稀土火法冶炼回收料化学分析方法

第1部分：稀土总量的测定

方法2 　电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明(征求意见稿）

赣州有色冶金研究所有限公司分析检测中心

2022年05月12日

**《稀土火法冶炼回收料化学方法 第1部分： 稀土总量测定》**

**方法2电感耦合等离子体原子发射光谱法**

**编制说明（征求意见稿）**

1. **工作简况**

**（一）任务来源**

2021年12月，全国稀土标准化技术委员会在浙江省湖州市召开了2021年度工作会议，会议经专家讨论，《稀土火法冶炼回收料化学方法 第1部分：稀土总量测定》新增电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钙热还原回收料中稀土总量，由赣州有色冶金研究所有限公司负责起草。

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、赣州晨光稀土新材料有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、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、江西理工大学分析测试中心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赣州晨光稀土新材料股份有限公司:**最早源自1997年成立的江西省赣南晨光稀土金属冶炼厂，2003年更名为赣州晨光稀土新材料有限公司，2010年股份制改造并更名为现公司名称，2017年2月8日经中国证监会正式下文批准, 盛和资源控股股份有限公司(股票代码600392)与晨光稀土完成重大资产重组，成为盛和资源全资控股子公司。注册资本3.6亿元，公司现占地面积3.2万平方，现有员工431名，其中专业技术人员有40多名。公司拥有自主知识产权的新型稀土电解槽，采用氟化物熔盐体系电解稀土氧化物生产工艺和真空还原工艺，已形成年产8000吨稀土金属生产规模（预计2022年达到年产12000吨稀土金属及合金产品生产能力，分阶段实施稀土金属电解生产自动化、智能化改造），各项技术指标处于行业先进水平，专业生产各种稀土金属、混合稀土金属、稀土合金等系列产品，产品具有均一性，稳定性的特点，主要产品有金属钕、金属镝、金属铽、镧铈合金、镨钕合金、镝铁合金、钬铁合金、钆铁合金等。2020年稀土金属销量高达七千余吨，主营业务收入30多亿元，位居同行前列。公司是国家高新技术企业，省级企业技术中心，全国稀土标准化技术委员会单位会员，国家技术标准创新基地（稀土）副理事长单位，国家新材料测试评价平台稀土行业中心理事单位，江西省稀标委会员，国家知识产权优势企业,并被省政府、市政府先后授予“赣州市市长质量奖”“江西省优秀企业” “江西省质量管理先进单位”“江西省质量信用AAA级企业”“江西省著名商标” “出口重点企业”等荣誉称号，多个产品被评为“江西省名牌产品”，金属铽同时荣获“苏浙皖赣沪名牌产品50佳”，镨钕合金、金属铽、镝铁合金在稀土行业率先通过了产品可回收认证，拥有发明专利3项，行业首家通过两化融合管理体系认证，通过了ISO9001、ISO14001、 知识产权管理体系。先后参与国家标准、行业标准的制修订60多项，其中公司主持制定了行业标准《钬铁合金》，并被确认为江西省科学技术成果。

**1.3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。

**1.4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。

**1.5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。

**1.6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。。

**1.7包头稀土研究院：**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**。**

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：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：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火法冶炼生产工艺，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稀土总量检测方法以适应市场化需求。

1. **项目的可行性简述**

本标准用于钙热还原回收料中稀土总量，测定范围0.50%～16.00%。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定。通过基体近似匹配的方式，实现对稀土总量的测定。随着科学技术的进步，电感耦合等离子体原子发射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，2021年12月在全国稀土标准化技术委员会年会上，广泛征集了用户企业与科研院所等单位意见，确定对正在起草的行业标准《稀土火法冶炼回收料化学方法 第1部分：稀土总量测定》新增电感耦合等离子体原子发射光谱法，用于测定钙热还原回收料中稀土总量。

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。

2021年12月22日全国稀土标准化技术委员会下达稀土标委[2021]52号文件，关于系列行业标准《稀土火法冶炼回收料化学分析方法》名称、检测方法与进度调整的通知。本部新增电感耦合等离子体原子发射光谱法。会议确定新增方法负责起草单位为赣州有色冶金研究所有限公司、赣州晨光稀土新材料有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、江西理工大学分析测试中心、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，赣州晨光稀土新材料有限公司提供了试验用统一样品。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《稀土火法冶炼回收料化学方法 第1部分：稀土总量的写的 方法2 电感耦合等离子体原子发射光谱法》研发小组，项目组于2022年1月7日在江西上犹召开了项目讨论会，参加会议5个单位20多名代表，会议对主起草单位赣州有色冶金研究所有限公司就稀土火法回收料的特点和方法起草过程中提出的五个问题进行了充分的讨论，会议讨论结果如下：

1、干扰元素考察锂、钙、铁、铝是合理的。

2、测定范围0.5%-20.0%，测定下限应充分考虑不同元素的测定灵敏度和回收料存放可能产生的污染等因素。

3、钙热还原料不需要氨分离，试验应充分考虑测定时钙的基体效应。

4、由于实际样品各稀土元素含量没有梯度，采用稀土标准溶液加入共存离子的制备统一样品。

5、本标准适用的产品钙热还原回收料系列（生产钇、铽、镝）。

6、钙热还原回收料样品由晨光稀土提供。

2021年1月，主起草单位进行了方法条件试验，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2月，赣州有色冶金研究所有限公司对实验数据进行整理，完成了行业标准《稀土火法冶炼回收料化学方法 第1部分：稀土总量的写的 方法2 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（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4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. **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《稀土火法冶炼回收料化学方法 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，测定钙热还原回收料中稀土总量，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，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火法冶炼回收料、钬铁合金火法冶炼回收料、镝铁合金火法冶炼回收料、镨钕合金火法冶炼回收料、镧热还原回收料和钙热还原回收料，这六种产品包含了火法冶炼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，%） |
| 火法冶炼回收料 | 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0.5%~20%。

1. **测定方法的确定**

本项目提出起草时，充分考虑了检测方法适用性和科学性。电感耦合等离子体原子发射光谱法能满足钙热还原回收料中稀土总量测定。例如：现行国标GBT 16477.1-2010《稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法第1部分：稀土总量的测定》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**

根据钙热还原回收料的成分特点确定了标准溶液浓度为0.20mg/mL，各稀土元素配分值见表。

表2 标准溶液配分值

%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准序号 | 1-Y | 1-Tb | 1-DY | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Y2O3/REO | 98.60 | 0.20 | 0.20 | 1.00 | 44.00 | 83.50 | 5.00 | 15.00 |
| La2O3/REO | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 |
| CeO2/REO | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 |
| Pr6O11/REO | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 |
| Nd2O3/REO | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.50 | 10.00 | 2.00 | 5.00 | 1.00 |
| Sm2O3/REO | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 |
| Eu2O3/REO | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |
| Gd2O3/REO | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 |
| Tb4O7/REO | 0.20 | 0.20 | 98.60 | 15.00 | 1.00 | 5.00 | 69.90 | 32.00 |
| Dy2O3/REO | 0.20 | 98.60 | 0.20 | 81.80 | 41.00 | 1.00 | 5.00 | 15.00 |
| Ho2O3/REO | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 0.10 | 2.00 |
| Er2O3/REO | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |
| Tm2O3/REO | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |
| Yb2O3/REO | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |
| Lu2O3/REO | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 |

1. **样品溶解试验验证**

钙热还原回收料其组分主要有氟化稀土、氧化稀土、氟化钙等，根据组分特点，试验称取各类熔盐回收料样品1.0 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，样品分解清亮，过滤后将滤纸灰化，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0.05 mg，试验结果表明试验样品分解方式满足检测要求。

1. **试验器皿的选择试验验证**

由于试料中含有大量的氟，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0.2g、0.5g、1.0g、2.0g等不同质量试样进行了主元素配分值比对试验。试验结果一致。考虑试料存放条件等因素，试验选择了1g。

1. **分析谱线试验验证**

试验对被测元素的多条谱线进行了考察，通过绘制了系列标准的轮廓图和工作曲线图，工作曲线的相关系数、信噪比和强度，选择了合适的分析谱线，各元素测定谱线谱线波长见表3。

表3：分析谱线波长，nm

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 分析谱线波长 | 钙热还原 | 分析谱线波长 |
| Y | 324.228 | Tb | 332.440 |
| La | 333.749 | Dy | 353.170,340.780 |
| Ce | 413.765 | Ho | 341.646 |
| Pr | 410.072 | Er | 326.478 |
| Nd | 401.225 | Tm | 313.126 |
| Sm | 442.434 | Yb | 289.138 |
| Eu | 272.778 | Lu | 261.542 |
| Gd | 310.050 | /// | /// |

1. **共存离子干扰及测定浓度试验验证**

采用X-荧光光谱法对钙热还原回收料进行定性测定，其主要成分为氟化钙，钙含量均在40%左右，试验在标准配置时采用近似匹配的方式加入钙，钙浓度为8mg/mL。

当测定的稀土浓度在100μg/mL～200μg/mL之间，低于标准系列稀土浓度，试验为了考察测定的准确性，采用氯化钙溶液稀释标准系列溶液至稀土浓度至100μg/mL：分别移取三份10.00mL氯化钙溶液B（2.3.24）和10.00mL标准系列2、4、5于50mL经烘干的烧杯中，混匀后测定。测定结果见表4。

表4测定浓度试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试料 | 总量 | 试料 | 总量 | 试料 | 总量 |
| 与5混合测定值 | 104.88μg/mL | 与2混合测定值 | 102.92μg/mL | 与4混合测定值 | 97.12μg/mL |
| 加入量 | 100μg/mL | 加入量 | 100μg/mL | 加入量 | 100μg/mL |
| 回收率 | 104.88% | 回收率 | 102.92% | 回收率 | 97.12% |

1. **检出限和方法测定范围**

试验对钙溶液（浓度为8mg/mL）进行11次平行测定，测定标准偏差（δ）小于0.1%，考虑到不同仪器分辨率不一样以及实际样品与标准系列基体上存在着细微的差异，试验放宽了测定下限，以5δ计为0.5% ，上限为20%。

1. **精密度数据的确定**

**8.1 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数据统计报告。

**8.2 对于岐离和离群数据的分析**

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，U定义为0。

**

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，按照表5称取试样和氟化钙（或等量钙的碳酸钙、氯化钙）于250mL聚四氟乙烯烧杯中，移取标准溶液（各稀土氧化物浓度均为50μg/mL），按照分析步骤进行分解和测定，通过本底和加入量计算理论值。由于加入的是非主稀土元素，加入的量比主元素质量相差巨大，按照常规的计算回收率的方式计算误差太大，试验采用的回收率计算公式=测定值/（本底＋加入量）×100。

表5钙热还原回收料统一样配置表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统一样编号 | 样品名称 | 样品称样量，g | 氟化钙，g | 移取标准溶液体积（各稀土氧化物浓度均为50μg/mL），mL |
| A | 钙热-钇 | 0.3500 | 0.6500 | 2.00 |
| B | 钙热-铽 | 0.5000 | 0.5000 | 1.50 |
| C | 钙热-镝 | 0.2500 | 0.7500 | 1.00 |

表6钙热还原回收料统一样准确度试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 模拟样编号 | A | B | C |
| 本底，mg | 51.20 | 10.05 | 9.775 |
| 加入量，mg | 1.500 | 1.125 | 0.750 |
| 测定值，mg | 51.23 | 10.66 | 10.85 |
| 回收率，% | 100.06 | 95.39 | 103.09 |

由表6可见回收率在95%～105%之间，满足检测要求。

（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过程中产生的火法冶炼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。

四、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冶炼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。