《稀土铝中间合金化学分析方法》（送审稿）编制说明

**1 任务来源**

根据全国稀土标准化技术委员会稀土标委[2018]03号文件的要求，包头稀土研究院承担了《稀土铝中间合金化学分析方法》行业标准的起草任务，该标准由2个部分组成：《稀土铝中间合金化学分析方法稀土元素量的测定》、《稀土铝中间合金化学分析方法稀土总量的测定》。按照全国稀土标准化技术委员会要求，包头稀土研究院按时完成各检测方法的研究工作、撰写研究报告，由湖南稀土金属材料研究院、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、虔东稀土集团股份有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司冶炼分公司分析测试中心等多家单位承担验证工作（各实验方法验证安排见表1）。项目完成年限为2019年。

**表1 各实验方法验证安排**

| 计划号 | 项目名称 | 实验方法 | 第一验证单位 | 第二验证单位 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 2017-1357T-XB | 稀土铝中间合金化学分析方法 第1部分：稀土元素量的测定 | 方法1 ICP-OES法 | 湖南稀土金属材料研究院、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心、钢研纳克检测技术股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、天津包钢稀土研究院有限责任公司 |
| 方法2 X射线荧光光谱法 | 江西理工大学、福建省长汀金龙稀土有限公司 | 钢研纳克检测技术股份有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、虔东稀土集团股份有限公司 |
| 2017-1358T-XB | 稀土铝中间合金化学分析方法 第2部分：稀土总量的测定 | 方法1 草酸盐沉淀法 | 湖南稀土金属材料研究院、虔东稀土集团股份有限公司 | 天津包钢稀土研究院有限责任公司、包头华美稀土高科有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、淄博加华新材料资源有限公司 |
| 方法2 EDTA滴定法 | 国标（北京）检验验证有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 天津包钢稀土研究院有限责任公司、包头华美稀土高科有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、淄博加华新材料资源有限公司 |

**2 编制原则与依据**

2.1参考现有《GB/T 31966-2015 钇铝合金》、《XB/T 402-2016钪铝合金》标准指标，结合稀土铝中间合金生产企业需求确定分析方法及测定范围。

2.2根据任务落实会议纪要，确定方法检测的各要素。

2.3根据不同方法以及测定元素量的不同，最终确定方法的允许差。

**3 主要工作过程**

**3.1 标准查阅及调研**

《稀土铝中间合金化学分析方法》为行业标准首次制定，包头稀土研究院在收集相关资料与标准的过程中，主要参考了《GB/T 31966-2015 钇铝合金》、《XB/T 402-2016钪铝合金》、《GB/T 20975.24-2008 铝及铝合金化学分析方法 稀土总含量的测定》、《GB/T 14635-2008 稀土金属及其化合物化学分析方法 稀土总量的测定》等多项标准，同时积极与生产企业就稀土铝中间合金生产工艺进行交流，为该系列标准的制定做了充分的准备工作。

**3.2 标准编制讨论会**

为保证项目的顺利推进，各标准方法研究小组对相关标准、文献及调研内容进行归纳总结，提出相应的实验方案，经专家讨论确定后付诸实施。

**3.3 标准工作安排**

2018年8月31日前，牵头起草单位完成试验报告，将试验报告及统一样发送至其他起草单位及验证单位。

2018年10月15日前，一验证单位提出验证报告，并返回至起草单位。

2018年10月31日前，在一验单位验证无疑义后，二验单位开始进行精密度验证，提出精密度数据，并返回至起草单位。

2019年3月31日前，起草单位完成征求意见稿及编制说明，发送至稀土标委会秘书处及有关单位进行意见征集。

2019年4月20日前，稀土标委会负责将预审稿及编制说明挂网征求更广泛的意见及建议，召开标准预审会。

2019年6月30日前，在预审会的基础上，对预审稿、编制说明、意见汇总处理表进行修改、调整，标准编制小组达成一致意见后形成送审稿并将相关资料（电子版）发送至稀土标委会秘书处。

2019年7月31日前，稀土标委会负责将送审稿及编制说明挂网征求更广泛的意见，召开标准审定会。

**4 验证单位意见反馈及处理**

《稀土铝中间合金化学分析方法》研究内容完成后，包头稀土研究院将研究报告已发至各验证单位，验证结论由各验证单位相继返回。

验证反馈见意见表2。

**表2 各实验方法验证单位意见反馈及处理汇总**

|  |
| --- |
| **稀土铝中间合金化学分析方法 第1部分 稀土元素量的测定 方法1 ICP-OES法**  |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 6.1 | 起草单位的“6.1共存元素的干扰”中描述不是很明了，建议修改为如下“目前，由于稀土铝中间合金产品标准种类还不全面，只能根据产品所使用的原材料标准以及样品的实际加工过程所引入的杂质元素，考察了以下三种共存元素的干扰条件实验：1、当产品中稀土元素的含量分别为0.50%时（即浓度值为0.5μg/mL），铝基体为100.00%时（即浓度值为100μg/mL）对待测稀土元素的干扰量；2、除产品中主稀土元素外，其他稀土杂质元素分别为50μg/mL时待测稀土元素的干扰量；3、非稀土元素铁、硅、钙、镁、铜、锌分别为50μg/mL时，对待测稀土元素的干扰量。以上条件实验都是使用纯试剂做标准曲线，经过实验发现，以上各共存元素对待测稀土元素的干扰均小于0.01µg/mL，故共存元素的干扰可忽略不计。” | 湖南稀土金属材料研究院 | 采纳 |  |
| 2 |  | 样品钇铝的实测含量超过测定范围，建议由1.00%~15.00%改为1.00%~20.00%。 | 中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司 | 不采纳 | 实验证明，现有方法已满足检测范围1.00%~15.00%的要求，若生产需要，后续可提高方法测定上限。 |
| 3 | 6.4.4 | 6.4.4钇铝中的钇含量建议7%改为8%，7%试料的均匀性也很好，建议选择称样量也为0.5g。 | 采纳 |  |
| 4 | 5.2.1 | 5.2.1中要求“称取0.50g试样（5.1）”，在进行15%以上稀土元素含量样品的测试时会超出标准曲线范围，建议改为“称取0.4g~0.5g试样（5.1），精确至0.0001g。” | 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 不采纳 | 稀土含量为15%时，可根据实际情况，对母液进行稀释，保证测定值在线性范围内。 |
| 5 | / | 建议添加Y320.027nm这条谱线 | 采纳 |  |
| 6 | 7 | 按研究报测定统一样时Al-Y 16%中Y的测定值、Al-La 15%中La的测定值均超出了本方法的最高标准曲线（30.00μg/mL）。根据样品含量给出称量比例。 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 部分采纳 | 可根据可根据实际情况，对母液进行稀释，保证测定值在线性范围内。 |
| 7 | / | 建议La 增加379.477nm、Ce增加413.380nm、Sm增加443.432nm/428.078nm、Y增加371.029nm。 | 采纳 |  |
| 8 | / | 建议研究报告中（5.2.4）分析试液的制备、（5.2.5）标准溶液配制补充酸度 | 采纳 |  |
| 9 | / | 建议增加以下分析谱线：La 379.461nm，Ce 413.713nm，Sm 359.252nm，Y 371.015nm | 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 采纳 |  |
| 10 | / | 方法中对于稀土含量测定范围规定为：1.00%~15.00%，但统一样品中有三个统一样的平均结果均超过方法上限，故建议对方法上限及标准曲线最高限值做一定的修改。 | 不采纳 | 实验证明，现有方法已满足检测范围1.00%~15.00%的要求，若生产需要，后续可提高方法测定上限。 |
| 11 | / | 无意见 | 钢研纳克检测技术股份有限公司 | / |  |
| 12 | / | 无意见 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | / |  |
| **稀土铝中间合金化学分析方法 第1部分 稀土元素量的测定 方法2 X射线荧光光谱法**  |
| 13 | 3.13 | 此溶液1mL含镧、钐、钇各6.667mL应为mg。 | 江西理工大学 | 采纳 |  |
| 14 | 5.3 | Rh、Y在本标准的试验条件下，我们的仪器信号太高会溢出。可根据仪器调整管压、管流。 | 采纳 | 以括号形式增加了“推荐” |
| 15 | 5.5 | 验证过程发现镧铈铝标准样品制备时，因为氧化铈的称样量过低误差大，导致曲线相关系数达不到要求，第二次方成功，建议考虑先加入铈标准贮存液，蒸至近干，冷却至室温后再加入铝标准贮存液，再次蒸至近干。 | 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 不采纳 | 由于氧化铈不能用盐酸溶解，用硝酸溶解的溶液与用盐酸溶解的铝标准贮存溶混合后，会在局部形成王水损坏铂黄坩埚，所以直接用氧化铈配制标样。 |
| 16 | 5.4 | 试样片的制备过程中发现，在蒸至近干的过程中极易出现喷溅，此过程也容易导致测试结果精密度变差，建议将注意事项描述清楚。 | 采纳 | 以括号形式增加了“注：在蒸至近干的过程中易出现喷溅，电热板温度应在110℃左右” |
| 17 | / | 无意见 | 钢研纳克检测技术股份有限公司 | / | / |
| 18 | / | 无意见 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | / | / |
| 19 | / | 无意见 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | / | / |
| 20 | / | 无意见 | 虔东稀土集团股份有限公司 | / | / |
| 稀土铝中间合金化学分析方法 第2部分 稀土总量的测定 方法1 草酸盐沉淀重量法 |
| 21 | / | 实验结果有效位数的保留小数点后2位。 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 22 | / | 草沉滤液中钇的损失量占稀土总量的相对误差0.40～0.60%，绝对误差0.1%，不需要用ICP-OES法测定草沉滤液中的重稀土含量，对结果进行校正，对结果无影响。 | 采纳 |  |
| 23 | / | 无意见 | 湖南稀土金属材料研究院 |  |  |
| 24 | 2.3.1 | 溶解样品时，加入20mL氢氧化钠溶液（2.2.5），偶尔会出现溶解不完全现象，加入30mL氢氧化钠溶液（2.2.5）较好。 | 包头华美稀土高科有限公司 | 不采纳 | 研究报告中对氢氧化钠加入量已进行研究，20mL氢氧化钠溶液可将试料完全溶解 |
| 25 | 2.3.1 | 破坏滤纸时，加入20mL盐酸（2.2.6）易出现喷溅现象，加入30mL盐酸（2.2.6）较好，并且要在低温条件下进行，高温也会喷溅。 | 不采纳 | 低温加热可有效溶解沉淀，且不发生喷溅 |
| 26 | / | 建议将2.3.1试料的溶解中热水洗涤沉淀，直至滤液呈中性（pH 7-8）改为热水洗涤8-10次。查资料可知，铝是一个两性元素，它既可以溶于强酸，又可以溶于强碱。铝盐在强酸性溶液中以Al3+状态存在，随着酸度的降低，Al3+逐步转化成不同水解和聚合程度的羟基络合物，在pH约为3.5时开始生成Al(OH)3沉淀，pH为5.2时沉淀完全，当pH升至7.3，沉淀又开始溶解，当达到10.8时，可溶解完全，以偏铝酸盐形式存在，也就是说pH在7-8时会有部分Al(OH)3沉淀，所以建议热水洗涤沉淀8-10次。 | 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 采纳 |  |
| 27 | / | 无意见 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |  |  |
| 28 | / | 无意见 | 淄博加华新材料资源有限公司 |  |  |
| 稀土铝中间合金化学分析方法 第2部分 稀土总量的测定 方法2 EDTA滴定法 |
| 29 | 3.1 | 实验3.1称样量试验,建议改成样品均匀性实验。 | 中国北方稀土高科技（股份）有限公司 | 采纳 | / |
| 30 | 3.8 | 实验3.8选择掩蔽剂实验中,建议增加掩蔽剂用量实验。镧铝加入5mL乙酰丙酮溶液后，滴定终点突变不明显，建议改为10mL乙酰丙酮作为掩蔽剂。 | 不采纳 | 干扰实验表明，5ml乙酰丙酮溶液满足实验要求 |
| 31 | 3.10 | 实验3.10中测定结果的精密度RSD建议重新计算 | 采纳 | / |
| 32 | 3.11 | 由于本实验的测定范围是15%-40%，在3.11加标回收实验中，标加值超过了测量范围。建议加标后的测定值不应超过测定上限。 | 不采纳 | 符合标加量1～2倍的要求 |
| 33 | 3.11 | 表13中测定稀土结果的单位应由%改为g | 采纳 | / |
| 34 | 3.8 | 磺基水杨酸和乙酰丙酮作为掩蔽剂，可以掩蔽铝元素的影响，两者效果大致相同，但乙酰丙酮属于危险化学品，且毒性远大于磺基水杨酸，建议改用磺基水杨酸作为掩蔽剂。 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 不采纳 | 磺基水杨酸与铁络合显红色，对滴定终点突变灵敏度低 |
| 35 | 2.5 | 计算公式应为 | 部分采纳 | / |
| 36 | 3.4 | 3.4部分建议按内容分段写，以便简洁明了。 | 采纳 | / |
| 37 | 3.1 | 3.1称样量试验中建议增加1位有效数字，以降低系统误差。 | 不采纳 | 称样量在0.5～2.0之间是均可满足实验要求 |
| 38 | 3.2 | 溶样加10mL氢氧化钠溶液（2.2.6）溶解样品时，样品溶解不完全，加入20mL氢氧化钠溶液（2.2.6）较好。 | 包头华美稀土高科有限公司 | 不采纳 | 氢氧化钠溶液用量实验已表明10mL已满足实验要求 |
| 39 | 3.1 | 关于称样量的讨论，方法中考虑到样品均匀性的问题，但是如果稀土总量含量太高导致试验过程中产生较多沉淀对洗去干扰物质有较大影响。建议高于25%的称取0.5g的样品。 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 不采纳 | 各实验结果表明高于25%的称取1.0g的样品时，其结果准确度和精密度满足实验要求。不另做要求 |
| 40 | 2.2 | 建议将2.2.16.2中EDTA标准滴定溶液实际浓度计算公式改为  | 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 采纳 | / |
| 41 | 3.2 | 建议将3.2中缓慢加入氢氧化钠溶液10mL改为20mL，在实验过程中加入10mL氢氧化钠溶液样品溶解不完全。 | 不采纳 | 氢氧化钠溶液用量实验已表明10mL已满足实验要求 |
| 42 | 3.10 | 建议修改3.10的精密度试验中RSD | 采纳 | / |
| 43 | / | 无意见 | 淄博加华新材料资源有限公司 | / | / |

**5 标准的主要技术内容说明**

5.1 《稀土铝中间合金化学分析方法 稀土元素量的测定 方法1 ICP-OES法》

5.1.1测定范围：本部分规定了稀土铝中间合金中稀土元素量的测定方法。测定范围：1.00%~15.00%。

5.1.2 方法原理：试样经稀盐酸溶解，在稀盐酸介质中，直接以全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。

5.1.3 仪器：电感耦合等离子体发射光谱仪。

5.1.4 方法误差

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土元素量/% | 允许差/% |
| 1.00~7.00 | 0.30 |
| 7.00~15.00 | 0.40 |

5.2 《稀土铝中间合金化学分析方法 稀土元素量的测定 方法2 -荧射线光光谱法》

5.2.1 测定范围：本部分适用于稀土铝中间合金中稀土元素镧、铈、钐、钇量的测定。各元素测定范围：1.00%-15.00%。

5.2.2 方法原理：试样经稀盐酸溶解，转移至铂黄坩埚中蒸至近干，加入无水四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂，以溴化铵为脱模剂，在熔样机内于1050℃熔融，制成玻璃样片，选择适当的数学模型校正元素间基体效应，用X射线荧光光谱法测定。

5.2.3 仪器：X射线荧光光谱仪、自动电热熔样机或高频电感熔样机或自动火焰熔样机。

5.2.4 方法误差

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土元素量/% | 允许差/% |
| 1.00~7.00 | 0.40 |
| 7.00~15.00 | 0.60 |

5.3 《稀土铝中间合金化学分析方法 稀土总量的测定 方法1 草酸盐沉淀重量法》

5.3.1 测定范围：本部分适用于稀土铝中间合金中稀土总量的测定。测定范围：15.00%~40.00%。

5.3.2 方法原理：试料用氢氧化钠溶液溶解，过滤分离铝、镁、钙、硅等共存元素。在pH1.8~2.0的酸度下，草酸沉淀稀土，灼烧至恒重。重稀土总量的测定，需将草沉滤液中稀土量与灼烧沉淀加和完成。

5.3.3 仪器：电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

5.3.4 方法误差

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土总量/% | 允许差/% |
| 15.00~25.00 | 0.40 |
| 25.00~40.00 | 0.60 |

5.4 《稀土铝中间合金化学分析方法 稀土总量的测定 方法2 EDTA滴定法》

5.4.1 测定范围：本部分适用于稀土铝中间中稀土总量的测定。测定范围：15.00%～40.00%。

5.4.2 方法原理：试样用40%氢氧化钠溶液溶解，碱分离除去绝大部分干扰元素铝，氟化分离除去干扰元素铁，抗坏血酸还原Fe3+，乙酰丙酮掩蔽少量Al3+干扰元素，pH=5.5时，以二甲酚橙作指示剂，用EDTA标准溶液滴定稀土总量。

5.4.3 方法误差

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土总量/% | 允许差/% |
| 15.00～25.00 | 0.40 |
| >25.00～35.00 | 0.50 |
| >25.00～40.00 | 0.60 |

**6 验证实验结果说明**

《稀土铝中间合金化学分析方法》研究报告经中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司湖南、稀土金属材料研究院、福建省长汀金龙稀土有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、天津包钢稀土研究院有限责任公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、钢研纳克检测技术股份有限公司、包头华美稀土高科有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、淄博加华新材料资源有限公司验证，方法再现性令人满意，符合稀土铝中间合金生产、科研的需求。

**7 与国内外同类标准水平的对比分析**

本标准为首次制定，该系列标准分析方法具有准确性好、分析速度快、操作简单、方法容易掌握等特点。

包头稀土研究院

2019-06-24