行业标准《钕铁硼废料化学分析方法 第4部分：氟量的测定》（送审稿）编制说明

一、工作简况

1. 任务来源

2021年2月，工业和信息化部办公厅下达第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知-工信厅科函[2021] 25号文件，其中行业标准《钕铁硼废料化学分析方法 第4部分：氟量的测定》制定计划下达，项目由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，由虔东稀土集团股份有限公司负责起草，项目计划编号为2021-0052T-XB，周期为24个月。

2.项目编制组简况

2.1编制组成员单位

编制组由虔东稀土集团股份有限公司、赣州稀土友力科技开发有限公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司、赣州晨光稀土新材料有限公司、赣州有色冶金研究所有限公司、江西金世纪新材料股份有限公司、北矿检测技术有限公司共七家单位组成。

2.2负责起草单位简介

**虔东稀土集团股份有限公司**：是本项目负责起草单位，虔东稀土集团股份有限公司，始创于1988年，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。公司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。公司已形成集稀土基础材料、稀土功能材料、稀土应用产品和稀土加工装备制造为一体的稀土应用开发产业链。公司自创办以来，紧紧依靠科技进步，先后组织实施了国家“863计划”、国家“星火计划”、国家“火炬计划”、国家“重点新产品”、国家“创新基金计划”等70多项国家、省、市级新产品的研制和开发项目。公司已获得各类专利127件，其中有效发明专利48件，主持国家和行业标准30余件。公司已通过ISO9001、ISO14001、ISO16949、安全生产标准化、知识产权标准化体系、AEO认证、CNAS认证，是国家高新技术企业，拥有国家级企业技术中心、国家级博士后工作站、江西省陶瓷材料重点实验室、省级示范院士工作站等国家、省级科研、人才平台。公司先后被评为“全国优秀民营科技企业”、“国家级高新技术企业”、“全国两化融合示范企业”、“国家技术创新示范企业”、“全国工业品牌培育示范企业”、“江西省‘百强企业’”、“赣州市市长质量奖”、“国家火炬计划重点高新技术企业”、“江西省资源节约先进集体”、“江西省信息化工作先进单位”、“光彩之星”、“企业文化建设优秀单位”、 “‘十五’制造业信息化重点示范企业”、“‘十五’期间“安全生产先进单位”、“中国质量诚信企业”等荣誉称号。公司以“创造价值、成就希望、奉献社会”为宗旨，以“勤奋、务实、创新、发展”为精神，凭借在行业领先的技术水平及市场拓展能力，面向全球稀土市场提供高性能增值产品和多元化解决方案，力争为社会发展提供最好的稀土应用产品和服务！

2.3参与起草单位简介

**赣州稀土友力科技开发有限公司**：是本项目的一验单位。赣州稀土友力科技开发有限公司成立于2011年7月，注册资本2亿元，为中国南方稀土集团有限公司下属子公司，是全国设计生产能力排名前列的稀土废料回收加工企业，承担了国家南方离子型稀土中试基地、钕铁硼废料综合回收利用两个科研项目，具备1000吨/年高性能钕铁硼永磁材料及6000吨/年钕铁硼废料综合利用的生产处理能力。赣州稀土友力科技开发有限公司位于中国稀金谷的核心区域，通过了ISO9001质量管理体系、ISO14001环境管理体系及ISO45001职业健康安全管理体系的三体系认证，拥有发明专利一项、实用新型发明专利六项，是一家响应国家号召构建资源节约、环保节能的国家级高新技术企业。公司主营业务为离子型稀土分离与二次资源利用新技术、新工艺、新设备、新产品的研究开发与技术服务，稀土产品、钕铁硼磁性材料、钕铁硼废料的加工和销售，稀土中试设备的销售，主要产品有氧化镨钕、氧化镝、氧化铽、钕铁硼永磁材料等，在业界广受好评。

**四川省乐山锐丰冶金有限公司**：是本项目的一验单位。四川省乐山锐丰冶金有限公司成立于2001年6月，位于乐山市五通桥区盐磷化工循环产业园，占地面积79000㎡，公司现有资产逾5亿元。目前公司拥有中高级技术人员40余人，员工280余人。年产值数亿元，利税超亿元。是集产品研发、生产为一体的稀土深加工企业。拥有完善的质检、管理体系。主要生产稀土氧化物、稀土盐类、稀土富集物、抛光粉等四十余种规格的产品。产品销往包头、江西、山东、广东、浙江、武汉、荷兰、美国、意大利、韩国、日本、斯洛文尼亚等多个地区和国家。公司实施了ISO9001质量、ISO14001环境、OHSAS18001职业健康安全和ISO5001能源管理体系并通过了认证；获得海关进出口货物收发货人报关注册登记证书，并备案登记“对外贸易经营者备案登记表”；2012年5月通过国家环保部环保核查，并获得国家“稀土生产指令性计划”；2012年12月纳入国家工信部稀土行业准入公告；2012年7月加入中国稀土行业协会；2014年11月加入全国稀土标准化技术委员会，主导及参与制修订稀土国家标准或行业标准14项；2017年10月被评为国家高新技术企业、四川省企业技术中心；2019年3月获得企业信用等级评价AAA企业，并连续三年被四川省生态环境厅评为“环保良好”企业；2019年5月公司理化分析中心获中国合格评定国家认可委员会实验室认可，2020年被评为省级绿色制造示范企业；目前公司已拥有11项已授权专利。

**赣州晨光稀土新材料有限公司：**是本项目的二验单位。赣州晨光稀土新材料有限公司(简称“晨光稀土”)源自1997年成立的江西省赣南晨光稀土金属冶炼厂，2017年与盛和资源控股股份有限公司（简称“盛和资源”，股票代码600392）完成重大资产重组，成为上市公司盛和资源的全资子公司。晨光稀土以金属事业部为母体，下辖全南县新资源稀土有限责任公司、赣州步莱铽新资源有限公司两家子公司，注册资本3.6亿元，现有员工近1000人。晨光稀土专业生产各种稀土氧化物、稀土金属、混合稀土金属、稀土合金等系列稀土产品及配套产品，拥有集稀土“分离——冶炼——回收”为一体的产业链，是目前国内稀土冶炼、分离技术最先进的企业之一。

**赣州有色冶金研究所有限公司**：是本项目的二验单位。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。赣研所先后承担各类科研项目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13项，省部级科技奖励300多项；授权专利77件，其中，发明专利21件；赣州有色冶金研究所有限公司分析检测中心是从事金属材料、有色矿产品、环境和地质等样品检测以及分析测试技术研究的专业机构。承主持和参与制（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105项，行业标准40项。在标准起草期间，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。

**江西金世纪新材料股份有限公司**：是本项目的二验单位。前身为江西省稀土研究所，成立于1984年4月，是在原南昌硬质合金厂稀土研究室和稀土车间的基础上成立的省属研究所，从上世纪六十年代开始稀土分离研究与生产，是国内最早从事稀土研究与生产的单位之一。公司经过多年努力已发展成为集科研、生产和经营为一体的省级科、工、贸实体，属国家高新技术企业。1994年10月获自营进出口权，已成为江西省规模最大的稀土企业之一，是中国南方稀土集团的骨干企业。公司生产设备优良，技术力量雄厚，各类专业技术人员占职工总数的30%以上。公司有湿法和火法冶炼两个生产区，共四个生产车间六条生产线，可生产稀土氧化物、碳酸盐、氟化物、氢氧化物、稀土金属及合金等40个系列160多个品种的稀土产品，具有处理南北稀土矿的综合能力。

**北矿检测技术有限公司**：是本项目的二验单位。北矿检测技术有限公司是注册在大兴区的国家高新技术企业、中关村高新技术企业、科技型中小企业，是隶属于国务院国资委的中央二级企业。公司同时拥有国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、国家工信部质量控制与技术评价实验室、国家工信部产业技术公共服务平台等4个国家级平台，北京市金属矿产资源评价与分析检测重点实验室，中关村开放实验室，北京材料分析测试服务联盟副理事长单位。经过64年的技术积累，已具备高水平的无机、有机、固体废弃物等环境等分析测试研究开发和技术服务能力，主要服务于有色金属、黄金、地质矿产等国民经济主战场，建立有完善的与国际接轨的质量管理体系（ISO/IEC 17025），北矿检测公司检验数据得到国际承认，具有检验检测资质认定国家级资质。

2.4主要工作成员及承担工作情况

本标准主要起草人及承担工作情况见表1。

表1 主要起草人及承担工作情况

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 温斌 | 负责方法的起草，方法的设计及组织协调。 |
| 朱霓、钟群英、龚雪颍 | 协助完成方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调。 |
| 胡巍钟、张逸、肖卫东、郭永鸿 | 作为一验，对标准方法条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 凌乐玖、谢璐、邬启帆、周航 | 作为二验，提供验证方法的精密度数据。 |

3.项目背景

3.1项目的必要性简述

钕铁硼材料是高性能稀土永磁材料，从电子行业到汽车、家电、医疗等行业，具有非常广阔的发展前景，是21世纪新兴产业发展中必不可少的关键材料。生产或加工钕铁硼永磁体的过程中会不可避免地产生相当于钕铁硼合金总产量的20%—50%的钕铁硼磁体废料。再加上《绿色制造工程实施指南（2016-2020年）》提出产业绿色协同发展，使得钕铁硼废料的综合处理得到了广泛的关注。而在钕铁硼废料在收集、存储和贸易过程中，会被混入稀土熔盐渣，从而导致钕铁硼废料也有氟的存在。在钕铁硼废料加工回收过程中，氟与稀土离子形成氟化物沉淀随废渣排放而导致收率降低，且氟离子进入萃取工艺而影响稀土分离，不利于钕铁硼废料的回收利用。再者，氟若不加以处理就这样排放的话，既浪费了氟资源，又污染了环境，并且氟污染具有强穿透性和不可逆转性。

目前现有的氟量测定标准有GB/T 12690.16《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第16部分：氟量的测定》、GB/T 18114.11《稀土精矿化学分析方法 第11部分：氟量的测定》以及GB/T 20166.2《稀土抛光粉化学分析方法 第2部分：氟量的测定》。以上分析方法对钕铁硼废料中氟量的测定有一定的借鉴作用，但由于测定范围以及测定主体的不同，所研究的内容也会有差异，简单的套用显然是不可取的。

针对以上情况对行业标准《钕铁硼废料化学分析方法》提出氟量测定的制定，以满足实际生产及控制的需求，检测实验室在其检测活动中，也将有规范的行标方法可循，间接地促进稀土产业的发展。

3.2项目的可行性简述

离子选择电极法，在氟量的测定中广泛运用已十几年的历史，分析技术已非常成熟。《钕铁硼废料化学分析方法 第4部分：氟量的测定》通过系统的试验和多家实验室的验证。具有操作简单、快速、准确的优势。有利于在各类检测机构推广应用，对于促进我国稀土产品的生产和贸易具有重要意义。

4.主要工作过程

4.1 预研阶段

虔东稀土集团股份有限公司在总结对钕铁硼废料中氟量的测定检测经验的基础上，对钕铁硼废料中氟量的测定进行条件试验，初步形成试验方法。

2020 年4 月，提交《钕铁硼废料化学分析方法 第4部分：氟量的测定》行业标准项目建议书。

4.2 立项阶段

2021年2月，根据《工业和信息化部下达第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2021] 25号文件），《钕铁硼废料化学分析方法 第4部分：氟量的测定》制定计划下达，项目由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，由虔东稀土集团股份有限公司负责起草，项目计划编号为2021-0052T-XB，周期为24个月。

4.3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”确定负责起草单位为虔东稀土集团股份有限公司；一验单位为赣州稀土友力科技开发有限公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司；二验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、江西金世纪新材料股份有限公司、北矿检测技术有限公司。会议确定了《钕铁硼废料化学分析方法第4部分：氟量的测定》系列标准研制时间表，2022年8月召开审定会。

虔东稀土集团股份有限公司接受任务后，立即成立了《钕铁硼废料化学分析方法第4部分：氟量的测定》研发小组。

2022年2月8日，完成了统一样品的制备。统一样品情况——钕铁硼废料5个（编号分别是1#、2#、3#、4#、6#）；

2022年3月11日，组织各参与单位，建立意见交流群。

2022年4月7日，完成了统一样品邮寄。

2022年4月9日，虔东稀土集团股份有限公司（艾科锐检测技术有限公司）完成了《钕铁硼废料化学分析方法第4部分：氟量的测定》方法研究报告，发送给验证单位。

2022年4月11日，验证单位统一样品签收确认。

2022年5月5日，江西金世纪新材料股份有限公司，返回二验验证报告。

2022年5月13日，四川省乐山锐丰冶金有限公司，返回一验验证报告。

2022年5月13日，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，返回二验验证报告。

2022年5月16日，北矿检测技术有限公司，返回二验验证报告。

2022年5月16日，统计分析现有数据，四川省乐山锐丰冶金有限公司试验数据有差异。重新分取统一样品，邮寄至四川省乐山锐丰冶金有限公司。

2022年5月21日，四川省乐山锐丰冶金有限公司确认并反馈，13号反馈的验证报告中“条件试验部分”结论没有问题，后续重新试验再补充精密度数据。

2022年5月23日，赣州稀土友力科技开发有限公司，返回一验验证报告。

在验证过程中，各验证单位提出意见如下表2：

表2验证单位意见汇总处理

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 2.7 | 分析结果的计算与表述中“ω—试样灼减量的质量分数（%）”应标明计算公式、试验条件或该数值的依据标准。 | 北矿检测技术有限公司 | 采纳 |  |

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《钕铁硼废料化学分析方法第4部分：氟量的测定》（征求意见稿）。

4.4征求意见阶段

4.4.1 意见征集基本情况

2022年5月17日，研究报告，征求意见稿、征求意见汇总处理表通过微信的形式，发送至中国北方稀土（集团）高科技有限公司、国家钨与稀土产品质量检验检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、包头稀土研究院、福建长汀金龙稀土有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、江西金世纪新材料股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、安徽大地熊新材料股份有限公司、中国科学院赣江创新研究院等11家单位进行意见征集。

截至2022年5月23日，收到回复的单位数9个，回复并有建议或意见的单位数6个，详见《征求意见稿 意见汇总处理表》。

2022年5月23日《钕铁硼废料化学分析方法第4部分：氟量的测定》在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

4.4.2预审阶段

全国稀土标准化技术委员会于2022年5月24日线上（腾讯会议）召开了2022年第四次工作会议，会上对《钕铁硼废料化学分析方法第4部分：氟量的测定》进行了预审，与会代表对该标准的研究报告、验证报告、征求意见处理表、预审稿等预审阶段材料进行了认真的讨论，现将与会专家的意见和建议汇总如下：

1. 试验报告“3.3高氯酸、氢氧化钠用量的选择”，氢氧化钠用量，根据理论值适当增加。
2. 意见处理表和标准文本中，关于样品处理“在300 ℃～400 ℃电热板上加热灼烧”补充试验（原样温度点控制试验，考察温度对F的影响）。起草单位验证后，一验单位（赣州稀土友力科技开发有限公司）原样再次验证比对。根据试验情况更正意见处理表及标准文本。
3. 文本“1范围”钕铁硼废料，范围描述（钕铁硼生产加工回收料……）标委会商讨确定，再修订。
4. 文本“8.4分析试液的制备”，图1名称“蒸馏分离装置”修改为“蒸馏分离装置示意图”；图示重新编制（蒸馏瓶加入液面效果、温度计在液面下、冷凝管进出水箭头指示清晰）
5. 文本“10精密度”，根据现有的数据统计分析，重复性限、再现性限较好。等原样补充试验数据，再进行调整。

2022年6月24日，四川省乐山锐丰冶金有限公司，返回精密度数据。

2022年7月18日，虔东稀土已完成补充试验，并将补充试验报告及样品（7#、8#）发送至验证单位赣州稀土友力科技开发有限公司。

2022年8月5日，赣州稀土友力科技开发有限公司，返回补充试验验证报告。

2022年8月5日，送审稿及编制说明，并向各验证单位征求意见。

2022年8月10日，完成对数据的统计与分析。补充试验（7#、8#）原样测定数据与样品灼烧后(3#、6#)数据重复现性限（*r*）和再现性限（*R*）一致。文本“10精密度”，重复性限（*r*）、再现性限（*R*）根据统一样（1#、2#、3#、4#、6#）统计分析。

截至2022年8月15日，参与单位意见全部返回。验证单位意见汇总处理详情见表3。

表3验证单位意见汇总处理

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 5 | 悬置行修改为“除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。优先使用有证标准溶液。” | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 3 4 5小标题 | 出现3种不同格式 | 赣州晨光稀土新材料有限公司 | 采纳 | 按GB/T 1.1-2020要求，已统一小标题格式 |
| 3 | 1 2 3 4 5小标题 | 标题格式不统一，建议修改成统一格式。 | 赣州稀土友力科技开发有限公司 |
| 4 | 6 | C:\Documents and Settings\Administrator\桌面\未命名.bmp将蒸馏分离装置单列为6.1，增加内容：蒸馏分离装置，由水蒸汽发生瓶、样品蒸馏瓶、冷凝管、温度计及控温电炉等组成，冷凝管出口应浸入接收液液面下。示意图如图1。 | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 部分采纳 | 蒸馏分离装置在此基础上做了部分修改。  图示, 工程绘图  描述已自动生成 |
| 5 | 8.1 | 表1试料在被检测前，氟含量是未知的。为了方便操作，建议统一试料量为0.50g，并将试料氟含量为0.010-0.20%时的分取体积改成20.00ml。 | 赣州稀土友力科技开发有限公司 | 不采纳 | 考虑低含量结果对样品的均匀性和代表性要求更高,尽量选择大的称样量 |
| 6 | 8.4.1 | 图1水蒸气瓶的出气管管口应该画在蒸馏瓶中液面以下。 | 赣州稀土友力科技开发有限公司 | 部分采纳 | 装置示意图已变更至6.1 |
| 7 | 8.5.2 | 电极电位变化不大于0.2 mV时，读取电位值。建议为“……每分钟不大于0.2mV……” | 赣州晨光稀土新材料有限公司 | 采纳 |  |
| 8 | 9 | 公式错误 | 赣州晨光稀土新材料有限公司 | 采纳 | 已修改为 |
| 9 | 9 | 后增加% | 赣州有色冶金研究所有限公司 |
| 10 | 9 | 公式中的“100”应该为“100%”。 | 赣州稀土友力科技开发有限公司 |
| 11 | 9 | 两次平行测定结果的绝对差值不大于表2中相应重复性限时，取其平均值为测定结果，所得结果保留至小数点后两位  修改为“两次平行测定结果的绝对差值不大于表2中相应重复性限时，取其平均值为测定结果，所得结果保留两位有效数字” | 四川省乐山锐丰冶金有限公司 | 部分采纳 | “所得结果保留至小数点后两位有效数字”” |
| 12 | 9 | 由于方法中氟含量测量范围为“0.010%-1.00%”，建议将“所得结果保留至小数点后两位”改为“所得结果保留两位有效数字”。 | 赣州稀土友力科技开发有限公司 | 不采纳 | “所得结果保留至小数点后两位有效数字” |
| 13 | 9 | 建议“待测钕铁硼废料中氟量ω\_F计”修改为“氟含量以氟的质量分数ω\_F计” | 赣州有色冶金研究所有限公司 | 采纳 |  |
| 14 |  | 回函无意见 | 江西金世纪新材料股份有限公司 |  |  |
| 15 |  | 回函无意见 | 北矿检测技术有限公司 |  |  |

2022年8月8日，向包头稀土研究院、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心（江西省钨与稀土研究院）、国标（北京）检验认证有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、中稀天马新材料科技股份有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司、安徽大地熊新材料股份有限公司、厦门稀土材料研究所、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江苏金石稀土有限公司、淄博加华新材料有限公司15家单位征求意见。各单位对送审稿的反馈意见详见《意见汇总处理表》。

2022年8月23日，《钕铁硼废料化学分析方法 第4部分：氟量的测定》送审稿及编制说明在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

4.5审定阶段

4.6报批

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

1、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：制定的标准适用于钕铁硼废料中氟量的测定；

3.适用性：本标准以满足我国稀土产品实际检测需求为原则，易于应用，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。

2、标准主要内容及其确定的依据

2.1 标准范围

本文件适用于钕铁硼废料中氟量的测定。测量范围（质量分数）0.010%~1.00%。

2.2 样品处理方式的选择

2.2.1样品处理

试样的制备参照XB/612.-2019中2.4样品的要求。称取油泥料统一样7#、统一样8#约50g各3份，置于100mL蒸发皿中，在300℃～400℃电热板上加热灼烧0.5h烧至干燥，冷却，称重，立即研磨均匀。按试验步骤要求分别称取灼烧后的统一样7#、统一样8#进行氟量的测定，灼烧温度影响对比结果见表4：

表4灼烧后氟对比

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 编号 | L.O.I/% | 灼烧后量F/% | 实物量F/% |
| 统一样7# | 21.89 | 0.105 | 0.0820 |
| 21.33 | 0.105 | 0.0826 |
| 21.30 | 0.110 | 0.0866 |
| 统一样8# | 20.08 | 0.522 | 0.417 |
| 20.27 | 0.518 | 0.413 |
| 19.94 | 0.510 | 0.408 |

表4结果表明，钕铁硼试料参照XB/612.-2019中2.4样品的要求：300℃～400℃电热板上加热灼烧后样品中的氟量稳定，结果准确可靠。

2.2.2样品熔样方法

分别称取1#、2#、3# 、4#统一样各4份，其中两份按本试验方法进行蒸馏、加标蒸馏进行测定。另两份分别进行碳酸钠-过氧化钠熔融、熔融加标测定。两种样品处理结果及加标回收率见表5：

表5不同熔样方法的比对

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 蒸馏法 | | | 熔融法 | | |
| F，% | 加标量，μg | 加标回收率，% | F，% | 加标量，μg | 加标回收率，% |
| 统一样1# | 0.025 | 10 | 102.01 | 0.017 | 8 | 44.72 |
| 统一样2# | 0.087 | 32 | 103.66 | 0.068 | 28 | 63.57 |
| 统一样3# | 0.430 | 80 | 101.11 | 0.292 | 60 | 57.33 |
| 统一样4# | 0.661 | 100 | 101.65 | 0.457 | 100 | 73.51 |

表5结果表明，熔融法测定钕铁硼废料中氟的方法因样品中存在较多杂质干扰元素（如硼、钙、镁、钴等）无法完全掩蔽而不能满足检测的要求。蒸馏法因使被测元素氟完全与样品基体分离而较好的排除了干扰元素的影响。故本标准选择蒸馏法进行样品处理。。

2.3 总离子强度缓冲溶液pH值

使用氟标准溶液在不同pH值的TISAB中进行测定并绘制标准工作曲线，试验结果见表6。

表6不同pH值的TISAB工作曲线线性关系

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH | 5 | 5.5 | 6 | 6.5 | 7 |
| 曲线相关系数 | 0.977 | 0.998 | 0.999 | 0.982 | 0.871 |

通过对比曲线回归方程和相关系数得出最佳的pH值为6。pH值对离子选择电极测定氟离子浓度有较大影响， pH<5.5溶液中会发生下述弱酸配位反应：2F-+H+=HF+F-=HF2-，使溶液中的F-减少，会影响电极的灵敏度，使分析结果偏低，当pH＞7时，OH-对电极的响应，将严重影响测定结果，使分析结果偏高。分析测定时pH值需控制在6左右 (每次配置新的TISBAB后都需要重新绘制标准工作曲线) 。

2.4 高氯酸、氢氧化钠用量的选择

准确分取5.00 mL离子标准贮存溶液（2.3.7）于盛有不同体积高氯酸（2.3.1）的500 mL蒸馏瓶中，分别加入不同体积的氢氧化钠，按照试验方法2.6.4.2~2.6.4.4对其蒸馏、测定并计算回收率。结果如表7所示。

表7 不同高氯酸、氢氧化钠用量的结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加氟标量/μg | 高氯酸量/mL | 氢氧化钠/mL | 检测氟量/μg | 回收率/% |
| 5000 | 10 | 1 | 4876 | 97.52 |
| 5000 | 10 | 2 | 4870 | 97.40 |
| 5000 | 10 | 3 | 4862 | 97.24 |
| 5000 | 15 | 1 | 4951.5 | 99.03 |
| 5000 | 15 | 2 | 4950.8 | 99.02 |
| 5000 | 15 | 3 | 4959.3 | 99.19 |
| 5000 | 20 | 1 | 5006.5 | 100.13 |
| 5000 | 20 | 2 | 5002.2 | 100.04 |
| 5000 | 20 | 3 | 4998.8 | 99.98 |
| 5000 | 25 | 1 | 5018.5 | 100.37 |
| 5000 | 25 | 2 | 5007.4 | 100.15 |
| 5000 | 25 | 3 | 4992.8 | 99.86 |

实验表明蒸馏体系高氯酸量为15mL ~ 25mL时氟回收率趋于稳定。所以我们选择高氯酸的加入量为20mL，吸收液体积对结果没有明显影响，本方法选择2mL。

注：因蒸馏液的酸度在0.33mol/L～0.40 mol/L，要使其中和至弱碱性需加入100g/L的氢氧化钠溶液约35mL～45mL，体积太大影响蒸馏体积。所以选择将氢氧化钠加入至移取出的溶液中，按理论计算大约2mL。

2.5 蒸馏时间、溶液温度对测氟的影响

分取5.0mL氟离子标准贮存溶液（2.3.7）于盛有20mL高氯酸的蒸馏瓶中。按照实验方法（2.6.4.2~2.6.4.4）对其测定并计算回收率。结果如表8所示。

表8 不同蒸馏时间、温度对结果的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 蒸馏体系氟量/µg | 溶液温度  /℃ | 回收率/%  (20min) | 回收率/%  (30min) | 回收率/%  (40min) | 回收率/%  (50min) |
| 5000 | 120 | 90.20 | 92.86 | 93.13 | 93.28 |
| 5000 | 130 | 92.38 | 102.50 | 100.13 | 103.35 |
| 5000 | 140 | 94.46 | 102.28 | 105.25 | 104.60 |
| 5000 | 150 | 96.29 | 104.67 | 102.69 | 104.42 |
| 5000 | 160 | 95.72 | 102.11 | 102.28 | 103.35 |

实验表明蒸馏过程中，溶液温度控制在130℃～160℃，蒸馏时间控制在30 min～40min时，蒸馏体系中的氟蒸馏完全。但温度过高会产生大量高氯酸浓烟，所以我们选择温度控制在130℃～140℃。

2.6 总离子强度缓冲溶液加入量的选择

氟离子测定时，被测溶液的pH值影响测定准确度的因素，移取统一样1#和统一样4#各4份与50mL的容量瓶中，按表6加入不同体积的缓冲溶液，按方法步骤（2.6.4.4）对缓冲溶液加入量试验。结果如表9所示。

表9 总离子强度缓冲溶液加入量的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 缓冲溶液/mL | | | | |
|  | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 统一样2# | mV | 241.4 | 238.0 | 236.4 | 238.8 |
| 氟量/μg | 33.65 | 38.49 | 38.94 | 36.293 |
| 统一样4# | mV | 208.9 | 207.5 | 207.8 | 208.2 |
| 氟量/μg | 127.8 | 135.3 | 133.6 | 131.5 |

从表9看出，当缓冲溶液加入体积10～15mL时，测定结果较稳定，本方法选择总离子强度缓冲溶液加入量10mL。

2.7标准曲线的绘制

按方法2.6.5绘制标准曲线，见图1。

经过多次试验，曲线相关性系数r均大于0.9998，能满足分析测定的需要。

2.8空白和检测下限试验

在本试验的条件下，测定上限按照标准系列略低于标准曲线最高点的原则，试验确定检测上限为1.0%。结果如表10所示。

表10测定下限结果

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | F，% |
| 1 | 0.00385 |
| 2 | 0.00307 |
| 3 | 0.00349 |
| 4 | 0.00335 |
| 5 | 0.00388 |
| 6 | 0.00329 |
| 7 | 0.00461 |
| 8 | 0.00452 |
| 9 | 0.00439 |
| 10 | 0.00317 |
| 11 | 0.00454 |
| 平均值 | 0.00383 |
| δ | 0.00060 |
| 10δ | 0.0060 |

试验对随行空白进行11次平行测定，标准偏差（δ）小于0.0010%，以10倍空白值的标准偏差作为检测下限，考虑到实际样品的基体的差异性，确定试验方法的测定范围为0.010%~1.0%是合适的。

2.9 加标回收实验

按试验步骤要求分别称取统一样1#、统一样2#加入硝酸、高氯酸后，分别加入氟离子标准溶液（2.3.8）2.50mL、8.00mL，按试验步骤要求分别称取统一样3#、统一样4#加入硝酸、高氯酸后，分别加入氟离子标准溶液（2.3.7）2.0mL、2.5mL，按实验步骤进行回收率实验；结果见表11。

表11回收率实验数据汇总

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 本底值/μg | 加入F量/μg | 测定值F/μg | 回收率/% |
| 统一样1 # | 10.40 | 10 | 20.88 | 104.80 |
| 10.40 | 10 | 20.66 | 102.60 |
| 统一样2 # | 34.85 | 32 | 66.16 | 97.84 |
| 34.85 | 32 | 68.02 | 103.66 |
| 统一样3 # | 86.82 | 80 | 164.18 | 96.70 |
| 86.82 | 80 | 168.45 | 102.04 |
| 统一样4 # | 131.15 | 100 | 231.26 | 100.11 |
| 131.15 | 100 | 229.85 | 98.70 |

由表11可见，测定结果表明，回收率在96.70 ～104.80％，结果满意。

2.10方法精密度

为了考察本方法的精密度，对1#、2#、3#、4#、6#、7#、8#统一样品分别进行了11次重复测定，统计平均值和相对标准偏差，统计结果见数据统计与分析报告。

注：7#、8#为补充试验统一样样品。因其特殊性，不适合邮寄，仅同在赣州的一验单位，赣州稀土友力科技开发有限公司参与验证。

三、试验验证的分析及预期的经济效果

1 数据汇总处理分析

1.1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试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。

1.2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。

**

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。

1.3重复性限和再现性限计算

试验对钕铁硼废料中氟量的5个不同水平样品所有保留数据进行了重复性限和再现性限计算，计算结果见数据统计报告附件A~E。

2 结论

本方法确定了钕铁硼废料中氟量测定的最佳分析条件。方法准确可靠，精密度和准确度均能满足分析的要求，建议推荐为稀土行业标准方法。

3 预期的经济效果

本文件采用离子选择电极法测定钕铁硼废料中氟含量。本文件编制过程中，考虑了样品处理方式、缓冲溶液pH值及用量的选择、高氯酸和氢氧化钠用量的选择、蒸馏时间和温度的影响、精密度及准确度。选择了合适的实验条件，从而确定了测定钕铁硼废料中氟量的最佳条件，该方法具有操作简便快捷、精密度和准确度高的优点。

本文件颁布执行后，将在国内形成对钕铁硼废料中氟量测定的统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力钕铁硼回收料贸易的发展发挥着十分重要的作用。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

国内标准检索，“氟量的测定 离子选择性电极法”现行标准有12个，基本是精矿、原矿的分析；ISO标准检索“fluorine content — Ion-selective electrode method”有2个标准，关于金属铀、二氧化铀粉末和颗粒以及硝酸铀酰溶液、铁矿石。

本标准为钕铁硼废料化学分析方法系列标准，第4部分，氟量的测定，首次制定。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、下游企业的检测需求。

五、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。

六、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于稀土行业推荐方法标准，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。

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、专利及涉及知识产权

本标准不涉及专利和知识产权问题。

九、贯彻标准的要求和措施建议

1、在实施前保证标准文本能及时做到全文公开，使每个生产企业及检测机构等都能及时获取文本内容信息，这是保证新标准贯彻实施的基础。

2、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。

3、利用行业协会、网络平台、微信公众号等推广本标准的贯彻使用。

十、废止现行有关标准的建议

本标准为推荐性行业标准，首次制定，无废止建议。

虔东稀土集团股份有限公司

赣州艾科锐检测技术有限公司

2022年08月