稀土熔盐电解回收料化学分析方法

第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量测定

X-射线荧光光谱法

编制说明(预审稿）

赣州有色冶金研究所有限公司分析检测中心

2021年12月1日

**《稀土熔盐电解回收料化学方法 第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量测定X- 射线荧光光谱》编制说明（送审稿）**

1. **工作简况**

**（一）任务来源**

2020年9月，全国稀土标准化技术委员会在陕西省西安市召开了2020年第五次稀土标准工作会议，落实工信部下达的行业标准《稀土熔盐电解回收料化学方法 第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量测定X-射线荧光光谱》的制定计划，由赣州有色冶金研究所（现更名为赣州有色冶金研究所有限公司）负责起草，项目计划编号为2020-0735T-XB，项目周期24个月。

1. **主要参加单位和工作成员及其所作的工作**
2. **标准项目编制单位简介及在本标准中所承担的工作**

编制组由赣州有色冶金研究所有限公司、江西理工大学分析测试中心、中化地质矿山总局浙江地质勘查院、国标（北京）检验认证有限公司、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心、虔东稀土集团股份有限公司和包头稀土研究院等七家单位组成。本项目组起草人员长期从事化学分析检测工作，擅长X- 射线荧光光谱、电感耦合等离子体质谱、电感耦合等离子体光谱等设备的应用及方法开发，多次参与国家、行业标准的制修订工作，能够保证本项目计划的顺利完成。

**1.1赣州有色冶金研究所有限公司：**因事业单位改制于2021年1月1日由“赣州有色冶金研究所”更名为“赣州有色冶金研究所有限公司”，赣研所公司是从事钨、稀土及钽铌等领域的工程化技术研究和非煤矿山工程设计、节能评估、安全检测、职业卫生以及有色金属产品检验分析、咨询服务等业务的综合性科技型企业。现隶属于江西钨业控股集团有限公司，并承担技术中心和博士后科研工作站等。赣研所公司先后完成各类科研课题、工程试验项目2300多项，取得科研成果1200余项，其中获国家发明奖6项，国家科技进步奖8项，省部级科技奖励300多项；授权专利99件，其中，发明专利31件；主持和参与制（修）订钨、稀土、钽铌等有色金属矿及其制品和分析检测方法国家标准107项，行业标准40项，团体标准5项，研制国家标准物质/标准样品6个。在编制组主要负责镝铁合金、钬铁合金、镝铁合金和钆铁合金试验方法起草。

**1.2江西理工大学分析测试中心：**是具有独立开展检测业务活动的分析测试机构，自2003年成立以来， 已拥有总价值约6,000万元的先进大中型分析测试仪器，总面积约2000平方米，在成分与结构分析方面的仪器设备已基本配套， 并于2006年通过资质认定(计量认定)，中心具有雄厚的师资力量与技术力量，是为学校教学、科研提供分析测试服务的公共大平台，也是分析测试技术、方法的研发中心和培养高层次人才的重要实验基地。同时它面向社会开放，积极为地方的科研、经济建设服务。目前，中心拥有等离子体发射光谱仪、等离子体质谱仪、X荧光光谱仪、场发射扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜、多晶X射线衍射仪、单晶衍射仪、热分析系统、激光共焦拉曼光谱、多功能材料物理特性测量系统等40余台的各类大型分析仪器和试验装置。主要分析测试业务范围包括：无机物和有机物成份与结构分析、表面分析、微区形貌及成份分析、热分析和物性测定分析以及未知物质和复杂体系的分离、鉴定等分析测试服务。 测试中心特别在稀土元素的检测方面，做了大量的工作。能够从开采、提取生产到冶炼，以及后面的稀土新材料，提供全面的检测服务。可以测定微量到超高纯的稀土元素产品的成分检测和稀土新材料的表面结构、微区分析和磁性能等的检测。特别是超高纯稀土元素的检测，是中心在稀土检测领域首次完成不需分离，直接测定。基于中心对学校科研和生产单位稀土元素检测过去所做过的工作，江西理工大学分析测试中心有能力保证项目顺利完成。

**1.3中化地质矿山总局浙江地质勘查院：**成立于1972年现有职工近500人，其中在职职工200余人。在职人员中包括各类专业技术人员186人，中级以上专业技术人员120人，教授级高工6人。现下设地质勘查分院、地质环境分院、地质测绘分院、生态与环境修复中心、数字地质分院、中化地质华东分析测试研究中心等产业单位。院属中化地质华东分析测试研究中心为国家级计量认证实验室，拥有岩矿测试（钙、镁、硅、铜、铅、锌、氟化钙等金属非金属元素/成分分析）、区域地球化学调查样品分析（多目标54项指标）、土壤样品分析（重金属、挥发性有机物、半挥发性有机物等）、水质分析（阳离子、挥发酚类、氰化物、阴离子合成洗涤剂等金属非金属元素分析）、土工试验（含水率、密度、颗粒分析等）和岩矿鉴定（火成岩、沉积岩、变质岩鉴定及薄片制样）等检测能力。设备配置齐全，拥有ICP-MS、XRF、GC-MS、LC-MS、ICP-AES、元素分析仪、紫外分光光度计、原子荧光光谱仪等高精度设备，是一支技术力量过硬，综合实力较强的检验检测专业队伍。凭藉扎实的工作作风和优异的工作成绩，多次被中国化工集团公司、中国昊华化工（集团）总公司和中化地质矿山总局评为“文明单位”、“先进党委”、“化工地质勘查先进集体”等荣誉称号。2010年中国煤炭地质总局授予 “四好领导班子”称号，同年被评为杭州市社会治安综合治理先进单位。2011年度浙江省国土资源厅授予“浙江省地质找矿工作先进单位”荣誉称号。

**1.4国标（北京）检验认证有限公司**：是中国权威的第三方检验认证服务机构，隶属于北京有色金属研究总院，管理并运营着国家有色金属及电子材料分析测试中心（1983年由原国家科委批准建立）与国家有色金属质量监督检验中心（1985年由国家质量技术监督局批准建立）。中心于1992年通过计量认证(CMA)，2001年通过中国合格评定国家认可委员会（CNAS）认可，是我国金属及电子材料的权威检测机构，同时是我国有色金属行业分析测试标准的主要起草单位之一。公司拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，其中教授级高工15名，高级工程师39名，工程师26名。建立了以分析化学、材料力学与表面性能、显微组织结构、无损检测为核心的分析测试服务平台，具备了对产品开展多参数、多尺度、高精度、全成分范围检验评价的能力。拥有辉光放电质谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、电感耦合等离子体光谱仪、原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪、超高压电子显微镜、大景深激光共聚焦显微镜、波长色散X射线荧光光谱仪等国内外先进仪器，仪器设备在国内实验室处于领先水平。

**1.5中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心**:为中国科学院海西研究院、厦门市人民政府与厦门钨业股份有限公司三方，于2012年签约共建成立的地方事业法人单位。厦门稀土所立足于福建省稀土资源优势和厦门现有稀土企（产）业基础，瞄准闽赣稀土资源的集成开发利用和稀土功能材料产业科技需求，重点聚焦稀土分离提纯、稀土磁性材料、稀土发光材料、稀土催化材料、稀土功能助剂、清洁生产与环境修复、稀土特种合金、纳米生物治疗等领域的研发，建立稀土材料高质化利用与工程化示范、综合技术示范与应用基地，以稀土材料的源头创新促进新能源、新材料、新一代信息技术、节能环保等战略性新兴产业的培育和发展，为促进海西稀土产业及其产业链的健康快速发展提供科技支撑。厦门稀土所是福建省第一批命名的省级新型研发机构，已建有福建省清洁核能燃料系统与材料联合创新重点实验室平台、福建省稀土工程研究中心、厦门稀土光电功能材料重点实验室和厦门市重大科技创新公共服务平台等多个平台。厦门稀土所公共技术服务中心先后获得中科院、福建省及厦门市创新平台等多项经费支持，至今已购入科研设备50余台，资产总额约5000万元，已经具备了一定的科研服务能力。同时针对社会需求，成立中科院福建物质结构研究所厦门检验检测中心已通过国家认监委审核，获得国家级CMA资质认证资格，面向全社会提供更好的测试服务。。

**1.6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、钇锆结构陶瓷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，先后组织实施了国家“863计划”项目、国家“星火计划”项目、国家“火炬计划”项目、国家“重点新产品”项目、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。虔东集团自2002年来一直致力于标准化工作研究，至今主持制修订了多项国、行标准：《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。

**1.7包院。**

1. **标准主要起草人姓名及其负责的工作**

起草人主要工作如下：

刘鸿：镝铁合金回收料和钬铁合金回收料试验方案设计、试验样品准备、条件试验、试验意见收集处理、编制说明和标准文本撰写；

罗燕生：镝铁合金和钆铁合金试验方案设计、试验样品准备、条件试验；

张文星：试验样品准备、方案设计与联络沟通、试验数据统计分析、标准文本、编制说明撰写；

黎英：负责试验计划的组织协调，参与方案设计和试验计划的实施，试验意见收集处理、编制说明和标准文本撰写；

1. **研制背景**
2. **项目的必要性简述**

稀土火法冶炼回收料是指稀土金属（如：单一稀土金属、混合稀土金属）与稀土合金（如：稀土铁合金、稀土铝合金等）产品在生产过程中产生的具有稀土元素回收价值的回收料。目前，国内稀土火法冶炼回收料根据工艺不同主要来源于两个地方，一是来源于稀土金属熔盐电解生产工艺，其成分主要以REO、REF3、RE及REOF四种形式存在，并且含有石墨、筑炉材料、铁等杂质；二是来源于稀土金属热还原，主要成分是 CaF2、CaO、REO、REF3、RE及REOF。目前国内采用电解工艺生产稀土金属的年产量在35000～45000吨左右，产出的稀土回收料每年约2200吨左右；采用钙热还原工艺生产稀土金属的年产量约260吨左右，产出的稀土回收料每年约250吨左右；采用镧热还原蒸馏工艺生产稀土金属的年产量约850吨左右，产出的稀土回收料每年约800吨左右。为贯彻落实《国务院关于促进稀土行业持续健康发展的若干意见》要求，针对稀土金属及其合金生产回收料国内早已形成贸易、回收加工产业链，主要用于稀土元素的回收再利用。但对于该产业链产品的规范、分析标准的配套、完善却存在遗憾。目前为止没有任何相关的产品标准来规范、指导该产业的健康发展，没有相配套的分析标准来扶持产业稳健前行，以往都是照搬照套其它的分析标准，容易造成适用面不全、准确性不够，给产业链供需双方带来很大的不便，阻碍了不可再生矿产资源的回收再利用。同时有些不法商人还在电解渣中参入电镀泥等危废，使回收加工企业存在环保问题。稀土火法回收料中稀土总量在5%以上，十五个稀土元素氧化物配分量是反映该产品经济价值的重要指标，也是下游分立企业确定分离回收生产工艺的重要指标。综上所述，亟需建立制定统一规范的稀土火法回收料标准中十五个稀土元素氧化物配分量检测方法以适应市场化需求。

1. **项目的可行性简述**

本标准用于稀土火法冶炼回收料中十五个稀土元素氧化物配分量，测定范围0.20%～99.00%。采用X-射线荧光光谱法进行测定。通过基体近似匹配的方式，实现对各稀土铁合金中非稀土杂质含量的测定。随着科学技术的进步，X-射线荧光光谱法，在分析检测行业占有举足轻重的地位，其具有精密度好、动态范围宽和全自动测定等特点；近似基体匹配方式则具有解决物性干扰、提高测定下限、保障低下限精度、操作简便快捷等特点，在稀土行业中广泛运用已几十年的历史，各项分析技术已非常成熟。就目前此技术运用在各稀土化合物、稀土金属、稀土合金等中的稀土杂质含量的测定标准已数不胜数。

1. **主要工作过程**
2. **预研阶段**

本项目计划为制定项目，2020年10月牵头单位对本项目组织了调研，广泛征集了用户企业与科研院所等单位意见，确定了制定的必要性以及制定方案，并通过初步试验形成了草案稿，证明了本项目制定方案的可行性，同时完成了立项论证报告及项目建议书的编写。

1. **立项阶段**

2019年11月向全国稀标委秘书处提交了本项目的项目建议书、立项论证报告、草案稿，正式申请立项。全国稀土标委会对本项目立项进行了意见征集并组织了全体委员进行投票，最终通过了本项目的立项请求，并上报工信部获批立项。本项目归口单位为：全国稀土标准化技术委员会；项目周期为24个月。

2020年9月11日全国稀土标准化技术委员会召开网络会议，对本项目进行任务落实。会议确定负责起草单位为赣州有色冶金研究所有限公司、江西理工大学分析测试中心、中化地质矿山总局浙江地质勘查院、国标（北京）检验认证有限公司、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心、虔东稀土集团股份有限公司和包头稀土研究院等七家单位。任务落实会上，确定了赣州有色冶金研究所有限公司为本项目牵头单位，江西省南方稀土高技术股份有限公司和虔东稀土集团股份有限公司提供了试验用统一样品。负责统一样品的提供。会议确定了项目的时间进度安排等。

1. **起草阶段**

 赣州有色冶金研究所有限公司分析检测中心接受任务后，立即成立了行标《稀土熔盐电解回收料化学方法 第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量测定》研发小组，并针对单一稀土氧化物、氧化铁和稀土火法回收料等稀土产品进行条件试验摸索，初步形成试验方法。

2021年3月，江西省南方稀土高技术股份有限公司和虔东稀土集团股份有限公司提供了试验用统一样品。接到样品后主起草单位开展了精密度、加标回收等试验，证明方法准确可靠。

 2021年9月，赣州有色冶金研究所有限公司对实验数据进行整理，完成了国家标准《稀土熔盐电解回收料化学方法 第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量测定》（征求意见稿）及方法研究报告的编写，并将样品和方法研究报告提供给6家验证单位进行数据的验证工作。

在标准的起草过程中，各单位广泛提出意见。截止2021年11月15日，各验证单位陆续完成标准的验证工作并返回验证报告。

在验证过程中，各验证单位提出意见如下：

1..虔东稀土集团股份有限公司：

1）条款2.5.2.1，一次氨分离无法有效去除试样中的钙，建议两次或两次以上氨分离。采纳。

2）条款2.5.1，“称取2.0g试料于250mL聚四氟乙烯烧杯中，加入15mL硝酸（2.3.18）、5mL盐酸（2.3.17），i1mL过氧化氢（2.3.20），低温加热10min，加入10mL高氯酸（2.3.19）冒烟至尽干，冷却”,建议加入20-30 mL高氯酸。不采纳，对于含碳低的高氯酸用量是足够的，对于含碳高的试料试验报告增加了用量。（重复上述操作1～2次）。

3）X荧光光谱法测定稀土熔盐电解回收料配分量流程长、复杂，建议增加等离子体发生光谱法测定其配分量。不采纳，钙热还原料流程过长，可以不列入本标准适用范围。

2.国标（北京）验证认证有限公司：

条款8.4.2，红外灯烤可能受热不均匀，可以采用自然风干。部分采纳，可以将自然风干扩散时间增加至2h再红外烘干，全程自然风干时间太长，尤其南方地区。

1. **征求意见阶段**

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公示以及会议等形式对行业标准《稀土熔盐电解回收料化学方法 第2部分：十五个稀土元素氧化物配分量测定》（征求意见稿）进行了广泛的意见征询。

1. **审查阶段**
2. **报批阶段**
3. **标准编制原则、主要内容及其确定依据。修订国家标准时，还包括修订前后技术内容的对比**

**（一）编制原则**

1. **规范性原则：**

本标准是根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；

1. **先进性：**

本标准的修订采用了近似基体匹配的方法，测定钆铁合金熔盐电解回收料、钬铁合金熔盐电解回收料、镝铁合金熔盐电解回收料、镨钕合金熔盐电解回收料、镧热还原回收料和钙热还原回收料中稀土配分量，为首次制定，标准实施后将起到一套标准保障多个系列产品质量检测的作用。本标准的制定所依据的指标为未出现落后淘汰工艺指标，修订后的标准将使稀土铁合金整个标准体系朝清晰、完整、统一化又迈进了一步。同时也体现了检测技术的进步，将推进稀土火法产业的发展，对国内稀土生产企业及相关行业的技术进步产生积极的促进作用；

1. **适用性：**

本标准根据了现有各稀土火法冶炼回收料标准所规定的各项指标要求，参考生产工艺与贸易的实际情况修订的。修订中综合考虑了所涉及各产品标准的各方面技术指标，对影响分析质量的条件,全面考虑了影响程度。结合实际运用情况对测定范围等各分析条件的确定，进行了深度考量。本标准除考虑了与产品兼容外，修订中还考虑了各种能力实验室的运用，着重于准确、简单、快速、成本低的特点，能更好的满足客户及操作人员的要求；

**（二）主要技术内容及其确定的依据**

1. **适用范围的确定**

根据正在起草的行业标准《稀土火法冶炼回收料》中稀土火法冶炼回收料的分类（见表1)，本标准适用范围为钆铁合金熔盐电解回收料、钬铁合金熔盐电解回收料、镝铁合金熔盐电解回收料、镨钕合金熔盐电解回收料、镧热还原回收料和钙热还原回收料，这六种产品包含了熔盐电解回收料和热还原回收料两种类型，为目前稀土火法回收料的主要产品。

表1 稀土火法冶炼回收料的分类

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分类 | 品名 | 主成分 | 稀土总量参考范围（以REO计，%） |
| 熔盐电解回收料 | 电解渣 | REF3、RE、RExOy | 1~60% |
| 泄漏熔盐 | REF3、LiF、RExOy、RE | 5%~60% |
| 打磨料 | REF3、RE、RExOy | 15%~90% |
| 其他（如扫地灰、回收粉尘） | REF3、RExOy、LiF | ≥1% |
| 热还原回收料 | 镧热还原渣（如镧钐渣、镧镱渣） | La2O3、La、Sm2O3、Sm、Yb2O3、Yb等 | ≥80% |
| 钙热还原渣（如铽钙渣、镝钙渣） | CaF2、少量RE、CaCO3 | 0.5%~20% |
| 泄漏料 | REF3、RExOy、RE | 20%-30% |
| 其他 | REF3、RExOy、RE | 5%~30% |

1. **测定范围确定**

根据正在起草的行业标准《稀土火法冶炼回收料》规定的稀土火法冶炼回收料中稀土元素化学成分要求，包含一种或多种稀土元素，所含稀土总量大于0.5%。其中主体元素含量大于80%，确定了本标准的测定范围，见表2：

表2　测定范围

 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*（REXOY/REO） | 镨钕合金熔盐电解回收料电解回收料 | 钆铁合金熔盐电解回收料 | 镝铁合金熔盐电解回收料 | 钬铁合金熔盐电解回收料 | 钙热还原回收料 | 镧热还原回收料 |
| *w*（La2O3/REO） | 0.20～7.00 | 0.20～5.00 | 0.20～5.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 70.00～99.00 |
| *w*（CeO2/REO） | 0.20～2.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 |
| *w*（Pr6O11/REO） | 10.00～32.00 | 0.20～5.00 | 0.20～5.00 | 0.20～2.50 | 0.20～5.00 | 0.20～2.50 |
| *w*（Nd2O3/REO） | 60.00～82.00 | 0.20～5.00 | 0.20～5.00 | 0.20～10.00 | 0.20～10.00 | 0.20～2.50 |
| *w*（Sm2O3/REO） | 0.20～2.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～20.00 |
| *w*（Eu2O3/REO） | 0.20～2.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 |
| *w*（Gd2O3/REO） | 0.20～2.00 | 70.00～99.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 |
| *w*（Tb4O7/REO） | 0.20～2.00 | 0.20～2.50 | 0.20～5.00 | 0.20～2.50 | 70.00～99.00 | 0.20～2.50 |
| *w*（REXOY/REO） | 0.20～2.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 |
| *w*（Dy2O3/REO） | 0.20～5.00 | 0.20～5.00 | 70.00～99.00 | 0.20～10.00 | 0.20～10.00 | 0.20～2.50 |
| *w*（Ho2O3/REO） | 0.20～2.00 | 0.20～5.00 | 0.20～5.00 | 70.00～99.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 |
| *w*（Er2O3/REO） | 0.20～2.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 |
| *w*（Tm2O3/REO） | 0.20～2.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 |
| *w*（Yb2O3/REO） | 0.20～2.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～20.00 |
| *w*（Lu2O3/REO） | 0.20～2.00 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 | 0.20～2.50 |

1. **测定方法的确定**

本项目提出起草时，充分考虑了原检测方法适用性和科学性。X-射线荧光光谱法能满足稀土熔盐电解回收料中十五个稀土元素氧化物配分量测定。例如：现行国标GB/T 18882.1-2008《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法　第1分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定》就采用了该方法。

1. **试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果**

**（一）试验验证的分析**

1. **标准工作曲线成分设计**

根据稀土火法回收料的成分特点设计了6类主要产品工作曲线含量表，见表3～表8：

表3 镨钕熔盐电解回收料标准样片配分值

 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样片编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Y2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |
| La2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 7.00  |
| CeO2/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |
| Pr6O11/REO | 25.00  | 15.00  | 23.50  | 32.00  | 10.00  | 28.00  |
| Nd2O3/REO | 75.00  | 82.40  | 70.00  | 55.00  | 64.00  | 60.00  |
| Sm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |
| Eu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |
| Gd2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |
| Tb4O7/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |
| Dy2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 5.00  |
| Ho2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |
| Er2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |
| Tm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |
| Yb2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |
| Lu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  | 0.00  |

表4 钆铁合金熔盐电解回收料标准样片配分值

 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样片编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Y2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| La2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00  |
| CeO2/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Pr6O11/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00  |
| Nd2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00  |
| Sm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Eu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Gd2O3/REO | 100.00  | 97.20  | 93.00  | 86.00  | 65.00  | 75.00  |
| Tb4O7/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Dy2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00  |
| Ho2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00  |
| Er2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Tm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Yb2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Lu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |

表5 钙热还原回收料标准样片配分值

 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样片编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Y2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| La2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| CeO2/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Pr6O11/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00  | 10.00  |
| Nd2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 10.00  | 5.00  |
| Sm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Eu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Gd2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Tb4O7/REO | 100.00  | 97.20  | 93.00  | 86.00  | 65.00  | 75.00  | 80.00  |
| Dy2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 10.00  | 5.00  |
| Ho2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Er2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Tm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Yb2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Lu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |

表6 镝铁合金熔盐电解回收料标准样片配分值

 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样片编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Y2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| La2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00 |
| CeO2/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Pr6O11/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00 |
| Nd2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00 |
| Sm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Eu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Gd2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Tb4O7/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00 |
| Dy2O3/REO | 100.00  | 97.20  | 93.00  | 86.00  | 65.00  | 75.00 |
| Ho2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00 |
| Er2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Tm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Yb2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |
| Lu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  |

表7 钬铁熔盐电解回收料标准样片配分值

 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样片编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Y2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| La2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| CeO2/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Pr6O11/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Nd2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 12.00  | 7.5 |
| Sm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Eu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Gd2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Tb4O7/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Dy2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 7.50  | 15.00  |
| Ho2O3/REO | 100.00  | 97.20  | 93.00  | 86.00  | 65.00  | 80.50  | 77.5  |
| Er2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Tm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Yb2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |
| Lu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  |

表8 镧热还原熔盐电解回收料标准样片配分值

 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样片编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Y2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| La2O3/REO | 100.00  | 97.20  | 93.00  | 86.00  | 65.00  | 90.00  | 72.00  | 68.00  |
| CeO2/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Pr6O11/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Nd2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Sm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00  | 8.00  | 20.00  |
| Eu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Gd2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Tb4O7/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Dy2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Ho2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Er2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Tm2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| Yb2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00  | 20.00  | 12.00  |
| Lu2O3/REO | 0.00  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |

1. **分析条件和谱线的选择**

试验在参考GB/T18882.1-2008、GB/T 26417-2010、XB/T 614.2-2014选择最佳分析线见表9，校正系数见表10。由于钬对镥的重叠干扰非常严重，钬铁试料镥也可以选择Lα线。

表9 分析条件

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | V | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu |
| 分析线 | Kβ1 | Kα1 | Lα1 | Lα1 | Lβ1 | Lα1 | Lβ1 | Lα1 |
| 2θ0 | 69.15 | 23.76 | 82.91 | 79.05 | 68.25 | 72.16 | 59.53 | 63.58 |
| 元素 | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| 分析线 | Lα1 | Lα1 | Lα1 | Lβ1 | Lβ1 | Lα1 | Lα1 | Lβ1 |
| 2θ0 | 61.13 | 58.85 | 56.52 | 48.32 | 46.44 | 50.80 | 49.06 | 41.40 |

稀土元素间谱线重叠干扰严重，必须加以校正扣除，试验采用的计数率校正，按下式计算：



式中：*In*：待测元素i分析特征线净强度；

*Ii*：待测元素i峰值处分析特征线强度；

*Ij*：干扰元素j峰值处分析特征线强度；

*Ijj：*单一稀土元素j样片j峰值处分析线特征线强度；

*Iji：*单一稀土元素j样片待测元素i峰值处分析线特征线强度。

:校正系数。

由于不同的仪器的分辨率不一样，校正系数值不同，试验考察的分析线校正系数见表14。

表10 分析线校正系数

|  |  |
| --- | --- |
| 待测元素 | 干扰元素 |
| Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd |
| La |  |  |  |  | 0.0010 |  |  |  |
| Nd |  |  | 0.0018 |  |  |  |  |  |
| Eu |  |  |  | 0.3300 | 0.0700 |  |  |  |
| Gd |  |  | 0.0085 |  | 0.0320 |  |  |  |
| Tb |  | 0.0250 |  | 0.0020 |  | 0.0120 |  |  |
| Dy |  |  |  |  |  | 0.002 | 0.0540 |  |
| Ho |  |  |  |  |  |  | 0.0100 |  |
| Er |  |  |  |  |  |  | 0.0300 | 0.0300 |
| Tm |  |  |  |  |  | 0.0600 |  | 0.0080 |
| Yb |  |  |  |  |  |  | 0.0060 |  |
| 待测元素 | 干扰元素 |
| Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |  |
| Sm | 0.0320 |  |  |  |  |  |  |  |
| Ho |  | 0.0060 |  |  |  | 0.01200 | 0.0090 |  |
| Er |  | 0.0015 | 0.090 |  |  |  |  |  |
| Tm |  | 0.0060 |  |  |  |  |  |  |
| Yb | 0.0150 | 0.0280 | 0.0080 |  |  |  |  |  |
| Lu |  | 0.0400 | 0.1975 |  |  |  |  |  |

1. **测量方式的选择**

测量方式主要包括是否选择内标校正、是否进行背景扣除和是否进行空白试验。虽然试验方法测定的稀土元素间的相对含量，测定样品时内标没有起到任何作用，但是在进行校正曲线时，标准溶液蒸发至近干后残存的水量难以控制，测定稀土分析线特征线强度稳定性差。试验称取5份0.1000g氧化镝，按照试验步骤蒸发至近干，加入5.00 mL钒内标溶液，制备样片后测定DyLα1和VKβ1分析线特征线强度择，试验结果见表11。

表11 测量方式选择试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 参数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | RSD,% |
| DyLα1强度 | 212.3458 | 214.6283 | 213.7571 | 213.3327 | 212.0126 | 0.50 |
| VKβ1强度 | 78.9374 | 79.6854 | 79.4485 | 78.9562 | 78.8088 | 0.48 |
| DyLα1/VKβ1 | 2.6901 | 2.6934 | 2.6905 | 2.7019 | 2.6902 | 0.19 |

由表14可见，进行内标校正后测定RSD明显低于未校正，说明加入内标后待测元素分析线特征线强度与内标分析线特征线强度的比值更稳定的，试验选择了钒内标。

由于稀土谱线较密集，干扰严重，不宜谱线两侧扣背景的方法，由于标准片与试料样品的匹配度高以及试验样品对于检出下限要求为0.20%，试验选择了不扣除背景点。对于有条件的单位可采用靶元素钨/铑的康普顿散射线强度扣除背景干扰，分析线背景强度可由下式计算：



式中：Iai是在待测元素i的峰值处测量的空白滤纸片的特征强度；Iaw和Iw分别是空白滤纸片和试样片WLβ1/RhKα1线康普顿散射线强度；Ii是待测元素i的背景强度；Kib是背景系数。

由于待测元素为稀土元素，在使用的试剂中不含有这些元素。操作过程中带入的稀土元素主要来源于试验器皿中残留的稀土元素和器皿中用于抛光的氧化铈，每个器皿的残存量不一致，没有合适的量进行扣除。试验选择了不进行空白试验（为了保证测定的准确性，试验所用的烧杯使用前需先用高氯酸冒烟预处理清洗）。

1. **样品溶解试验验证**

稀土电解回收料（除镧热电解回收料）其组分主要有氟化稀土、氧化稀土、稀土金属、氟化钙、氟化锂、铁盐等，根据组分特点，试验称取各类熔盐回收料样品2.0 g，采用了硝酸-盐酸分解，高氯酸冒烟挥发氟的方式分解样品，充分消解试料中的碳，样品分解后过滤，将滤纸灰化，过氧化钠碱融浸取，用ICP-MS法检验浸取液中稀土含量均小于0.5 mg，试验结果表明试验样品分解方式满足检测要求。镧热电解回收料其组分主要有氧化镧、金属镧以及钐或镱的化合物，用盐酸和过氧化氢就能使试料完全清亮。

1. **沉淀试验验证**

根据试料化学的化学组分，非稀土杂质主要有铁、钙、氟、硅、锂和铝等，对于含氟高的样品在样品溶解时采用了高氯酸冒烟挥发分离，同时大部分的硅也挥发了，对于钙含量的钙热还原回收料采用氨分离除钙，对于所有试料进行了草酸沉淀分离锂、铁和铝。按照GB/T14635-2020检查沉淀物总量均大于98%,满足检测要求。沉淀分离试剂用量、分离步骤和洗涤次数等均按照GB/T14635-2020进行，该方法为经典方法，试验没有另行做条件选择试验。

1. **试验器皿的选择试验验证**

由于除镧热电解回收料以外的试料均含有大量的氟，如果采用玻璃烧杯，在样品溶解过程中，氟会对玻璃烧杯产生较强的腐蚀，烧杯中的铈溶解，导致在配分值CeO2/REO产生0.3%～1.0%正误差。试验选择聚四氟乙烯烧杯消除了此误差。

1. **试样均匀性及称样量试验验证**

为了考察试样均匀性和确定称样量，试验称取了不同质量试样进行了主元素配分值比对试验。试验结果见表12。

表12试样均匀性及称样量试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 称样量，g | 测定元素 | 波动范围 | 样品名称 | 称样量，g | 测定元素 | 波动范围 |
| 镨钕熔盐电解回收料 | 0.20 | Nd2O3/REO | 72.5±1.0 | 钆铁合金熔盐电解回收料 | 0.20 | Gd2O3/REO | 96.5±1.0 |
| 0.50 | 72.5±0.5 | 0.50 | 96.5±0.6 |
| 1.00 | 72.5±0.3 | 1.00 | 96.5±0.3 |
| 2.00 | 72.5±0.3 | 2.00 | 96.5±0.3 |
| 镝铁合金熔盐电解回收料 | 0.20 | Dy2O3/REO | 98.5±1.3 | 钬铁合金熔盐电解回收料 | 0.20 | Ho2O3/REO | 78.5±1.0 |
| 0.50 | 98.5±0.8 | 0.50 | 78.5±0.6 |
| 1.00 | 98.5±0.4 | 1.00 | 78.5±0.4 |
| 2.00 | 98.5±0.4 | 2.00 | 78.5±0.4 |
| 钙热还原熔盐电解回收料 | 0.20 | Tb2O3/REO | 75.5±1.0 | 镧热还原熔盐电解回收料 | 1.00 | La2O3/REO | 82.5±0.8 |
| 0.50 | 75.5±0.7 | 2.00 | 82.5±0.5 |
| 1.00 | 75.5±0.4 | 4.00 | 82.5±0.3 |
| 2.00 | 75.5±0.4 | 5.00 | 82.5±0.3 |

试验表明，镨钕合金熔盐电解回收料、镝铁合金熔盐电解回收料、钬铁合金熔盐电解回收料、钆铁合金熔盐电解回收料、钙热还原熔盐电解回收料称样量在1g～2g试验结果的波动满足检测要求，镧热还原熔盐电解称样量在4g～5g试验结果的波动满足检测要求，试验分别选择了2g和4g。

1. **样片滤纸的选择**

X光管的原级X射线照射样品表面光斑一般呈椭圆形，其中央强度高，向外逐渐减弱。制备样片时用同一浓度滴加，由于滤纸的不同，扩散速度、扩散面积以及待测元素含量分布均有差异，试验考查了快速定性滤纸、快速定量滤纸和中速定量对测定的影响，试验选择镨钕合金熔盐电解回收料实际样进行了比对试验，结果表明不同类型的滤纸对测定的影响不大。

1. **共存离子干扰试验**

由于试料溶解、沉淀过程中分离氟、铁、铝、锂、硅、钙（大量），草酸沉淀灼烧物中钙含量不高于0.50%，试验称取0.1000g镧热还原回收料分离后的氧化物，加入0.2mg、0.5mg钙，比对结果表明共存离子不影响测定。

1. **精密度数据的确定**

**10.1 原始数据统计和检验**

主起草单位对各试验室内数据进行了均值、标准偏差和相对标准偏差的统计，并就各试验室内数据和实验室间均值进行了格拉布斯检验以及实验室间数据等精度检验（柯克伦检验）。试验数据统计和检验结果见附件A~F（带\*数据为离群数据）。

**10.2 对于岐离和离群数据的分析**

由于本方法测定元素的质量分数较低，试验数据取舍在统计学基础上还应符合化学分析特点，对于岐离和离群数据是否留用，试验采取的判断方式：实验室测定结果与参考值之差|Xmax-μ0|不大于*CD′*（μ0理论上为真值，在无真值的情况下采用试验室内或实验室间平均值，Xmax为最大偏离数据），则数据符合要求留用，否则舍去。*CD′*按照下式计算：

**

式中：δE为相近测试标准(现行稀土铁合金国行标)规定的实验室之间允许差Δ，U为测量不确定度，由于试验样品不能提供测量不确定度，U值定义为0。试验数据取舍评价结果见表13-1~13-6。

注：实验室内格拉布斯检验和等精度检验（柯克伦检验）采用的平均值为该实验室平均值，实验室间均值格拉布斯检验采用的平均值为实验室均值平均值。

表13-1 镝铁回收料数据取舍评价

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 元素 | 水平 | 检验方式 | 检验结果 | Xmax | 平均值 | |Xmax-μ0| | 推荐Δ | CD’ | 评价 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

表13-2 钆铁回收料数据取舍评价

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 元素 | 水平 | 检验方式 | 检验结果 | Xmax | 平均值 | |Xmax-μ0| | 推荐Δ | *CD’* | 评价 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

表13-3 钬铁回收料数据取舍评价

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 元素 | 水平 | 检验方式 | 检验结果 | Xmax | 平均值 | |Xmax-μ0| | 推荐Δ | *CD’* | 评价 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

表13-4镨钕回收数据取舍评价

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 元素 | 水平 | 检验方式 | 检验结果 | Xmax | 平均值 | |Xmax-μ0| | 推荐Δ | CD’ | 评价 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

表13-5 镧热回收料数据取舍评价

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 元素 | 水平 | 检验方式 | 检验结果 | Xmax | 平均值 | |Xmax-μ0| | 推荐Δ | CD’ | 评价 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

表13-6钙热回收料数据取舍评价

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 元素 | 水平 | 检验方式 | 检验结果 | Xmax | 平均值 | |Xmax-μ0| | 推荐Δ | CD’ | 评价 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**8.3 重复性限和再现性限计算**

试验对6种稀土铁合金5个水平样品所有保留数据进行了重复性限和再现性限计算，计算结果见附件A~G。重复性限r和再现性限R用计算方程表述见表14。

表14重复性限和再现性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 含量范围m，% | 重复性限（r） | 再现性限（R） |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

1. **方法准确性验证**

为了考察方法的准确度，每种制得三个合成样A、B和C，对加入量和实际样品质量测定计算回收率，测定结果见表15。

（二）综述报告

试验对称样量、样品分解盐酸、试验器皿选择、滤纸选择、谱线选择、校正系数的确定、共存离子干扰等验证试验，进行了准确性验证，确定了测定范围，并对所有试验数据进行了统计，确定所有方法的重复性限和再现性限。所有验证表明试验方法满足行业分析方法标准要求。

（三）技术经济论证，预期的经济效果

为贯彻落实《国务院关于促进稀土行业持续健康发展的若干意见》要求，针对稀土金属及其合金生产回收料国内早已形成贸易、回收加工产业链，主要用于稀土元素的回收再利用。本标准的实施将规范和指导该产业的健康发展，同时可以防止不法商人在电解回收料中参入电镀泥等危废，使回收加工企业存在环保问题。

1. 与国际、国外同类标准技术内容的对比

国内、国外尚未见测定稀土火法回收料中稀土配分量的分析方法标准。

五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

经查，国外无相同类型的标准。本标准未采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准或国外先进标准。

六、与有关法律、法规的关系

本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

七、重大分歧意见的处理和依据

 无。

八、涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利问题。

九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

本标准实施后建议稀土产品的生产和检测单位积极组织本标准的学习与宣贯，可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。

十、其他应当说明的事项

无。

 表15 回收率试验 %

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 试料 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| 镨钕熔盐电解回收料 | 实际样 | 0.162 | 4.913 | 0.055 | 17.661 | 72.813 | 0.102 | 0 | 0.072 | 0.065 | 3.023 | 1.044 | 0.022 | 0 | 0.068 | 0 |
| 模拟A | 0.342 | 2.725 | 0.276 | 20.59 | 71.292 | 0.315 | 0.268 | 0.254 | 0.257 | 1.800 | 0.853 | 0.262 | 0.241 | 0.283 | 0.242 |
| 加入量 | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 23.50  | 70.00  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  |
| 回收率 | 104.4  | /// | 99.4  | 100.1  | 99.7  | 105.6  | 107.2  | 87.2  | 89.8  | /// | /// | 100.4  | 96.4  | 99.6  | 96.8  |
| 模拟B | 0.562 | 2.953 | 0.538 | 24.725 | 64.079 | 0.502 | 0.512 | 0.508 | 0.513 | 2.022 | 1.035 | 0.513 | 0.517 | 0.526 | 0.495 |
| 加入量 | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 32.00  | 55.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| 回收率 | 96.2  | 99.3  | 102.1  | 99.3  | 100.6  | 90.2  | 102.4  | 94.4  | 96.1  | 102.1  | 102.6  | 100.4  | 103.4  | 98.4  | 99.0  |
| 模拟C | 1.123 | 3.482 | 1.156 | 13.657 | 68.137 | 1.091 | 0.98 | 1.024 | 1.113 | 2.611 | 1.526 | 1.054 | 0.973 | 1.045 | 1.037 |
| 加入量 | 2.00  | 2.00  | 2.00  | 10.00  | 64.00  | 2.00  | 2.00  | 2.00  | 2.00  | 2.00  | 2.00  | 2.00  | 2.00  | 2.00  | 2.00  |
| 回收率 | 104.2  | 102.6  | 112.9  | 96.5  | 99.2  | 104.0  | 98.0  | 98.8  | 108.1  | 110.0  | 100.4  | 104.3  | 97.3  | 101.1  | 103.7  |
| 样品 | 试料 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| 钆铁熔盐电解回收料 | 实际样 | 0.050  | 0.103  | 0.273  | 0.333  | 1.242  | 0.179  | 0.207  | 96.570  | 0.052  | 0.901  | 0.020  | 0.000  | 0.020  | 0.020  | 0.030  |
| 模拟A | 0.273  | 0.311  | 0.382  | 0.414  | 0.869  | 0.350  | 0.356  | 94.710  | 0.274  | 0.707  | 0.292  | 0.241  | 0.285  | 0.261  | 0.276  |
| 加入量 | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 93.00  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  |
| 回收率 | 99.2  | 104.0  | 98.0  | 98.8  | 99.2  | 104.0  | 101.1  | 99.8  | 99.2  | 102.6  | 112.9  | 96.5  | 110.0  | 100.4  | 104.3  |
| 模拟B | 0.506  | 0.548  | 0.647  | 0.663  | 1.124  | 0.541  | 0.615  | 91.327  | 0.507  | 0.961  | 0.523  | 0.502  | 0.527  | 0.502  | 0.510  |
| 加入量 | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 86.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| 回收率 | 96.2  | 99.3  | 102.1  | 99.3  | 100.6  | 90.2  | 102.4  | 100.1  | 96.1  | 102.1  | 102.6  | 100.4  | 103.4  | 98.4  | 99.0  |
| 模拟C | 1.328  | 1.333  | 1.447  | 1.373  | 1.860  | 1.390  | 1.328  | 80.555  | 1.277  | 1.725  | 1.265  | 1.304  | 1.226  | 1.274  | 1.311  |
| 加入量 | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 65.00  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  |
| 回收率 | 104.2  | 102.6  | 104.9  | 96.5  | 99.2  | 104.0  | 98.0  | 99.3  | 100.1  | 102.0  | 100.4  | 104.3  | 97.3  | 101.1  | 103.7  |
| 样品 | 试料 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| 镝铁熔盐电解回收料 | 实际样 | 0.060  | 0.020  | 0.020  | 0.225  | 0.586  | 0.020  | 0.020  | 0.020  | 0.050  | 98.489  | 0.321  | 0.000  | 0.005  | 0.123  | 0.044  |
| 模拟A | 0.276  | 0.268  | 0.274  | 0.367  | 0.543  | 0.267  | 0.275  | 0.254  | 0.264  | 95.605  | 0.419  | 0.241  | 0.273  | 0.315  | 0.274  |
| 加入量 | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 93.00  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  |
| 回收率 | 98.5  | 103.2  | 105.4  | 101.6  | 99.8  | 102.9  | 105.8  | 97.6  | 95.4  | 99.7  | 103.5  | 96.5  | 108.2  | 101.2  | 100.7  |
| 模拟B | 0.558  | 0.504  | 0.522  | 0.605  | 0.796  | 0.461  | 0.522  | 0.482  | 0.506  | 92.229  | 0.674  | 0.552  | 0.520  | 0.554  | 0.517  |
| 加入量 | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 86.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| 回收率 | 105.6  | 98.8  | 102.3  | 98.5  | 100.6  | 90.2  | 102.4  | 94.4  | 96.1  | 100.0  | 102.6  | 110.4  | 103.4  | 98.4  | 99.0  |
| 模拟C | 1.225  | 1.292  | 1.205  | 1.319  | 1.532  | 1.310  | 1.235  | 1.245  | 1.376  | 81.677  | 1.416  | 1.304  | 1.219  | 1.325  | 1.318  |
| 加入量 | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 65.00  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  |
| 回收率 | 95.6  | 102.6  | 95.6  | 96.5  | 99.2  | 104.0  | 98.0  | 98.8  | 108.1  | 99.8  | 100.4  | 104.3  | 97.3  | 101.1  | 103.7  |
| 样品 | 试料 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| 钬铁熔盐电解回收料 | 实际样 | 1.406 | 1.203 | 0.002 | 1.869 | 9.536 | 0.075 | 0.03 | 0.065 | 0.187 | 6.809 | 78.622 | 0.000  | 0.000  | 0.195  | 0.000  |
| 模拟A | 0.967  | 0.873  | 0.247  | 1.191  | 5.107  | 0.297  | 0.276  | 0.272  | 0.339  | 3.603  | 85.718  | 0.253  | 0.263  | 0.351  | 0.238  |
| 加入量 | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 93.00  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  |
| 回收率 | 105.5  | 108.5  | 98.3  | 102.5  | 135.5  | /// | 104.3  | 95.6  | 98.3  | /// | 99.8  | 101.2  | 105.3  | 101.2  | 95.2  |
| 模拟B | 1.225  | 1.130  | 0.504  | 1.413  | 5.220  | 0.489  | 0.527  | 0.505  | 0.574  | 3.831  | 82.483  | 0.502  | 0.517  | 0.590  | 0.495  |
| 加入量 | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 86.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| 回收率 | 105.6  | 98.8  | 102.3  | 98.5  | 100.6  | /// | 102.4  | 94.4  | 96.1  | ///  | 102.6  | 110.4  | 103.4  | 98.4  | 99.0  |
| 模拟C | 1.950  | 1.857  | 1.254  | 2.130  | 5.975  | 1.277  | 1.240  | 1.268  | 1.444  | 4.702  | 71.684  | 1.235  | 1.351  | 1.345  | 1.296  |
| 加入量 | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 65.00  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  |
| 回收率 | 99.8  | 100.4  | 100.2  | 95.6  | 96.5  | 99.2  | 98.0  | 98.8  | 108.1  | 103.8  | 99.6  | 98.8  | 108.1  | 99.8  | 103.7  |
| 样品 | 试料 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| 镧热还原电解回收料 | 实际样 | 0.022 | 82.402 | 0.031 | 0.074 | 0.046 | 0.042 | 0.025 | 0.055 | 0.011 | 0.141 | 0.018 | 0.045 | 0.035 | 17.021 | 0.032 |
| 模拟A | 0.268  | 87.720  | 0.275  | 0.268  | 0.253  | 0.273  | 0.245  | 0.268  | 0.274  | 0.302  | 0.238  | 0.269  | 0.264  | 8.840  | 0.247  |
| 加入量 | 0.50  | 93.00  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  |
| 回收率 | 102.8  | 100.0  | 103.8  | 92.4  | 92.0  | 100.8  | 93.0  | 96.2  | 107.4  | 92.6  | 91.6  | 98.6  | 98.6  | /// | 92.4  |
| 模拟B | 0.532 | 84.05 | 0.524 | 0.538 | 0.498 | 0.493 | 0.512 | 0.529 | 0.538 | 0.604 | 0.507 | 0.487 | 0.476 | 9.12 | 0.496 |
| 加入量 | 1.00  | 86.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| 回收率 | 104.2  | 99.6  | 101.7  | 100.2  | 95.0  | 94.4  | 99.9  | 100.3  | 106.5  | 106.7  | 99.6  | 92.9  | 91.7  | /// | 96.0  |
| 模拟C | 1.235 | 73.92 | 1.325 | 1.248 | 1.258 | 1.289 | 1.232 | 1.243 | 1.278 | 1.246 | 1.256 | 1.054 | 1.257 | 9.876 | 1.287 |
| 加入量 | 2.50  | 65.00  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  |
| 回收率 | 97.9  | 100.7  | 104.8  | 96.9  | 98.8  | 101.4  | 97.6  | 97.2  | 101.8  | 94.0  | 99.8  | 82.5  | 99.2  | 109.2  | 101.7  |
| 样品 | 试料 | Y2O3/REO | La2O3/REO | CeO2/REO | Pr6O11/REO | Nd2O3/REO | Sm2O3/REO | Eu2O3/REO | Gd2O3/REO | Tb4O7/REO | Dy2O3/REO | Ho2O3/REO | Er2O3/REO | Tm2O3/REO | Yb2O3/REO | Lu2O3/REO |
| 钙热还原回收料 | 实际样 | 0.256 | 1.553 | 0.054 | 1.75 | 8.185 | 0.262 | 0.036 | 0.136 | 75.711 | 9.315 | 2.639 | 0.05 | 0 | 0.052 | 0 |
| 模拟A | 0.368  | 1.077  | 0.273  | 1.172  | 4.318  | 0.402  | 0.269  | 0.307  | 84.263  | 4.947  | 1.549  | 0.289  | 0.256  | 0.272  | 0.238  |
| 加入量 | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 93.00  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  | 0.50  |
| 回收率 | 95.8 | /// | 98.3 | /// | /// | 108.2 | 100.2 | 95.6 | 99.8 | /// | /// | 105.6 | 102.5 | 98.4 | 95.2 |
| 模拟B | 0.641  | 1.268  | 0.505  | 1.388  | 4.540  | 0.672  | 0.519  | 0.550  | 80.985  | 5.134  | 1.799  | 0.543  | 0.478  | 0.508  | 0.482  |
| 加入量 | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 86.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| 回收率 | 102.5 | 98.3 | 95.6 | 102.5 | /// | 108.2 | 100.2 | 96.3 | 100.3 | /// | 95.8 | 103.6 | 95.6 | 96.3 | 96.4 |
| 模拟C | 1.381  | 2.008  | 1.281  | 2.084  | 5.371  | 1.477  | 1.244  | 1.348  | 70.486  | 5.936  | 2.512  | 1.216  | 1.230  | 1.217  | 1.215  |
| 加入量 | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 65.00  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  | 2.50  |
| 回收率 | 100.2 | 98.5 | 100.3 | 96.7 | 102.3 | 107.7 | 98.1 | 102.4 | 100.4 | 102.3 | 95.4 | 95.3 | 98.4 | 95.3 | 97.2 |