稀土行业标准《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》、《钕铁硼废料化学分析方法 第2部分：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》编制说明

1. 工作简况

1.1 前言

现行标准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》及《钕铁硼废料化学分析方法 第2部分：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》均于2009年12月4日发布，2010年6月1日起实施，标准颁布执行已9年。近几年，随着钕铁硼废料加工回收工艺的发展，钕铁硼废料及废渣中稀土氧化物总量（REO）也有一些变化，有些进行过初步回收加工的废料、废渣总量值低，但也具有一定的再回收利用价值，对可排放废渣的总量值也有了进一步的要求。另外，随着钕铁硼行业的发展，钕铁硼出现了Ce、Ho含量高的品种，相应的钕铁硼废料Ce、Ho含量也随着增高。XB/T 612.2-2009标准中Ce的测定范围在0.10%-10%之间，Ho的测定范围在0.1%-5%之间，目前部分废料中Ce的配分量达到50%，Ho的配分量达到10%，超过标准XB/T612.2-2009规定的范围。针对以上情况虔东稀土集团股份有限公司向全国稀土标准化技术委员会提出对XB/T612.1-2009行业标准《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》及XB/T612.2-2009《钕铁硼废料化学分析方法 第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》进行修订。新增分析方法、扩大检测范围以满足实际生产及控制的需求，检测实验室在其检测活动中，也将有规范的行标方法可循，间接地促进稀土产业的发展。

另外，根据工信部发布的《稀土行业发展规划（2016-2020年）》，坚持绿色发展是稀土行业发展的基本原则之一，要加快资源综合利用技术研发和清洁生产改造，是绿色低碳发展模式，发展循环经济，减少污染物产生和排放，提高资源能源利用率，拓展稀土材料在节能环保领域应用。此次对钕铁硼废料分析方法的修订，可以使标准与产业发展更好的结合，保持标准的先进性，从而更好地指导生产企业及用户，适应市场形势的变化。

1.2 任务来源

根据“关于征求推荐性稀土国家、行业标准复审初步意见的函”（稀土标委[2016]08号），虔东稀土集团股份有限公司提出对《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》及《钕铁硼废料化学分析方法 第2部分：十五个稀土元素配分量的测定 电感耦合等离子体光谱法》标准项目的修订计划。根据“关于转发2017年稀土国家、行业标准制修订计划的通知（稀土标委[2018]1号）”，《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》及《钕铁硼废料化学分析方法 第2部分：十五个稀土元素配分量的测定 电感耦合等离子体光谱法》行业标准计划正式下达，计划号分别为2017-0466T-XB、2017-0467T-XB，完成年限2019年，由虔东稀土集团股份有限公司牵头起草。2018年1月14日至15日于浙江桐乡召开“2018年第一次稀土工作会议”，根据稀土标委[2018]03号文会议纪要，确定了两个标准方法的验证单位，具体内容见表1。

表1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 计划号 | 项目名称 | 起草单位 | 第一验证单位 | 第二验证单位 |
| 1 | 2017-0466T-XB | 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 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 方法1：重量法  包头稀土研究院、湖南稀土金属材料研究院 | 国标（北京）检验认证有限公司、江苏金石稀土有限公司、天津包钢稀土研究院有限责任公司、赣州晨光稀土新材料有限公司 |
| 方法2：ICP-OES法  国家钨与稀土产品质量监督检验中心、福建长汀金龙稀土有限公司 | 赣州有色冶金研究所、安徽大地熊新材料股份有限公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 2 | 2017-0467T-XB | 钕铁硼废料化学分析方法 第2部分：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 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 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 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江苏金石稀土有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、 |

1.3标准项目编制工作组单位简况

虔东稀土集团股份有限公司（以下简称虔东集团），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、稀土发光材料、稀土催化剂、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、荧光粉、钇锆结构陶瓷、稀土催化剂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1个国家“863计划”项目、3个国家“星火计划”项目、3个国家“火炬计划”项目、1个国家“重点新产品”项目、1个国家“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。公司的稀土资源综合利用项目“年处理8000吨稀土磁材边角磨料”是赣州市的重点项目。该项目具有高价值元素回收率高、产品质量好、生产成本低、综合利用好、绿色环保等特点。

近年来虔东集团主持制修订了多项标准：《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。

1.4 主要工作过程

1.4.1.1 2016年6月21日，为落实《深化标准化工作改革方案》（国发[2015]13号）、《贯彻实施<深化标准化工作改革方案>行动计划（2015-2016）（国办发[2015]67号）精神，全国稀土标准化技术委员会向虔东稀土集团发出“关于征求推荐性稀土国家、行业标准复审初步意见的函”，对我单位负责起草的标准征询意见。稀土行业标准《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》及《钕铁硼废料化学分析方法 第2部分：十五个稀土元素配分量的测定 电感耦合等离子体光谱法》发布至今已有9年时间，其中的部分内容已不适用于现今需求。我单位给予回复意见，认为很有必要对其进行修订。

1.4.2 2018年1月5日，根据“关于转发2017年稀土国家、行业标准制修订计划的通知（稀土标委[2018]1号）”，《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》及《钕铁硼废料化学分析方法 第2部分：十五个稀土元素配分量的测定 电感耦合等离子体光谱法》行业标准计划正式下达，计划号分别为2017-0466T-XB、2017-0467T-XB，完成年限2019年，由虔东稀土集团股份有限公司牵头起草。

1.4.3 2018年1月14日至15日，在浙江桐乡召开了“2018年第一次稀土工作会议”，根据稀土标委[2018]03号文会议纪要，确定了两个标准方法的验证单位。并讨论了统一样品由起草单位负责提供，对标准项目的后期工作进度作出了规定。

1.4.4 2018年4月-5月，虔东稀土集团股份有限公司完成两个方法的研究报告，并发出统一样至各验证单位。在进行方法试验的过程中，虔东稀土集团股份有限公司组建专项研究小组针对实验过程中出现的问题、实验异常数据的讨论及后期工作安排共召开了两次项目阶段进度会。

1.4.5 2018年6月至7月，汇总验证单位数据，补充试验及征求意见工作。

1.4.7 2018年7月31日，将预审稿、研究报告、验证报告及意见汇总稿发送至稀标委秘书处，挂网公示。

1.4.8 2018年8月8日至10日，在内蒙古包头市召开预审会议。根据会上讨论内容形成会议纪要，并于8月16日将会议纪要发送至稀土标委会秘书处。

1.4.9 2018年9月-2018年10月，根据 包头会议纪要。完成相关补充试验，准备审定会资料。

1.4.10 2018年10月31日-11月2日，在江苏南京召开审定会。

1.5 参加稀土标委会议情况

1.5.1 第一次工作会议（预审会）

2018年8月8日，在内蒙古包头市召开了《钕铁硼废料化学分析方法》的预审会，会议主要内容如下：

《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》（国标、修订）

（1）2.1方法原理，“求算稀土氧化物总量”修改为“计算稀土氧化物总量”。

（2）2.4.1 “称取50g左右试样”修改为“称取50g左右试样，精确至0.001g”；“在300℃~400℃电热板上加热灼烧1小时至干燥，冷却，立即研磨均匀”修改为“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”。

（3）2.5.3.1，将2.5.3.1.1炉渣料、块片料、干燥粉料的溶解和2.5.3.1.2油泥料、潮湿粉料的溶解合并。

（4）2.5.3.2沉淀分离，文本中步骤为“草沉、氨分离、草沉”，包头稀土研究院建议“氨分离、草沉”，会上确定将由起草单位做两个步骤的对比试验后再确定是否需删减步骤。

（5）2.6.1公式修改为公式编辑器编辑，删除“计算结果表示到小数点后两位”。

（6）3.1“试样经盐酸、硝酸分解，在盐酸、硝酸介质中……”修改为“试样经酸分解，在酸介质中……”。

（7）会上各专家一致同意将第3章节方法2的内容和《钕铁硼废料化学分析方法 第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》内容一致，采用相同的步骤测定。除计算公式不同外。

2、《钕铁硼废料化学分析方法 第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》（国标、修订）

（1）6.3分析试液的制备，“取下冷却后转入到100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀”调整为“取下冷却后转入到100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。放置澄清或干过滤。”

（2）分析步骤中增加“随同试样做空白”。

（3）7公式中加上“减空白”的表示。

（4）补充Fe2O3的基体干扰试验。

（5）因钕铁硼废料产品标准配分量指标的调整，需重新补充CeO2高的标准点，补充样由北方稀土集团许总帮忙提供。

1.5.2 第二次工作会议（审定会）

1.6 方法的条件实验与标准编制

1.6.1**第1部分：稀土氧化物总量的测定**

1.6.1.1**方法1： 重量法**

方法主要考查样品的制备试验、样品溶解酸试剂试验、酸量的选择、草酸用量的选择、氨水用量的选择、酸度的影响、加标回收率试验、精密度实验；最后，还做了残渣溶解补充试验，确定未溶渣中REO含量小于0.050%，在误差范围内，可以忽略。经过精密度与准确度数据统计，最终确定测定方法。

1.6.1.2**方法2： 电感耦合等离子体发射光谱法**

方法主要考察酸度的影响、分析谱线的干扰和波长的选择、射频功率的选择、等离子气流量的选择、观测高度的选择、加标回收率试验、检测下限、方法精密度试验。经过精密度与准确度数据统计，最终确定测定方法。

1.6.2**第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定**

方法主要考察酸度的影响、分析谱线的干扰和波长的选择、射频功率的选择、等离子气流量的选择、观测高度的选择、进样浓度对测定结果的影响、加标回收率试验、检测下限、方法精密度试验。经过精密度与准确度数据统计，最终确定测定方法。

1.7 验证实验与数据分析

认真听取验证单位的意见，分析每一方法第一验证单位及第二验证单位与起草单位的数据，将数据汇总到数据汇总表中（具体数据见数据汇总表）。通过比对，表明每一方法都是准确可靠的。

1.8 反馈意见分析

在本标准起草和编制过程中，起草单位同国内多家稀土生产、应用企业进行了紧密的合作，在验证单位的大力配合下对方法进行了验证，将存在问题及时沟通并改进，顺利完成了方法的试验报告，形成了预审稿。

二、标准编制原则

2.1 标准的格式严格按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》的规定进行。

2.2 根据测定元素的不同，最终确定各元素测定方法的允许差。

2.3 根据目前钕铁硼废料的生产、应用和贸易要求确定分析方法及测定范围。

三、标准主要技术内容

3.1第1部分：稀土氧化物总量的测定

3.1.1主要技术变化：

——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；

——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；

——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左右试样于100mL瓷蒸发皿中，在300～400℃电热板上加热灼烧0.5小时，冷却，立即研磨均匀；

——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；

——删除炉渣料的溶解处理，合并到块片料、干燥粉料溶解处理。

3.1.2 方法1 重量法

3.1.2.1 范围

方法1测定范围：5%-70%。

3.1.2.2 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。

3.1.2.3 条件实验

3.1.2.3.1 样品的制备试验

3.1.2.3.2 样品溶解酸试剂的选择

3.1.2.3.3 草酸用量的选择

3.1.2.3.4 氨水用量的选择

3.1.2.3.5 酸度对结果的影响

3.1.2.3.6 加标回收率试验

3.1.2.3.7 精密度试验

3.1.2.3.8 残渣溶解补充试验

3.1.2.4 试验结论

通过条件试验，得出以下结论：

1、样品均先灼烧再做稀土总量。

2、酸溶试剂选择盐酸+硝酸+双氧水溶解试样。

3、加酸体积选择在30mLHCl+10mLHNO3的酸溶条件来溶解钕铁硼废料。

4、第一次草酸用量选择草酸用量为60mL。

5、氨水用量的选择20mL。

6、草酸沉淀的酸度为pH 1.5~2.0。

7、回收试验：该方法回收率在99%~101%之间，能够满足试验需要。

8、精密度试验该方法精密度试验RSD小于0.7%，结果精密度良好。

9、酸不溶物采用碱熔融后检测稀土总量补充实验，酸不溶物中稀土含量小于0.050%，可以忽略。

3.1.3 方法2电感耦合等离子体发射光谱法

3.1.3.1 范围

方法2测定范围：0.5%-5%。

3.1.3.2 方法原理

试样经盐酸、硝酸分解，在盐酸、硝酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

3.1.3.3 条件实验

3.1.3.3.1 酸度影响

3.1.3.3.2 分析谱线的干扰和波长的选择

3.1.3.3.3 射频功率的选择

3.1.3.3.4 等离子气流量的选择

3.1.3.3.5 观测高度的选择

3.1.3.3.6 加标回收率试验

3.1.3.3.7 检测下限

3.1.3.3.8 方法精密度试验

3.1.3.4 试验结论

本方法确定了钕铁硼废料中稀土配分量的最佳分析条件。该方法准确可靠，操作简单，准确度、精密度均能满足分析的要求。具体见研究报告。

3.2 第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定

3.2.1主要技术变化：

——增大了CeO2的检测范围，由0.1%～10.00%调整为0.10%～30.00%；

——增大了Ho2O3的检测范围，由0.1%～5.00%调整为0.10%～10.00%；

3.2.2 范围

本部分规定了钕铁硼废料中十五个稀土元素氧化物配分量的测定方法。

本部分适用于钕铁硼废料中十五个稀土元素氧化物配分量的测定。测定范围见表1。

表1

|  |  |
| --- | --- |
| 稀 土 氧 化 物 | 测定范围/% |
| Y2O3、La2O3、Sm2O3、Tb4O7、Ho2O3 | 0.10～10.00 |
| CeO2、Dy2O3 | 0.10～30.00 |
| Pr6O11 | 0.10～35.00 |
| Nd2O3 | 0.10～98.00 |
| Eu2O3、Er2O3、Tm2O3、Yb2O3、Lu2O3 | 0.10～2.00 |
| Gd2O3 | 0.10～20.00 |

3.2.3方法原理

试样经王水分解，在王水介质中。直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

3.2.4 条件实验

3.2.4.1 酸度的影响

3.2.4.2 分析谱线的干扰和波长的选择

3.2.4.3 射频功率的选择

3.2.4.4 等离子气流量的选择

3.2.4.5 观测高度的选择

3.2.4.6 进样浓度对测定结果的影响

3.2.4.7 测定下限

3.2.4.8 方法精密度

3.2.5 试验结论

本方法确定了钕铁硼废料中稀土配分量的最佳分析条件。该方法准确可靠，操作简单，准确度、精密度均能满足分析的要求。具体见研究报告。

3.3 意见征集及会议讨论情况

3.3.1 第一次征求意见稿

共发出32份征求意见稿，征求意见单位包括生产单位、贸易商、科研院所、用户等。回函并有建议或意见的单位有6份。

3.3.2 预审会

2018年8月8日至10日，在内蒙古包头市召开《2018年第四次稀土标准工作会议》、

四、标准水平分析

本标准属于修订版本，处于国内领先水平和国际先进水平，该标准分析方法具有分析速度快、操作简单、方法容易掌握等特点。对国内生产企业及相关行业的技术进步将产生积极的推动作用。

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性 标准的协调性

本标准完全满足现行国家法规的要求，适用于钕铁硼废料的分析，具有快速、准确的特点。标准文本内容表述合理，格式规范。

六、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

本标准建议作为推荐性行业标准来制定。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无重大分歧意见。

八、贯彻标准的要求和措施建议

标准颁布实施后，需要国家有关部门组织大力宣传和贯彻，主办各种形式的培训班，使相关企业及相关贸易单位能够积极主动地解读标准内容，充分认识和理解制订的标准条款，进而加以应用。

虔东稀土集团股份有限公司

二0一八年十日