稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法

氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定

（方法2 X荧光）

编制说明（预审稿）

虔东稀土集团股份有限公司

艾科锐检测技术有限公司

2022年03月21日

《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》

1. 工作简况
2. 任务来源

2020年11月，工业和信息化部管理委员会下达2020年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知-工信厅科【2020】263号文件，其中行业标准《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定》制订计划下达，项目由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，由国标（北京）检验认证有限公司、虔东稀土集团股份有限公司负责起草，项目计划编号为2020-1618T-XB，完成年限2021。

2. 项目的必要性简述

稀土复合钇锆陶瓷材料是已经技术成熟且进行批量成产的一类稀土陶瓷材料，广泛地应用于电子信息、能源、国防军工、生物医学等领域，是高新技术的重要材料基础。研究表明，稀土复合钇锆陶瓷材料性能与其化学成分之间有着密切的关系。因此建立氧化锆、氧化钇、氧化铪含量测定的相关标准，是十分必要的。

3.项目（方法2 X 荧光）编制组单位简况

3.1编制组成员单位

项目（方法2 X 荧光）编制组由虔东稀土集团股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、包头稀土研究院、中国科学院赣江创新研究院、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、广东省科学院工检中心共七家单位组成。本项目组起草人员长期从事化学分析检测工作，擅长X射线荧光光谱仪等设备的应用及方法开发，多次参与标准的制修订工作，能够保证本项目计划的顺利完成。

3.2负责起草单位简介

**虔东稀土集团股份有限公司（艾科锐检测技术有限公司）**：是本项目（方法2 X 荧光）负责起草单位，其始创于1988年，现拥有控股子公司14家，致力于稀土资源及其应用产品开发和产业化，是稀土基础材料、稀土功能材料及应用、稀土加工装备等领域的高科技企业。已建立了较完整的科研、试验、生产、检测体系，具有国内先进水平的稀土分离、金属、磁性材料、结构陶瓷、发光材料、催化剂材料、资源回收和加工设备制造等生产线，主要生产稀土化合物、稀土金属、稀土合金等60余种产品。虔东稀土集团股份有限公司在标准修订过程中，负责提出标准修订的试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目（方法2 X 荧光）介绍与答辩，最终形成报批稿，协助稀土标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

3.3参与起草单位简介

**福建省长汀金龙稀土有限公司**：是本项目（方法2 X 荧光）的一验单位。福建省长汀金龙稀土有限公司是厦门钨业股份有限公司的全资子公司，主要从事稀土分离、稀土精深加工和稀土功能材料的研发与应用。公司占地800亩，厂房建筑面积32万平方米，总投资40亿元，目前已建成5000吨稀土分离、3000吨稀土金属、2000吨高纯稀土氧化物、1300吨三基色荧光粉、6000吨钕铁硼磁性材料、2500吨钕铁硼表面处理生产线，拥有从稀土矿开采→稀土分离→稀土金属＋深加工（荧光粉、磁性材料）等较为完整的产业链。福建省长汀金龙稀土有限公司检测中心于2015年通过了中国合格评定国家认可委员会（CNAS）认可，拥有雄厚的分析检测技术力量和一系列国内外先进的精密分析仪器，包括超高矫顽力永磁高温测量仪（PFM）、X射线荧光光谱仪(XRF)、X射线衍射仪(XRD)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、扫描电子显微镜(SEM)、脉冲式BH退磁曲线测试设备（PBH）、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、清洁度检测设备等共70多台套，充分保障了检测结果的可靠性。多年来主导和参与了30项国家、行业标准的起草，拥有丰富的标准制定经验。

**包头稀土研究院**：是本项目（方法2 X 荧光）的一验单位。是以稀土冶金、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。拥有雄厚的分析检测技术力量和先进的检测设备，具有中国合格评定国家认可委员会实验室认可（CNAS）和内蒙古市场监督管理局实验室认定（CMA）资质，多年来承担多项国家、行业稀土分析方法标准的起草及国家稀土标准样品的研制工作，积累了丰富的检测经验。该单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，完成验证提供验证报告及意见，同时提供了精密度数据。

**中国科学院赣江创新研究院**：是本项目（方法2 X 荧光）的二验单位。中国科学院赣江创新研究院（简称赣江创新院）由中国科学院与江西省人民政府共同出资创建，于2020年7月由中央编办批准成立。，聚焦资源绿色高效分离、高端材料开发，开展相关领域基础性、战略性、前瞻性研究，突破领域前沿科学难题和核心关键技术。围绕资源利用的技术研究全链条，设置资源前沿与交叉中心、资源与生态环境研究所、材料与化学研究所、材料与物理研究所、系统工程与装备研究所等5个研究单元。与国家重点实验室、工程技术中心、技术创新中心、中科院重点实验室和中科院工程实验室等创新平台，协同形成“物理—化学—化工—材料”等多学科的基础研发平台，构建“基础研究—技术开发—工程应用—技术装备”研发技术链，建设成为功能最全、规模最大、技术最先进、科技服务为一体的综合性科技创新平台。

**国家钨与稀土产品质量监督检验中心**：是本项目（方法2 X 荧光）的二验单位。国家钨与稀土产品检验检测中心2007年6月经国家质检总局批准筹建，2008年建成，2009年投入运行，2010年10月正式通过国家质检总局和国家认监委验收，是全国唯一的钨与稀土产品质量监督国家级法定技术机构，直属于江西省市场监督管理局，是独立公正的第三方检测机构。其主要职能是开展钨与稀土等有色金属矿产品检验、地质实验测试、环境监测与检验、检测技术培训和有色金属领域内科学技术研究、开发与推广，以及标准研究与制定等工作。近年来，中心参主导制定国家标准5项、行业标准5项、省地方标准7项；参与制定国家和行业标准30多项。

**中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所**：是本项目（方法2 X 荧光）的二验单位。中国科学院海西研究院厦门稀土研究中心立足于福建省稀土资源优势和厦门现有稀土企（产）业基础，以稀土功能材料开发应用为导向，前瞻布局稀土科技研发，有效聚集稀土科研力量，打造国家级稀土材料研发基地、稀土材料应用技术研发与产业化示范基地。通过国家认监委审核，获得国家级CMA资质认证资格。拥有材料组分分析、纳米与生物光子学、波谱分析测试、微纳结构分析、晶相材料分析、材料物性检测和材料与器件加工等多个平台。

**广东省科学院工检中心**：是本项目（方法2 X 荧光）的二验单位。广东省科学院工业分析检测中心作为中国检验检测服务的开拓者和领先者，是一家集检测、计量、失效分析、产品质量评价等为一体的专业性检测机构。主要业务涉及矿冶、新材料、化工、环保、资源综合利用及实验室规划设计等领域。近十年来承担国家、省级、市级项目50余项。获得省部级科技进步奖25项。累计申请专利30件，其中授权发明专利13件，实用新型专利3件。主持和参与制修订国家、行业标准350余项，出版专著6部，发表论文300余篇。

4.主要工作过程

4.1起草阶段

2021年4月26日～4月29日全国稀土标准化技术委员会在湖南省长沙市召开“稀土标准论证会暨2021年第一次稀土标准工作会议” 会议完成了13项国家、行业标准和外文版项目的任务落实。

2021年7月2日稀土标委[2021] 24号文“关于发送2021年第一次、第二次全国稀土标准工作会议标准计划任务落实情况的通知” 稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法1 ICP-AES）、（方法2 X荧光）任务落实如下图1显。

图1 任务落实会议纪要



确定了方法相关系列标准研制时间表，2022年8月底前召开审定会。

虔东稀土集团股份有限公司接受任务后，立即成立了《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》研发小组，认真总结了前期的工作经验进行条件试验摸索，形成试验方法。

2022年3月11日，完成了统一样品的制备。由于时间关系，部分单位样品做了预处理。分析设备口径与我们相同的单位，统一样为“压制好的样片”；

2022年3月15日，虔东稀土集团股份有限公司完成了《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》方法研究报告，并将样品和方法研究报告邮寄/发送给验证单位进行数据的验证工作。

2022年3月24日，一验证单位完成验证实验，并将验证报告返回至起草单位。

2022年3月24日，在一验单位验证无疑义后，二验单位完成公共样品精密度实验，提出精密度数据，并返回至起草单位。

在标准的起草过程中，各单位广泛提出意见。截止2022年3月低，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.XXXX有限公司

（1）XXX。采纳。

（2）XXXX。

（3）XXX。不采纳，XXXX。

2.XXXX公司

（1）XXXX。采纳。

（2）XXXX。采纳。

（3）XXX。采纳，录入错误。

3.XXX有限责任公司

综合各验证单位反馈的意见，起草单位对讨论稿及研究报告进行修改完善，形成了《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》（征求意见稿）。

4.2 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开、会议等形式对《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》（征求意见稿）进行了广泛的意见征询。

2022年3月24日《稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化锆、氧化钇、氧化铪含量的测定（方法2 X荧光）》在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

2022年3月29日~30日

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

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；

2.先进性：本文件的制定为行业内形成稀土复合钇锆陶瓷材料中氧化锆、氧化钇和氧化铪含量的测定提供了科学、规范的分析测试方法，为提高检测结果的可靠性和可比性以及产品质量控制提供重要依据，对于推动稀土复合钇锆陶瓷材料产业发展具有十分重要的作用；

3.适用性：本标准以满足我国稀土复合钇锆陶瓷材料实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。

4.充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容的确定依据

本标准为制订标准，在标准的制订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1 称样量试验

分别称取复合钇锆陶瓷粉统一样1#3.0g、5.0g、8.0g按2.5.4压制成型。将制备好的样片按2.5.3工作条件测量，得到各元素的强度值见表1：

表1 不同称样量中各元素X荧光强度值（kcps）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 称样量 | Y | Zr | Hf |
| 3.0g | 69.948 | 396.175 | 13.004 |
| 5.0g | 69.860 | 396.671 | 13.056 |
| 8.0g | 69.799 | 395.633 | 13.010 |

由表3可见，对于粉末压片法称样量3.0g、5.0g、8.0g对元素Y、Zr、Hf的X荧光强度没有明显变化。为了保证样品在压制过程中能平铺至钢模中，故采用5.0g称样量。

2 分析条件的选择

由于复合钇锆陶瓷粉中主体元素为钇、锆、铪，其他共存元素含量较低，对主体元素的干扰可忽略。主体元素中锆对钇的谱线干扰严重，必须加以校正扣除，由于不同的仪器分辨率不同，校正系数值不同，试验考察的分析线校正系数见表2。

表2分析线校正系数

|  |  |
| --- | --- |
| 待测元素 | 干扰元素 |
| Y | Zr | Hf |
| Y | / | -0.3704 | - |
| Zr | - | / | - |
| Hf | - | - | / |

3 检出限和方法测定范围

对标准系列样片YZrHf-1进行11次测定，考虑到不同仪器分辨率不一样，试验放宽了测定下限，钇的测定下限以10倍δ计为0.10%，上限为标准系列最高点值；锆、铪测量范围为标准系列最低点值~最高点值。测定范围见表3。

表3检出限和测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 待测元素 | Y2O3 | ZrO2 | HfO2 |
| 1 | 0.002 | 97.890 | 2.108 |
| 2 | 0.002 | 97.869 | 2.129 |
| 3 | 0.004 | 97.878 | 2.118 |
| 4 | 0.003 | 97.876 | 2.121 |
| 5 | 0.010 | 97.869 | 2.121 |
| 6 | 0.009 | 97.867 | 2.125 |
| 7 | 0.009 | 97.887 | 2.103 |
| 8 | 0.011 | 97.875 | 2.114 |
| 9 | 0.006 | 97.872 | 2.122 |
| 10 | 0.004 | 97.874 | 2.122 |
| 11 | 0.004 | 97.870 | 2.126 |
| δ | 0.0033 | 0.0074 | 0.0078 |
| 10 δ | 0.033 | / | / |
| 测定范围 | 0.10~20.00 | 78.00~98.00 | 1.60~2.00 |

4 加标回收试验

为考察方法的准确度，称取10.0000g复合钇锆陶瓷粉统一样2#，加入氧化锆1.9575g、氧化铪0.0424g混合研磨均匀制成加标样1#，称取10.0000g复合钇锆陶瓷粉统一样2#，加入氧化钇0.2000g混合研磨均匀制成加标样2#。按“5.5.5”步骤压制成型检测，测定结果和回收率见表4。

表4加标样品测试结果与回收率

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 项目 | Y2O3 | ZrO2 | HfO2 |
| 统一样2# | 7.206 | 90.838 | 1.956 |
| 称样量/g | 10 |
| 加标量/g | / | 1.9575 | 0.0424 |
| 加标样1# | 6.108 | 91.916 | 1.976 |
| 加标回收率 | / | 99.41 | 97.92 |
| 项目 | Y2O3 | ZrO2 | HfO2 |
| 统一样2# | 7.206 | 90.838 | 1.956 |
| 称样量/g | 10 |
| 加标量/g | 0.2000 | / | / |
| 加标样2# | 9.127 | 88.963 | 1.910 |
| 加标回收率 | 105.18 | / | / |

回收率计算公式如下：

 回收率%=[加标测定值×(称样量+加标量)-原样测定值×称样量]/加标量

5 精密度试验

为了考察本方法的精密度，对复合钇锆陶瓷粉统一样1#、2#、3#分别进行了11次重复测定，统计其平均值和相对标准偏差。统计结果见表5~表7。

表5 统一样1#统计数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | Y2O3 | ZrO2 | HfO2 |
| 1 | 5.452 | 92.564 | 1.984 |
| 2 | 5.450 | 92.559 | 1.991 |
| 3 | 5.446 | 92.561 | 1.993 |
| 4 | 5.446 | 92.556 | 1.998 |
| 5 | 5.453 | 92.564 | 1.983 |
| 6 | 5.442 | 92.570 | 1.989 |
| 7 | 5.457 | 92.547 | 1.995 |
| 8 | 5.440 | 92.561 | 1.999 |
| 9 | 5.439 | 92.564 | 1.997 |
| 10 | 5.460 | 92.550 | 1.990 |
| 11 | 5.450 | 92.553 | 1.997 |
| 平均值 | 5.449 | 92.559 | 1.992 |
| SD | 0.0068 | 0.0069 | 0.0055 |
| r | 0.0190 | 0.0193 | 0.0154 |
| RSD | 0.12 | 0.01 | 0.28 |

表6统一样2#统计数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | Y2O3 | ZrO2 | HfO2 |
| 1 | 7.183 | 90.864 | 1.953 |
| 2 | 7.194 | 90.845 | 1.961 |
| 3 | 7.217 | 90.831 | 1.952 |
| 4 | 7.223 | 90.821 | 1.956 |
| 5 | 7.217 | 90.825 | 1.958 |
| 6 | 7.210 | 90.841 | 1.949 |
| 7 | 7.200 | 90.842 | 1.958 |
| 8 | 7.196 | 90.856 | 1.948 |
| 9 | 7.193 | 90.852 | 1.954 |
| 10 | 7.194 | 90.860 | 1.947 |
| 11 | 7.211 | 90.826 | 1.963 |
| 平均值 | 7.203 | 90.842 | 1.954 |
| SD | 0.0127 | 0.0149 | 0.0053 |
| r | 0.0357 | 0.0417 | 0.0148 |
| RSD | 0.18 | 0.02 | 0.27 |

表7统一样3#统计数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | Y2O3 | ZrO2 | HfO2 |
| 1 | 13.356 | 84.820 | 1.824 |
| 2 | 13.341 | 84.830 | 1.829 |
| 3 | 13.370 | 84.829 | 1.801 |
| 4 | 13.370 | 84.814 | 1.816 |
| 5 | 13.352 | 84.825 | 1.823 |
| 6 | 13.357 | 84.830 | 1.813 |
| 7 | 13.377 | 84.794 | 1.829 |
| 8 | 13.370 | 84.807 | 1.823 |
| 9 | 13.345 | 84.816 | 1.839 |
| 10 | 13.348 | 84.819 | 1.833 |
| 11 | 13.347 | 84.829 | 1.824 |
| 平均值 | 13.358 | 84.819 | 1.823 |
| SD | 0.0123 | 0.0113 | 0.0103 |
| r | 0.0344 | 0.0317 | 0.0289 |
| RSD | 0.09 | 0.01 | 0.57 |

6 结论

本方法确定了复合钇锆陶瓷材料氧化锆、氧化钇、氧化铪量的测定，采用X-射线荧光光谱法，精密度和准确度均能满足分析的要求，结果稳定可靠，能满足产品标准对样品成分分析的要求。该方法符合行业推荐标准方法要求。

四、采用国际标准和国外先进标准的情况

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。

五、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于稀土复合钇锆陶瓷材料的化学分析方法标准，领域内没有强制性国家标准。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

六、专利及涉及知识产权

本标准不涉及专利和知识产权问题。

七、重大分歧意见的处理和依据

 编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议该标准为推荐性国家标准。

九、贯彻标准的要求和措施建议

1、首先应站在实施前保证标准文本的充足供应，使每个生产企业及检测机构等都能及时获得本标准文本，这是保证新标准贯彻实施的基础。

2、建议稀土复合钇锆陶瓷材料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、废止现行有关标准的建议

无。

十一、其它应予说明的事项

无。

十二、推广应用的预期效果

本标准的制定为行业内形成稀土复合钇锆陶瓷材料中氧化锆、氧化钇和氧化铪含量的测定提供了科学、规范的分析测试方法，为提高检测结果的可靠性和可比性以及产品质量控制提供重要依据，对于推动稀土复合钇锆陶瓷材料产业发展具有十分重要的作用。

附件A：精密度数据统计