稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定

方法1 比浊法

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9月15日

**《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学方法 第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定 》**

**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《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学方法 第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定》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20220754-T-469，项目周期为22个月，完成年限为2024年。

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、包头稀土研究院、国标（北京）检验认证股份有限公司、赣州晨光稀土新材料有限公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司、 包头华美稀土高科有限公司、定南大华新材料资源有限公司等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，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

**包头稀土研究院：**（以下简称包院）包头稀土研究院（包院）成立于1963年，直属原冶金工业部。1992年进入包钢（集团）公司，是全国最大的综合性稀土科技研发机构。包头稀土研究院是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、稀土情报信息为研究重点的多专业、多学科的综合性研发机构。包头稀土研究院理化检测中心多年来承担参与60%以上国家稀土产品标准、国家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。理化检测中心拥有一支高水平的检测技术团队和一批先进的检测设备，是行业内知名的稀土检测机构。中心拥有电感耦合等离子质谱仪、电感耦合等离子光谱仪、辉光放电质谱仪、原子吸收光谱仪、X荧光光谱仪、原子荧光光谱仪、透射电子显微镜、场发射扫描电子显微镜、粒度仪等大型设备，检测范围覆盖材料、物理、化学等领域。

**国标（北京）检验认证股份有限公司：**（以下简称国标检验）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。

**赣州晨光稀土新材料有限公司:** （以下简称晨光稀土）赣州晨光稀土新材料有限公司最早源自1997年成立的江西省赣南晨光稀土金属冶炼厂，2003年更名为赣州晨光稀土新材料有限公司，2010年股份制改造并更名为赣州晨光稀土新材料股份有限公司, 2017年2月8日经中国证监会正式下文批准,盛和资源与晨光稀土完成重大资产重组，晨光稀土成为盛和资源全资控股子公司，2021年3月更名为赣州晨光稀土新材料有限公司，晨光稀土现有下属公司全南县新资源稀土有限责任公司、赣州步莱铽新资源有限公司等。赣州晨光稀土新材料有限公司年产稀土金属及合金产品12000吨，全南县新资源稀土有限责任公司年产稀土氧化物3000吨，赣州步莱铽新资源有限公司年处理钕铁硼废料5000吨，荧光粉废料1000吨。晨光稀土是一家专业生产各种稀土氧化物、稀土金属、混合稀土金属、稀土合金及磁材等系列产品的稀土配套产业公司，拥有集稀土“分离----冶炼----应用---回收”为一体的较为完整的产业链，是目前国内冶炼、分离技术最先进的公司之一。

**四川省乐山锐丰冶金有限公司：**（以下简称乐山锐丰）四川省乐山锐丰冶金有限公司成立于2001年6月，位于乐山市五通桥区盐磷化工循环产业园，占地面积79000㎡。集产品研发，生产为一体的稀土深加工企业，主要生产稀上氧化物、稀土盐类、稀土富集物、抛光粉、氯化铵等多规格产品，销往包头、江西、山东、广东、浙江、武汉、荷兰、美国、意大利、韩国、日本、奥地利等地区和国家。公司实施了15O9001质量、ISO14001环境、OHSA518001职业健康安全和I5O5001能源管理体系；获海关进出口货物收发货人报关注册登记证书，并备案登记“对外贸易经营者备案登记表”。 国家高新技术企业、国家级"专精特新"小巨人企业；国家认可实验室(CNAS)企业、四川省企业技术中心、省级绿色制造示范企业、省级环保良好企业、企业信用等级评价AAA企业。

 中国稀土行业协会会员单位：国家技术标准创新基地(稀土)理事单位、四川省循环经济协会会员单位、全国稀土标准化技术委员会会员单位，主持、参与稀土产品标准的制(修)定工作，荣获多项全国稀土标准化技术委员会技术标准优秀奖中国有色金属工业科学技术奖。

**包头华美稀土高科有限公司：**（以下简称华美稀土）包头华美稀土高科有限公司成立于1993年，是专业从事稀土产品生产的民营股份制高科技企业。2003年4月，公司与包钢稀土高科进行了强强联合，形成了民营企业与国有上市公司合作共赢新的经济发展模式，得到社会界的关注和支持。公司在标准的起草方面有着丰富的经验，多次参与国家标准、行业标准的制修订工作。具有优秀的创新能力，8项发明专利，近年曾获得中国冶金科学技术三等奖1项、中国有色金属工业科学技术三等奖1项、内蒙古自治区科技进步三等奖、包头市科技进步一等奖1项，二等奖2项、包钢集团公司科技进步三等奖1项。现公司现拥有7项发明专利，6项实用新型，近年来曾获得中国冶金科学技术三等奖1项，中国有色金属工业科学技术三等奖1项，中国稀土科技奖二等奖2项，内蒙古自治区科技进步三等奖1项，通过包头市科技局科技成果鉴定 2 项，获得包头市科技进步一等奖 1 项，二等奖 1 项，包钢集团公司科技进步特等奖1项，二等奖1项，三等奖1项。

**定南大华新材料资源有限公司:**（以下简称定南大华）定南大华新材料资源有限公司是五矿稀土集团有限公司下属直管企业,成立于2004年，位于江西省赣州市定南县，占地面积158亩，拥有各类高素质的管理、技术和生产人员230多人。公司年分离产能4400吨南方离子型稀土矿，主要生产14种高纯单一稀土化合物及2种共沉产品，10种产品的纯度大于99.99%，其中高纯氧化镧、高纯氧化钇（纯度≥99.999%）为公司的“拳头”产品，主要出口美国、日本、韩国、欧盟等发达国家和地区。产品质量在同行业中居于前位，相关产品在高纯光学材料市场中占有率较高。定南大华检测中心全面贯彻“准确、及时、科学、公正”的质量方针，坚持“以客户为关注焦点”，拥有一批熟悉相关检测标准规范、有较丰富工作经验的技术人员，检测中心于2022年2月18日取得国家实验室认可（CNAS）的资格。

* 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

目前，众多氧化物的生产和交易过程中，均有硫酸根的限制要求，但目前仍未建立相应的标准。业内试验室在检测过程中多参考GB/T 16484.12-2009《氯化稀土、碳酸稀土化学分析方法 硫酸根含量的测定》，但该方法试验条件并不完全适用于稀土氧化物，因此有必要建立统一、快速、准确的稀土氧化物中硫酸根测定的国家标准。鉴于此，有必要增加GB/T 12690的第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定，包含两个方法，方法1：比浊法；方法2：重量法。

3.2 项目的可行性简述

比浊法具有检出限低、操作简单、快速、准确等优势，在稀土行业中广泛运用、历史悠久，分析技术已非常成熟。《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定》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 预研阶段

福建省长汀金龙稀土有限公司在总结对稀土氧化物中硫酸根含量的测定检测经验的基础上，对稀土氧化物中硫酸根含量的测定进行条件试验，初步形成试验方法。

2020 年11月，提交《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定》国家标准项目建议书。

4.2 立项阶段

2020年11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。

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《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定》方法1负责起草单位为福建省长汀金龙稀土有限公司；方法1：比浊法的一验单位为包头稀土研究院、国合通用测试评价认证股份有限公司，二验单位为赣州晨光稀土新材料有限公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司、包头华美稀土高科有限公司、定南大华新材料资源有限公司。会议确定了项目的时间进度安排等。

4.3 起草阶段

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《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学方法 第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定》研发小组。

2023年4月针对稀土氧化物、离子型稀土矿混合稀土氧化物等稀土产品进行了条件试验摸索，初步形成试验方法。

2023年7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。

2023年8月，牵头起草单位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中非稀土杂质化学方法 第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定》方法研究报告的编写，并将样品和方法研究报告发给验证单位进行验证工作。

截止2023年9月11日，方法1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。

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“2.2.9 聚乙烯醇溶液（5g/L）”的配制方法及试剂保存有效期。 | 包头稀土研究院 | 部分采纳 | 补充聚乙烯醇的配制方法，对试剂保存有效期无特殊要求，现有国标中均无未写有效期 |
| 2 |  | 对于含铈的稀土金属及其氧化物，在比浊法的酸度条件下，由于氢氧化铈沉淀的析出产生了伪浊度，造成测定结果的偏高，因此对于铈高的稀土产品，采用氢氧化钠作为沉淀剂，使稀土与硫酸根进行分离的前处理方式后进行比浊法测定，但对于除二氧化铈以外的稀土产品，可以直接进行比浊法测定。 | 包头稀土研究院 | 不采纳 | 如果需要区分氧化铈和非氧化铈，需要绘制两条工作曲线分开测定，另外如果不与稀土分离，其中Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm在选择的波长下有吸光度，在测试时需要做补偿溶液，操作繁琐 |
| 3 |  | 在测定二氧化铈样品时，由于空白偏高导致1#统一样品测定结果偏低，建议如下：1. 二氧化铈产品溶解采用硝酸和过氧化氢溶解完全后，蒸至湿盐状后盐酸提取，氢氧化钠分离稀土后比浊测定。
2. 分开确定二氧化铈产品和除二氧化铈以外稀土产品中硫酸根的检测下限。
 | 包头稀土研究院 | 不采纳 | 其他验证单位测试不会偏低 |
| 4 |  | 建议加标回收率试验以基体样品含量的1倍、1.5倍、2倍进行加标回收率试验。 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 不采纳 | 试验在不同含量水平的样品，加入量按照在1倍进行回收率试验 |
| 5 |  | 稀土分离能力试验中，为简化试验流程，建议增加不进行氢氧化钠分离基体试验，确定是否所有样品均需要分离基体。 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 不采纳 | 如果需要区分氧化铈和非氧化铈，需要绘制两条工作曲线分开测定，另外如果不与稀土分离，其中Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm在选择的波长下有吸光度，在测试时需要做补偿溶液，操作繁琐 |
| 6 |  | 稳定剂选择试验中，丙三醇-无水乙醇体系和聚乙烯醇-无水乙醇体系的净吸光值接近，由于聚乙烯醇溶解费时，建议选择丙三醇-无水乙醇体系。 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 不采纳 | 其他单位的验证结果是聚乙烯醇-无水乙醇体系信号值更高，稳定性更好 |
| 7 |  | 2.2.9 中聚乙烯醇溶液（5g/L）建议对配置要有详细的表述。有很多单位不会操作。 | 包头华美稀土 | 采纳 |  |
| 8 |  | 2.2.11中氯化钡溶液（250g/L））用时现配，建议对配置好的氯化钡在使用前低温稍加热到60℃左右，这样线性更好，结果更准确。 | 包头华美稀土 | 不采纳 | 其他验证单位未对氯化钡进行加热，线性都很好 |
| 9 |  |  2.2.14后 建议加1条2.2.15 增加溶解氧化铈样品的试剂空白溶液。在测定氧化铈样品时可以减去氧化铈溶样过程中的空白。 | 包头华美稀土 | 不采纳 | 文本中有注明需要随同试料做试剂空白；2.2.14中试剂空白的配制是为了做工作曲线用的 |
| 10 |  | 2.4.2.5中用盐酸（2.2.5）调至黄色刚消失，因为酸度大，所以容易过量，使酸度不一致，建议调完后在用1+8的氨水回调至微黄。这样可以保证酸度在要求的范围内。 | 包头华美稀土 | 部分采纳 | 文本改为：用盐酸或氨水调至黄色刚消失（这样如果存在使用盐酸调过量时，再用氨水回调） |
| 11 |  | 在调pH时消耗比较多盐酸，建议适当减少氢氧化钠加入量或降低其浓度 | 赣州晨光稀土 | 采纳 |  |

4.4征求意见阶段

4.4.1 意见征集基本情况

2023年9月12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，发送至江西南方稀土高技术股份有限公司、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、中稀（凉山）稀土有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、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、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、江西理工大学、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等15单位进行意见征集。

截止到2023年9月14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》。

4.4.2预审阶段

2023年9月20日至9月22日， 2023年全国稀土标准化技术委员会第六次稀土标准工作会议于成都召开，会上各专家对《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第21部分：稀土氧化物中硫酸根含量的测定》进行了认真、细致的讨论，提出了具体的修改意见，并形成如下会议纪要：

4.5 审查阶段

4.6报批阶段

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.适用性

本标准根据现有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。本标准在制定时着重于准确、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

本文对于检测范围的的下限的确定是通过检出限试验确定的，确定方法的测定下限为0.010%；对于方法的检测上限是参考了产品标准以及实际含量确定的，确定方法的测定上限是0.50%。本文件适用于稀土氧化物、离子型稀土矿混合稀土氧化物中硫酸根含量的测定。测定范围（质量分数）：稀土氧化物：0.010%～0.20%；离子型稀土矿混合稀土氧化物：0.10%～0.50%。

2.样品前处理的选择

2.1稀土氧化物（除氧化铈外）试料的溶解：将试料置于聚四氟乙烯烧杯中，加20mL盐酸（2.2.5），低温加热溶解至清。加入30mL的氢氧化钠溶液（2.2.7），室温下进行保温，冷却至室温，将溶液移入100mL容量瓶中，用纯水定容，摇匀，用慢速定量滤纸过滤。因硝酸具有氧化性，若试样中有亚硫酸根存在，会将亚硫酸根氧化成硫酸根，所以对于用盐酸可消解的样品采用盐酸消解。

2.2氧化铈试料的溶解：对于氧化铈的消解，分别探究了以下4种消解方式，测试结果见表2。

方式1：称取2.00g（精确至0.0001g）试料置于聚四氟乙烯烧杯中，加入20mL盐酸（2.2.5），低温加热溶解至沸。加入30mL的氢氧化钠溶液（2.2.7），室温下进行保温，冷却至室温，将溶液移入100mL容量瓶中，用纯水定容，摇匀，用慢速定量滤纸过滤。

方式2：称取1.00g（精确至0.0001g）试料置于盛有3g无水碳酸钠熔剂的铂坩埚中，以3g无水碳酸钠熔剂覆盖，于1000℃熔融30min(中间取出摇动一次），取出冷却，将铂坩埚外表用水冲洗干净，置于聚四氟乙烯烧杯中，加10mL水，20mL盐酸（2.2.5）加热溶解至沸。加入15mL的氢氧化钠溶液（2.2.7），室温下进行保温，冷却至室温，将溶液移入50mL容量瓶中，用纯水定容，摇匀，用慢速定量滤纸过滤。

方式3：称取2.00g（精确至0.0001g）试料置于聚四氟乙烯烧杯中，加20mL硝酸（2.2.4），5mL过氧化氢（2.2.1），低温加热溶解至清，并不再有小气泡。加入30mL的氢氧化钠溶液（2.2.7），室温下进行保温，冷却至室温，将溶液移入100mL容量瓶中，用纯水定容，摇匀，用慢速定量滤纸过滤。

方式4：称取2.00g（精确至0.0001g）试料置于聚四氟乙烯烧杯中，加20mL硝酸（2.2.4），5mL过氧化氢（2.2.1），低温加热溶解至清，加入5mL高氯酸（2.2.3）赶至近干，加入10mL盐酸（2.2.5），低温加热溶解至清。加入30mL的氢氧化钠溶液（2.2.7），室温下进行保温，冷却至室温，将溶液移入100mL容量瓶中，用纯水定容，摇匀，用慢速定量滤纸过滤。

 表2 4种消解方式的测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 消解方式 | 现象 | 本底测试值% | 加入SO42-含量% | 测定值% | 加标回收率% |
| 统一样1# | 盐酸 | 不能溶清，测试结果偏低 | ＜0.010% | / | / | / |
| 无水碳酸钠碱熔 | 碱熔后用盐酸无法溶清，测试结果偏低 | ＜0.010% | / | / | / |
| 硝酸+过氧化氢 | 可以溶清，测试结果偏低 | ＜0.010% | / | / | / |
| 硝酸+过氧化氢+高氯酸+盐酸 | 可以溶清，测试结果正常，加标回收率好 | 0.0135 | 0.015 | 0.0293 | 105.3 |

结论：因氧化铈不溶于盐酸，碱熔后也不溶于盐酸，测试结果偏低；采用硝酸+过氧化氢消解测试结果偏低；采用硝酸+过氧化氢+高氯酸+盐酸消解，测试结果与ICP、CS结果一致，故选择采用硝酸+过氧化氢+高氯酸+盐酸消解。

2.3稀土矿的溶解：将试料置于聚四氟乙烯烧杯中，加20mL盐酸（2.2.5），低温加热溶解至清。部分试样采用盐酸消解存在不溶物，对不溶物进行能谱和ICP测试，测试结果均不含S。

结论：对于稀土矿采用盐酸消解。

3.稀土分离能力试验

根据试料的最大称样量和分取量，统一样1#和3#按照2.4.2.4制备试样，分取10mL于25mL比色管中，加1滴对硝基酚指示剂（2.2.8），用盐酸（2.2.5）调至黄色刚消失，过量2滴，用水定容至刻度，摇匀。于ICP测定试液中稀土含量，结果均小于0.05mg/L，说明加入氢氧化钠溶液可以将稀土沉淀完全。

4.波长的选择

移取2.50mL硫酸根标准溶液（100μg/mL）于25mL比色管中，移取10mL试剂空白溶液，按照方法2.4.2.5测定吸光度，测量其在340nm-510nm波长范围的吸光度，结果如表3所示。根据干扰最小、最大吸收原则，选择波长400nm为吸收波长。吸收曲线见表3

表3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 波长 | 空白 | 250µgSO42- | 净吸光度 |
| 340 | 0.193  | 0.594 | 0.401  |
| 350 | 0.153  | 0.554 | 0.401  |
| 360 | 0.106  | 0.506 | 0.400  |
| 370 | 0.056  | 0.448 | 0.392  |
| 380 | 0.031  | 0.417 | 0.386  |
| 390 | 0.017  | 0.395 | 0.378  |
| 400 | 0.010  | 0.376 | 0.368  |
| 410 | 0.007  | 0.362 | 0.355  |
| 420 | 0.006  | 0.350 | 0.344  |
| 430 | 0.006  | 0.341 | 0.335  |
| 440 | 0.006  | 0.328 | 0.322  |
| 450 | 0.005  | 0.307 | 0.302  |
| 460 | 0.005  | 0.298 | 0.293  |
| 470 | 0.006  | 0.290 | 0.284  |
| 480 | 0.006  | 0.281 | 0.275  |
| 490 | 0.006  | 0.272 | 0.266  |
| 500 | 0.006  | 0.263 | 0.257  |
| 510 | 0.007  | 0.256 | 0.249  |
| 520 | 0.007  | 0.248 | 0.241  |
| 530 | 0.007  | 0.239 | 0.232  |
| 540 | 0.006  | 0.232 | 0.226  |
| 550 | 0.006  | 0.226 | 0.220  |



5.稳定剂的选择

比浊法的关键是选择适当的稳定剂，控制生成BaSO4结晶的大小和防止晶粒沉降，使其在体系中均匀分散，稳定时间长，有利于测定。移取2.50mL硫酸根标准溶液（100μg/mL）于25mL比色管中，移取10mL试剂空白溶液，考察了丙三醇-无水乙醇稳定剂（2mL丙三醇+2mL无水乙醇）、聚乙烯醇-无水乙醇稳定剂（2.5mL聚乙烯醇+2mL无水乙醇）这两种稳定剂对吸光度的影响。结果如表4所示。

表4

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 稳定剂 | 净吸光度 | 平均值 | SD | RSD% |
| 丙三醇-无水乙醇 | 0.324 | 0.324 | 0.326 | 0.336 | 0.333 | 0.335 | 0.330 | 0.0051 | 1.55 |
| 聚乙烯醇-无水乙醇 | 0.369 | 0.372 | 0.370 | 0.374 | 0.373 | 0.369 | 0.371 | 0.0020 | 0.53 |

结论：从上表可得，聚乙烯醇-无水乙醇的稳定性更好、灵敏度更高，所以试验选择聚乙烯醇-无水乙醇稳定剂。

6.稳定时间的选择

移取2.50mL硫酸根标准溶液（100μg/mL）于25mL比色管中，移取10mL试剂空白溶液，按照方法2.4.2.5测定，同时做试剂空白试验。分别考察在稳定时间5min、10min、15min、20min、30min、60min下的净吸光度值。结果如表5所示。

表5

|  |  |
| --- | --- |
| 　 | 不同稳定时间下吸光度 |
| 5min | 10min | 15min | 20min | 30min | 60min |
| 试剂空白 | 0.005 | 0.005 | 0.006 | 0.007 | 0.005 | 0.005 |
| 样品吸光度 | 0.371 | 0.377 | 0.375 | 0.375 | 0.371 | 0.357 |
| 净吸光度 | 0.366 | 0.372 | 0.369 | 0.368 | 0.366 | 0.352 |

结论：上表可得，吸光度随着稳定时间的增长，先呈上升后下降趋势，试液放置10min~20min，稳定性较好，吸光度变化为0.372-0.368=0.004。方法选择硫酸根测定稳定时间为10min，建议在20min内测定完毕。

7.酸度的选择

移取2.50mL硫酸根标准溶液（100μg/mL）于25mL比色管中，移取10mL试剂空白溶液，按照方法2.4.2.5测定，同时做试剂空白试验。稳定10min后立即测试。结果如表6所示。

表6

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 盐酸（1+19）加入量/mL | 试剂空白吸光度 | 吸光度 | 净吸光度 |
| 0 | 0.006 | 0.353 | 0.347 |
| 1 | 0.005 | 0.381 | 0.376 |
| 2 | 0.007 | 0.375 | 0.368 |
| 3 | 0.010 | 0.365 | 0.355 |

结论：随着酸度的增加，吸光度呈上升后下降趋势。酸度过小，硫酸钡生成不完全，酸度过大，因酸效应使硫酸钡溶解度增加，导致吸光度降低。当盐酸加入量为1mL时，吸光度呈最大值，故试验选择盐酸（1+19）加入量为1mL。

8.沉淀剂加入量的选择

移取2.50mL硫酸根标准溶液（100μg/mL）于25mL比色管中，移取10mL试剂空白溶液，按照方法2.4.2.5测定，同时做试剂空白试验。稳定10min后立即测试。结果如表7所示。

表7

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氯化钡加入量/mL | 试剂空白吸光度 | 吸光度 | 净吸光度 |
| 1 | 0.007 | 0.305 | 0.298 |
| 2 | 0.010 | 0.367 | 0.357 |
| 3 | 0.013 | 0.385 | 0.372 |
| 4 | 0.014 | 0.385 | 0.371 |

结论：吸光度随着氯化钡的加入呈上升趋势的，当氯化钡加入量为3mL和4mL时，吸光度趋于平缓，本方法选择氯化钡的加入量为3mL。

9.保温温度和保温时间对测定的影响

采用不含待测元素试样的样品，称取0.50g试样，加入0.50%的硫酸根标液，按照试验方法进行消解后并加入30mL氢氧化钠溶液，按照下表分别在不同温度下保温一定时间，测定并计算加标回收率。结果如表8所示。

表8

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 温度 | 时间 | 试剂空白吸光度 | 样品加标后吸光度 | 净吸光度 | 硫酸根结果% | 平均值% | SD% | RSD% | 回收率% |
| 室温 | 试液冷却到室温 | 0.008 | 0.381 | 0.373 | 0.497 | 0.496 | 0.0056 | 1.14 | 99.29 |
| 0.008 | 0.377 | 0.369 | 0.492 |
| 0.008 | 0.383 | 0.375 | 0.500 |
| 0.008 | 0.388 | 0.380 | 0.507 |
| 0.008 | 0.376 | 0.368 | 0.491 |
| 0.008 | 0.377 | 0.369 | 0.492 |
| 40℃ | 5min | 0.014 | 0.390 | 0.376 | 0.501 | 0.505 | 0.0120 | 2.38 | 100.93 |
| 0.014 | 0.396 | 0.382 | 0.509 |
| 0.014 | 0.402 | 0.388 | 0.517 |
| 0.014 | 0.404 | 0.390 | 0.520 |
| 0.014 | 0.383 | 0.369 | 0.492 |
| 0.014 | 0.380 | 0.366 | 0.488 |
| 10min | 0.006 | 0.383 | 0.377 | 0.503 | 0.493 | 0.0094 | 1.90 | 98.67 |
| 0.006 | 0.387 | 0.381 | 0.508 |
| 0.006 | 0.370 | 0.364 | 0.485 |
| 0.006 | 0.376 | 0.370 | 0.493 |
| 0.006 | 0.367 | 0.361 | 0.481 |
| 0.006 | 0.373 | 0.367 | 0.489 |
| 15min | 0.007 | 0.373 | 0.366 | 0.488 | 0.491 | 0.0096 | 1.95 | 98.18 |
| 0.007 | 0.373 | 0.366 | 0.488 |
| 0.007 | 0.377 | 0.370 | 0.493 |
| 0.007 | 0.390 | 0.383 | 0.511 |
| 0.007 | 0.370 | 0.363 | 0.484 |
| 0.007 | 0.368 | 0.361 | 0.481 |
| 60℃ | 5min | 0.009 | 0.379 | 0.370 | 0.493 | 0.500 | 0.0061 | 1.21 | 100.00 |
| 0.009 | 0.381 | 0.372 | 0.496 |
| 0.009 | 0.379 | 0.370 | 0.493 |
| 0.009 | 0.386 | 0.377 | 0.503 |
| 0.009 | 0.389 | 0.380 | 0.507 |
| 0.009 | 0.390 | 0.381 | 0.508 |
| 10min | 0.014 | 0.377 | 0.363 | 0.484 | 0.490 | 0.0069 | 1.41 | 98.00 |
| 0.014 | 0.379 | 0.365 | 0.487 |
| 0.014 | 0.387 | 0.373 | 0.497 |
| 0.014 | 0.390 | 0.376 | 0.501 |
| 0.014 | 0.380 | 0.366 | 0.488 |
| 0.014 | 0.376 | 0.362 | 0.483 |
| 15min | 0.007 | 0.373 | 0.366 | 0.488 | 0.487 | 0.0035 | 0.72 | 97.47 |
| 0.007 | 0.371 | 0.364 | 0.485 |
| 0.007 | 0.371 | 0.364 | 0.485 |
| 0.007 | 0.378 | 0.371 | 0.495 |
| 0.007 | 0.370 | 0.363 | 0.484 |
| 0.007 | 0.372 | 0.365 | 0.487 |
| 80℃ | 5min | 0.010 | 0.389 | 0.379 | 0.505 | 0.504 | 0.0063 | 1.26 | 100.80 |
| 0.010 | 0.392 | 0.382 | 0.509 |
| 0.010 | 0.379 | 0.369 | 0.492 |
| 0.010 | 0.390 | 0.380 | 0.507 |
| 0.010 | 0.393 | 0.383 | 0.511 |
| 0.010 | 0.385 | 0.375 | 0.500 |
| 10min | 0.018 | 0.384 | 0.366 | 0.488 | 0.490 | 0.0051 | 1.05 | 97.96 |
| 0.018 | 0.385 | 0.367 | 0.489 |
| 0.018 | 0.385 | 0.367 | 0.489 |
| 0.018 | 0.393 | 0.375 | 0.500 |
| 0.018 | 0.380 | 0.362 | 0.483 |
| 0.018 | 0.385 | 0.367 | 0.489 |
| 15min | 0.013 | 0.397 | 0.384 | 0.512 | 0.506 | 0.0066 | 1.31 | 101.20 |
| 0.013 | 0.397 | 0.384 | 0.512 |
| 0.013 | 0.389 | 0.376 | 0.501 |
| 0.013 | 0.397 | 0.384 | 0.512 |
| 0.013 | 0.384 | 0.371 | 0.495 |
| 0.013 | 0.391 | 0.378 | 0.504 |

结论：从上表可得，在室温~80℃下保温不同时间，硫酸根的回收率在97.47%~101.20%。采用F检验检查不同的保温温度和保温时间的精密度无显著性差异，采用t检验检查不同保温温度和保温时间的测量结果无显著性差异。从操作方便性，建议样品在室温下进行冷却到室温。

10.标准曲线的绘制

 按2.4.2.6绘制标准曲线见图1



经过多次试验，曲线相关性系数r均大于0.999，能满足分析测定的需要。

11.检出限试验

根据国际纯粹和应用化学联合会对检出限L的规定：

L=KSb/m

测定下限=3.3L

式中：K为90%置信水平确定的系数，3； Sb为空白多次测得信号的标准偏差；m为方法的灵敏度（校准曲线斜率）。

按2.6试验方法对基体空白试样称取11份试样，进行平行测定，记录其吸光度并计算其标准偏差Sb，结果见表9。根据结果综合考虑规定方法的测定下限为0.010%

表9

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 基体空白吸光度（A） | 标准偏差Sb | 校准曲线斜率m | 检出限ug | 检出限% | 测定下限% |
| 0.011、0.013、0.014、0.015、0.012、0.011、0.017、0.015、0.016、0.018、0.015 | 0.002219 | 0.0015 | 4.438 | 0.002219 | 0.0073 |

12.准确性试验

为了考察方法的准确度，分别在统一样1#、2#和3#中加入一定量的硫酸根标准溶液，测定结果见表10。

表10 加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 本底值 % | 加入量% | 测定值% | 回收率% |
| 统一样1# | 0.0135 | 0.015 | 0.0293 | 105.3 |
| 统一样2# | 0.0285 | 0.030 | 0.0570 | 95.0 |
| 统一样3# | 0.0673 | 0.050 | 0.1203 | 106.0 |

由表10可知，回收率在95.0%~106.0%之间，回收率结果满意。

13.方法精密度

为了考察本方法的精密度，对1#、2#、3#、4#、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

试验对稀土氧化物、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中非稀土杂质化学分析方法》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》形成一套完整规范的国家标准系列，为推动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、国外尚未见稀土氧化物及离子型稀土矿混合稀土氧化物中硫酸根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