稀土国家标准《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

第11部分 镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》(送审稿）编制说明

**一、工作简况**

**1. 任务来源**

2022年初江阴加华新材料资源有限公司向稀标委提出了《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第11部分 镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》修订建议，国标委于2023年12月下达了《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》修订计划，计划编号:20231304-T-469,项目周期16个月，项目由全国稀土标准技术委员会归口。

**2. 项目编制组简况**

 项目编制组由江阴加华新材料资源有限公司、中稀（凉山）稀土有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、定南大华新材料资源有限公司、国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司、包头市三隆稀有金属材料有限责任公司、包头市宏博特科技有限责任公司组成。

1. **主要参加单位和工作成员及其所作的工作情况**

**3.1主要参加单位情况**

**江阴加华新材料资源有限公司:**本项目负责起草单位,公司成立于1993年。许可经营项目：生产稀土产品、氧化锆及锆盐产品（不含工业盐）。 公司现有各类规格的产品100多种，公司拥有各种专利超70项，其中发明专利超10项，主要专利产品有：高性能磷酸laCeTb、超高纯氧化钇、小粒度大比表面积氧化钇、低钍高振密度氧化镥等，产品质量在国际国内均处于领先水平。公司检测实验室2005年获得国家认可委认可，同年由国家发改委认可为国家稀土标准样品研制单位。检测实验室于1998年开始参与国家标准的制修订工作，至今分别独立完成了18项稀土国家标准分析方法、7项国家产品标准和2项稀土基础标准（其中1项为强标）起草工作，参与合作制、修订国家标准和行业产品标准40多项。作为稀土标样研制单位，分别顺利完成了3个系列的国家级标准样品的研制工作。

目前本公司及检测实验室仍承担着多项国家稀土标准及相关课题的起草、研究工作。

**中稀（凉山）稀土有限公司:**是本项目的一验单位。中稀（凉山）稀土有限公司原名“四川江铜稀土有限责任公司”，于2008年8月在冕宁县注册成立，注册资本金为15亿元，于2023年1月起正式并入中国稀土集团旗下，当前股权结构为中国稀土集团有限公司持股51%、四川蜀裕矿业投资有限公司持股39%、冕宁县投资发展有限责任公司持股10%。是中国稀土行业协会副会长单位、四川省稀土行业协会理事长单位。公司目前共有4家直属生产单位、2家全资子公司、3家控股子公司、5家参股公司，拥有国内第二大轻稀土矿冕宁县牦牛坪稀土矿的采矿权，初步形成了集“采、选、冶、加、研”为一体的产业集团。公司主要产品有：稀土精矿，稀土氧化物系列（氧化镧、氧化铈、氧化镨钕、钐铕钆富集物），碳酸稀土系列（碳酸镧、碳酸铈）、稀土金属系列（金属镨钕、金属镧铈），钕铁硼薄片等，是我国重要的稀土产品生产基地，并先后获得“国家绿色矿山”“四川省绿色制造示范单位（绿色工厂）”等多项荣誉。**在标准起草期间，该单位及时按照实验报告复验了试验方案全过程，完成了统一样品的检测，提供了验证报告及意见。**

**国家钨与稀土产品质量监督检验中心:**是本项目的一验单位。国家钨与稀土产品质量监督检验中心于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。其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。近年来，中心参与了我国首批1个稀土国际标准的立项申请工作，以及2个稀土国家标准外文版翻译校核工作；主导制定国家标准3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18项。**在标准起草期间，该单位也及时按照实验报告复验了试验方案全过程，完成了统一样品的检测，提供了验证报告及意见。**

**定南大华新材料资源有限公司：**是本项目的二验单位。该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。定南大华注重科技创新，拥有多项专利和专有技术，2012—2014年参与并完成了国家863和973项目，是稀土协会的委员单位，全国稀标委和江西省稀标委委员单位和全国理化检验委员会会员，参与并完成了系列国家标准的起草，稀土冶炼分离技术综合水平全国先进，2018年成为高新技术企业。2019年定南大华成为省级“专精特新”企业；2021年成为省级技术中心并获得国家认可实验室。**在标准起草期间，该单位按时完成了统一样的检测，对标准草稿和研究报告提出了意见和建议。**

**国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司：**是本项目的二验单位。国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司于2020年8月27日在江西赣州注册成立，注册资金4800万元；公司位于赣州高新区汇龙大道6号，占地面积约4万平方米。组建了近20支高水平研发团队，共计120余人；聚焦稀土功能材料产业关键共性技术研发，开展技术成果的转移转化和首次商业化，着力解决行业的关键材料、工艺和设备等方面的难题，对外提供技术咨询、服务、检测分析等公共服务，打造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。中心发挥科研团队创新优势，在5G通讯、先进轨道交通、永磁电机、新能源等高新领域，开展30余项技术研发攻关，承担国家重点研发计划等国家级重大项目4项，省部级科研项目20余项，市级科研项目10余项；申请专利59项(已获授权23项)，其中国际专利8项;参与编制标准23项；获得江西省科学技术进步奖一等奖、中国有色金属工业科学技术一等奖等6个重要奖项。自主研发的“轨道交通用特种磁材”“5G用高强低轮廓电子铜箔制造成套关键技术研发及产业应用”等多项创新成果取得重大突破。**在标准起草期间，该单位按时完成了统一样的检测，对标准草稿和研究报告提出了意见和建议。**

**包头市三隆稀有金属材料有限责任公司：**是本项目的二验单位。包头市三隆稀有金属材料有限责任公司（简称三隆公司），注册资金1800万元，2022年5月28日纳入上市国有控股企业盛和资源控股有限公司旗下，正式成为盛和资源（海南）有限公司的控股公司。三隆公司主要从事（一）稀土永磁材料用稀土金属（二）电池用稀土金属（三）钢铁有色冶金用稀土金属 的研发生产与销售，从业人员190人，总资产4.29亿元，位于包头市稀土高新区稀土产业园区内，占地面积30亩。公司主要从事稀土金属材料、稀土合金的研发、生产销售，产量在全国同类企业排名前五，是包头最大的民营稀土金属生产企业。部分产品销往日本、欧美市场的永磁材料企业及电池材料企业。三隆公司是国家级高新技术企业，公司成立有技术研发中心。三隆公司目前现拥有各类有效专利共计13项，其中发明专利4项，实用新型专利9项。三隆公司研发的“大型金属钐蒸馏炉设备与工艺的研究”获得科学技术成果登记证书。三隆公司作为包头稀土产业联盟稀土金属及合金标准制定牵头单位，牵头制定了团体标准7项，该团体标准被列入内蒙古首批领航标准。**在标准起草期间，该单位按时完成了统一样的检测，对标准草稿和研究报告提出了意见和建议。感谢该单位提供的稀土金属统一样品。**

**包头市宏博特科技有限责任公司：**是本项目的二验单位。包头市宏博特科技有限责任公司成立于2008年，入住包头市稀土高新区产业应用园区，目前注册资金为3157万元。公司主要以研发、生产绿色环保高性能稀土硫化物系列产品为主。2016年通过竞标收购法国索尔维公司硫化稀土生产线，成为全球唯一产业化生产稀土硫化物并拥有自主知识产权的企业。公司自主研发并引进国外先进技术，具备固-固法与气-固法两种合成工艺路线。目前可生产PR265（红色）、PR275（波尔多红）、PO75（橙色）、PO78（浅橙色）、PY208（黄色）五个规格8种产品，年产量达150吨。该系列产品通过瑞士SGS认证、REACH认证、欧盟EN71玩具检测认证、美国FDA食品认证；公司获得ISO质量体系认证。公司拥有国内唯一一个“内蒙古稀土硫化物研发中心及中试生产基地”，正在建设纯硫化铈、硫化钐橡胶助剂、硫化钐单晶助剂中试生产线，并具有与之匹配的分析检测中心。本产品是有毒有害铅红与镉红的替代品，是绿色环保产品，其发展前景不可估量。截至目前已销往全球硫化稀土产品50多吨。这些都用于传统的工程塑料领域；公司正在将该产品推向涂料行业，进入更广阔的应用空间，如汽车修补漆、高档木质漆、铝合金喷涂料等。由于涂料中稀土环保颜料用量较大，这就为稀土硫化物颜料高质量、高速发展奠定了基础。**在标准起草期间，该单位按时完成了统一样的检测，对标准草稿和研究报告提出了意见和建议。**

感谢赣州晨光稀土新材料有限公司给本项目提供了稀土金属样品。

**3.2主要参加人员情况**

本标准主要参加人员与分工情况见表1。

表1 主要起草人及承担工作情况

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 姚京璧 | 方法起草负责人。试验方案的设计，数据汇总统计，标准文本、编制说明的编写及对外协调。 |
| 谢建伟 | 方法起草，各阶段标准文本审定 |
| 江海波 | 负责统一样品的制作（包括均匀性试验），收集和分发，试验样品的具体测试工作。 |
| 樊成美、钟成福 | 协助完成样品测试工作。 |
| XXXXX | 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。 |
| XXXXX | 作为二验，提供验证方法的精密度数据。 |

**3.3项目背景**

**3.3.1项目的必要性简述**

稀土金属和氧化物是重要的稀土产品，也是稀土贸易中的主流产品，是磁性材料、稀土发光材料、稀土抛光材料、稀土贮氢材料、稀土荧光材料、稀土催化材料等稀土新材料的关键原料，同时高纯稀土金属和氧化物本身就是重要的稀土新材料。近年来，国内外对稀土金属及其氧化物的需求量和贸易量在不断增加，随着稀土产品纯度的不断提高，对产品中非稀土杂质的要求也越来越高，对其中非稀土杂质量的检测水平也提出了更高的要求。

自2013年起，稀标委已就国家标准《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》（GB/T12690系列）中需要修订的部分着手进行修订，以满足行业发展需要，更好的为稀土新材料产业发展提供支持。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11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》的检测方法已有18年标龄，从实际使用情况来看，一是文本的规范性已不符合相关标准的要求，二是技术参数，包括工作曲线范围不适用以及测定范围不能满足现行产品标准要求，应该随着产品标准的进步一起改进。在此大背景下，修订原子吸收光谱法，提高检测方法的检测能力，从而更好的为稀土材料行业服务势在必行。

**3.3.2项目的可行性简述**

原子吸收光谱仪在行业中普及率高，运行成本低，操作也比较容易掌握，此法有灵敏度高、检出限低等优势，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。《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第11部分 镁量的测定火焰原子吸收光谱法》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 预研阶段**

江阴加华新材料资源有限公司在总结对稀土金属及其氧化物中镁量的的测定检测经验的基础上，对稀土金属及其氧化物进行条件试验，初步形成试验方法。

2022 年3 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11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》国家标准项目建议书。

**4.2 立项阶段**

2023年12月，根据《国家标准化管理委员会关于下达2023年第三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[2023]58号文件），《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》修定计划下达，项目由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，由江阴加华新材料资源有限公司负责起草，项目计划编号为20231304-T-469，周期为16个月。

**4.3起草阶段**

2024年1月16日～1月18日全国稀土标准化技术委员会在广东省珠海市召开“2024年第一次稀土标准工作会议”会议完成了19项国家、行业标准的任务落实。

2024年2月4日稀土标委[2024]6号文“关于印发《稀土复合钇锆陶瓷粉》等24项国家、行业标准计划任务落实会议纪要的通知”确定负责起草单位为阴加华新材料资源有限公司；一验单位为中稀（凉山）稀土有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心；二验单位为定南大华新材料资源有限公司、国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司、包头市三隆稀有金属材料有限责任公司、包头市宏博特科技有限责任公司。会议确定了《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》系列标准研制时间表，2025年3月召开审定会。

江阴加华新材料资源有限公司接受任务后，立即成立了《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》起草编制实验小组。

2024年2月28日，完成了统一样品的制备。统一样品情况——氧化镧3个（编号分别是La-1#、La-2#、La-3#、）；氧化钆3个(编号分别是Gd-1#、Gd-2#、Gd-3#);氧化钬1个；金属镨钕1个；金属钇1个。

2024年4月11日，各参与单位共同建立项目交流工作组微信群。

2024年5月27日，完成了统一样品邮寄。

2024年5月30日，江阴加华新材料资源有限公司完成了《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》方法研究报告，并在标准验证群内发送给验证单位。

2024年5月30日，完成了验证单位统一样品签收确认。

2024年6月28日，包头市三隆稀有金属材料有限责任公司，返回二验验证报告。

2024年7月1日，中稀（凉山）稀土有限公司，返回一验验证报告。

2024年7月1日，包头市宏博特科技有限责任公司，返回二验验证报告。

2024年7月8日，国家钨与稀土产品质量监督检验中心，返回一验验证报告。

2024年7月24日，定南大华新材料资源有限公司，返回二验验证报告。

2024年7月29日，国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司，返回二验验证报告。

截止2024年7月30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如下表2：

表2验证单位意见汇总处理

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 2.5.4 | 建议0.05%~0.08%含量也可用标准曲线 | 中稀（凉山）稀土有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 3.6 | 统一样La2O3-2#精密度数据有一个输入错误0.0995应改为0.00995 | 国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 2.5.4.5 | 标准曲线法为了适用于检测范围，建议增加一个浓度为0.25mg/L的标准曲线点 | 采纳 |  |

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《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》（征求意见稿）。

通过邮件及微信方式征询意见。共发送单位10家，其中回函6家，回函有建议及意见6家。具体内容见附件《标准征求意见稿》意见汇总处理表。

结合意见汇总情况，起草单位对征求意见稿进一步修改完善，形成预审稿。

**4.4预审阶段**

全国稀土标准化技术委员会于2024年9月4日在四川省乐山市召开了2024年度第六次稀土标准工作会议，会上对《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》进行了预审，与会代表对该标准的研究报告、验证报告、征求意见处理表、预审稿等预审阶段材料进行了认真的讨论，现将与会专家的意见和建议汇总如下：

1）在基体浓度试验中发现基体浓度较低时有一定的增感作用，会议决定增加一个低基体浓度时的回收率试验，以观测是否由于增感作用而对测定带来影响。

2）无基体情况下，试验了Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、K、Ca、Na非稀土元素对镁测定的影响，会议决定补充有基体情况下这些非稀土元素的干扰实验。

3）预审稿前言中出现"更改"时须加上原来版本的部分:格式为:"将..."更改为".....（原版编号）

4）按照惯例，稀土分析标准方法中一般不写“警示”的，会议讨论后建议删除。

5) 样品中 稀土氧化物样品前处理参考GB/T14635标准方法，分成三种处理方式；稀土金属样品将金属铈、金属镧铈分开描述，其他放一起描述。

6) 8.4测定中按8.4.1 分析试液的制备；8.4.2 工作曲线的绘制及测定两个大点格式编写。

7) 9试验数据处理 公式部分*V*2、m、*V*1的顺序按公式中的位置排序。字母前空两格和“式中”对齐。

2024年10月19日，送审稿及编制说明，并向各验证单位征求意见。

截至2024年10月26日，参与单位意见全部返回。验证单位意见汇总处理详情见表3。

表3验证单位意见汇总处理

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 引言 | 最后形成对所有稀土金属及其氧化物中非稀土杂质的综合“分析标准”，经整合后的系列“方法标准”引用了先进的检测方法，建议改为“检测标准”和“标准方法” | 包头市宏博特科技有限责任公司 | 未采纳 | 按现统一格式书写 |
| 2 | 最后一段“本次修订”建议改为本次针对《第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》修订 | 采纳 |  |
| 3 | 2、6 | “GB/T6682”中间缺少空格；冒号和文字间缺少空格 | 采纳 | 已统一修改 |
| 4 | 8.1 | 表1中数字字体修改为新罗马 | 采纳 | 已统一修改 |
| 5 |  | 回函无意见。 | 国瑞科创稀土功能材料（赣州）有限公司 |  |  |
| 6 |  | 回函无意见。 | 中稀（凉山）稀土有限公司 |  |  |
| 7 |  | 回函无意见。 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |  |  |
| 8 |  | 回函无意见。 | 包头市三隆稀有金属材料有限责任公司 |  |  |
| 9 |  | 回函无意见。 | 定南大华新材料资源有限公司 |  |  |

2024年10月19日，向虔东稀土集团股份有限公司、包头稀土研究院、江西南方稀土高技术股份有限公司、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、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、国标（北京）检验认证有限公司、包头华美稀土高科有限公司、江西理工大学、淄博加华新材料资源有限公司11家单位征求意见。各单位对送审稿的反馈意见详见《意见汇总处理表》。

2024年10月31日，《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法》送审稿及编制说明在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

**4.5审定阶段**

**4.6报批**

**二、标准编制原则、主要内容及其确定依据**

**1、编制原则**

本标准起草过程中遵循以下原则：

1.规范性原则：本标准是根据GB/T 1.1《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《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：根据目前稀土金属及其氧化物的生产、应用和贸易要求确定分析方法及测定范围。制定的标准适用于稀土金属及其氧化物中镁量的测定；

3.适用性：本标准以满足我国稀土产品实际检测需求为原则，易于应用，能够满足企业需求。

4.充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

**2、标准技术内容及其确定依据**

2.1方法原理及测试范围

试样经盐酸或硝酸溶解，在稀酸介质中，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收分光光度计波长285.2nm处测定氧化镁的吸光度，用标准加入法或工作曲线法计算镁的含量。

本方法测定范围： 0.0005%～0.30%

2.2酸介质及酸度的影响

原国家标准方法起草报告中对高氯酸介质也进行了试验，实质在日常样品测试中只是用到盐酸或硝酸即可，所以本项目取消了高氯酸介质条件试验内容。试验准确移取5.0μg/mL镁标准溶液1.00mL于一组50mL容量瓶中，加入一定量的盐酸、硝酸， 使其酸度分别为0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、8%、10%测定其吸光度。测定结果见表3。

表3 酸介质及酸度的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  信号值酸度% | 盐酸 | 硝酸 |
| 0.1 | 0.0755 | 0.0754 |
| 0.5 | 0.0761 | 0.0764 |
| 1 | 0.0763 | 0.0764 |
| 2 | 0.0758 | 0.0765 |
| 3 | 0.0756 | 0.0765 |
| 4 | 0.0756 | 0.0766 |
| 5 | 0.0757 | 0.0766 |
| 8 | 0.0761 | 0.0766 |
| 10 | 0.0762 | 0.0760 |

由表3可以看出，镁基本不受酸介质影响，即盐酸、硝酸均可以使用，酸度在一定范围内对镁的测定均无显著影响。本方法采用酸度在2%以内。

2.3基体浓度对测定的影响

 在1%的酸介质中，选取了La2O3、CeO2、Gd2O3、Dy2O3为例的四种不同基体，分别配制浓度2mg/mL、4mg/mL、6mg/mL、8mg/mL、10mg/mL，并加入Mg标准，使其浓度值为0.2μg/mL，测定后结果见表4。

表中 

表4 基体浓度试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  基体种类基体种类△E%基体浓度mg/mL | 2mg/mL | 4mg/mL | 6mg/mL | 8mg/mL | 10mg/mL |
| La2O3 | 1.49 | 0 | -1.22 | -2.20 | -2.17 |
| Gd2O3 | 0.68 | -0.68 | -0.41 | -2.71 | -2.58 |
| Dy2O3 | 1.49 | 0.14 | -1.22 | -2.71 | -3.80 |
| CeO2 | 0.85 | 0.57 | 0.70 | 0.28 | -1.53 |

由表4可见：随着基体浓度增大，Mg吸光值均略呈下降趋势，而基体浓度较低时有增感作用。在HNO3介质中CeO2对镁的增感作用随着基体浓度增加下降较小，但总趋势一致。总体基体浓度对镁测定影响不大，由上表可知，基体效应系数都在±5%之内。因基体浓度增大，Mg吸光值均略呈下降趋势，而基体浓度较低时有增感作用，采用标准加入法计算结果，可消除基体影响。

纯标准曲线与基体存在时标准曲线有所不同，在4mg/mL的La2O3、CeO2、Dy2O3、Gd2O3基体时与纯标准的工作曲线基本重合，以上结论和原国标基本一致。进一步说明稀土基体基本不影响测定。较高含量的镁，可用标准曲线法计算结果。本方法采用的基体浓度为0.1g/L～8g/L。

**2.4共存元素对测定的影响**

**2.4.1共存非稀土元素的干扰**

表5 非稀土元素干扰汇总表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 测得Mg/μg | 回收率 % | 共存元素 | 测得Mg/μg | 回收率 % |
| 空白 | 0.06 | / | 25µg Si | 0.03 | / |
| 5μg Mg | 5.00 | 100 | 25µg Si+5μg Mg | 4.71 | 94.2 |
| 200μg Fe | 0.05 | / | 50µg Si | 0.03 | / |
| 200μg Fe+5μg Mg | 4.91 | 98.2 | 50µg Si+5μg Mg | 4.04 | ***80.8*** |
| 50μg Ni | 0.04 | / | 50µgPb | 0.02 | / |
| 50μg Ni+5μg Mg | 4.94 | 98.8 | 50µgPb+5μg Mg | 4.66 | 93.2 |
| 400μg Na | 0.06 | / | 200µgK | 0.02 | / |
| 400μg Na+5μg Mg | 5.04 | 100.8 | 200µgK+5μg Mg | 5.04 | 100.8 |
| 50µgCu | 0.07 | / | 50µgAl | 0.04 | / |
| 50µgCu+5μg Mg | 4.59 | 91.8 | 50µgAl+5μg Mg | 3.13 | ***62.6*** |
| 50μg Zn | 0.09 | / | 400µgCa | 0.05 | / |
| 50μg Zn+5μg Mg | 4.52 | 90.4 | 400µgCa+5μg Mg | 4.95 | 99.0 |

在镁标准溶液中分别加入其他非稀土元素（200µgFe、50µgNi、50µgCu、50µgZn、25µgSi、 50µgSi、50µgPb、200µgK、50µgAl、400µgCa、400µgNa）在镁波长处进行检测， 可以看到50µgSi、50µgAl有干扰，其他无明显干扰。

**2.4.2有稀土基体存在下Al和Si元素的干扰**

 选取Gd2O3、Dy2O3的两种不同基体，配制浓度8mg/mL，分别加入100µgAl 、50µgSi、100µgSi干扰液，在镁波长处进行检测，数据见表6。

表6

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 测得Mg/μg | 回收率 % | 共存元素 | 测得Mg/μg | 回收率 % |
| 空白 | 0.06 | / | / | / | / |
| 5μg Mg | 5.00 | 100 | / | / | / |
| Gd+100μg Al | 0.30 | / | Gd+100μg Si | 0.15 | / |
| Gd+100μg Al+5μg Mg | 4.94 | 98.8 | Gd+100μg Si+5μg Mg | 5.35 | 107.0 |
| Dy+100μg Al | 0.26 | / | Dy+50μg Si | 0.18 | / |
| Dy+100μg Al+5μg Mg | 4.97 | 99.4 | Dy+50μg Si+5μg Mg | 5.07 | 101.4 |

由表6可见，在稀土基体存在时，硅和铝不干扰测定

**2.4.3 有稀土基体情况下Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、K、Ca、Na元素的干扰实验**

 选取Gd2O3、Ho2O3的两种不同基体，配制浓度8mg/mL，分别加入200µgFe、200µgNi、200µgCu、200µgZn、200µgPb、200µgK、400µgCa、400µgNa干扰液，在镁波长处进行检测，数据见表1。

表7

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 测得Mg/μg | 回收率 % | 共存元素 | 测得Mg/μg | 回收率 % |
| 空白 | 0.06 | / | / | / | / |
| 5μg Mg | 5.00 | 100 | / | / | / |
| Gd+200μg Fe | 0.16 | / | Ho+200μg Fe | 0.22 | / |
| Gd+200μg Fe+5μg Mg | 4.85 | 97.0 | Ho+200μg Fe+5μg Mg | 4.88 | 97.6 |
| Gd+200μg K | 0.16 | / | Ho+200μg K | 0.19 | / |
| Gd+200μg K+5μg Mg | 4.83 | 96.6 | Ho+200μg K+5μg Mg | 4.89 | 97.8 |
| Gd+200μg Ni | 0.19 | / | Ho+200μg Ni | 0.22 | / |
| Gd+200μg Ni+5μg Mg | 4.85 | 97.0 | Ho+200μg Ni+5μg Mg | 4.84 | 96.8 |
| Gd+200μg Cu | 0.24 | / | Ho+200μg Cu | 0.29 | / |
| Gd+200μg Cu+5μg Mg | 4.87 | 97.4 | Ho+200μg Cu+5μg Mg | 4.86 | 97.2 |
| Gd+200µgZn | 0.21 | / | Ho+200µgZn | 0.26 | / |
| Gd+200µgZn+5μg Mg | 4.66 | 93.2 | Ho+200µgZn+5μg Mg | 4.74 | 94.8 |
| Gd+200µgPb | 0.21 | / | Ho+200µgPb | 0.24 | / |
| Gd+200µgPb+5μg Mg | 4.69 | 93.8 | Ho+200µgPb+5μg Mg | 4.74 | 94.8.6 |
| Gd+400µgCa | 0.21 | / | Ho+400µgCa | 0.21 | / |
| Gd+400µgCa+5μg Mg | 4.63 | 92.6 | Ho+400µgCa+5μg Mg | 4.75 | 95.0 |
| Gd+400µgNa | 0.19 | / | Ho+400µgNa | 0.17 | / |
| Gd+400µgNa+5μg Mg | 4.70 | 94.0 | Ho+400µgNa+5μg Mg | 4.78 | 95.6 |

由表7可见，在稀土基体存在时，200µgFe、200µgNi、200µgCu、200µgZn、200µgPb、200µgK、400µgCa、400µgNa没有显著干扰。

**2.5方法的检出限和测定下限**

 在选定的测定条件下，用酸空白溶液及任选一基体空白溶液（本文选择氧化镧基体）用标准加入法对被测元素Mg测定11次，计算其标准偏差，以其3倍的标准偏差作为检出限；又以其10倍的标准偏差作为测定下限，结果如表8，根据结果综合考虑规定方法的测定下限为0.0005%。：

表8方法检出限、 测定下限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 测得量（μg） | 标准偏差S | 检出限% | 测定下限% |
| 酸空白 | 0.061 0.050 0.069 0.058 0.061 0.062 0.065 0.068 0.072 0.058 0.058 | 0.0063 | 0.00001 | 0.0001 |
| 基体空白 | 0.314 0.301 0.303 0.303 0.287 0.298 0.303 0.301 0.276 0.272 0.287  | 0.0129 | 0.00002 | 0.0001 |

**2.6加标回收**

按表1分别配制La-1#、金属镨钕、Gd-2#、La-3#、Ho溶液并加入Mg标，用标准加入法和工作曲线法进行测定，计算加标回收率。见表9

 表9 加标回收率

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元 素 | La2O3-1#中Mg（标准加入法） | La2O3-1#中Mg（标准曲线法） | 金属镨钕中Mg（标准加入法） | 金属镨钕中Mg（标准曲线法） |
|  原有量/% | 0.0005 | / | 0.0011 | / |
| 标加0.0010% | 测的量/% | 0.00148 | / | 0.00224 | / |
| 回收率/％ | 98.0 | / | 103.6 | / |
| 标加0.050% | 测的量/% | 0.0512 | 0.0471 | 0.0563 | 0.0481 |
| 回收率/％ | 101.4 | 93.2 | 110.4 | 94.0 |
| 标加0.10% | 测的量/% | 0.1059 | 0.0987 | 0.1089 | 0.1006 |
| 回收率/％ | 105.4 | 98.2 | 107.8 | 99.5 |
| 标加0.25% | 测的量/% | 0.2492 | 0.2430 | 0.2646 | 0.2475 |
| 回收率/％ | 99.5 | 97.0 | 105.4 | 98.6 |
| 元 素 | Gd2O3-2#（标准加入法） | Gd2O3-2#（标准曲线法） | La2O3-3#（标准加入法） | La2O3-3#（标准曲线法） |
|  原有量/% | 0.0588 | 0.0588 | 0.109 | 0.109 |
| 标加0.050% | 测的量/% | 0.1095 | 0.1091 | 0.1603 | 0.1586 |
| 回收率/％ | 101.4 | 100.6 | 102.6 | 99.2 |
| 标加0.10% | 测的量/% | 0.1573 | 0.1586 | 0.2056 | 0.2079 |
| 回收率/％ | 98.5 | 99.8 | 96.6 | 98.9 |
| 元 素 | Ho2O3（标准加入法） | Ho2O3（标准曲线法） | / | / |
|  原有量/% | 0.29 | 0.29 | / | / |
| 标加0.20% | 测的量/% | 0.4925 | 0.4897 | / | / |
| 回收率/％ | 101.3 | 99.85 | / | / |

由表9可见加标回收率在93.2%～110.4%之间。当镁含量>0.050%时，标准曲线法回收率在93.2%～100.6%，低基体浓度情况下，两种方法回收率均较好，可使用标准曲线法测试。

**2.7不同方法比对**

采取ICP-AES和ICP-MS两种不同方法对9个统一样品进行结果比对。比对结果良好。

表10 分析结果比对

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样名称 | 测定结果Mg/% | 平均值/% | ICP-AES结果 | ICP-MS结果 |
| La2O3-1# | 0.00051 0.00050 0.00051 0.00049 0.00055 0.00055 0.00054 0.00050 0.00055 0.00055 0.00050 | 0.0005 | / | 0.0004 |
| La2O3-2# | 0.00975 0.00986 0.00938 0.00957 0.0103 0.01027 0.0995 0.01014 0.00994 0.00978 0.00982 | 0.0099 | 0.0096 | 0.0104 |
| La2O3-3# | 0.1031 0.1083 0.1100 0.1110 0.1097 0.1108 0.1118 0.1105 0.1026 0.1030 0.1041  | 0.108 | 0.109 | / |
| Gd2O3-1# | 0.00723 0.00686 0.00699 0.00681 0.00668 0.00688 0.00698 0.00718 0.00689 0.00687 0.00682 | 0.0069 | 0.0069 | 0.0062 |
| Gd2O3-2# | 0.0620 0.0565 0.0575 0.0582 0.0579 0.0613 0.0588 0.0597 0.0601 0.0598 0.0596 | 0.059 | 0.060 | 0.058 |
| Gd2O3-3# |  0.1056 0.1073 0.1071 0.1056 0.1115 0.1123 0.1085 0.1093 0.1088 0.1096 0.1061 | 0.108 | 0.107 | / |
| Ho2O3 | 0.2793 0.2873 0.2783 0.2801 0.2810 0.2833 0.2763 0.2816 0.2835 0.2864 0.2825 | 0.282 | 0.280 | / |
| 金属镨钕 | 0.00103 0.00108 0.00110 0.00103 0.00105 0.00096 0.00106 0.00113 0.00103 0.00103 0.00106 | 0.0010 | / | 0.0010 |
| 金属钇 | 0.00274 0.00285 0.00281 0.00271 0.00281 0.00264 0.00284 0.00287 0.00293 0.00306 0.00303 | 0.0028 | / | 0.0027 |

**2.8** 为了考察本方法的精密度，对9个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。

三、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：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实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，U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。

1.3重复性限和再现性限计算

试验对稀土金属及其氧化物8个不同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附件。

2 结论

本方法确定了火焰原子吸收光谱法测定稀土金属及其氧化物中镁量测定的最佳分析条件，测定下限定为<0.0.005%。方法准确可靠，精密度和准确度均能满足分析的要求，建议推荐为国家标准方法。

1. **技术经济论证，预期的经济效果**

本文件编制过程中，考虑了样品的均匀性、样品分解酸用量及共存离子的干扰情况，从而确定了测定火焰原子吸收光谱法测定镁量的最佳条件，该方法具有操作简便快捷、精密度和准确度高的优点。

本文件颁布执行后，可以更广泛的应用于稀土金属及其氧化物生产、贸易活动，为生产工艺调整、产品质量控制提供数据支撑，具有深远的社会效益和一定的经济效益。

**四、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。

**五、与有关法律、法规的关系**

本方法与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本方法除与本系列标准存在部分重复交叉外，与其他标准无重复交叉情况。

**六、重大分歧意见的处理和依据**

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

**七、标准中涉及专利的情况**

本文件不涉及专利问题。

**八、标准性质的建议说明**

 建议本标准的性质为推荐性国家标准

**九、贯彻国家标准的要求，和措施建议**

1、在实施前保证标准文本能及时做到全文公开，使每个生产企业及检测机构等都能及时获取文本内容信息，这是保证新标准贯彻实施的基础。

2、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。

3、利用行业协会、网络平台、微信公众号等推广本标准的贯彻使用。

**十、废止现行有关标准的建议**

本标准发布实施之日起，旧版本自然废止。

 江阴加华新材料资源有限公司

2024年10月