XB

ICS 77.120.99

H 65

中华人民共和国工业和信息化部 发布

xxxx-xx-xx实施

xxxx-xx-xx发布

钕铁硼废料化学分析方法

第1部分：稀土氧化物总量的测定

Chemical analysis methods of Scraps of neodymium iron boron—

Part 1：Determination of total rare earth content

**(审定稿)**

中华人民共和国稀土行业标准

**XB/T** 612.1—XXXX

代替XB/T 612.1-2009

**前　　言**

XB/T612《钕铁硼废料化学分析方法》分为以下3个部分：

——第1部分：XB/T612.1-201X 稀土氧化物总量的测定 重量法；

——第2部分：XB/T612.2-201X 十五个稀土元素氧化物配分量的测定 电感耦合等离子体光谱法；

——第3部分:硼、钴、铝、铜、铬、镍、锰、钛、钙、镁含量的测定 电感耦合等离子体光谱法。

本部分为XB/T612的第1部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本部分代替XB/T612.1-2009《钕铁硼废料化学分析方法 第1部分：稀土氧化物总量的测定 重量法》。

本部分与XB/T612.1-2009相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

——增加了方法2 电感耦合等离子体发射光谱法；

——调整了草酸沉淀稀土的pH范围，由pH=2调整为pH 1.5～2.0；见（2.1）

——修改了试样的分类，将干燥粉料和炉渣料、块片料合并，增加了预处理要求；（见2.4）

——修改了油泥料、潮湿粉料的预处理，由“称取30g左右试样于100mL瓷蒸发皿中，低温加热至干燥，烧尽试料表面油分及水分，冷却，立即研磨均匀”修改为“称取50g左右，精确至0.001g。置于100mL瓷蒸发皿中，在300～400℃电热板上加热灼烧0.5小时，冷却，称重，立即研磨均匀。（见2.4.2）

——统一钕铁硼废料的称样量，删除了原油泥料、潮湿粉料的称样量，见2.5.1（表1）

——将炉渣料的溶解处理，合并到块片料、干燥粉料溶解处理。(见2.5.3.1.1)

本标准由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC229）提出并归口。

本部分起草单位：虔东稀土集团股份有限公司、

本标准主要起草人：

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——XB/T612.1-2009

钕铁硼废料化学分析方法

第1部分：稀土氧化物总量的测定

1 范围

本部分规定了钕铁硼废料中稀土氧化物总量的测定方法。

本部分适用于钕铁硼废料中稀土氧化物总量的测定。共包含两个方法：方法1重量法，方法2电感耦合等离子体发射光谱法。方法1测定范围：5%-70%，方法2测定范围：0.5%-5%。

2 方法1：重量法

2.1 方法原理

试样用酸分解，在pH=1.5～2.0的条件下用草酸沉淀稀土预分离大量的铁，于950℃将沉淀灼烧成氧化物。再用酸分解稀土氧化物，经氨水沉淀稀土，分离钙镁。在pH=1.5～2.0的条件下用草酸沉淀分离剩余少量的铁、铝等。灰化后于950℃将沉淀灼烧成氧化物，称其质量。计算稀土氧化物总量。

2.2 试剂和材料

2.2.1 过氧化氢（30%）

2.2.2 盐酸（1+1）。

2.2.3 硝酸（1+1）。

2.2.4 氨水（1+1）。

2.2.5 盐酸洗液：100mL水中含4mL盐酸（2.2.2）。

2.2.6 氯化铵-氨水洗液：100mL水中含2g氯化铵和2mL氨水（2.2.4）。

2.2.7 草酸溶液（100g/L）。

2.2.8 草酸洗液（2g/L）。

2.3 仪器设备

2.3.1 高温炉： 温度>1000℃

2.3.2 铂坩埚

2.3.3 瓷蒸发皿

2.4 试样

2.4.1 炉渣料、块片料、干燥粉料：称取50g左右，精确至0.001g。置于100mL瓷蒸发皿中，在300℃～400℃电热板上加热灼烧1小时至干燥，冷却，称重，立即研磨均匀。

2.4.2 油泥料、潮湿粉料：称取50g左右，精确至0.001g。置于100mL瓷蒸发皿中，在300℃～400℃电热板上加热灼烧0.5小时至干燥，冷却，称重，立即研磨均匀。

2.5 分析步骤`

2.5.1 试料

按表1称取试样（2.4），精确至0.0001g。

表1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试样 | 稀土氧化物总量（质量分数）/% | 灼烧后试料/g |
| 钕铁硼废料 | 5.00～10.00 | 3.00 |
| >10.00～30.00 | 1.00 |
| >30.00～70.00 | 0.50 |

2.5.2 测定次数

称取两份试料（2.5.1）进行平行测定，取其平均值。

2.5.3 测定

2.5.3.1 试料的溶解

将试料（2.5.1）置于300ml烧杯中，加30ml盐酸（2.2.2）、10ml硝酸（2.2.3）,加1ml过氧化氢（2.2.1），低温加热至试料溶解完全，蒸至5ml左右。加20mL水，加热使盐类溶解至清。用慢速滤纸过滤，滤液接收于300mL烧杯中，用盐酸洗液（2.2.5）洗烧杯和滤纸5次～6次，弃去滤纸。

2.5.3.2 沉淀分离

2.5.3.2.1 将试液（2.5.3.1）以水稀释至约100 mL，煮沸，加60 mL近沸的草酸溶液（2.2.7），用氨水（2.2.4）、盐酸（2.2.2）和精密PH试纸调节pH为2.0。加热煮沸或在80℃～90℃保温40min，冷却至室温，放置2h。

2.5.3.2.2 用慢速定量滤纸过滤，草酸洗液（2.2.8）洗烧杯和滤纸2次～3次，用小块滤纸擦净烧杯，将沉淀全部转入滤纸上，洗沉淀2次～3次。将沉淀连同滤纸放于铂坩埚（2.3.2）中，低温加热，将沉淀和滤纸灰化。

2.5.3.2.3 将铂坩埚及沉淀（2.5.3.2.2）在950℃灼烧1h，冷却至室温。

2.5.3.2.4 将铂坩埚中稀土氧化物转移至300mL烧杯中，用10m盐酸（2.2.2）滴入铂坩埚中，充分洗净坩埚，洗液一并倒入烧杯中，加1ml过氧化氢（2.2.1），低温加热至氧化物溶解完全，冷却，加水稀释至约100 mL，加热至近沸，滴加氨水（2.2.4）至刚出现沉淀，再过量20 mL，煮沸，用中速定量滤纸过滤。用氯化铵—氨水洗液（2.2.6）洗涤烧杯2次～3次，沉淀6次～7次，弃去滤液。

2.5.3.2.5 将沉淀连同滤纸放到原烧杯中，加10 mL盐酸（2.2.2），捣碎滤纸，加入100 mL水，煮沸，加50 mL近沸的草酸溶液（2.2.7），用氨水（2.2.4）或盐酸（2.2.2）调节pH为1.5～2.0。加热煮沸或在80℃～90℃保温40min，冷却至室温，放置2h。

2.5.3.2.6 重复2.5.3.2.2操作。

2.5.3.3 恒重

2.5.3.3.1 将铂坩埚及沉淀在950℃灼烧1h，冷却至室温，称其质量。

2.5.3.3.2 重复2.5.3.3.1操作，直至坩埚连同烧成物的质量恒定。

2.6 分析结果的计算与表述

2.6.1 按式（1）计算钕铁硼废料中稀土氧化物总量的质量分数（%）；

 $ ω\left(REO\right)=\frac{m\_{1}-m\_{2}}{m\_{0}}×\frac{m\_{3}-m\_{4}}{m\_{5}}×100$………………………………………（1）

式中：

m0—试样灼烧后称取的质量，单位为克（g）；

m1—铂坩埚及烧成物的质量，单位为克（g）；

m2—铂坩埚质量，单位为克（g）；

m3—瓷蒸发皿及灼烧后油料的质量，单位为克（g）；

m4—瓷蒸发皿质量，单位为克（g）；

m5—试样灼烧前的质量，单位为克（g）。

2.7 精密度

2.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值的范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况下不超过5%，重复性限（r）按表2数据采用内插法求得。

表2

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土氧化物总量（质量分数）/% | 重复性限（r）/% |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

2.7.2 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表3所列的允许差：

表3

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土氧化物总量（质量分数）/% | 允许差，% |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

3 方法2：电感耦合等离子体发射光谱法

3.1 方法原理

试样经酸分解，在酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

3.2 试剂和材料

3.2.1 氧化钇，ω(REO)>99.50%，ω(Y2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.2 氧化镧，ω(REO)>99.50%，ω(La2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.3 氧化铈，ω(REO)>99.50%，ω(CeO2/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.4 氧化镨，ω(REO)>99.50%，ω(Pr6O11/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.5 氧化钕，ω(REO)>99.50%，ω(Nd2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.6 氧化钐，ω(REO)>99.50%，ω(Sm2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.7 氧化铕，ω(REO)>99.50%，ω(Eu2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.8 氧化钆，ω(REO)>99.50%，ω(Gd2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.9 氧化铽，ω(REO)>99.50%，ω(Tb4O7/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.10 氧化镝，ω(REO)>99.50%，ω(Dy2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.11 氧化钬，ω(REO)>99.50%，ω(Ho2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.12 氧化铒，ω(REO)>99.50%，ω(Er2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.13 氧化铥，ω(REO)>99.50%，ω(Tm2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.14 氧化镱，ω(REO)>99.50%，ω(Yb2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.15 氧化镥，ω(REO)>99.50%，ω(Lu2O3/REO)>99.99%，经950℃灼烧1h。

3.2.16 过氧化氢（30%）。

3.2.17 盐酸（1+1）。

3.2.18 硝酸（1+1）。

3.2.19 稀土氧化物混合标准贮存溶液

根据表2计算量称取相应的单一稀氧化物（3.2.1～3.2.15）于250ml烧杯中，加30ml盐酸（3.17）及10ml硝酸（3.18），低温溶解，取下冷却，移入500ml容量瓶中，补加盐酸（3.17）45ml及硝酸（3.18）15ml，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含稀土氧化物8mg，各稀土氧化物配分量见表2.

表4

|  |  |
| --- | --- |
| 标号 | 各稀土称样量/mg |
| Y2O3 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Tb4O7 | Dy2O3 | Ho2O3 | Er2O3 | Tm2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 | RExOy |
| 1# | 400 | 400 | 400 | 1400 | 0 | 400 | 80 | 0 | 400 | 0 | 200 | 80 | 80 | 80 | 80 | 4000 |
| 2# | 200 | 200 | 200 | 800 | 440 | 200 | 60 | 1000 | 200 | 400 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 4000 |
| 3# | 80 | 80 | 2200 | 320 | 720 | 80 | 40 | 80 | 80 | 80 | 80 | 40 | 40 | 40 | 40 | 4000 |
| 4# | 20 | 20 | 1200 | 40 | 1660 | 20 | 4 | 400 | 20 | 200 | 400 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4000 |
| 5# | 40 | 40 | 20 | 200 | 2280 | 40 | 20 | 200 | 40 | 1000 | 40 | 20 | 20 | 20 | 20 | 4000 |
| 6# | 0 | 0 | 0 | 0 | 3960 | 0 | 0 | 20 | 0 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4000 |

3.2.20 氩气[φ（Ar）>99.99%）]

3.3 仪器设备

3.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪，分辨率<0.006nm（200nm）处。

3.3.2 氩等离子体光源，使用功率不大于2kW。

3.4 试样

3.4.1 炉渣料、块片料、干燥粉料：同2.4.1。

3.4.2 油泥料、潮湿粉料：同2.4.2。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

称取1g试样（3.4），精确到0.0001g。

3.5.2 测定次数

称取两份试料进行平行测定，取其平均值。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 分析试液的制备

将试料（3.5.1）置于200mL烧杯中，加入30mL盐酸（3.2.17），10mL硝酸（3.2.18），滴加约1mL过氧化氢（3.2.16），加盖表面皿，低温加热至试样分解完全。取下冷却后转入到100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。按表5从上述100mL容量瓶中准确移取相应体积的上清液溶液于容量瓶中，补加相应体积盐酸（3.2.17）、及硝酸（3.2.18），用水稀释至刻度，摇匀。待测。

表5

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 稀土氧化物总量（质量分数）/% | 分取试液体积/mL | 定容体积/mL |
| 5～10 | 20 | 50 |
| >10～20 | 15 | 100 |
| >20～50 | 10 | 100 |
| >50～70 | 5 | 100 |

3.5.5 系列标准溶液的配制

用移液管分别移取稀土氧化物混合标准贮存溶液（3.2.19）的1#～6#各10mL,分别置于200mL容量瓶7#～12#中，各加入15mL盐酸（3.2.17）及4.5mL硝酸（3.2.18），用水稀释至刻度，混匀。此溶液稀土浓度各为0.40mg/mL，各稀土氧化物含量见表6。

表6

|  |  |
| --- | --- |
| 标号 | 各稀土含量（μg/mL） |
| Y2O3 | La2O3 | CeO2 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Eu2O3 | Gd2O3 | Tb4O7 | Dy2O3 | Ho2O3 | Er2O3 | Tm2O3 | Yb2O3 | Lu2O3 | RExOy |
| 7# | 10 | 10 | 10 | 35 | 0 | 10 | 2 | 0 | 10 | 0 | 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 100 |
| 8# | 5 | 5 | 5 | 20 | 11 | 5 | 1.5 | 25 | 5 | 10 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 100 |
| 9# | 2 | 2 | 55 | 8 | 18 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 100 |
| 10# | 0.5 | 0.5 | 30 | 1 | 41.5 | 0.5 | 0.1 | 10 | 0.5 | 5 | 10 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 100 |
| 11# | 1 | 1 | 0.5 | 5 | 57 | 1 | 0.5 | 5 | 1 | 25 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 100 |
| 12# | 0 | 0 | 0 | 0 | 99 | 0 | 0 | 0.5 | 0 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |

3.5.6 测定

3.5.6.1推荐分析线见表7。

表7

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析线/nm | 元素 | 分析线/nm |
| La | 333.749 | Dy | 340.780/387.212 |
| Ce | 413.380/446.021 | Ho | 341.646 |
| Pr | 440.884/422.293 | Er | 369.265 |
| Nd | 445.157/417.732 | Tm | 384.802 |
| Sm | 442.435 | Yb | 369.420 |
| Eu | 412.970 | Lu | 261.542 |
| Gd | 342.247 | Y | 371.029 |
| Tb | 332.440 | / | / |

3.5.6.2将分析试液（3.5.3）与标准系列溶液（3.5.2）同时进行氩等离子体光谱测定。

3.6 分析结果的计算

按式（2）计算钕铁硼废料稀土总量的质量分数：

$ω（REO）=\sum\_{}^{}\frac{ρ\_{i}∙V\_{0}∙V\_{2}×10^{-6}}{m∙V\_{1}}×100\%$…………………………（2）

式中：

ω （REO）—试料中稀土总量的质量分数；

ρi —计算机输出的分析试液中各稀土元素的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V0—试液的总体积，单位为毫升（mL）；

V1—试液的分取体积，单位为毫升（mL）；

V2—试液的测定体积，单位为毫升（mL）；

m—试料的质量，单位为克（g）。

3.7 精密度

3.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值的范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况下不超过5%，重复性限（r）按表8数据采用内插法求得。

表8

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土氧化物总量（质量分数）/% | 重复性限（r）/% |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

3.7.2 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表9所列的允许差：

表9

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土氧化物总量（质量分数）/% | 允许差，% |
|  |  |
|  |  |

4 质量保证和控制

每周用自制的控制标样（如有国家级或行业级标样时，应首先使用）校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误重新进行校核。