稀土国家标准《稀土金属中非稀土杂质化学分析方法 氧、氮量的测定》（GB/T12690.4-202X） 编制说明

一、工作简况

1.1立项目的

稀土氧化物和稀土金属是重要的稀土产品，是磁性材料(钕铁硼磁性材料、钐钴磁性材料)、稀土发光材料、稀土抛光材料、稀土磁制冷材料、稀土贮氢材料、稀土荧光材料、稀土发热材料、稀土催化材料、PVC稀土助剂等稀土新材料的关键原料，同时高纯稀土金属和高纯稀土氧化物本身就是重要的稀土新材料。国家标准《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》（GB/T12690系列）作为基础类的分析方法标准，对整个稀土行业中生产量和贸易起到举足轻重的作用。

近年来，我国的稀土行业分析标准体系逐渐建立，随着稀土行业的发展、稀土新材料产业的兴起，对标准分析方法提出了更高的要求，同时分析仪器和检测技术的进步，也为标准分析方法的进一步修订提高提供了可能。自2013年起，稀标委已就国家标准《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》（GB/T12690系列）中需要修订的部分着手进行修订，以满足行业发展需要，更好的为稀土新材料产业发展提供支持。

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法第4部：氧、氮量的测定 脉冲-红外吸收法和脉冲-热导法（GB/T 12690.4-2003）2003年发布，该版标准发布已超过14年，随着新的分析技术的发展和新产品的出现，尤其是高纯稀土金属是中国制造2025的重点方向，2003版标准的仪器参数、测定范围等已不能满足目前行业发展和市场需求，亟需修订。

1.2任务来源

包头稀土研究院于2018年向稀标委提出了《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 氧、氮量的测定》的修订建议，于2018底获得批复。全国稀土标准化技术委员会于2019年1月23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，确定由包头稀土研究院负责国家标准《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 氧、氮量的测定》的修订与制定。项目编号为20184317-T-469，计划完成时间为2020年7月底。项目内容及验证单位情况见表1。

表1 项目内容及验证单位情况

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 计划号 | 项目名称 | 起草单位 | 第一验证单位 | 第二验证单位 |
| 20184317-T-469 | 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 氧、氮量的测定 | 包头稀土研究院 | 国标（北京）检验认证有限公司  钢研纳克检测技术股份有限公司 | 天津包钢稀土研究院有限责任公司、湖南稀土金属材料研究院、国家稀土产品质量监督检验中心、福建省长汀金龙稀土有限公司 |

1.3标准项目编制工作组单位简况

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”和“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认证（CNAS）、内蒙古技术监督局的计量认证（CMA）、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，出色地完成了大量国内外委托的检测业务。建院以来承担多项国家/行业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/行业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，该项目实施期间，包头稀土研究院借鉴已有科研成果、发挥自身优势保证项目顺利推进。

1.4主要工作过程

1.4.1国内外标准的收集

本标准是基于GB/T 12690.4-2003进行修订的，未查到其它与本标准完全一致的国内或国外标准。

1.4.2主要工作过程

——2019年1月，全国稀土标准化化技术委员会召开任务落实会，确定由包头稀土研究院起草本标准，国合通用测试评价认证股份公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、包头稀土研究院天津分院、湖南稀土金属材料研究院、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)、厦门长汀金龙稀土有限公司等6家单位参与起草验证。

——2019年2月至2019年8月研制统一样品，准备相关材料，负责起草单位根据试验方案进行不同的方法试验，完成试验报告和标准征求意见稿的编写工作。

——2019年9月初，将试验样品和试验报告寄发给有关验证单位，进行方法的验证和征求意见稿的意见征求工作。

——2020年1月上旬各相关验证单位完成一验和二验相关工作，返回验证报告和意见。完成精密度试验和数据统计工作。根据征求意见，修改征求意见稿并形成预审稿。

——2020年6月，参加标委会预审会议，会议之后就与会专家提出的意见和建议对研究报告和标准稿进行进一步完善。

——2020年11月，完成修改后的研究报告和送审稿，准备标准审定会。标准送审稿意见建议汇总见表2

| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理  意见 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 5.1 | 建议将“镍囊”改为“镍囊或镍篮” | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 5.2 | 建议将“四氯化碳”改为“丙酮或四氯化碳” | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 8.1 | “称取0.10g至0.16g试样（7），精确至0.0001g。”应修改为：“称取0.10g至0.16g试样（7），精确至0.0001g，后置于带盖镍囊中，并排出空气。” | 天津包钢稀土研究院有限责任公司 | 采纳 |  |
| 4 |  | 全文未按照GB/T 1.1-2020要求修订，如：  1.封面左上角第二行应为“CCS H 14”  2.封面下部应为“国家市场监督管理总局、国家标准化管理委员会”  3.通篇“本标准”、“本部分”应改为“本文件”  4.前言“修改了……”部分应添加原标准和现标准章节  5.前言本部分主要起草人和本部分主要验证人应合并  6.前言应增加专利方面的声明  7.前言金龙稀土全称错误，应为“福建省长汀金龙稀土有限公司” | 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 采纳 |  |
| 5 | 附录 | 应增加精密度数据附录 | 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 附录A | Rd应为r | 福建省长汀金龙稀土有限公司 | 采纳 |  |

1.4.3参加稀土标委会工作会议情况

1.4.3.1 标准预审会

2020年6月16-17日在浙江省杭州市召开第二次稀土标准工作会议，会议上对稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法中氧、氮含量的测定标准进行了预审。与会专家给予意见见表2。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 处理意见 | 说明 |
| 1 | 标准稿中前言中主要技术变化部分添加原标准标准描述与修订内容对比描述； | 采纳 |  |
| 2 | 增加规范性引用文件或术语定义 | 采纳 |  |
| 3 | 准备电解法制备的稀土金属，验证氧含量下限，若没有含量特别低的金属，则考虑重新确定标准方法中氧含量下限 | 采纳 | 已准备相关氧含量下限附近样品进行验证 |
| 4 | 从理论和实际的角度重新论述验证助溶剂的选择依据 | 采纳 | 已对助溶剂的的助溶效果及氧、氮释放效果进行试验验证 |
| 5 | 参考最新版涉及氧氮含量测定的标准方法，给出仪器构造图 | 采纳 |  |
| 6 | 方法中所使用的标准样品信息规范描述，如样品名称、含量等 | 不采纳 | 标准中不宜出现限定性的试验材料，已在标准中说明标准样品的选取原则即可 |
| 7 | 方法名称的副标题直接描述为“稀土金属中……” | 采纳 |  |
| 8 | 将不适用于本方法的单一或多元稀土金属列出并说明 | 采纳 |  |

二、标准编制原则和主要内容

2.1 编制原则

2.1.1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。

2.1.2根据测定元素的不同，最终确定各元素测定方法的允许差。

2.1.3根据目前稀土金属及其氧化物的生产、应用和贸易要求确定分析方法及测定范围。

本系列标准选择方法的原则主要考虑方法的适用性、准确性和一定的先进性。

2.2标准技术内容说明

试料经过前处理后，在惰性气体气氛下，通过高温熔融石墨坩埚中的试料，把试料中各种形态氧经过氧化提取出来。经吸收、分离等不同流程去除其他杂质干扰后，氧提取物通过红外吸收方法获得检测。

通过本次修订，扩展了方法的检测范围：氧 0.0050%～0.30%，氮 0.0020%～0.20%。现行标准测氧时使用锡粒助熔，测氮时使用镍片助熔，不方便，本次修订统一修改为使用镍囊包裹和助熔样品。同时修改了试料的质量，由原标准的“氧0.050g-0.150g、氮0.060g-0.070g”修改为“氧、氮0.10-0.16g”。

三、主要试验的分析、综述报告

3.1测定原理

在惰性气氛下，加热熔融石墨坩埚中的试料，试料中的氧呈一氧化碳析出，进入红外检测器中进行测定。氮呈氮气析出，进入热导检测器中进行测定。

3.2条件实验

3.2.1空白试验和助溶剂对比试验

现行标准中采用锡粒作为助溶剂测定氧量、镍片作为助溶剂测定氮量，本方法采用带盖镍囊包裹样品同时测定氧、氮含量。因此需比较镍囊、锡粒、镍片三种助溶剂引入的空白值。使用0.3g助熔剂，测定镍囊、锡粒、镍片的空白数据。通过空白试验和助溶剂对比试验，镍囊比锡粒和镍片的空白值稳定且氧、氮含量较低；镍囊在熔融样品释放氧、氮方面比锡粒和镍片效果好，所以本方法选用镍囊做为助熔剂。

3.2.2 称样量试验

称样量的不同对测定结果的影响较大。称样量过高，则样品在有限的助熔剂中熔融效果不好；称样量过低，则样品代表性不够，测定结果不稳定；所以采用0.10-0.16g作为本实验的最佳称样量。

3.2.3 精密度试验

因为稀土金属及其氧化物涉及的试样种类较多，试验选取金属铈、金属钆、金属镝、金属钐作为统一样，包含了轻、中、重稀土金属，具有一定的代表性。

由于统一样中没有高氮含量的样品，故选择金属镝统一样加标的方法进行精密度试验。

由精密度试验数据汇总最终给出方法的重复性限及再现性限。

在统计重复性限和再现性限时，采用拉依达准则，将组内超过两倍标准偏差的数据作为异常值舍去后，计算得出。

3.2.4 回收率试验

在选定的测定条件下，在金属钆样品中加入氧、氮标准样品，进行标准加入回收实验。回收率结果在95 %~105 %之间，满足分析检测的要求。

四、标准水平分析

本标准修订过程中，由起草单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，修订后的方法更能紧密联系实际，充分考虑了检测仪器设备的性能更新，进一步扩展了方法的检测范围，更新了助溶剂的种类，提升了检测结果的可靠性。本标准达到国内领先，国际先进水平。

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

本部分标准完全满足现行国家法规的要求，适用于稀土金属中氧、氮元素的测定；测定范围合理，准确度和精密度完全满足各类稀土金属产品标准技术要求，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

八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

本标准建议作为推荐性国家标准来制定。

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，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。

——技术措施

标准颁布实施后，首先保证氧氮分析仪的各项参数能保证检测要求，加强操作人员对仪器使用及维护保养的培训，学习掌握样品前处理技术，加强对仪器设备的使用管理，定期对仪器进行维护保养并记录。

——过渡办法

自本标准发布日起至实施日止，为标准的过渡期，在此期间，新旧版标准都被视为有效。

十、废止现行有关标准的建议

本标准发布实施之日起，旧版本自然废止。

十一、其他应予说明的事项

新版标准更新了检测范围和助溶剂的种类，适用范围更广，方法更加快捷、高效，满足检测市场上更多客户的需求，便于数据检测向产业化发展，预计未来可产生可观的经济效益。

包头稀土研究院

2020.11.05