵艳、田海峰、张锦梅 | 作为二验，提供验证方法的精密度数据。 |

3.项目背景

3.1项目的必要性简述

稀土金属及其氧化物中阳离子的分析方法可选择的范围较宽，但阴离子的分析方法可选择性较小。目前，稀土金属及其氧化物中氟量的测定常使用离子选择性电极法，测定范围为0.010%～0.50%；稀土金属及其氧化物中氯量的测定常使用硝酸银比浊法，测定范围为0.005%～0.20%。这两种阴离子测定方法的检测下限较高，无法满足高纯稀土中氟和氯的检测要求。氟和氯是稀土氧化物中最常见的阴离子杂质元素，现行大多数稀土产品的国家标准或行业标准都对氟和氯的含量有控制要求。氟和氯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 12690的第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法。

3.2项目的可行性简述

自1975年离子色谱仪问世以来，离子色谱法已成为测定阴离子的首选方法。由于该方法具有简便、快速、选择性好、受干扰小、检出下限低、灵敏度高、可同时测定多种阴离子等优点，已广泛应用于各种产品中阴离子特别是氟和氯的测定。《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法》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。

4.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湖南稀土金属材料研究院有限责任公司；一验单位为虔东稀土集团股份有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心；二验单位为国合通用测试评价认证股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、包头稀土研究院、青岛盛瀚色谱技术有限公司。会议确定了项目的时间进度安排等。

湖南稀土金属材料研究院有限责任公司接受任务后，立即成立了国家标准《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法》研发小组。

2023年1月，建立方法验证微信沟通群。

2023年5月，完成了6个不同水平含量的统一样品的制备，其中1#统一样为氧化铈，2#为氧化钆，3#为氧化镥，4#、5#为氧化镥加标合成样品，6#为氧化钆加标合成样品。

2023年6月20日，完成《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法》方法研究报告。

2023年6月23日，完成统一样品的邮寄，并将《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法》方法研究报告发给验证单位。

2023年6月25日，完成验证单位统一样品签收确认。

2023年7月14日，虔东稀土集团股份有限公司返回一验验证报告

2023年7月18日，青岛盛瀚色谱技术有限公司返回二验验证报告。

2023年7月20日，福建省长汀金龙稀土有限公司和包头稀土研究院返回二验验证报告。

2023年7月22日，江西省钨与稀土产品质量监督检验中心返回一验验证报告，国合通用测试评价认证股份公司返回部分二验验证报告。

截止2023年7月22日，各验证单位（2家一验，4家二验）完成标准的验证工作并返回验证报告。

在验证过程中，各验证单位提出意见见表2

表2验证单位意见汇总表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出  单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 5.9 | “氮气（体积分数≥99.9999%）”建议删除 | 福建省长汀金龙稀土有限  公司 | 采纳 | 已在标准文本中删除 |
| 2 | 5.9 | 目前，离子色谱仪主要品牌，使用高纯氮气的以热电公司产品较为突出，在文本中写入“氮气（体积分数≥99.9999%）”不合理，建议删除 | 包头  稀土  研究院 | 采纳 | 已在标准文本中删除 |
| 3 | 6.3 | 验证过程中，本实验室使用孔径为0.45 μm的水性滤膜针头滤器也可以避免仪器被损坏的风险，因此，建议适当扩大水性滤膜针头滤器孔径范围，如“水性滤膜针头滤器：0.45 μm” | 包头  稀土  研究院 | 采纳 | 已在标准文本中修改 |
| 4 | 6.4 | “晾干备用”建议改为“备用” | 青岛盛瀚色谱技术有限公司 | 采纳 | 已在标准文本中修改 |
| 5 | 6.4 | “注射器：2.5 mL”建议改为“注射器：2.5 mL-10 mL” | 包头  稀土  研究院 | 采纳 | 已在标准文本中修改 |
| 6 | 8.4.1 | 建议删除“取200 mL水于水蒸气蒸馏装置中的蒸馏瓶中，加热使水沸腾，备用”有关水蒸气发生器的描述。目前，实验室间使用的水蒸气发生器种类较多，但工作原理相同，如果严格限定蒸气装置会影响标准的适用范围 | 包头  稀土  研究院 | 采纳 | 已在标准文本中修改 |
| 7 | 8.4.1 | 蒸馏处理样品步骤建议细化，接收瓶中吸收液10 mL建议改为吸收液约为于接收瓶体积1/3 | 国合通用测试评价认证股份公司 | 不采纳 | 接收瓶体积1/3约30 mL，接收液约50 mL，后续还需定容至100 mL容量瓶，因此需要控制吸收液体积 |
| 8 | 8.4.2 | “将温度控制在160 ℃～180 ℃，接收瓶放在冷凝管下端接收冷凝液30 min后”建议改为“调节水蒸气流量，使馏出液以3 mL/min~4 mL/min的流速馏分，当馏出液至70 mL左右时，取下接收瓶 | 福建省长汀金龙稀土有限  公司 | 不采纳 | 1 由于硫酸已经过预蒸馏处理，要使馏出液以3 mL/min~4 mL/min 的流速馏分，需提供更大的加热功率，安全性能下降；2 研究报告中已经探究将温度控制在将温度控制在160 ℃～180 ℃时，接液30 min氟和氯的回收率即可达到95%以上 |
| 9 | 8.6 | “峰面积为纵坐标’建议改为“峰面积/峰高为纵坐标” | 青岛盛瀚色谱技术有限公司 | 采纳 | 已在标准文本中修改 |
| 10 | 8.6 | “以氟和氯的浓度为横坐标”改为“以氟和氯的浓度（μg/L）为横坐标” | 福建省长汀金龙稀土有限  公司 | 采纳 | 已在标准文本中修改 |
| 11 | 8.7 | “按照绘制工作曲线相同的色谱条件和步骤，在离子色谱仪上进行空白试液和分析试液的测定。必要时根据工作曲线范围稀释分析试液”建议改为“用2.5 mL注射器吸取空分析试液（8.4.2），在相同工作条件下，依次注入离子色谱仪中，记录色谱图。根据氟和氯的保留时间定性。测试试液的峰面积值。试液中氟和氯的响应值应在标准曲线线性范围之内，如果超出线性范围，则应进行适当稀释。” | 福建省长汀金龙稀土有限  公司 | 采纳 | 已在标准文本中修改 |
| 12 | 9 | “公式（1） “建议改为“”  C0——空白溶液中氟或氯的浓度，单位为微克每升（μg/L）；  V——分析试液的体积，单位为升（L）；  d——试液的稀释倍数  m——试样的质量，单位为克（g） | 福建省长汀金龙稀土有限  公司 | 不采纳 | 本方法不需要稀释 |
| 13 | 9 | 增添“分析结果应该表示至三位小数” | 福建省长汀金龙稀土有限  公司 | 不采纳 | 分析结果按照2 规范性引用文件中的GB/T 8170数值修约规则与极限数值的表示和判定进行表示即可 |
| 14 | / | 建议预审稿上补充1000 μg/L氟和氯在Dionex IonPacTM AS19柱上的标准色谱图 | 福建省长汀金龙稀土有限  公司 | 不采纳 | 考虑到各实验室使用的离子色谱仪或分离柱可能不同，因此没有在标准文本中体现1000 μg/L氟和氯在Dionex IonPacTM AS19柱上的标准色谱图 |
| 15 | 研究报告 | 研究报告未对蒸馏温度进行研究，建议补充选择较低的蒸馏温度降低实验安全风险 | 包头  稀土  研究院 | 采纳 | 已补充实验，详见编制说明三、标准主要技术内容、确定的依据及主要试验和验证情况中第6部分 |
| 16 | 研究报告 | 根据高氯酸蒸馏测定低含量氟的操作经验，蒸馏过程中不需要用吸收液收集馏分，建议研究报告“3.5 吸收液的选择”中补充不加吸收液对测定结果的影响实验 | 包头  稀土  研究院 | 不采纳 | 本研究用水做吸收液，且在研究报告中探究了水和氢氧化钠溶液的吸收效果，由于水不引入其他杂质，且后续步骤需要用到水定容，因此认为用水做吸收液更为合理 |
| 17 | 研究报告 | 由于硫酸具有强烈的腐蚀性及较高的沸点，实验操作中存在较大的安全隐患，且蒸馏溶液控温难度较大；同时，样品蒸馏前需进行硫酸预处理、降温、加样、蒸馏等4个步骤，全程需耗时2小时以上，实验效率较低。可否再尝试其他处理方式 | 包头  稀土  研究院 | 预审会  讨论 |  |
| 18 | 研究报告 | 研究报告“2.4.7标准系列溶液的配制”中，2.40 mL氟和氯的混合标准溶液（2.1.8）移取量对应浓度并非“500 μg/L”，应该为“2.50 mL” | 包头  稀土  研究院 | 采纳 | 已在研究报告中修改 |
| 19 | / | 该方法主要用于测试微量的氟和氯，所以对环境、容器和试剂的要求很高，建议在标准文本里面增加对全程序空白的质量控制要求 | 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 采纳 | 文本中已规定对硫酸预蒸馏，对试剂、实验用水、玻璃器皿已做出相应规定 |
| 20 | / | 离子色谱上机前一般都需要过微孔滤膜和前处理小柱（RP柱、H柱或者Na柱）去除重金属离子或有机物，建议在标准文本中说明该步骤 | 江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 不采纳 | 蒸馏过程中氟和氯随水蒸气逸出与样品分离，分析试液中没有金属离子，且以水做吸收液不引入其他杂质，因此无需过前处理小柱 |
| 21 | / | 离子色谱测试淋洗液浓度梯度测试，建议淋洗液浓度等度测试 | 国合通用测试评价认证股份公司 | 不采纳 | 标准文本中未对梯度或等度淋洗做出规定，鉴于仪器和色谱柱的不同，只要能分离氟和氯的淋洗程序即可 |
| 22 | / | 整个实验过程持续较长，步骤较多，时间成本较大 | 国合通用测试评价认证股份公司 | / | 为了保证结果准确性，高纯产品中超低含量杂质的测定需要较长的前处理步骤，相应的检测费用也可以提高 |

4.2征求意见阶段

2023年7月11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，发送至包头市宏博特科技有限责任公司、江阴加华新材料资源有限公司、晋中学院、四川省乐山锐丰冶金有限公司、益阳鸿源稀土有限责任公司、江西理工大学、赣州有色冶金研究所有限公司等7家单位进行意见征集。

截止到2023年7月20日，收到回复的单位数5个，回复并有建议或意见的单位数5个，详见《征求稿意见汇总处理表》。

4.3预审阶段

2023年7月27-28日全国稀土标准化技术委员会召开稀土标准论证会及2023年第五次稀土标准工作会议。与会专家和代表对国家标准《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第20部分：稀土金属及其氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法》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. 秘书处与国标委协商，标准名称由《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第20部分：稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法》修改为《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第20部分：稀土金属及其氧化物中微量和痕量氟、氯的测定 离子色谱法》；

2. 再次确认警告部分是否需要保留；

3. 第2部分规范性引用文件中删除“GB/T 15676 稀土术语”；

（已在标准文本中删除“GB/T 15676 稀土术语”；增加“GB/T 36240 离子色谱仪”）

4. 第4部分方法提要中的语言需要再精炼；

（已在标准文本中进行修改）

5. 第6部分仪器设备中需增加对离子色谱仪的配置要求；6.1由“离子色谱仪：配备电导检测器、阴离子分离柱，可以区分氟离子和氯离子”改为“离子色谱仪：配备抑制器电导检测器、阴离子分离柱、保护柱”；6.3由“水性滤膜针头滤器”改为“水系滤膜针头滤器”；由“所有玻璃器皿使用前均需依次用2 mol/L氢氧化钠溶液和水分别浸泡4 h，然后用水冲洗3～5次，备用。”改为“6.5玻璃器皿：所有玻璃器皿使用前均需用2 mol/L 氢氧化钠溶液清洗3～5次，然后用水冲洗3～5次，备用。”；

（6.1已修改为“离子色谱仪：配备抑制器、电导检测器、阴离子分离柱、保护柱。仪器的稳定性符合GB/T 36240的规定。”；

6.3已修改为“水系滤膜针头过滤器：0.45 μm。”；

由于本方法中的玻璃器皿不使用氢氧化钠溶液即可清洗干净，因此已删除6.5部分）

6. 补充空白实验，8.3将空白试液中氟和氯的含量需要达到什么要求，作出规定；

（空白试验已补充，详见补充试验报告；8.3已修改为“随同试料做空白试验。空白试验结果应低于方法检出限，否则应查明原因，重新分析直至合格后才能测定样品。”）

7. 补充蒸馏系统气密性实验；

（蒸馏系统气密性实验已补充，详见补充实验报告）

8. 8.4.1预蒸馏过程中不需要加吸收液，删掉“移取10 mL水于100 mL接收瓶中作为吸收液，备用。”；8.4.2分析试液的制备中接收瓶中吸收液的体积由10 mL改为20 mL，具体文字表述再进行确认；8.4.2将“试料为二氧化铈时，则需加入2 mL过氧化氢（5.3）助溶”挪到整句话之后，且不需要括号；8.4.1及8.4.2中都需由“调节水蒸气流量及加热功率”改为“调节加热功率控制水蒸气流量”；

（已修改，详见标准文本8.4.1和8.4.2）

9. 8.5中由“0.00 mL”改为“0 mL”；表1中单位由“μg/L”改为“μg/mL”；标准溶液浓度的有效数字位数需要再次确认；

（已修改单位，标准溶液浓度的有效数字位数参考GB/T12690.15-2018进行修改）

10. 8.6工作曲线的绘制中需增加对线性相关系数的要求；

（已在8.6部分增加）

11. 8.7中由“按照绘制工作曲线相同的色谱条件和步骤，依次注入离子色谱仪中，记录色谱图”改为“按照相同的色谱条件和步骤，依次注入离子色谱仪中，以淋洗液（5.5）淋洗色谱柱，记录色谱图”；

（已在标准文本中修改）

12. 表格中的元素名称需由英文改为中文；

（已在标准文本中修改）

13. 第9部分试验数据处理公式中需删除稀释倍数d，浓度单位由“μg/L”改为“μg/mL”，体积单位由“L”改为“mL”；

（已在标准文本中修改）

14. 附录图中需补充可用其他水蒸气发生装置替代1～6的装置的说明；图片需要更加清晰；

（已在标准文本中修改）

15. 补充方法比对实验：用硝酸银比浊法测定高含量样品（统一样5#和统一样6#）中的氯离子质量浓度；

（已补充，详见补充实验报告）

16. 补充实验：稀土金属测氟、氯的精密度实验；

（经过对稀土金属的测氟实验发现4个问题：1、生产稀土金属工艺主要是由氟化稀土还原制备而成，经过测定稀土金属中氟含量，结果多数为300～1000ppm，只有极少数高纯的为100ppm，都超过本方法的测量范围（10～100ppm），目前找不到超低氟含量的稀土金属样品。2、本方法利用硫酸与稀土金属反应时，硫酸将稀土金属表层钝化了，不能彻底完全，有钝化后稀土金属残渣。3、查了金属铽与金属钕产品标准技术参数都没规定氟含量的指标。4、硫酸与稀土金属反应时生成臭鸡蛋味的H2S，被吸收液水吸收后生产单质S↓，过膜后不干净的S↓堵塞色谱柱，影响测定。结论：建议①稀土金属还是用原来的氟离子选择电极法。②本方法只用来测低氟氧化稀土，标准名称不增加稀土金属，与原来申请时名称保持一致。）

17. 青岛盛瀚色谱技术有限公司的实验前处理不是使用统一的蒸馏法，而是使用另外的燃烧法，该单位实验数据只作为不同方法比较，不参与本实验方法的精密度统计。

（已将数据从精密度数据统计中剔除）

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

本标准采用硫酸分解试样，水蒸气蒸馏的方法，用离子色谱法测定测定稀土氧化物中氟和氯的含量，为首次制定，标准实施后将起到保障产品质量检测的作用。本标准的制定将大大降低稀土氧化物中氟和氯含量的测定下限，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

本标准根据现有稀土金属、稀土氧化物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

本文件适用于稀土氧化物中微量和痕量氟、氯的测定。测定范围（质量分数）：氟0.0010%～0.010%；氯0.0010%～0.010%。

2.样品前处理方法的选择

本实验分别探究三种前处理方法处理统一样3#氧化镥，如下所示：

1. 称取0.25 g（精确至0.0001 g）试样置于150 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入少许水润湿试样，加5 mL硝酸（1+4），低温加热直到试样完全溶解。加入氨水（1+1）调节溶液pH至10以沉淀稀土离子，在60 ℃～80 ℃保温约10 min，冷却至室温后移入50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。静置后取上清液分别过0.22 μm滤膜和Na型固相萃取小柱，用2 mL注射器吸取后注入离子色谱仪中检测。根据氟和氯的保留时间定性，根据试液的峰面积值定量。试液中氟和氯的响应值应在标准曲线线性范围内，若浓度过高，应适当稀释。
2. 称取0.25 g（精确至0.0001 g）试样放入底部盛有0.7 g氢氧化钠的锆坩埚中，再加入0.8 g氢氧化钠，尽可能盖住试料，将坩埚放入650 ℃的马弗炉内保温15 min，取出坩埚。坩埚在干燥器中冷却至室温后，放入温度高于90 ℃的水中浸取，浸取液冷却后移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。取上清液过0.22 μm滤膜，用2 mL注射器吸取后注入离子色谱仪中检测。根据氟和氯的保留时间定性，根据试液的峰面积值定量。试液中氟和氯的响应值应在标准曲线线性范围内，若浓度过高，应适当稀释。
3. 硫酸分解试样，水蒸气蒸馏，取冷凝接收液检测氟和氯（详细步骤见研究报告2.4）。

随同以上实验做加标回收实验，结果见表3。

表.3 不同前处理方式的回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样  前处理方法 | 测定离子 | 原值(μg/L) | 加入F-、Cl-  混标的浓度(μg/L) | 测定值(μg/L) | 总回收率(%) |
| A | F- | 57.84 | 1000 | 165.44 | 15.64 |
| Cl- | 35.46 | 1019.66 | 98.47 |
| B | F- | 57.84 | 1000 | 191.84 | 18.14 |
| Cl- | 35.46 | 987.66 | 95.38 |
| C | F- | 57.84 | 1000 | 1022.84 | 96.69 |
| Cl- | 35.46 | 1045.86 | 101.00 |

由上表结果可以看出，三种试样前处理方法的氯离子总回收率都在95%～105%之间，结果准确；但是A和B两种前处理方式的氟离子总回收率均小于20%，结果准确度低，方式C即水蒸气蒸馏法的氟离子总回收率为96.69%，结果准确，因此本实验选用方式C对样品进行前处理。

3.硫酸用量的选择

蒸馏实验的原理是利用高沸点酸置换低沸点酸，实验室常用的高沸点酸有硫酸、磷酸等。同等酸度下，磷酸蒸馏温度较低，不利于氟化氢和氯化氢蒸出，蒸馏效果没有硫酸介质好；高浓度的磷酸，加热时间过长会析出焦磷酸盐腐蚀玻璃，生成聚硅磷酸粘结于瓶底；采用硫磷混酸可以取得同样的效果，但增加了操作步骤。因此本实验采用硫酸作为酸介质，温度控制在160 ℃～180 ℃，不仅温度适宜，且硫酸能够分解稀土氧化物，使氟和氯的蒸出更加完全。

本试验以统一样3#氧化镥为试样，分别探究了30 mL、45 mL、60 mL、75 mL硫酸（2＋1）用量条件下的蒸馏效果，实验结果如表4所示，从实验结果可以看出氯离子的回收率受硫酸用量的影响较小，但氟离子回收率受硫酸用量的影响明显。当硫酸用量小于60 mL时，氟离子的总回收率小于80%，回收率较差；当硫酸用量为60 mL时，氟离子和氯离子的总回收率达到95%以上，继续增加硫酸用量回收率变化不大，因此本实验选用60 mL硫酸蒸馏样品。

表.4 不同硫酸用量的回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸用量(mL) | 测定离子 | 原值(μg/L) | 加入F-、Cl-  混标的浓度(μg/L) | 测定值(μg/L) | 总回收率(%) |
| 30 | F- | 57.84 | 1000 | 739.24 | 69.88 |
| Cl- | 35.46 | 978.16 | 94.47 |
| 45 | F- | 57.84 | 1000 | 778.94 | 73.63 |
| Cl- | 35.46 | 966.86 | 93.37 |
| 60 | F- | 57.84 | 1000 | 1022.84 | 96.69 |
| Cl- | 35.46 | 1045.86 | 101.00 |
| 75 | F- | 57.84 | 1000 | 1026.54 | 97.04 |
| Cl- | 35.46 | 1036.16 | 100.07 |

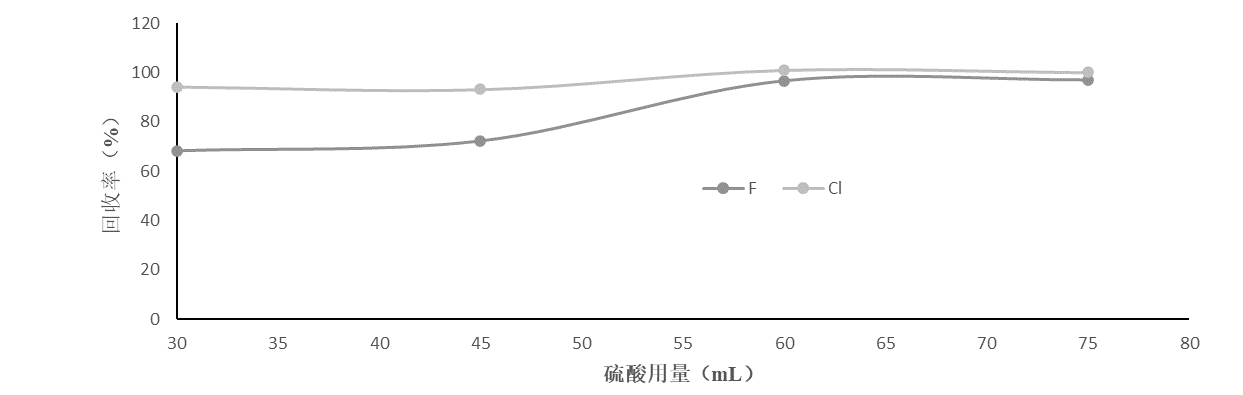


图1 回收率随硫酸用量的变化图

4.样品量的选择

按照研究报告2.4实验步骤，分别称取0.5 g、1.0 g、1.5 g统一样3#氧化镥，加入100 μg氟和氯的混合标准溶液，探究不同试样质量条件下的实验结果。当称取1.5 g试样时，实验结束后蒸馏瓶中剩余较多未溶稀土硫酸盐，且氟的回收率下降。当称取1.0 g试样时，实验结束后试样清澈，回收率大于95%。当称取0.5 g试样时，实验结束后试样清澈，回收率大于95%，但称取0.5 g试样较1.0 g试样所得方法的测定下限更高，因此本实验选择称取试样质量1.0 g。

表.5 不同样品量的回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样质量  （g） | 测定离子 | 原值(μg/L) | 加入F-、Cl-  混标的浓度(μg/L) | 测定值(μg/L) | 总回收率(%) |
| 0.5 | F- | 37.57 | 1000 | 1010.77 | 97.42 |
| Cl- | 32.71 | 1035.91 | 100.31 |
| 1.0 | F- | 57.84 | 1000 | 1022.84 | 96.69 |
| Cl- | 35.46 | 1045.86 | 101.00 |
| 1.5 | F- | 78.62 | 1000 | 964.02 | 89.38 |
| Cl- | 40.65 | 1027.85 | 98.77 |

5.蒸馏时间的选择

分别称取1.0 g统一样3#氧化镥，加入100 μg氟和氯混合标准溶液，取60 mL硫酸，按照实验步骤做加标回收实验，蒸馏时间选择10 min、20 min、30 min、40 min，实验结果见表6。回收率在10 min～20 min迅速上升，到30 min时达到95%以上，蒸馏时间加长至40 min后，测定结果与30 min基本一致，因此本实验选用30 min蒸馏时间。

表.6 不同蒸馏时间的回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 蒸馏时间(min) | 测定离子 | 原值(μg/L) | 加入F-、Cl-  混标的浓度(μg/L) | 测定值(μg/L) | 总回收率(%) |
| 10 | F- | 57.84 | 1000 | 258.54 | 24.44 |
| Cl- | 35.46 | 231.56 | 22.36 |
| 20 | F- | 57.84 | 1000 | 927.04 | 87.64 |
| Cl- | 35.46 | 787.96 | 76.10 |
| 30 | F- | 57.84 | 1000 | 1022.84 | 96.69 |
| Cl- | 35.46 | 1045.86 | 101.00 |
| 40 | F- | 57.84 | 1000 | 1031.24 | 97.49 |
| Cl- | 35.46 | 1043.06 | 100.73 |

6.蒸馏温度的选择

分别称取1.0g统一样3#氧化镥，加入100μg 氟和氯混合标准溶液，取60 mL硫酸，调节水蒸气流量及加热功率，将蒸馏温度分别控制在120 ℃、140 ℃、160 ℃、180 ℃，做加标回收实验，实验结果见表7。蒸馏温度在140 ℃时，氟和氯的回收率低于80%，当温度控制在160 ℃～180 ℃时，氟和氯的回收率均高于95%，因此选择蒸馏温度在160 ℃～180 ℃范围内。

表.7 不同蒸馏温度的回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 蒸馏温度(℃) | 测定离子 | 原值(μg/L) | 加入F-、Cl-  混标的浓度(μg/L) | 测定值(μg/L) | 总回收率(%) |
| 120 | F- | 57.84 | 1000 | 472.54 | 44.67 |
| Cl- | 35.46 | 511.00 | 49.35 |
| 140 | F- | 57.84 | 1000 | 692.78 | 65.49 |
| Cl- | 35.46 | 748.74 | 72.31 |
| 160 | F- | 57.84 | 1000 | 1009.92 | 95.47 |
| Cl- | 35.46 | 1024.38 | 98.93 |
| 180 | F- | 57.84 | 1000 | 1031.29 | 97.49 |
| Cl- | 35.46 | 1043.02 | 100.73 |

7.吸收液的选择

本试验以统一样3#氧化镥为样品，比较超纯水、0.1 mol/L的NaOH溶液和0.2 mol/L的NaOH溶液对氟和氯的吸收效果，吸收液体积均为10 mL，实验结果如表8所示。在本实验中，水对氟和氯的吸收能力与NaOH溶液对氟和氯的吸收能力相近，而NaOH溶液的试剂空白比水更高，且增加了实验步骤，因此本实验选用10 mL水作为吸收液。

表.8 不同接收液的回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 吸收液 | 测定离子 | 原值(μg/L) | 加入F-、Cl-  混标的浓度(μg/L) | 测定值(μg/L) | 总回收率(%) |
| 水 | F- | 57.84 | 1000 | 1022.84 | 96.69 |
| Cl- | 35.46 | 1045.86 | 101.00 |
| 0.1 M NaOH溶液 | F- | 57.84 | 1000 | 1026.64 | 97.05 |
| Cl- | 35.46 | 1013.16 | 97.85 |
| 0.2 M NaOH溶液 | F- | 57.84 | 1000 | 1025.34 | 96.93 |
| Cl- | 35.46 | 1025.16 | 99.01 |

8.加标回收实验

以统一样3#氧化镥试样为例，称取1.0 g试样，分别加入不同含量的氟和氯的混合标准溶液进行加标回收实验，色谱图见图2，实验结果见表9。由实验结果可知，当加标量在10～100 μg（对应的加标浓度为100～1000 μg/L）之间时，氟和氯的加标回收率分别为88.20%～99.68%和95.50%～103.46%，回收率良好，符合实验室分析要求。

表.9 样品加标回收率

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定离子 | 原值(μg/L) | 加入F-、Cl-  混标的浓度(μg/L) | 测定值(μg/L) | 加标回收率(%) |
| F- | 57.84 | 1000 | 1022.84 | 96.50 |
| Cl- | 35.46 | 1045.86 | 101.04 |
| F- | 57.84 | 500 | 556.24 | 99.68 |
| Cl- | 35.46 | 552.76 | 103.46 |
| F- | 57.84 | 200 | 245.04 | 93.60 |
| Cl- | 35.46 | 226.46 | 95.50 |
| F- | 57.84 | 100 | 146.04 | 88.20 |
| Cl- | 35.46 | 131.16 | 95.70 |

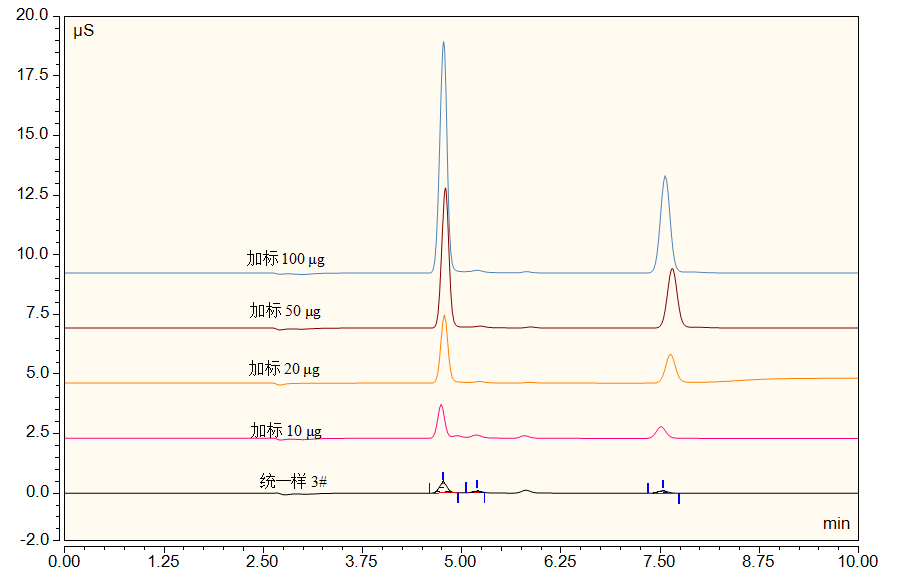


图2 不同加标量的氟和氯在Dionex IonPacTM AS19柱上的色谱图

9.方法比对

采用本方法和GB/T 12690.9-2003 《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 氯量的测定 硝酸银比浊法》测定统一样5#和统一样6#中氯的质量浓度，结果如表10所示，本法测定结果与现有标准方法GB/T 12690-2003测定结果相比较相对偏差小于5%，表明本法测定结果准确，准确度高。

表.10方法比对结果

/%

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 离子色谱法 | 硝酸银比浊法 | 相对偏差 |
| 统一样5# | 0.00995 | 0.00960 | 3.65 |
| 统一样6# | 0.00690 | 0.00665 | 3.76 |
| 测定范围 | 0.0010～0.010 | 0.0050～0.20 | / |

10.精密度实验

为了考察本方法的精密度，对1#、2#、3#、5#、6#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。

11.检出限和测定下限

对样品空白进行10次重复测定，测定结果见表11。以3倍的空白标准偏差作为检出限，通过实验测定，计算出稀土氧化物中氟和氯的检出限分别为16.98 μg/L和17.05 μg/L，用10倍的空白标准偏差作为测定下限，由表11可见，氟和氯的测定下限分别为0.000566%和0.000568%，故将试样中氟和氯的测定下限均定为＜0.0010%。

表.11 空白样品测定结果

/μg/L

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 平行样序号 | F- | Cl- |
| 1 | 20.45 | 34.35 |
| 2 | 15.19 | 39.31 |
| 3 | 30.58 | 44.51 |
| 4 | 25.22 | 36.48 |
| 5 | 18.39 | 30.19 |
| 6 | 30.75 | 30.75 |
| 7 | 30.82 | 25.79 |
| 8 | 22.39 | 37.02 |
| 9 | 26.46 | 40.11 |
| 10 | 29.54 | 30.21 |
| 平均值 | 24.98 | 34.87 |
| 标准偏差 | 5.66 | 5.68 |

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。

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6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，将应用稀土氧化物的质检、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，能够更好地促进稀土氧化物市场的规范化。

（3）标准的实施将进一步完善稀土金属及其氧化物化学分析方法的标准体系，与现行的《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》（GB/T 12690.1～19）形成一套完整规范的国家标准系列，为推动稀土金属及其氧化物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、国外尚未见离子色谱法测定稀土氧化物中微量和痕量氟、氯量的分析方法标准。

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**

本标准实施后建议稀土研究院及企业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