《镨钕钆金属化学分析方法》（送审稿）编制说明

一、工作简况

1、立项目的

镨钕钆金属是钕铁硼合金的新型原料，研究和生产单位以国内科研院所和生产企业为主。作为镨钕金属、金属钆的替代原料，其具有有害元素含量低、产品成分稳定、成本低的优势，以包头稀土研究院为首的科研院所和生产企业自2013年起已实现批量生产，并以已形成市场规模。随着钕铁硼永磁体应用领域的扩大，镨钕钆金属由于较高的性能价格比，取代部分单一重稀土金属已成为趋势，市场份额逐年增加。

目前，2016年镨钕钆金属产品行业标准制定计划任务正式下达，计划号为2016-0338T-XB，2017年8月镨钕钆产品行业标准已经通过终审。在镨钕钆金属产品行业标准的制定过程中，关于稀土杂质含量和稀土配分量的测定未找到与该产品匹配的标准分析方法。因此，为了完善稀土产品标准体系，为生产质量、贸易提供可靠的技术保障，制定与镨钕钆金属产品行业标准相配套的分析方标准非常必要。

本项目申请建立镨钕钆合金化学分析方法行业标准，作为镨钕钆金属产品行业标准的配套分析方法，解决镨钕钆金属产品行业标准在制定和实施过程中存在的方法不明确、不匹配的问题，完善镨钕钆金属系列标准。

2、任务来源

本单位在进行充分调研市场后于2017年8月向全国稀标委秘书处提出分析方法立项申请，2017年11月召开的“2017年度全国稀土标准化技术委员会年会”，本单位向大会做了立项论证汇报，经参会专家代表讨论后，同意该项目立项申请并将标准计划上报工信部，2019年根据“工业信息化部办公厅关于印发2018年第四批行业标准制修订计划的通知（工信厅科[2018]73号）”全国稀土标准化技术委员会稀土标委于2019年1月23日至27日在浙江省宁波市召开了“《钪稳定铈锆复合粉》等11项稀土国家、行业标准任务落实会”，根据稀土标委[2019]06号文件要求，包头稀土研究院承担了《镨钕钆金属化学分析方法》行业标准的起草任务，任务编号2018-2079T-XB。项目完成年限为2019年。

表1

| 计划号 | 项目名称 | 实验方法 | 第一验证单位 | 第二验证单位 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 2018-2079T-XB | 镨钕钆金属化学分析方法 | 方法1：镨钕钆量的测定ICP-OES法 | 赣州有色冶金研究所、有研稀土新材料股份有限公司 | 内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院（国家稀土产品质量监督检验中心）、江苏金石稀土有限公司、乐山有研稀土新材料有限公司、包头稀土研究院天津分院 |
| 方法2：配分量的测定XRF法 | 虔东稀土集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 厦门稀土材料研究所、有研稀土新材料股份有限公司 |
| 方法3 ：稀土杂质量的测定ICP-OES法 | 淄博加华新材料资源有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司 | 四川江铜稀土有限责任公司、广东省工业分析检测中心 |

3、标准项目编制工作组简况

包头稀土研究院成立于1963年，直属原冶金工业部。1992年进入包钢（集团）公司，是全国最大的综合性稀土科技研发机构。本院是以稀土资源的综合开发、利用为宗旨，以稀土冶金、环境保护、新型稀土功能材料及在高新技术领域的应用、稀土提升传统产业的技术水平、稀土分析检测、稀土情报信息为研究重点的，多专业、多学科的综合性研发机构。目前，全院形成规范的母子公司体系，拥有以科技开发和行业服务及生产经营为主的全资、控股、参股公司13家。本院建有国家级“稀土冶金及功能材料国家工程研究中心”、“北方稀土行业生产力促进中心”、 “白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室”；内蒙古自治区级“内蒙古希苑稀土功能材料工程技术研究中心”、“内蒙古自治区稀土生产力促进中心”、“内蒙古自治区稀土高温冶金工程技术研究中心”以及“内蒙古自治区铌冶金工程实验室”。 包头稀土研究院理化检测中心是本院的重要组成部分，拥有中国合格评定国家认可实验室（CNAS）、内蒙古技术监督局的计量认证（CMA）及全国分析检测人员能力培训和考核中心（NTC）等资质。主要从事稀土矿石、合金、金属、化合物及稀土新材料的检测工作，同时承接黑色金属、有色金属、选冶、新材料、土壤、铝材和生物样品的分析检测工作，为包头市、内蒙古地区稀土产品进出口以及国内外各企业、贸易公司服务，出色地完成了大量国内外委托的检测业务。建院以来承担50%以上的国家稀土标准分析方法的研究和标准样品的研制工作，在国内稀土产品检测领域地位突出。截止目前，理化检测中心完成国家稀土标准分析方法的相关起草工作100多项，曾获七五、八五攻关科研奖，多次获得中国有色金属工业科学技术二、三等奖等荣誉。基于包头稀土研究院长期在稀土湿法冶炼、环境保护、标准起草等方面积累的丰富经验，在本项目实施期间，包头稀土研究院可借鉴已有科研成果、发挥自身优势保证项目顺利推进。

4、主要工作过程

4.1标准查阅及调研

《镨钕钆金属化学分析方法》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《XB/T 228-2018 镨钕钆金属》产品标准，同时积极与生产企业就镨钕钆金属生产工艺进行交流，为该系列标准的制定做了充分的准备工作。

4.2 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。

4.3 标准工作安排

——2017年年会进行项目论证；

——2019年1月底，浙江省宁波市召开了“《钪稳定铈锆复合粉》等11项稀土国家、行业标准任务落实会”落实任务；

——2019年3月前，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；

——2019年4月底前，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；

——2019年5月底前，一验证单位提出验证报告，并返回至起草单位；

——2019年6月底前，在一验单位验证无疑义后，二验单位开始进行精密度考核，提出精密度数据，并返回至起草单位；

——2019年7月底前，在试验报告及验证报告的基础上，由起草单位提出标准征求意见稿，并完成意见征集，形成标准预审稿、标准编制说明等。各验证单位验证反馈见意见表2。

表2 验证单位验证反馈意见表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 镨钕钆金属化学分析方法 方法1：镨钕钆量的测定ICP-OES法 |
| 1 | / | 建议增加分析谱线Pr440.844nm，可消除Sm的干扰 | 赣州有色冶金研究所 | 采纳 |  |
| 2 | / | 试验采用的标准配置方式不是十分合理，其分取体积4.00、6.00、12.00、15.00 4.50、3.00、2.50mL不能一次使用单标线移液管分取完成，其测量不确定度大于直接称量配置标准方式，建议按下表称量于5个烧杯中，然后稀释至所需浓度。 | 不采纳 | 若采用称量配置标准方式，5次称量所引入的不确定度会更大，建议从母液中分取不同体积获得所需浓度，不能一次使用单标线移液管分取完成，建议采用滴定管。 |
| 3 | / | 试验中标准溶液设计中选用了零点，建议删除该点，被测元素的含量远高于零点，另外5个标准点采用的是近似集体匹配，也与零点不一致。工作曲线的截距也说明使用零点是不合适的。 | 采纳 |  |
| 4 | / | 进行合成样品精密度试验意义没有说明，由于统一样的含量范围能满足方法检测含量范围要求，没有必要进行合成样品精密度试验。既然进行了合成样品精密度试验，就应于用统一样精密度试验进行比较来判断样品均匀性对测定的影响。 | 不采纳 | 由于PrNdGd-23样品均匀性差，为了对实验操作步骤所引入的偶然误差对结果的影响进行数据统计分析，故补充合成样品精密度实验。 |
| 5 | / | 建议增加分析线Pr390.844、Pr453.315和Nd435.817。 | 有研稀土新材料股份有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | / | PrNdGd-23样品的成分波动大，测试的精度低，主要与样品成分不均匀有关。 | 采纳 |  |
| 7 | / | 建议增加分析线Pr414.311和Nd406.109 | 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 采纳 |  |
| 8 | / | 无意见 | 江苏金石稀土有限公司 |  |  |
| 9 | / | 无意见 | 国家稀土产品监督检验中心 |  |  |
| 10 | / | 无意见 | 乐山有研稀土新材料有限公司 |  |  |
| 镨钕钆金属化学分析方法方法2：配分量的测定XRF法 |
| 11 | 3.8.1 | 本方法绝大多数元素的回收率较高，铈元素除外，其回收率只有74.0%～88.3%。当我们改用0.2ml的点滴方式后，铈的回收率明显改善，为97.5%～104.6%。如果对铈元素有较高的检测要求，建议采用0.2ml的点滴方式。 | 有研稀土新材料股份有限公司 | 不采纳 | 滴加0.1mL时，在总浓度150 mg/mL范围内线性很好。滴加0.2mL时，会使滴加的样品分层，造成线性变差。 |
| 12 | 3.8 | 改为6.7 | 虔东稀土集团股份有限公司 | 采纳 |  |
| 13 | 3.9 | 改为6.8 | 采纳 |  |
| 14 | 4 | 改为7 | 采纳 |  |
| 15 |  | 无意见 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |  |  |
| 16 |  | 无意见 | 厦门稀土所 |  |  |
| 镨钕钆金属化学分析方法 方法3 ：稀土杂质量的测定ICP-OES法 |
| 17 | 1 | 前言表1中，第10个被测元素Tb，修改为Yb | 淄博加华新材料资源有限公司 | 采纳 |  |
| 18 | 6.4 | 将“试料（5.1）”修改为“试料（6.1）” | 采纳 |  |
| 19 | 6.4 | 将“试料（5.1）”修改为“试料（6.1）” | 四川江铜稀土有限责任公司 | 采纳 |  |
| 20 | 6.5 | 表2分别移入4个50mL容量瓶中，应该是5个 | 采纳 |  |
| 21 | 6.6.1 | 推荐分析谱线Yb 320.937,修改为Yb 328.937 | 淄博加华新材料资源有限公司 | 采纳 |  |
| 22 | 8 | 表9 测定3#合金的La含量与实验报告有所差异 | 四川江铜稀土有限责任公司 | 采纳 | 重新配制标准曲线测3#合金，La含量系统增加，与各验证单位测定结果基本吻合。La测定结果偏低可能是实验期间工作曲线浓度发生变化。 |
| 23 | 9.1  | 在加料回收实验中，使用全谱ICP测定Dy 353.852nm结果波动较大 | 淄博加华新材料资源有限公司 | 不采纳 | 研究过程中，起草单位对353.852nm处干扰及回收率实验结果满意，其它验证单位验证结果与起草单位提供结果基本一致，未提提出异议 |
| 24 | / | 无意见 | 广东省工业分析检测中心 |  |  |
| 25 | / | 无意见 | 钢研纳克检测技术股份有限公司 |  |  |

——2019年8月底，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，召开标准预审会；

——2019年10月15日前，在预审会的基础上，起草单位进行补充试验，并由起草单位提出标准送审稿及补充试验报告，并将补充试验报告、标准送审稿等相关资料（电子版）发送至稀土标委会秘书处；

——2019年11月底，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。

4.4 参加稀土标委会工作会议（预审会）

 2019年8月，稀标委在江西赣州组织召开2019年度全国稀土标准化技术委员会标准工作会议，对《镨钕钆金属化学分析方法》进行预审。与会专家给予如下意见：

表3 《镨钕钆合金化学分析方法》预审会专家意见汇总

|  |
| --- |
| 方法1 镨、钕、钆量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 处理意见 |
| 1 | / | 建议起草单位在提供本方法研究报告的同时，向验证单位提交稀土杂质测定方法 | 采纳 |
| 2 | / | 研究报告中PrNdGd-23统一样被测元素精密度再现性较差，建议起草单位重新制备该统一样，避免Pr、Nd、Gd偏析对测定结果的影响 | 采纳 |
| 方法2 稀土元素配分量的测定 X射线荧光光谱法 |
| 3 | 研究报告6.6 | 方法测定下限在统一样精密度数据中未得到体现，建议补充 | 采纳 |
| 方法3 稀土杂质量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 |
| 4 | 研究报告7.5 | “方法检出限”内容改为“测定下限” | 采纳 |
| 5 | 研究报告8 | 建议提供同一被测元素不同推荐分析谱线下的测定结果，便于数据比较 | 采纳 |

二、编制原则与标准主要内容

1、标准编制原则

a) 参考现有《XB/T 228-2018 镨钕钆金属》标准指标，结合镨钕钆金属生产企业需求确定分析方法及测定范围；

b) 根据任务落实会议纪要，确定方法检测的各要素；

c) 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。

2、主要技术内容

a) 方法1规定了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镨钕钆金属中镨、钕、钆量的测定方法。

b) 方法2规定了X射线荧光光谱法测定镨钕钆金属中稀土元素配分量的方法。

c) 方法3规定了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镨钕钆金属中镧、铈、钐、铕、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、钇含量的方法。

三、试验、验证分析及综述报告

1、 《镨钕钆金属化学分析方法方法1：镨钕钆量的测定 ICP-OES法》

测定范围：本部分适用于镨钕钆金属中镨、钕、钆量的测定。测定范围：镨：15.00%～25.00%；钕：55.00%～75.00%；钆：5.00%～25.00%。

方法原理：试样以硝酸溶解，以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。将其它稀土杂质减去后用归一的方法得出各元素含量。

仪器：电感耦合等离子体发射光谱仪。

2、《镨钕钆金属化学分析方法方法2：配分量的测定XRF法》

测定范围：本部分适用于镨钕钆金属中15个稀土元素配分量的测定。各元素的测定范围见表4。

表 4

|  |  |
| --- | --- |
| 成分 | 测定范围（质量分数）/% |
| Pr | 15.00-25.00 |
| Nd | 50.00-75.00 |
| Gd | 5.00-25.00 |
| La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y | 0.050-1.00 |

方法原理：试样用硝酸分解，加去离子水定容，制成滤纸片薄样，用X-射线荧光光谱测定各稀土元素的X射线荧光强度，选择相应的数学模型，计算出待测元素的相对含量。

仪器：X射线荧光光谱仪。

3、《镨钕钆金属化学分析方法方法3 ：稀土杂质量的测定ICP-OES法》

测定范围：本方法适用于镨钕钆金属中镧、铈、钐、铕、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、钇含量的测定。测定范围见表5。

表 5

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 测定范围 | 被测元素 | 测定范围 |
| La | 0.020~0.20% | Ho | 0.040~0.20% |
| Ce | 0.020~0.20% | Er | 0.020~0.20% |
| Sm | 0.020~0.20% | Tm | 0.020~0.20% |
| Eu | 0.020~0.20% | Yb | 0.020~0.20% |
| Tb | 0.040~0.20% | Lu | 0.020~0.20% |
| Dy | 0.020~0.20% | Y | 0.020~0.20% |

方法原理：试料以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定，以基体匹配法校正基体对测定的影响。

仪器：电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

4、验证实验结果说明

《镨钕钆金属化学分析方法》研究报告经赣州有色冶金研究所、有研稀土新材料股份有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、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、钢研纳克检测技术股份有限公司、内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院（国家稀土产品质量监督检验中心）、江苏金石稀土有限公司、乐山有研稀土新材料有限公司、包头稀土研究院天津分院、厦门稀土材料研究所、有研稀土新材料股份有限公司、四川江铜稀土有限责任公司、广东省工业分析检测中心验证，方法再现性令人满意，符合镨钕钆金属生产、科研的需求。

四、标准水平分析

查阅、调研有关文献与标准，目前国内外尚未发现镨钕钆金属化学分析方法。本标准制定属首次，本标准具有准确性好、分析速度快、操作简单、方法容易掌握的优点，能满足稀土生产企业、下游企业和国内外贸易需求，填补国内外对该产品检测的空白，已达到国内先进水平。

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

起草单位对国际标准、国内标准进行了广泛的查阅和调研，国内外未见到有关镨钕钆金属中稀土元素的标准分析方法。《镨钕钆金属化学分析方法》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《XB/T228-2018 镨钕钆金属》、《GB/T 29656-2013镨钕镝合金化学分析方法》、等多项标准，同时积极与生产企业就镨钕钆金属生产工艺进行交流，为该系列标准的制定做了充分的准备工作。

六、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准不涉及专利。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

 无。

八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

本标准适用于镨钕钆金属中主量和稀土杂质量的测定；镨钕钆金属作为钕铁硼合金前驱体，其应用越来越广泛，产品质量需严格控制，故本标准建议作为推荐性行业标准来制定。

九、贯彻标准的要求和措施建议，包括：

——组织措施

标准颁布实施后，建议稀土标委会及相关部门组织标准宣贯会，介绍本方法标准的核心技术内容及实施的关键技术要素，使更多的企业和科研单位能够准确掌握标准方法并加以应用。

——技术措施

本标准主要是用酸分解样品，采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪和X荧光光谱仪，需保证各检测设备能满足标准方法的要求；企业级相关科研单位应依据本标准，结合自身实际情况，建立内部作业指导书，规范检测方法。

——过渡办法

自本标准发布日起止至实施日止，为标准的过渡期，由于本标准为首次制定，在此期间，本标准可等效使用；

十、废止现行有关标准的建议

无。

十一、其他应予说明的事项

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

 2019-11-04