



中国科协学科发展研究系列报告
中国科学技术协会 / 主编

2016—2017

稀土科学技术 学科发展报告

中国稀土学会 | 编著

REPORT ON ADVANCES IN
RARE EARTH SCIENCE AND TECHNOLOGY

中国科学技术出版社
SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



中国科协学科发展研究系列报告
中国科学技术协会 主编

2016—2017

稀土科学技术 学科发展报告

中国稀土学会 编著



REPORT ON ADVANCES IN
RARE EARTH SCIENCE AND TECHNOLOGY

中国科学技术出版社
· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

2016—2017 稀土科学技术学科发展报告 / 中国科学技术协会主编; 中国稀土学会编著. —北京: 中国科学技术出版社, 2018.3

(中国科协学科发展研究系列报告)

ISBN 978-7-5046-7934-5

I. ①2… II. ①中… ②中… III. ①稀土族—学科发展—研究报告—中国—2016—2017 IV. ①O614.33-12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 044702 号

策划编辑	吕建华 许 慧
责任编辑	高立波
装帧设计	中文天地
责任校对	杨京华
责任印制	马宇晨

出 版	中国科学技术出版社
发 行	中国科学技术出版社发行部
地 址	北京市海淀区中关村南大街16号
邮 编	100081
发行电话	010-62173865
传 真	010-62179148
网 址	http://www.cspbooks.com.cn

开 本	787mm × 1092mm 1/16
字 数	500千字
印 张	21.75
版 次	2018年3月第1版
印 次	2018年3月第1次印刷
印 刷	北京盛通印刷股份有限公司
书 号	ISBN 978-7-5046-7934-5 / O · 194
定 价	98.00元

(凡购买本社图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换)



2016—2017

稀土科学技术 学科发展报告

首席科学家 黄小卫

专 家 组

组 长 李春龙

成 员 (按姓氏笔画排序)

干 勇	于敦波	王 涛	王 静	王良士
王晓铁	牛京考	方以坤	闫阿儒	闫慧忠
朱明刚	庄卫东	刘 英	刘荣辉	刘鹏宇
关成君	池汝安	许 涛	孙 伟	孙良成
严纯华	李 卫	李发伸	李红卫	李宗安
李星国	李振民	杨 坚	杨金波	杨占峰
杨主明	何 洪	沈保根	沈美庆	张玉玺
张安文	张国成	张洪杰	陈仁杰	陈占恒
陈传东	苑慧萍	周 栋	孟 健	赵 跃
赵 震	郝 茜	胡凤霞	郭 耘	黄小卫
屠海令	蒋成保	蒋利军	解荣军	廖春生
潘裕柏	薛冬峰			

学术秘书 李振民 王良士 赵 娜



党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央把科技创新摆在国家发展全局的核心位置，高度重视科技事业发展，我国科技事业取得举世瞩目的成就，科技创新水平加速迈向国际第一方阵。我国科技创新正在由跟跑为主转向更多领域并跑、领跑，成为全球瞩目的创新创业热土，新时代新征程对科技创新的战略需求前所未有。掌握学科发展态势和规律，明确学科发展的重点领域和方向，进一步优化科技资源分配，培育具有竞争新优势的战略支点和突破口，筹划学科布局，对我国创新体系建设具有重要意义。

2016年，中国科协组织了化学、昆虫学、心理学等30个全国学会，分别就其学科或领域的发展现状、国内外发展趋势、最新动态等进行了系统梳理，编写了30卷《学科发展报告（2016—2017）》，以及1卷《学科发展报告综合卷（2016—2017）》。从本次出版的学科发展报告可以看出，近两年来我国学科发展取得了长足的进步：我国在量子通信、天文学、超级计算机等领域处于并跑甚至领跑态势，生命科学、脑科学、物理学、数学、先进核能等诸多学科领域研究取得了丰硕成果，面向深海、深地、深空、深蓝领域的重大研究以“顶天立地”之态服务国家重大需求，医学、农业、计算机、电子信息、材料等诸多学科领域也取得长足的进步。

在这些喜人成绩的背后，仍然存在一些制约科技发展的问題，如学科发展前瞻性不强，学科在区域、机构、学科之间发展不平衡，学科平台建设重复、缺少统筹规划与监管，科技创新仍然面临体制机制障碍，学术和人才评价体系不够完善等。因此，迫切需要破除体制机制障碍、突出重大需求和问题导向、完善学科发展布局、加强人才队伍建设，以推动学科持续良性发展。

近年来，中国科协组织所属全国学会发挥各自优势，聚集全国高质量学术资源和优秀人才队伍，持续开展学科发展研究。从2006年开始，通过每两年对不同的学科（领域）分批次地开展学科发展研究，形成了具有重要学术价值和持久学术影响力的《中国科协学科发展研究系列报告》。截至2015年，中国科协已经先后组织110个全国学会，开展了220次学科发展研究，编辑出版系列学科发展报告220卷，有600余位中国科学院和中国工程院院士、约2万位专家学者参与学科发展研讨，8000余位专家执笔撰写学科发展报告，通过对学科整体发展态势、学术影响、国际合作、人才队伍建设、成果与动态等方面最新进展的梳理和分析，以及子学科领域国内外研究进展、子学科发展趋势与展望等的综述，提出了学科发展趋势和发展策略。因涉及学科众多、内容丰富、信息权威，不仅吸引了国内外科学界的广泛关注，更得到了国家有关决策部门的高度重视，为国家规划科技创新战略布局、制定学科发展路线图提供了重要参考。

十余年来，中国科协学科发展研究及发布已形成规模和特色，逐步形成了稳定的研究、编撰和服务管理团队。2016—2017学科发展报告凝聚了2000位专家的潜心研究成果。在此我衷心感谢各相关学会的大力支持！衷心感谢各学科专家的积极参与！衷心感谢编写组、出版社、秘书处等全体人员的努力与付出！同时希望中国科协及其所属全国学会进一步加强学科发展研究，建立我国学科发展研究支撑体系，为我国科技创新提供有效的决策依据与智力支持！

当今全球科技环境正处于发展、变革和调整的关键时期，科学技术事业从来没有像今天这样肩负着如此重大的社会使命，科学家也从来没有像今天这样肩负着如此重大的社会责任。我们要准确把握世界科技发展新趋势，树立创新自信，把握世界新一轮科技革命和产业变革大势，深入实施创新驱动发展战略，不断增强经济创新力和竞争力，加快建设创新型国家，为实现中华民族伟大复兴的中国梦提供强有力的科技支撑，为建成全面小康社会和创新型国家做出更大的贡献，交出一份无愧于新时代新使命、无愧于党和广大科技工作者的合格答卷！



2018年3月



序 / 韩启德

综合报告

稀土科学技术学科研究进展和发展趋势 / 003

一、引言 / 003

二、近年的最新研究进展 / 003

三、国内外研究进展比较 / 026

四、发展趋势与展望 / 033

专题报告

稀土地采选技术研究 / 049

稀土冶金技术研究 / 070

稀土分析化学与检测评价研究 / 092

稀土永磁材料研究 / 108

特种稀土磁性材料研究 / 129

稀土催化材料研究 / 160

稀土光功能材料研究 / 187

稀土储氢材料研究 / 214

稀土陶瓷材料研究 / 232

稀土超导材料研究 / 250

稀土铸铁材料研究 / 264

稀土在有色金属中的应用研究 / 272

特殊稀土化合物材料研究 / 286

ABSTRACTS

Comprehensive Report

Advances in Rare Earth Science and Technology / 315

Reports on Special Topics

Advances in Rare Earth Minerals / 321

Advances in Rare Earth Metallurgy / 322

Advances in Rare Earth Chemical Analysis / 323

Advances in Rare Earth Permanent Magnetic Materials / 324

Advances in Other Rare Earth Magnetic Materials / 325

Advances in Rare Earth Catalytic Materials / 327

Advances in Rare Earth Optical Functional Materials / 328

Advances in Rare Earth Hydrogen Storage Materials / 328

Advances in Rare Earth Ceramics Materials / 330

Advances in Rare Earth Superconducting Materials / 330

Application of Rare Earth in Cast Iron / 332

Applications of Rare Earth in Non-ferrous Metals / 332

Advances in Special Rare Earth Compounds / 333

索引 / 334



综合报告

稀土科学技术学科研究 进展和发展趋势

一、引言

稀土是世界公认的发展高新技术、国防尖端技术、改造传统产业不可或缺的战略资源。我国稀土储量居世界第一，60多年来，我国针对国内稀土资源特点，开发了一系列先进的稀土采选冶工艺技术，并在工业上广泛应用，建立了较完整的稀土工业体系，成为世界稀土生产、出口和消费大国，在世界上具有举足轻重的地位。稀土磁性材料、发光材料、催化材料及储氢材料等稀土功能材料的开发与应用研究不断取得重大突破，稀土材料的应用越来越广，稀土材料产业的发展日益蓬勃，稀土材料科学技术取得了长足的进步，部分技术已达到或超过世界先进水平，有力地推动了相关行业和相关产业的进步。

本学科发展报告旨在回顾、总结和科学评价2016—2017年中国稀土科学技术学科的重要进展和成果，着重介绍中国学者在稀土地采选技术、稀土冶金技术、稀土分析化学与检测评价、稀土永磁材料、特种稀土磁性材料、稀土催化材料、稀土光功能材料、稀土储氢材料、稀土玻璃陶瓷材料、稀土超导材料、稀土铸铁材料、稀土在有色金属中的应用研究、特殊稀土化合物材料等方面所取得的重要成果和进展，与国际相关领域发展水平的比较，以及本学科发展的趋势与展望。

二、近年的最新研究进展

(一) 稀土地采选技术

全球已发现的稀土资源主要分布在少数几个国家。中国是已探明稀土资源储量最多的国家，其次是美国和俄罗斯，再就是印度、澳大利亚和加拿大等国。

稀土元素在矿石中的赋存主要有独立矿物, 诸如氟碳铈矿和独居石等, 其次是以水合或羟基水合的稀土离子吸附在黏土矿物上形成一种准矿物。这两种赋存形式的矿石都能形成工业矿床, 分别为矿物型稀土矿和风化型稀土矿, 它们的物相及组成存在明显差别, 稀土分选富集工艺截然不同。

1. 矿物型稀土矿

最重要的矿物型稀土矿主要有我国的白云鄂博矿混合型稀土矿(又称包头稀土矿)、四川攀西氟碳铈矿、山东微山氟碳铈矿以及美国的芒廷帕斯氟碳铈矿。白云鄂博稀土矿是由两种最重要的稀土矿物氟碳铈矿和独居石组成的混合型稀土矿, 也是世界上最大的轻稀土矿, 而且富含钪资源。矿物型稀土矿有一个共同特点就是强烈选择轻稀土配分型, 以白云鄂博稀土矿为例, La+Ce+Pr+Nd 等 4 个轻稀土的配分之和超过 98%, 它们是轻稀土的主要来源。

白云鄂博矿是一个铁-稀土-铈共生的复杂矿床, 长期以铁矿开采为主, 稀土作为副产品回收, 稀土利用率不足 10%, 绝大部分稀土矿都堆存在尾矿库, 已达 2 亿吨, 所含稀土(以 REO 计)达 1400 万吨, 未来可作为稀土资源回收利用。白云鄂博稀土矿采用弱磁-强磁-浮选工艺, 分选出氟碳铈矿与独居石的混合型稀土精矿, 稀土 REO 品位以 50% 精矿为主。

四川攀西和山东微山的单一氟碳铈矿, 其分选工艺已很成熟, 近期的改进主要集中在伴生有价矿物重晶石和萤石回收及稀土回收率提高等方面。

另外, 独居石也是轻稀土型稀土矿, 主要以利用海滨砂中矿石的密度差设计分选流程, 以重选为主。中国、澳大利亚和印度等都有大型的海滨砂矿分选厂, 主要是回收锡石、锆英石、钨矿、金红石和独居石。

2. 风化型稀土矿

风化壳淋积型稀土矿(稀土行业内称为离子吸附型稀土矿)是我国最早发现和工业利用的一种富含中重稀土的矿种, 是中重稀土的主要来源, 广泛分布在我国江西、广东、福建、广西、云南、湖南和海南等七省区, 最近在巴西、智利、马达加斯加、越南和缅甸等国相继发现。稀土以水合离子或羟基水合离子吸附在黏土矿物上, 可用盐类浸取剂通过离子交换过程将稀土浸出, 再采用碳酸氢铵或草酸沉淀富集等方法回收稀土。

风化壳淋积型稀土矿的开采利用已有近 50 年的历史, 自主开发出池浸工艺、堆浸工艺和原地浸出三代浸取工艺, 目前以原地浸出工艺为主。

在稀土浸出的化学基础研究方面, 当原矿中加入电解质溶液时, 吸附在黏土矿物活性中心上的稀土离子和杂质离子, 就会与电解质溶液中的阳离子发生交换反应, 此过程遵循离子交换规律。实际上吸附稀土离子的黏土矿物 $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]_m \cdot nRE^{3+}$ 可看作固定相, 用电解质作交换剂把已富集负载在黏土矿物上的稀土交换下来, 就是风化壳淋积型稀土矿化学提取稀土的理论基础。

以铵盐为浸取剂为例, 其化学反应方程式可表示为:



该化学反应方程式代表了浸取过程中浸取剂与矿石稀土离子发生离子交换反应。

在稀土浸取剂的筛选方面，前期针对单一硫酸铵、氯化铵和硝酸铵作浸取剂已做了大量的工作，目前主要采用硫酸铵原地浸取技术。但由于浸矿过程消耗大量铵盐，导致矿区地表水、地下水氨氮大幅超标，影响生态环境。我国科技工作者近 10 年来，为了解决环境问题，在新型浸取剂及浸取技术方面开展了的大量研究工作，根据土壤营养学提出了以镁 / 钙盐替代传统的硫酸铵浸取，从源头消除氨氮废水污染。

稀土浸出动力学和传质过程，如果把风化壳淋积型稀土矿看成是一个球型粒子，模拟得出稀土的浸出反应过程符合“收缩未反应芯模型”，受内扩散的控制，并计算出稀土浸出活化能在 4 ~ 12kJ/mol 范围内，属于一级反应。将稀土和杂质的浸出过程作为一个化工过程，运用色层塔板理论系统地考察稀土和铝的浸取传质过程，结果表明浸取流速与理论塔板高度（HETP）之间的关系符合 Van Deemter 方程，溶质从浸取剂溶液向矿粒表面的扩散速率，HETP 随流速的增大而增大，存在最佳流速（0.5mL/min）使 HETP 最小，该结果能指导浸出过程参数的优化。

风化壳淋积型稀土矿采选工艺主要是原地浸出工艺，一直在不断地完善，重点是解决浸取剂及稀土浸出液的渗漏等问题，进一步提高稀土的浸取率，减少生态环境污染。

（1）注液井的布置与注液方式

风化壳淋积型稀土矿原地浸出注液井的布置，早期的注液孔直径约为 20cm，现在通常缩小至 10cm，用人工凿井，深度直达半风化层。在凿井过程中，根据凿井样判断腐殖层、全风化层和半风化层，以便指导注液深度及范围。

通过探索风化壳淋积型稀土矿矿体不同层中可交换稀土离子和铝离子的含量，以及不同层中稀土配分的变化规律，对矿体不同层中黏土矿物的膨胀性能进行研究，提出一种新的风化壳淋积型稀土矿原地浸出注液新工艺。在风化壳淋积型稀土矿原地浸出过程中，将氯化铵或硫酸铵浸取剂溶液直接注入稀土含量较高的全风化层，避免了浸取剂溶液与含杂质铝离子较多和黏土矿物含量高的腐殖层的接触，可有效降低稀土浸出液中铝离子的含量，拓宽了氯化铵作为浸取剂的选择，有效地降低了原地浸出过程中发生山体滑坡的地质灾害。

（2）原地浸出过程矿体稳定性消减及滑坡地质灾害控制

矿体稳定性与造成滑坡的主要原因是矿体经浸取剂溶液渗流后，矿体中的黏土矿物膨胀，黏结力下降，剪切力上升，最终造成矿体稳定性下降。

矿体不同矿层黏土矿物含量不同，因此不同矿床矿石的膨胀系数有所差别，矿体腐殖层矿石颗粒细，黏土矿物含量高，吸水性强、易膨胀，当浸取剂溶液加入矿体时，矿体最上层的腐殖层吸水膨胀，当重量增加到一定时，腐殖层上植被无法固定矿体时，矿体失

稳, 导致滑坡。

减少和消除滑坡主要采用三种办法: 一是注液时将注液面控制在腐殖层以下, 不仅可以有效减少浸出液中铝离子的含量, 便于后续处理, 而且可以避免矿体失稳滑坡的发生; 二是添加少量有机羧酸类防膨剂, 诸如柠檬酸等可减少黏土矿物膨胀, 从而减少滑坡产生的概率; 三是监测矿石含水量, 调整浸取剂溶液的浓度。矿石湿度大就需加注高浓度的浸取液, 矿石湿度小就加注低浓度浸取剂溶液, 保持浸取过程矿石润湿性和基本固定的浓度梯度, 以减少因矿石本身湿度大还过量注液而导致的矿体失稳, 引起滑坡等地质灾害的发生。

(二) 稀土冶金技术

我国在稀土资源提取、稀土分离提纯技术及产业规模方面在世界上具有绝对优势。近几年来, 主要针对稀土冶金过程存在的三废污染、资源综合回收利用率较低等问题, 在稀土绿色分离化学基础研究、稀土冶炼分离新方法、新技术、新工艺及装备等方面开展了大量研究工作, 取得了长足的进步。

在新型萃取和分离体系基础研究方面, 对稀土萃取剂分子结构与萃取性能之间的关系进行了定量研究: ①利用密度泛函(DFT)方法获取了萃取剂结构参数, 并用多元线性回归(MLR)方法建立了萃取剂结构与 pK_a 的数值方程, 可准确计算出酸性磷类萃取剂分子的 pK_a 值, 为低反萃酸度稀土萃取剂的分子设计奠定基础。②研究了具有低反萃酸度的双烷基次磷酸类萃取剂空间位阻效应对分离系数的影响。利用萃合物逐级稳定常数与总稳定常数的关系简化了萃取反应, 通过计算化学研究了 α 及 β 位取代基的空间位阻对稀土分离性能的影响。③采用隐形溶剂化模型(SMD)将溶解过程的热力学能简化为从本体相转移至溶剂相的转移能, 用转移能衡量它们的溶解性, 从而揭示萃取剂结构对饱和容量的影响规律。提出在中性磷萃取剂中引入氮元素以增强萃取剂和4价铈离子配位能力, 通过理论计算对比N-取代的中性磷萃取剂在硫酸介质中与4价铈的反应能, N-取代有利于萃取反应进行, 设计、合成了一系列含氮中性磷萃取剂, 筛选出新型萃取剂Cextrant 230。发展了基于联动萃取工艺形式的基础理论, 进一步丰富了稀土的串级萃取理论, 并进行了联动萃取分离技术和工艺计算与优化, 主要包括联动萃取分离单元的最小萃取量和最小洗涤量, 最小消耗的联动萃取分离流程设计, 以及联动萃取流程最小萃取量的经验计算方法。

在稀土绿色提取分离技术开发方面, 针对传统的离子型稀土原矿提取工艺存在大量氨氮污染环境, 以及伴生的微量镭、钍、铀等放射性核素富集进入酸溶渣而须建立含放射性废渣专用库, 从而存在严重安全隐患等问题, 研发成功离子型稀土原矿浸萃一体化新技术, 并在中铝崇左矿山建成 $1200\text{m}^3/\text{d}$ (约40万立方米/年)稀土浸出液浸萃一体化示范线, 流程缩减5道工序; 氯化稀土溶液浓度REO约 230g/L , 稀土富集500倍以上, 回收率提高8%以上, 无氨氮排放、不产生含放射性废渣。

针对稀土分离提纯过程消耗大量液氨、碳铵、盐酸、液碱等未循环利用, 存在化工材

料消耗高、资源综合利用率低、三废污染重等问题，研发成功碳酸氢镁溶液皂化萃取分离稀土的原创性技术，以及稀土在分离过程中产生的镁盐废水和 CO₂ 温室气体低成本回收利用技术。通过技术与装备耦合创新，获得了具有原始知识产权的低碳低盐无氨氮分离提纯稀土成套新工艺，实现了氨氮零排放、镁盐废水和 CO₂ 的闭路循环利用，降低消耗和生产成本，提高了稀土资源利用率。针对南方离子型稀土矿氯化物分离体系，目前已经在江苏省国盛稀土有限公司、中铝广西国盛稀土开发有限公司分别建成高效清洁萃取分离生产线。成果获得 2016 年中国有色金属科技奖一等奖，核心专利获得第十八届中国专利奖优秀奖。

在火法冶金方面，开展了超高纯稀土金属制备技术研究，系统研究了不同杂质在不同提纯方法中的引入、分布、迁移及脱除规律；首次采用 O¹⁸ 示踪方法揭示稀土金属的氧化机理；建立了稀土金属-氢二元相图，发展了原位吸氢及氢等离子电弧熔炼提纯技术，阐明了吸氢除气的机理；首次将凝固前沿的溶质再分配理论引入稀土金属的蒸馏提纯后蒸馏产物中杂质浓度分布的研究中，获得了杂质在蒸馏产物分布的数学模型；为高纯度稀土金属的高效制备提供了理论依据，并开发出高纯稀土金属高效制备技术路线，获得了绝对纯度 >99.99%，气体杂质总量 <50ppm 的 Gd、Tb 和 Dy 等 10 多种高纯稀土金属。

开发成功板式并联多阴极稀土电解槽，将传统的棒状阴极改为平板式阴极，在 10000A 镧、铈电解槽上成功运行，电解槽电压小于 7.5V，每吨金属直流电耗降低 880kW·h，料比、阳极单耗、氟化锂单耗显著降低，电流效率提高约 5%。成功研制了工业规模新型节能稀土金属电解槽及其尾气处理配套技术，并开发了高温氟盐腐蚀条件下具有稳定性能的绝缘材料，实现了新槽型工业规模稳定运行，电解过程平均电流效率 90% 以上，综合电耗降低 10% 以上；利用新型节能电解槽及其工艺生产的金属在质量方面较传统槽型工艺有较大提升，金属碳含量可稳定在 0.01%wt 以下，铁含量可稳定在 0.1%wt 以下，金属纯度 ≥ 99.5%；电解尾气中烟尘含量 30mg/m³ 以下，氟含量 3mg/m³ 以下。

（三）稀土分析化学与检测评价

近 5 年来，我国稀土分析化学学科在稀土冶金分析中新型质谱技术的应用、稀土在线检测、稀土固体废物分析、分析标准、生物环境样品的前处理方法和稀土元素分析、稀土元素与精神疾病的关系、疾病生物标志物的稀土元素标记等方面的研究有了较大进展。

为解决应用过程中的一些技术问题，为满足由于稀土提纯工艺提升而产生的更高纯度的分析需求，一些基于质谱原理的联用技术、固体进样技术以及新型仪器逐步发展起来，成为研究和应用的前沿领域。LA-ICP-MS 具有高空间分辨率、低检出限、宽动态范围和多元素同时检测的优势，可用于固体样品原位微区分析。应用此技术，中国地质大学胡圣虹课题组建立了富稀土矿物中 REEs 直接测定方法，中山大学孙晓明教授课题组测定了云南北衙天然白钨矿中 REEs 的浓度。北京有色金属研究总院刘鹏宇等，将氧化镧粉末与微晶纤维素研磨均匀后压片，应用 LA-ICP-MS 法进行了氧化镧中 REEs 的定量分析。ICP-

MS/MS 仪是在 ICP-MS 仪的八极杆反应池系统前面, 增加了一个主四极杆以控制进入反应池的离子种类, 因此可以直接测定一些原本基体干扰复杂的样品。江西工业大学吴伟明等采用氧气和氨气反应池 - 串联质谱 MS/MS 模式, 有效克服了基体对待测元素的干扰, 满足纯度为 5N 及以上的高纯铈中 14 种 REEs 的直接测定; 江西省分析测试中心童迎东等利用此技术, 对高纯氧化铈中钆和铽杂质、高纯氧化镨中铈杂质进行了直接测定。GDMS 是利用辉光放电源作为离子源与质谱仪连接进行测定, 适用于 >5N 的高纯稀土分析。北京有色金属研究总院李继东等利用钨粉作为导电介质, 与高纯氧化钇粉末混合均匀并压片, 对其中杂质进行定量分析。北京有色金属研究总院刘鹏宇等采用 GD-MS 法, 利用控制样品研究了钨铁硼合金中 13 种元素的定量分析方法。

在稀土冶炼分离环节, 发展完备的稀土冶炼分离在线监测系统, 可实现稀土在萃取分离工艺过程中元素配分的实时监测, 及时反映萃取槽体内稀土配分变化情况, 提升工艺控制水平, 提高稀土回收率和产品质量, 为自动化仪表传感器在线调控提供数据支撑和调整依据。钢研纳克检测技术有限公司根据稀土配分在线检测的现场需求, 研发了高分辨能量色散 X 射线荧光光谱仪 (稀土配分在线分析仪), 由自动进样系统、X 射线荧光分析系统、数据处理系统和自动控制系统组成。仪器对 REEsL 系谱线进行分析, 实现了对稀土萃取分离过程中元素的准确在线测定。该技术具有无须样品前处理、稀土配分料液直接进样、检测无损快速、测试成本低、多元素同时分析等优点。稀土冶炼现场在线检测数据与 ICP-AES 方法测得结果比对结果良好。

国内研究较早的稀土固体废物是钨铁硼废料, 只有钨铁硼废料在回收与再利用方面形成规模。在研究其回收与再利用的同时, 包头稀土研究院、北京工业大学也充分研究了钨铁硼废料的检测方法; 相关行业标准已于 2009 年发布实施。针对荧光粉废料的分析方法标准, 经过研制于 2016 年发布实施。包头稀土研究院研究了关于抛光粉固体废料的检测方法, 但未形成相应的产品与检测标准。

我国稀土标准化工作始于 20 世纪 70 年代初, 经过近 30 年的发展, 我国稀土标准体系已经形成, 包括文字类标准和实物类标准两大类。截至 2016 年 3 月底, 已发布实施的文字类稀土标准共计 249 项, 包括 3 项基础标准、98 项产品标准、148 项方法标准; 其中国家标准 176 项、行业标准 73 项。文字类稀土标准内容全面、体系框架结构完整, 包含了基础标准、产品标准及检测方法标准。基础标准有稀土术语、稀土牌号表示方法及稀土冶炼加工企业单位产品能耗限额。产品标准和配套的检测方法标准涵盖了稀土矿产品、稀土冶炼分离产品、稀土合金以及部分稀土功能材料。稀土标准样品用于检测质量控制、校准仪器设备, 目前种类和数量都比较缺乏, 共有 52 个稀土标准样品。其中用于元素化学分析检测的固体标准样品 22 个、液体标准样品 20 个、荧光粉相对亮度标准样品 10 个, 以及单一 REEs、混合 REEs 以及阴离子标准溶液等。

为了降低或消除基体效应, 实现实际样品中痕量、超痕量 REEs 的高灵敏检测, 分

析工作者们探索和发展了一系列适用于环境及生物样品中痕量 REEs 分离和富集的样品前处理方法,用于后续 ICP-OES 和 ICP-MS 分析。武汉大学胡斌课题组制备了磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@$ 聚苯胺-氧化石墨烯复合物 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PANI-GO}$),并将其用于茶叶和环境水样中的痕量/超痕量 REEs 的萃取。该课题组还建立了血清中甲胎蛋白 (AFP) 的高灵敏检测方法。该课题组还制备了 CR-SWCNT 涂层毛细管柱,建立了 CME-FETV (氟化辅助电热蒸发)-ICP-OES 测定生物样品中痕量 REEs 的新方法。制备了 IDA 改性的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯整体柱 poly (IDA-GMA-TRIM),建立了 CME-微同心雾化器 (MCN)-ICP-MS 在线联用分析人血清和尿样中痕量 REEs 的新方法。该课题组合成了 TiO_2NPs 包埋的 poly (MAA-EDMA) 整体柱,建立了 poly (MAA-EDMA- TiO_2NPs) 整体柱 CME-ICP-MS 在线联用体系,实现了生物样品中钆及钆造影剂的形态分析。采用化学键合法制备了纳米金改性的甲基丙烯酸缩水甘油酯整体柱 poly (GMA-EDMA-AuNPs),建立了在线 CME-ICP-MS 分析海水样品和血样中痕量/超痕量的 REEs 的新方法。陈世忠等建立了 SFODME-ETV-ICP-MS 分析人发和植物样品中痕量 REEs 的方法。武汉大学胡斌课题组将分散固相萃取与分散相液液微萃取 (D-SPE-DLLME) 相结合,建立了双萃取技术与 ETV-ICP-MS 联用分析环境水样和沉积物中痕量 REEs 的新方法。

水样、土壤、大气、化石及生物样品中 REEs 的分析研究主要集中在溶样方法、联用技术、预分离富集等方面。武汉大学胡斌课题组采用悬浮体制样氟化辅助 ETV-ICP-MS 技术,分析了土壤中、陶瓷、大气颗粒物及古人牙中痕量 REEs;采用 P350-PMBP 协同萃取-低温 ETV-ICP-MS 技术分析了环境中痕量 REEs。中国地质大学胡圣虹课题组采用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀法对模拟地下水中的 REEs 进行分离与富集,解决了高盐地下水 REEs 测定中 REEs 浓度低和基体盐分高的难题;采用了气溶胶在线稀释技术,将多原子离子干扰降低了近十分之一。该课题组还建立了牙形石和结石样品中 REEs 浓度定量分析方法,在此基础上开展了牙形石中 REEs 定量成像分析。厦门大学王秋泉课题组利用疾病生物标志物与相应的抑制剂分子间的生物特异性相互作用,对抑制剂分子进行必要的化学修饰,使其可与 REEs 配合物发生选择性化学反应,以实现疾病生物标志物的 REEs 标记。

稀土元素配合物作为元素标签被逐渐应用于生物分子 (特别是疾病生物标志物) 的电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 定量检测,为稀土的生物分析应用开辟了新途径。通过 ICP-MS 对所标记的稀土元素进行同位素稀释定量分析,进而实现疾病生物标志物分子的定量,灵敏度达到 fmol 水平。

(四) 稀土永磁材料

稀土永磁材料的开发与应用体现了我国战略新兴产业领域的重大发展需求方向,是我国高技术产业的发展重点之一。稀土永磁产业不仅是稀土应用领域发展最快、规模最大的产业,也是最大的稀土消耗领域。近年来,随着我国稀土永磁材料的产能快速增长,以及