稀土国家标准《稀土铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法 》（预审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

1、计划批复

2020年3月，根据《国家标准化管理委员会关于下达2020年推荐性国家标准计划（修订）的通知》（国标委发[2020]6号文件）的要求，原国家标准GB/T 26416.2-2010《镝铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子发射光谱法》修订计划下达，项目计划修订名称为《稀土铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，标准由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口，由江西南方稀土高技术股份有限公司牵头起草，项目计划编号为20200859-T-469，研制周期为18个月。

2、项目编制组单位及变化情况

编制组成员包括赣州有色冶金研究所、江苏金石稀土有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司检测中心、包头天和磁材科技股份有限公司。

虔东稀土集团股份有限公司（二元稀土铁合金），因联系多家单位均无法提供试验样品，质疑该类产品在市场中的占有量，报稀标委秘书处批准后，取消了二元稀土铁合金暂时纳入修订整合计划，虔东稀土集团股份有限公司因此退出了编制工作。国合通用测试评价认证股份有限公司与国标（北京）检验认证有限公司为同系统单位，经该系统内部调整报标委会秘书处批准后改为国标（北京）检验认证有限公司参与编制工作。中国测试技术研究院生物研究所，因单位涉密等原因，无法参与编制工作，报标委会秘书处批准后同意其退出编制工作。

（二）主要参加单位及其所做的工作

主要参加单位情况

本文件分别由江西南方稀土高技术股份有限公司、赣州有色冶金研究所、江苏金石稀土有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司检测中心、包头天和磁材科技股份有限公司六家单位共同编制。各单位及分工情况介绍如下：

**江西南方稀土高技术股份有限公司**，是负责本项目的牵头起草单位，公司成立于2001年，是以赣州有色冶金研究所为主发起人（56%），联合湖南稀土金属材料研究院（15%）,赣州南方稀土矿冶有限责任公司（15%），中科三环高技术股份有限公司（8%），中国有色金属进出口江西公司（2%），中铝金属贸易有限公司（2%），中国有色金属工业科技开发交流中心（2%）六家共同发起设立的国有控股股份有限公司。公司致力于稀土产品的开发研究，取得了多项重大成果，获得了国家、省部级奖励17项，完成国家、省部级科研项目34项，申请了多项专利技术，成为国内外稀土行业具有相当影响力和竞争力的企业之一。公司目前已形成年产3000吨稀土金属及稀土合金产品的规模，具备先进的生产工艺和雄厚的技术力量。

江西南方稀土高技术股份有限公司在标准修订整合过程中，负责提出标准修订整合的试验方案、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，随后与编制组成员单位共同形成标准征求意见稿，负责进行了广泛的意见征集，整理形成了标准预审稿、标准编制说明等。

**江苏金石稀土有限公司**，国家级高新技术企业，江苏省工业企业质量信用等级AAA级企业，中国稀土行业协会认定为信用等级AAA级，建于1996年，隶属于中国煤炭地质总局，是国资委管理下的三级央企。企业坐落于江苏徐州沛县境内，厂区占地60余亩，累计投资14000万元，是江苏省甚至华东地区最大的稀土金属生产企业，拥有多种稀土金属及合金出口资质，连续多年享有商务部下达的稀土产品出口配额，建有三条具有国内先进水平的稀土金属冶炼生产线，年产各类稀土金属及合金2500吨，主要产品有金属钕、金属镨、金属镧、金属镝、镨钕金属、镨钕镝金属、镝铁合金、钆铁合金等。2019年被江苏省工业和信息化厅、江苏省科技厅、江苏省发展和改革委员会、江苏省财政厅、江苏省税务局和南京海关联合认定江苏省“企业技术中心”。该单位是本项目的一级验证单位，按照试验报告的要求对各条件试验开展了验证工作，对各试验条件给出了结论，对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了非常重要的作用。

**赣州有色冶金研究所有限公司**，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。该单位是本项目的一级验证单位，按照试验报告的要求对各条件试验开展了验证工作，对各试验条件给出了结论，对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了非常重要的作用。

**国标（北京）检验认证有限公司**（简称国标公司，英文简称GTC），是中国权威的第三方检验认证服务机构，致力于为客户提供一站式质量保障服务。公司前身为北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，同时运行管理着“国家有色金属质量监督检验中心”和“国家有色金属及电子材料分析测试中心”，分别由原国家质量技术监督局于1985年批准建立和原国家科委于1983年批准建立。国标公司通过ISO 17025实验室国家认可(CNAS)、中国计量认证(CMA)、实验室审查认可（CAL）、培训机构资质认证（NTC）等，是国家工业与信息化部挂牌“有色金属标准样品定点研制单位（YSRK 07-2014）”、 “多晶硅行业准入检测测评实验室”、“工业(有色金属及半导体材料)产品质量控制及评价实验室”；中国有色金属工业协会认定的“有色金属失效分析行业重点实验室”；中关村高新技术企业园区挂牌的开放实验室；“航天器材料质量保证机构”；中国船级社检测和试验机构；同时是中国有色金属学会理化检验学术委员会、中国稀土学会理化检验专业委员会的主任委员单位。该单位是本项目的二级验证单位，按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了比较重要的作用。

**甘肃稀土新材料股份有限公司检测中心**创建于1969年，前身为甘肃稀土公司中心化验室，2012年5月11日更名为甘肃稀土新材料股份有限公司检测中心,隶属于甘肃稀土新材料股份有限公司。检测中心现有专职检测人员42名，占股份公司总人数的2.5%，中级职称13名。检测中心总面积为3000多平方米，环境及设施能够满足一般化学检测和精密仪检测器检测的要求，安全设施符合有关规定。中心设有化学检测组、光谱检测组、物理检测组及综合组。有化学药品库、样品储藏室等，能够进行相关项目的检测和研发实验。2013年通过CNAS认证。该单位是本项目的二级验证单位，按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了比较重要的作用。

**包头天和磁材科技股份有限公司**，简称“天和磁材”，创立于2008年，是专业研发、生产和销售高性能稀土永磁材料的重点高新技术企业、科技创新型企业。天和磁材主营稀土永磁钕铁硼（NdFeB）和钐钴（SmCo）。天和磁材万吨生产基地，坐落于世界稀土之都包头，拥有从稀土原料供应-毛坯生产-完成品加工-表面处理的稀土永磁生产全产业链。加之先进的生产技术，高端产品的生产和研发能力，关键设备的设计和制造能力，使得天和磁材在不断发展壮大的过程中，形成了原料供应、技术创新、产能规模和质量成本等核心优势。天和磁材产品节能环保，广泛应用于新能源汽车及汽车零部件、风力发电、节能家电、轨道交通、智能制造、航空航天、计算机及各类消费电子等领域。未来，天和磁材将坚持可持续发展理念，以自主技术研发创新为核心，充分依托包头稀土全产业链，深耕高性能稀土永磁材料领域，巩固质量及品牌优势，弘扬工匠精神，打造“百年天和”，努力成长为稀土永磁材料行业的全球领导者。该单位是本项目的二级验证单位，按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据，对标准的适用性给出了结论。在整个标准的起草过程中发挥了比较重要的作用。

任何标准的研制他不能是孤军奋战，只有依靠团队的力量才能做到更加完善。 所以我相信在我们这个团队的共同努力下《稀土铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的修订整合任务必将顺利、高质量的完成。

（三）主要工作过程

1、起草阶段

2020年5月7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江西南方稀土高技术股份有限公司、赣州有色冶金研究所、江苏金石稀土有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、甘肃稀土新材料股份有限公司检测中心、包头天和磁材科技股份有限公司。任务落实会上，确定了江西南方稀土高技术股份有限公司为本项目牵头单位，并负责统一样品的提供。会议确定了项目的时间进度安排等。接到任务，我单位便开始组织开展各项工作，具体过程如下：

2020年5月14日，在所有共同起草单位协作下，完成了本项目任务落实书的填写。

2020年5月20日，在所有共同起草单位协作下，完成了起草修订前意见征集，确定了标准的修订、整合框架。

2020年6月中旬，完成了统一样品的研制工作。

2020年8月24日，完成了试验报告的编写，并将试验报告发送至一验单位，将统一样品邮寄至各起草单位。

2020年9月中旬，根据一验证单位反馈的建议，试验报告进行了两次调整，并将修改后的试验报告再次发送至一验单位。

2020年10月初，两家一验单位先后完成各件试验的验证，确定条件试验一致。

2020年10月10日，将试验报告发送至二验单位，进行精密度试验。

2020年11月中旬，陆续收到了各验证单位的完整验证报告。

2020年12月4日，将补充试验统一样品邮寄至各起草单位，同月16日补充试验报告发送至各验证单位，进行进行补充试验验证工作。

2021年1月24号后，陆续收到了各单位的补充试验报告。

在标准的起草过程中，各单位广泛提出了自己的意见，鼎力配合。截止2021年2月8日，各验证单位完成所有标准的验证工作，并返回所有验证报告。

在验证过程中，各验证单位提出意见如下：

1. 赣州冶金研究所提出“试验报告所有谱图采用两点方式，不能充分观察到基体的干扰情况，建议不低于3点。”处理意见：同意，两点、三点谱图均可，两点图还是可以评判基体干扰情况，另外基体干扰程度还可以参考其它试验结论进一步确定；
2. 赣州冶金研究所提出“试验报告缺乏对工作曲线线性的相关描述或要求。”处理意见：采纳，试验报告中已增加线性要求“大于等于0.9995”。
3. 赣州冶金研究所提出“试验报告中回收率试验本底值虽然低于检出限，建议还是列出来计算回收率。”处理意见：同意，各验证单位可根据自己选择测定本底值方法的测定能力而定，试验报告中列出本底值为大于等于方法下限20%含量，此条件已对回收率试验影响比较小。
4. 赣州冶金研究所提出“试验报告中精密度数据应在方法规定的范围内。”处理意见：采纳，已调整试验报告中精密度数据。
5. 赣州冶金研究所提出“试验报告中规范检测限和测定下限的表达方式。”处理意见：采纳，已调整试验报告中检测限表示方法。
6. 江苏金石稀土有限公司提出“试验报告镝铁合金中Tb线增加350.917nm，钆铁合金中Nd线增加529.317nm。”处理意见：暂定，试验报告中谱线已能满足测定要求，此二条谱线并无优越性，考虑是否需要增加谱线做补充试验。

 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GB/T 26416.2《稀土稀土铁合金 化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿。

1. 征求意见阶段

2021年3月10日，将完成的《稀土稀土铁合金 化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿、征求意见稿编制说明、征求意见汇总处理表通过微信的形式，发送至江西金世纪新材料股份有限公司、赣州虔东稀土集团股份有限公司、江西理工大学、湖南稀土金属材料研究院、赣州晨光稀土新材料有限公司、包头稀土研究院、稀土标委会等14家单位进行意见征集。收到微信回复的单位数14个，微信回复并有建议或意见的单位数13个，详见《征求意见稿 意见汇总处理表》。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据征求到的专家意见对《征求意见稿》进行修改完善，于2021年4月15日形成了《稀土稀土铁合金 化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》预审稿。

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

（一）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；

（二）先进性：本标准的修订根据最新的标准化文件的结构和起草规则编写；依据最新的产品标准指标；标准中重复性限、再现性限数据根据GB/T 6379.2进行了规范的数据分析和处理；本标准的修订还在原有镝铁合金中稀土杂质含量的测定方法基础上，纳入了镧铁合金、铈铁合金、钆铁合金、钬铁合金、钇铁合金中稀土杂质含量的测定方法，将起到一套标准保障多个系列产品质量检测的作用。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，将推进稀土铁合金产业的发展，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。

（三）适用性：本标准的修订以适用产品为主要原则。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。本标准能胜任对标准所涵盖产品的日常或更苛刻条件下的检测运用。本标准除考虑了与产品兼容外，修订中还考虑了使用简单、快速准确、成本低的特点，能更好的满足客户及操作人员的要求。

（四）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、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

本标准为修订标准，因此在标准的修订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1、测定范围

GB/T 26416.2《稀土铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订时，稀土杂质元素的测定范围参照了各稀土铁合金产品标准中稀土杂质含量的合量指标与原标准的测定范围制定。编制组充分调研了各稀土铁合金产品中各稀土杂质元素的含量上下限，咨询了各科研院所，结合所有的指标确定了各稀土铁合金中各稀土杂质含量的测定范围，具体见表1。

表1 测定范围表

单位为 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 镧铁合金 | 铈铁合金 | 钆铁合金 | 镝铁合金 | 钬铁合金 | 钇铁合金 |
| 镧 | / | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 铈 | 0.0050～0.25 | / | 0.0050～0.30 | 0.010～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 镨 | 0.0050～0.25 | 0.010～0.25 | 0.010～0.30 | 0.010～0.30 | 0.010～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 钕 | 0.0050～0.25 | 0.010～0.25 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 钐 | 0.0050～0.25 | 0.010～0.25 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.010～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 铕 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 钆 | 0.0050～0.25 | 0.010～0.25 | / | 0.010～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 铽 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.25 | 0.010～0.30 | 0.010～0.30 | 0.010～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 镝 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.30 | / | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 钬 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.25 | 0.010～0.30 | 0.0050～0.30 | / | 0.0050～0.25 |
| 铒 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 铥 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 镱 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 镥 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.25 |
| 钇 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.25 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | 0.0050～0.30 | / |

2分析谱线

采用轮廓扫描对各被测元素的预选分析线进行波长扫描，选出无基体干扰，无稀土杂质干扰，无共存非稀土杂质元素干扰，线背比大，峰型好的分析线。参考原标准分析谱线，采用各系列标准溶液的低、高或低、中、高点对预选谱线与原标准谱线描图，判断基体干扰情况；依据测定上限含量要求，采用各单一稀土标准对无基体干扰预选谱线与原标准谱线描图，判断共存稀土杂质干扰情况；依据共存非稀土杂质最大或多倍含量要求，采用各单一非稀土标准对无基体且无共存稀土杂质干扰的预选谱线与原标准谱线描图，判断共存非稀土杂质元素干扰情况，再结合线背比大，峰型好的分析线等条件，确定推荐分析谱线见表2。

表2 分析谱线波长表

单位为 nm

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 各稀土铁合金中推荐分析谱线 |
| 镧铁合金 | 铈铁合金 | 钆铁合金 | 镝铁合金 | 钬铁合金 | 钇铁合金 |
| La | / | 333.749399.575 | 333.749412.323 | 408.672379.477 | 408.672 | 408.672 |
| Ce | 418.660 | / | 418.660446.020 | 428.994429.668 | 413.380 | 413.765418.660 |
| Pr | 422.293511.077 | 410.072 | 410.072417.939 | 417.939511.076 | 390.843417.939 | 440.882417.937 |
| Nd | 401.225 | 430.357406.109 | 401.225 | 410.946417.732 | 430.357410.946 | 401.225444.639 |
| Sm | 443.432 | 359.260388.528 | 442.434363.427 | 442.434 | 443.432446.734 | 428.097443.432 |
| Eu | 381.965 | 381.966412.974 | 381.966 | 381.966272.778 | 381.966420.504 | 381.967390.710 |

表2 分析谱线波长表（续）

单位为 nm

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 各稀土铁合金中推荐分析谱线 |
| 镧铁合金 | 铈铁合金 | 钆铁合金 | 镝铁合金 | 钬铁合金 | 钇铁合金 |
| Gd | 376.840 | 310.051335.048 | / | 376.840385.098 | 385.098354.936 | 335.047376.839 |
| Tb | 332.440 | 332.440 | 356.174332.440384.873 | 384.873332.440 | 384.873370.285 | 400.547350.917 |
| Dy | 353.170 | 340.784 | 353.602353.170 | / | 394.469407.797 | 353.170 |
| Ho | 345.600 | 345.600 | 345.600404.544 | 404.544345.600 | / | 339.898345.600 |
| Er | 369.265 | 337.275323.059 | 369.265 | 369.265390.631 | 369.265 | 390.631 |
| Tm | 313.126 | 313.125 | 313.126 | 379.575 | 313.126 | 313.126 |
| Yb | 328.937 | 328.937 | 289.138 | 369.420328.937 | 369.420328.937 | 328.937 |
| Lu | 261.542 | 261.542 | 261.542 | 261.542 | 261.542 | 261.542 |
| Y | 371.029 | 377.433371.029 | 371.029 | 377.433371.029 | 360.192371.029 | / |

3系列标准溶液的制备

3.1基体浓度

基体浓度越大，被测元素的量越多，测定下限可以降低，但线背比会有所下降；基体浓度越小，则反之。方法谱线较多的情况下很难同时满足各谱线的最佳条件，因此基体浓度的选择一般是结合各方面考虑折中综合选择，能满足测范围的要求即可。结合调研稀土铁合金行业分析检测实际操作情况与参考原标准，通过测定下限与检出限试验综合考虑，基体浓度确定见表3。

3.2 基体比例

因不同牌号所对应稀土与铁的比例有一定的波动，而系列标准溶液基体不可能和实际产品完全一致，只能做到近似匹配，所以考虑了这种近似基体匹配的变化对结果的影响程度。依据产品标准牌号，参考原标准，确定基体比例为各牌号的中间比例，见表3。通过基体变化对高、低含量被测元素的影响程度，验证确定基体比例的可行性与合理性。

表3 系列标准溶液配制

单位为 μg/mL

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准溶液标号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 钇、铁基体浓度 | 钇 | 3125 | 3125 | 3125 | 3125 | 3125 | 3125 |
| 铁 | 1875 | 1875 | 1875 | 1875 | 1875 | 1875 |
| 镧、铁基体浓度 | 镧 | 750 | 750 | 750 | 750 | 750 | 750 |
| 铁 | 4250 | 4250 | 4250 | 4250 | 4250 | 4250 |
| 铈、铁基体浓度 | 铈 | 750 | 750 | 750 | 750 | 750 | 750 |
| 铁 | 4250 | 4250 | 4250 | 4250 | 4250 | 4250 |
| 镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、钇各浓度为 | 0 | 0.25 | 0.50 | 2.00 | 5.00 | 12.50 |

表3 系列标准溶液配制(续）

单位为 μg/mL

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准溶液标号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 钆、铁基体浓度 | 钆 | 1800 | 1800 | 1800 | 1800 | 1800 | 1800 |
| 铁 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 | 700 |
| 镝、铁基体浓度 | 镝 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 | 2000 |
| 铁 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 钬、铁基体浓度 | 钬 | 2050 | 2050 | 2050 | 2050 | 2050 | 2050 |
| 铁 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 |
| 镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、钇各浓度为 | 0 | 0.125 | 0.25 | 1.25 | 2.50 | 7.50 |

 4酸介质及酸浓度

镝铁、铈铁、钆铁、钬铁、钇铁合金样品的酸介质及酸浓度：分别按照了原国标准GB/T26416.2-2010、行业标准XB/T623.1-2018、XB/T 616.2-2012、XB/T 621.2-2016、XB/T 624.1-2018的要求，见表4。

镧铁合金样品的酸介质及酸浓度：通过制备模拟样品分酸介质区别与酸浓度区别，在相同仪器条件下分别对所选定的被测元素分析谱线进行扫描（也可用测量方式，但要选定背景）以线背比（I/Ib）大小为评估指标，根据图中分析线的峰值和背景值计算出各元素在不同酸介质与酸浓度中的线背比，以线背比越大为优越。经综合考虑确定酸介质及酸浓度见表4。

表4 酸介质及酸浓度表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试料名称 | 酸介质 | 酸浓度（体积百分浓度）/% | 试料名称 | 酸介质 | 酸浓度（体积百分浓度）/% |
| 镧铁合金 | 硝酸 | 10 | 镝铁合金 | 盐酸 | 5 |
| 铈铁合金 | 盐酸 | 5 | 钬铁合金 | 盐酸 | 5 |
| 钆铁合金 | 盐酸 | 5 | 钇铁合金 | 盐酸 | 5 |

5称样量

镝铁、铈铁、钆铁、钬铁、钇铁合金样品的称样量，分别参考了原国标准GB/T26416.2-2010、行业标准XB/T623.1-2018、XB/T 616.2-2012、XB/T 621.2-2016、XB/T 624.1-2018的要求，调研现在工艺样品中被测元素的均匀分布情况，结合送样成本与现实际样品送检测量，依据称大样原则考虑，确定称样量，见表5。

镧铁合金样品的称样量，采用实际样品均匀性试验，确定称样量，见表5。

表5 称样量表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试料名称 | 试料/g | 试料名称 | 试料/g |
| 镧铁合金 | 2.50 | 镝铁合金 | 2.50 |
| 铈铁合金 | 2.50 | 钬铁合金 | 2.50 |
| 钆铁合金 | 2.50 | 钇铁合金 | 2.50 |

6方法的准确度

通过对镧铁、铈铁、镝铁、钆铁、钬铁、钇铁合金各被测稀土杂质元素进行统一标加（低含量与高含量）回收率试验与通过统一样品进行多个试验室精密试验，来衡量方法的准确度。

（二）主要试验和验证情况分析

1、测定范围

基体空白溶液平行测定11次，计算其标准偏差，以3倍标准偏差对应的浓度计算检出限；以10倍标准偏差对应的浓度计算方法的测定下限，测定结果见表6-1、表6-2。

**表6-1 各分析方法检测限与测定下限**

| 元 素 | 镧铁合金 | 钆铁合金 | 镝铁合金 |
| --- | --- | --- | --- |
| 检出限/ug/mL | 测定下限/% | 检出限/ug/mL | 测定下限/% | 检出限/ug/mL | 测定下限/% |
| La | / | / | 0.0040  | 0.00053 | 0.0023  | 0.00030 |
| Ce | 0.018  | 0.0012 | 0.013  | 0.0017 | 0.050  | 0.0067 |
| Pr | 0.060  | 0.0040 | 0.065  | 0.0087 | 0.068  | 0.0090 |
| Nd | 0.0070  | 0.00047 | 0.022  | 0.0029 | 0.025  | 0.0033 |
| Sm | 0.042  | 0.0028 | 0.016  | 0.0022 | 0.021  | 0.0027 |
| Eu | 0.0012  | 0.000080 | 0.0014  | 0.00019 | 0.0035  | 0.00047 |
| Gd | 0.010  | 0.00067 | / | / | 0.035  | 0.0047 |
| Tb | 0.018  | 0.0012 | 0.035  | 0.0047 | 0.098  | 0.0013 |
| Dy | 0.0020  | 0.00013 | 0.015  | 0.0020 | / | / |
| Ho | 0.0060  | 0.00040 | 0.030  | 0.0040 | 0.025  | 0.0033 |
| Er | 0.0055  | 0.00037 | 0.0065  | 0.00087 | 0.010  | 0.0013 |
| Tm | 0.0017  | 0.00011 | 0.0080  | 0.0011 | 0.033  | 0.0043 |
| Yb | 0.0017  | 0.00011 | 0.0010  | 0.00013 | 0.016  | 0.0021 |
| Lu | 0.0090  | 0.00060 | 0.0010  | 0.00013 | 0.0018  | 0.00024 |
| Y | 0.00080  | 0.000053 | 0.00068  | 0.000091 | 0.0010  | 0.00014 |

**表6-2 各分析方法检测限与测定下限**

| 元 素 | 钬铁合金 | 钇铁合金 | 铈铁合金 |
| --- | --- | --- | --- |
| 检出限/ug/mL | 测定下限/% | 检出限/ug/mL | 测定下限/% | 检出限/ug/mL | 测定下限/% |
| La | 0.0025 | 0.00033 |  0.0012 |  0.00008 | 0.0040 |  0.00027 |
| Ce | 0.0098  | 0.0013 | 0.016 | 0.0010 | / | / |
| Pr | 0.028  | 0.0037 | 0.059 | 0.0040 | 0.046 | 0.0030 |
| Nd | 0.0085 | 0.0011 | 0.067 | 0.0045 | 0.011 |  0.00071 |
| Sm | 0.030  | 0.0040 | 0.040 | 0.0026 |  0.0042 | 0.00028 |

**表6-2 各分析方法检测限与测定下限（续）**

| 元 素 | 钬铁合金 | 钇铁合金 | 铈铁合金 |
| --- | --- | --- | --- |
| 检出限/ug/mL | 测定下限/% | 检出限/ug/mL | 测定下限/% | 检出限/ug/mL | 测定下限/% |
| Eu | 0.0024  | 0.00031 |  0.0010 |  0.00007 |  0.0035 |  0.00023 |
| Gd | 0.018  | 0.0023 |  0.0075 |  0.00050 | 0.075 | 0.0050 |
| Tb | 0.053  | 0.0071 | 0.049 | 0.0033 | 0.014 |  0.00092 |
| Dy | 0.0075 | 0.0010 |  0.00092 |  0.00006 | 0.052 | 0.0035 |
| Ho | / | / |  0.0039 |  0.00026 |  0.0013 |  0.00009 |
| Er | 0.0055 | 0.00074 |  0.0017 |  0.00012 | 0.017 | 0.0011 |
| Tm | 0.020  | 0.0026 |  0.0012 |  0.00008 |  0.00077 |  0.00005 |
| Yb | 0.0010  | 0.00013 |  0.00050 |  0.00003 | 0.024 | 0.0016 |
| Lu | 0.0016  | 0.00022 |  0.0019 |  0.00013 |  0.0037 |  0.00025 |
| Y | 0.0035 | 0.00047 | / | / |  0.0018 |  0.00012 |

通过进行标准的检测限与测定下限试验，经过各验证单位验证，试验证明本标准能满足其测定范围下限要求；测定上限则根据市场调研及参考产品标准各元素均值的多倍而定。

1. 分析谱线

 通过进行基体对测定元素干扰试验、共存稀土杂质对测定元素干扰试验、共存非稀土杂质对测定元素干扰试验，结合基体变化对谱线的影响与测定下限等综合考虑，经过验证单位验证，试验证明方法推荐的各分析谱线能满足其测定范围的要求。（各试验数据过多未列出。）

1. 基体比例

通过进行制备模拟样品见表7，取基体变化的最大程度，分别加入测定元素高、低含量（铈铁合金、钇铁合金为中间含量），用系列标准溶液，校标进行测定，计算回收率（试验数据过多未列出），经过验证单位验证，试验证明方法中各含量段回收率均复核80%～120%范围，本标准系列标准溶液选用的基体比例能满足产品标准中各牌号产品的测定要求。

表7 基体变化模拟样品制备

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法 | LaFe | GdFe | DyFe | HoFe | YFe | CeFe |
| 基体比例/% | La:9Fe:91 | La:21Fe:79 | Gd:68Fe:32 | Gd:76Fe:24 | Dy:74Fe:26 | Dy:86Fe:14 | Ho:79Fe:21 | Ho:84Fe:16 | Y:59Fe:41 | Y:66Fe:34 | Ce:9Fe:91 | Ce:21Fe:79 |
| A份/% | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| B份/% | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | / | / | / | / |

1. 酸介质及酸浓度度

镧铁合金分析样品的酸介质的选择：选用两种常用酸（硝酸、盐酸）进行各元素综合比较，各以酸浓度10%在相同仪器条件下分别对所选定的被测元素分析谱线进行扫描，以线背比（I/Ib）大小为评估指标，结果见表8。但在分解样品时发现，镧铁合金在盐酸介质中分解速度比较缓慢，在硝酸介质中比较快，因此中途增加了样品的酸分解试验，数据见表9。经过了验证单位验证，试验表明盐酸介质对绝大多数元素分析谱线的线背比稍大于硝酸介质（两者基本比较接近），但综合考虑最后确定选择硝酸介质。

表8酸介质选择（I/Ib）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸介质 | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb |
| 10% Hcl | 15.30 | 8.37 | 27.40 | 9.29 | 99.39 | 31.38 | 15.59 |
|  10% HNO3 | 14.74 | 7.55 | 26.20 | 8.92 | 100.48 | 31.10 | 15.04 |
| 酸介质 | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y |
| 10% Hcl | 101.56 | 35.62 | 52.69 | 90.26 | 457.39 | 171.85 | 176.44 |
|  10% HNO3 | 95.43 | 34.66 | 47.70 | 89.63 | 441.31 | 181.03 | 185.75 |

表9样品的酸分解

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 称样量（g） | 溶样酸（1+1） | 溶样时间（min） | H2O2（用量） | 是否能溶清亮 |
| LaFeA#(固) | 2.500 |  Hcl | >30 | 大量 | 是 |
| LaFeA#(固) | 2.500 |  HNO3 | 5~8 | 3~5滴 | 是 |

镧铁合金分析样品酸浓度度的选择：试验分别以硝酸浓度5%、10%、15%的模拟样品溶液，在相同仪器条件下，分别对所选定的被测元素分析谱线进行扫描，以线背比（I/Ib）大小为评估指标，结果见表10。经过验证单位验证，试验表明几种酸浓度下的线背比相差不是很大，但线背比最大值大部分元素落在硝酸酸浓度为10%上。本试验选择10%的硝酸浓度。

表10硝酸酸度选择（I/Ib）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸浓度 | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb |
| 5%  | 14.75 | 8.24 | 25.11 | 8.85 | 96.97 | 28.16 | 14.40 |
| 10% | 14.74 | 7.55 | 26.20 | 8.92 | 100.48 | 31.10 | 15.04 |
| 15% | 14.24 | 7.47 | 25.90 | 8.89 | 99.16 | 29.48 | 14.45 |
| 硝酸浓度 | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y |
| 5%  | 96.80 | 35.41 | 46.65 | 90.63 | 416.80 | 165.85 | 179.32 |
| 10% | 95.43 | 34.66 | 47.70 | 89.63 | 441.30 | 181.03 | 185.75 |
| 15% | 97.90 | 33.85 | 49.43 | 89.19 | 422.29 | 178.35 | 182.97 |

1. 称样量

除去LaFeA#（固）样品表面氧化层，进行多面、多点、不同深度取样，将样品混匀，随机称取0.500g、2.500g、5.000g、10.000g各双份，按本标准制备试液，将试液与系列标准溶液同时进行测定，结果见表11。经过验证单位验证，试验表明镧铁合金中各稀土杂质均匀性较好，依据称大样的原则，考虑了与其它铁合金的统一性，镧铁合金确定称取量为2.50克。

表11均匀性表

|  |  |
| --- | --- |
| **统一样 品LaFeA#（固）** | **各 元 素 测 定 浓 度 值 /ug/mL** |
| **Ce** | **其它被测稀土杂质** |
| A份：0.50g | 0.266 | **Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、****Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y均小于0.25。** |
| B份：0.50g | 0.257 |
| A份：2.50g | 0.260 |
| B份：2.50g | 0.261 |
| A份：5.00g | 0.258 |
| B份：5.00g | 0.255 |
| A份：10.00g | 0.254 |
| B份：10.00g | 0.257 |

1. 回收率试验

原本应按照样品中各元素含量的20%～200%进行标加回收率试验，但考虑到各方法测定元素比较多且含量范围不一，如逐个进行回收率试验，试验量比较大。因此，本报告采用各方法中各元素统一含量，法按低、中、高含量（镧铁合金为：0.01%、0.05%、0.2%；钆铁、镝铁、钬铁合金为：0.01%、0.06%、0.2%）与普通样品LaFeA#（液）、GdFeA#、 DyFeA#、HoFeA#进行标加回收率试验。统一样品为人工加标配置而成，因此对应统一样品标加量，结合精密度数据平均值（表13-2、表13-3、表13-5；表14-2、表14-3、表14-5；表15-2、表15-3、表15-5；表16-2、表16-3、表16-5）与本底值（表17-1、表17-2、表17-3、表17-4）按其浓度值计算出回收率，各见表17-1、表17-2、表17-3、表17-4。由表17-1、表17-2、表17-3、表17-4可知（**以上所提表均在试验报告中可找到，因数据较多未一一列出。**），镧铁合金各含量段各元素回收率在91.8%～107.8%之间，满足方法测定要求；钆铁合金各含量段各元素回收率在87.0%～111.6%之间，满足方法测定要求；镝铁合金各含量段各元素回收率在86.0%～114.0%之间，满足方法测定要求；钬铁合金各含量段各元素回收率在80.4%～108.4%之间，满足方法测定要求。 钇铁合金、铈铁合金按低、中、高含量（0.01%、0.05%、0.2%）与普通样品YFeA#、CeFeA#进行标加回收率试验。统一样品为人工加标配置而成，因此对应统一样品标加量，结合精密度数据平均值（表9-2、表9-3、表9-5；表10-2、表10-3、表10-5）与本底值（表11-1、表11-2）按其浓度值计算出回收率，各见表11-1、表11-2。由表11-1、表11-2可知（**以上所提表均在补充试验报告中可找到，因数据较多未一一列出。**），钇铁合金各含量段各元素回收率在91.27%~103.27%之间，满足方法测定要求；铈铁合金各含量段各元素回收率在92.22%~108.27%之间，满足方法测定要求。

（三）精密度的确定依据

本标准重复性限、再现性限的确定建立在6家试验室5个水平样品数据的统计分析基础上，参照GB/T 6379.2测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法，对27720个精密度原始数据进行了统计、检验。具体见试验报告附录A、B、C、D、E、F（镧铁铈铁、钆铁、镝铁、钬铁、钇铁合金）中精密度原始数据汇总及数据检验。

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利和知识产权问题。

五、预期达到的社会效益

（一）项目的必要性简述

本标准主要是针对稀土铁合金产品（镧铁、铈铁、钆铁、镝铁、钬铁、钇铁合金）中稀土杂质量的测定方法，进行完善、整合与优化。整合成一套精炼、简洁、适用性广、操作性强的推荐性国家标准。此项目是非常有必要的，主要从2个方面讲述：

1、随着稀土应用领域的拓展，稀土铁合金种类日益增多，市场需求越来越大，作为辅助市场发展的对应分析标准，需求将越来越明显，要求也将越来越高。稀土杂质含量为衡量稀土铁合金产品质量的重要指标之一，目前现行有效的稀土铁合金中稀土杂质含量的检测标准有5套，分别为：GB/T 26416.2-2010、XB/T 623.1-2018、XB/T 616.2-2012、XB/T 621.2-2016、XB/T 624.1-2018，这5套标准标准内容中存在技术内容的交叉和重复问题、不能完全满足产品标准的技术要求问题等。

2、由于任一稀土元素或其中两个或两个以上元素加入铁即可成为一个新的稀土铁合金产品，同时，各个不同的稀土铁合金产品由于基体差别，检测方法不完全一致，所以近年来，申报稀土铁合金产品标准和化学成分分析的标准计划数量日渐增加。如果针对不同的稀土铁合金均建立产品标准和检测方法标准，那么，仅仅在稀土铁合金领域拟提出的标准计划将超过30项，其中90%以上为化学成分分析标准。将使稀土铁合金标准体系，因为交叉重复而变得拥堵庞大，对整个稀土标准体系的发展不利。

因此不管是从稀土铁合金产业的发展，从现有配套稀土杂质含量分析标准的现状，还是从未来标准体系的清晰完善考虑，此项目都是非常有意义的，他也将为以后其它稀土合金分析标准体系的梳理奠定基础。

（二）项目的可行性简述

本项目主要是采用电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES），通过基体近似匹配的方式，实现对各稀土铁合金中稀土杂质含量的测定。随着科学技术的进步，电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES），在分析检测行业占有举足轻重的低位。电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）具有检出限低、精密度好、动态范围宽和基体效应小等特点；近似基体匹配方式则具有解决物性干扰、消除盐效应、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。

本项目修订的原国标准GB/T 26416.2-2010《镝铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》与新纳入参考的XB/T 616.2-2012《钆铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》、XB/T 621.2-2016《钬铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》、XB/T623.1-2018《铈铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》、XB/T 624.1-2018《钇铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》行业标准均采用电感耦合等离子体原子发射光谱法，其中GB/T 26416.2-2010、XB/T 621.2-2016为近似稀土基体匹配方式，其他为近似基体匹配方式。

本项目是修订项目，主要是对原有标准的技术内容进行进行完善、整合与优化，新纳入的镧铁合金也是按照原技术新起草，从而实现技术规范统一。结合实际分析操作在原有的技术层次上依据了最新的技术指标进行修订，通过系列试验也证实此项目可以完全达到预计的各项指标。

（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

稀土铁合金中稀土杂质含量的测定是稀土铁合金产品的重要指标之一。本次修订工作是对GB/T 26416.2《镝铁合金化学分析方法 第2部分：稀土杂质含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》的修订。本次修订在原有镝铁合金中稀土杂质含量的测定方法基础上，纳入了镧铁合金、铈铁合金、钆铁合金、钬铁合金、钇铁合金中稀土杂质含量的测定方法，将起到一套标准保障多个系列产品质量的作用。本次修订在原测量范围上限上进行了调整，使其更符合实际产品质量的要求，采用了近似基体匹配法消除了基体干扰的影响程度，提高了测量的精度。修订后的标准将使稀土铁合金整个标准体系向清晰、完整、统一化又迈进了一步。同时也体现了检测技术的进步，将推进稀土铁合金产业的发展，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。

本标准修订后，将目前出现的稀土铁合金中稀土杂质含量的测定方法6套整合在了一个方法，使其共识关联，无论是对分析手段还是对标准体系的发展而言都是一种进步与创新，也是未来系列标准制定可参见的手段。

稀土铁合金为稀土元素与铁元素的中间合金。随着稀土应用领域的拓展，稀土铁合金种类日益增多，市场需求越来越大。目前，镧铁（LaFe）、铈铁（CeFe）合金主要用作冶金领域添加剂，添加至钢中起到净化、变质和微合金化作用；镝铁（DyFe）、钆铁（GdFe）、钬铁（HoFe）、钇铁（ YFe）合金由于可取代部分单一重稀土金属，成为钕铁硼磁性材料比较合适的备选材料；钇铁（ YFe）合金还广范应用于超磁致伸缩材料、光记录材料、钢铁的添加剂、球墨铸铁的球化剂、蠕化剂等。随着稀土铁合金产品种类和应用领域的不断开发，供需双方对标准的需求日益明显。该系列标准的建立将进一步完善我国稀土标准体系，为稀土铁合金交易提供通用、可靠、准确的分析依据，有助于促进稀土铁合金产业技术进步和产品的质量提升，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、贸易具有重要意义。将间接的产生十分可观的经济和社会效益。

六、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。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于稀土铁合金的化学分析方法标准，是对GB/T 26416.2-2010的修订。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

九、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。

十、贯彻标准的要求和措施建议

GB/T 26416.2修订后增加了镧铁、铈铁、钆铁、钬铁、钇铁合金的测定方法与范围，方法的测定领域变的较为广泛，各领域的测定范围变的较为符合现产品实际情况，操作性较强。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。

十一、废止现行有关标准的建议

本标准为修订标准，修订版颁布标准实施后GB/T 26416.2-2010废止。

十二、其它应予说明的事项

 无。

 江西南方稀土高技术股份有限公司

 2021年3月1