

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

稀土铁合金化学分析方法

第3部分：钙、镁、铝、镍、锰含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

**Chemical analysis methods for rare earth ferroally－**

**Part 3：Determination of calcium、magnesium、aluminium、**

**nickel and manganese contents－**

**Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**

**(预审稿）**

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

GB/T 26416.3-202X

代替GB/ T 26416.3 -2010、XB/T616.3-2012、XB/T 624.2-2018

发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化该文件的结构合起草规则》的规定起草。

本文件是GB/T 26416.《稀土铁合金化学分析方法》 的第3部分，GB/T 26416已经发布了以下部分：

—第1部分：

—第2部分：

—第3部分：钙、镁、铝、镍、锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

—第4部分：

—第5部分：

本文件是对GB/T 26416.3-2010《镝铁合金化学分析方法　第3部分：钙、镁、铝、硅、镍、钼、钨量的测定　电感耦合等离子体原子发射光谱法》、XB/T616.3-2012《钆铁合金化学分析方法　第3部分：钙、镁、铝、锰量的测定　电感耦合等离子体原子发射光谱法》、XB/T 624.2-2018《钇铁合金化学分析方法 第2部分：钙、镁、铝、锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的整合修订。

本文件与原标准相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a)修改了方法的适用范围，增加了镧铁、铈铁、钆铁、钬铁、钇铁和镧铈铁，并增加了相应的分析试液和系列标准溶液制备方法（见第1章和8.4、8.5，2010版的第1章和第6章）；

b)修改了方法测定元素，测定元素由钙、镁、铝、硅、镍、钼、钨修改为钙、镁、铝、镍、锰；（见第1章，2010版的第1章）；

c)修改了钙、镁和镍测定范围，由0.005 %～0.05%调整为0.005 %～0.25 %（见第1章，2010版的第1章）；

d)修改了铝测定范围0.02 %～0.10 %修改为0.005 %～0.25 %（见第1章，2010版的第1章）；

e)删除了推荐谱线Al308.215 nm ，增加推荐谱线Mg279.533 nm、Al309.271 nm、Ni216.555 nm、Mn257.610 nm、Mn260.569 nm。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）归口。

本文件起草单位：赣州有色冶金研究所、广东省科学院工业分析检测中心、福建长汀金龙稀土有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、包头华美稀土高科有限责任公司、淄博加华新材料资源有限公司、四川江铜稀土有限责任公司。

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

—GB/T 26416.3-2010、XB/T616.3-2012、XB/T 624.2-2018。

—本次为第一次修订。

引 言

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）、镧铈铁（LaCe-Fe）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。

现行有效的稀土铁合金产品化学分析方法标准有16个，包括GB/T 26416-2010《镝铁合金化学分析》（5个部分）、XB/T 616-2012《钆铁合金化学分析》（5个部分）、《钇铁合金化学分析》（2个部分）《钬铁合金化学分析》（2个部分）、和《铈铁合金化学分析》（2个部分）等。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，检测参数中存在技术内容的交叉和重复问题。

在全国稀土标准化技术委员会的组织下，稀土铁合金生产企业、用户单位和检测机构的专家于2016年开始研究整合稀土铁合金的化学成分分析标准，旨在解决稀土铁合金检测领域标准技术内容的交叉、重叠、标准数量过于庞大的问题，解决检测项目不完整，与对应的产品标准要求指标不匹配的问题等。经过分析、讨论，计划在GB/T 26416-2010《镝铁合金化学分析》的基础上，整合现有16项稀土铁合金行业方法标准，建立一套完整、切实可行、且适应于稀土铁合金产品生产和贸易需求的化学成分分析的方法标准。限于文件篇幅、使用需求、适用范围以及各分析方法之间的技术独立性等方面原因，GB/T 26416拟由9个部分组成。

—第1部分：稀土总量的测定

—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

—第3部分：钙、镁、铝、锰、镍含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

—第4部分：铁含量的测定 重铬酸钾法滴定法

—第5部分：氧含量的测定 红外吸收法

—第6部分：钼、钨、钛含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

—第7部分：碳、硫含量的测定 高频-红外吸收法

—第8部分：硅量的测定 光度法

—第9部分：磷含量的测定 铋磷钼蓝分光光度法

原《镝铁合金化学分析》第3部分（GB/T 26416.3-2010）共有钙、镁、铝、镍、钼、钨和硅等7项检测参数，根据现行稀土铁合金产品标准，本次修定增加了检测参数锰，检测参数钼、钨和硅计划列入本系列标准的第6部分和第8部分。

稀土铁合金化学分析方法

第3部分 钙、镁、铝、镍、锰含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

1. 范围

本文件规定了稀土铁合金（镧铁、铈铁、钆铁、镝铁、钬铁、钇铁、镧铈铁等铁合金）中钙、镁、铝、镍、锰含量的测定方法。

本文件适用于稀土铁合金（镧铁、铈铁、钆铁、镝铁、钬铁、钇铁、镧铈铁等铁合金）中钙、镁、铝、镍、锰含量的测定。测定范围（质量分数）：0.0050 %～0.25 %。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 原理

试样经盐酸和硝酸分解后，以近似基体匹配法测定钙、镁、铝、镍、锰的含量，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

1. 试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和实验室二级水。

5.1　硝酸（1+1）。

5.2　盐酸 (1+1）。

5.3　钙标准贮存溶液：称取0.249 7 g在105 ℃～110 ℃干燥至恒重的碳酸钙[*w*(CaCO3)≥99.99 %]于100 mL烧杯中，加10 mL盐酸（5.2）低温加热至溶解，取下冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg钙。

5.4　镁标准贮存溶液：称取0.331 6 g经500 ℃灼烧至恒重的氧化镁[*w*(MgO)≥99.99 %]置于100 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（5.2）低温加热分解至清亮，冷却至室温，移入200 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg镁。

5.5　镍标准贮存溶液：称取0.448 0 g硫酸镍NiSO4·6H2O[*w*(NiSO4.·6H2O)≥99.99 %]，以水溶解，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg镍。

5.6　锰标准贮存溶液：称取0.1582 g在105 ℃～110 ℃干燥至恒重的二氧化锰（*w*(MnO2)≥99.99 %）于100 mL烧杯中，加10 mL盐酸（5.2）低温加热至溶解，取下冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg锰。

5.7　铝标准贮存溶液：称取0.200 0 g金属铝[*w*(Al)≥99.99 %]置于200 mL烧杯中，加入20 mL水和2 g氢氧化钠，待其分解完全后用盐酸（5.2）慢慢中和至出现沉淀后过量20 mL，低温加热分解完全，冷却至室温，移入200 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铝。

5.8　铁基体溶液：称取3.574 7 g Fe2O3[*w*(Fe2O3)≥99.99 %，待测元素质量分数均小于0.0005%]于烧杯中，加少量水润湿，加25mL盐酸（5.2）低温溶解完全，移入50 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg铁。

5.9　镧基体溶液：称取1.172 7 g经950 ℃灼烧1 h的氧化镧[*w*(REO)≥99.5%、*w*(La2O3/REO)≥99.99 %，待测元素质量分数均小于0.0005%]置于烧杯中，加10 mL盐酸（5.2）溶解完全，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含10 mg镧。

5.10　铈基体溶液：称取1.228 4 g经950 ℃灼烧1 h的氧化铈[*w*(REO)≥99.5 %，*w*(CeO2/REO)≥99.99 %，待测元素质量分数均小于0.0005%]置于烧杯中，加20 mL硝酸（5.1）溶解完全，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含10 mg铈。

5.11　钆基体溶液：称取5.762 4 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钆[w(REO)≥99.5 %，*w*(Gd2O3/REO)≥99.99 %，待测元素质量分数均小于0.0005%]置于烧杯中，加50 mL硝酸（5.1）溶解完全，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg钆。

5.12　镝基体溶液：称取5.738 6 g经950 ℃灼烧1 h的氧化镝[*w*(REO)≥99.5 %，*w*(Dy2O3/REO)≥99.99 %，待测元素质量分数均小于0.0005%]置于烧杯中，加50 mL硝酸（5.1）溶解完全，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg镝。

5.13　钬基体溶液：称取5.727 4 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钬[w(REO)≥99.5 %，w(Ho2O3/REO)≥99.99 %，待测元素质量分数均小于0.0005%]置于烧杯中，加50 mL硝酸（5.1）溶解完全，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg钬。

5.14　钇基体溶液：称取6.350 0 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钇[*w*(REO)≥99.5 %，*w*(Y2O3/REO)≥99.99 %，待测元素质量分数均小于0.0005%]置于烧杯中，加50 mL硝酸（5.1）溶解完全，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 mg钇。

5.15　混合标准溶液（I）：移取标准贮存溶液（5.3～5.7）各20.00 mL于200 mL容量瓶中，加入10 mL硝酸（5.1）以水稀释至刻度，混匀后立即移入塑料瓶中贮存。此溶液1 mL含钙、镁、铝、镍、锰100 μg。

5.16　混合标准溶液（II）：移取混合标准溶液I 20.00 mL于200 mL容量瓶中，加入5 mL硝酸（5.1），以水稀释至刻度，混匀后立即移入塑料瓶中贮存。此溶液1 mL含钙、镁、铝、镍、锰10 μg。

5.17　氩气（φ(Ar)>99.99 %)。

6　仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪，波长范围200 nm～800 nm。

在仪器正常工作状态下，凡达到下列指标方可使用：

——分辨率：小于0.006 nm（200 nm处）。

——重复性：用1.00 mg/L的铜标准溶液，连续10次测量标准溶液，计算10次测量值的相对标准偏差（RSD）≤1.5%。

——稳定性：用1.00 mg/L的铜标准溶液，在不少于2 h内，间隔15 min以上，重复6次测量标准溶液，计算6次测量值的相对标准偏差（RSD）≤2.0%。

7　样品

将试样制成屑状，密封包装，取样后立即称量。

8　试验步骤

8.1　试料

称取2.50 g试样，精确至0.000 1 g。

8.2　平行测定

平行做两份试验，取其平均值。

8.3　空白试验

当标准配制与试料制备所用的试剂不一致时，应随同试料（8.1）做基体空白试验，所用基体应于配置标准系列一致。

8.4　分析试液的制备

8.4.1　将试料（8.1）置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中，镝铁、钇铁、钬铁和钆铁试料加入15 mL盐酸（5.2）和5 mL硝酸（5.1），镧铁、铈铁和镧铈铁试样需加30 mL盐酸（5.2）和10 mL硝酸（5.1），低温加热分解至清亮，冷却至室温，取下，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8.4.2　移取10.00 mL试液（8.4.1）于50 mL塑料容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，待测。

8.5　系列标准溶液的制备

8.5.1　镧铁基体系列标准溶液：分别移取7.5 mL镧基体溶液（5.9）和8.5 mL铁基体溶液（5.8）于1~6号100 mL容量瓶中，再分别移取混合标准溶液（II）0 mL、2.50 mL、5.00 mL至1～3号100 mL容量瓶中，移取混合标准溶液（I）2.50 mL、5.00 mL、12.50 mL至4～6号100 mL容量瓶中，加入2 mL硝酸（5.1），以水稀释至刻度，混匀。立即转移到塑料容量瓶中。

8.5.2　铈铁基体系列标准溶液：分别移取7.5 mL铈基体溶液（5.10）和8.5 mL铁基体溶液（5.8）于1~6号100 mL容量瓶中，再分别移取混合标准溶液（II）0 mL、2.50 mL、5.00 mL至1～3号100 mL容量瓶中，移取混合标准溶液（I）2.50 mL、5.00 mL、12.50 mL至4～6号100 mL容量瓶中，加入1 mL硝酸（5.1），以水稀释至刻度，混匀。立即转移到塑料容量瓶中。

8.5.3　钆铁基体系列标准溶液：分别移取7.5 mL钆基体溶液（5.11）和2.5 mL铁基体溶液（5.8）于1~6号100 mL容量瓶中，再分别移取混合标准溶液（II）0 mL、2.50 mL、5.00 mL至1～3号100 mL容量瓶中，移取混合标准溶液（I）2.50 mL、5.00 mL、12.50 mL至4～6号100 mL容量瓶中，加入0.5 mL盐酸（5.2），以水稀释至刻度，混匀。立即转移到塑料容量瓶中。

8.5.4　镝铁基体系列标准溶液：分别移取8 mL镝基体溶液（5.12）和2 mL铁基体溶液（5.8）于1~6号100 mL容量瓶中，再分别移取混合标准溶液（II）0 mL、2.50 mL、5.00 mL至1～3号100 mL容量瓶中，移取混合标准溶液（I）2.50 mL、5.00 mL、12.50 mL至4～6号100 mL容量瓶中，加入0.5 mL盐酸（5.2），以水稀释至刻度，混匀。立即转移到塑料容量瓶中。

8.5.5　钬铁基体系列标准溶液：分别移取8 mL钬基体溶液（5.13）和2 mL铁基体溶液（5.8）于1～6号100 mL容量瓶中，再分别移取混合标准溶液（II）0 mL、2.50 mL、5.00 mL至1～3号100 mL容量瓶中，移取混合标准溶液（I）2.50 mL、5.00 mL、12.50 mL至4～6号100 mL容量瓶中，加入0.5 mL盐酸（5.2），以水稀释至刻度，混匀。立即转移到塑料容量瓶中。

8.5.6　钇铁基体系列标准溶液：分别移取6.25 mL钇基体溶液（5.14）和3.75 mL铁基体溶液（5.8）于1～6号100 mL容量瓶中，再分别移取混合标准溶液（II）0 mL、2.50 mL、5.00 mL至1～3号100 mL容量瓶中，移取混合标准溶液（I）2.50 mL、5.00 mL、12.50 mL至4～6号100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。立即转移到塑料容量瓶中。

8.5.7　镧铈铁基体系列标准溶液：分别移取2.62 mL镧基体溶液（5.9）、4.88 mL铈基体溶液（5.10）和8.5 mL铁基体溶液（5.8）于1～6号100 mL容量瓶中，再分别移取混合标准溶液（II）0 mL、2.50 mL、5.00 mL至1～3号100 mL容量瓶中，移取混合标准溶液（I）2.50 mL、5.00 mL、12.50 mL至4～6号100 mL容量瓶中，加入1.5 mL硝酸（5.1），以水稀释至刻度，混匀。立即转移到塑料容量瓶中。

以上系列系列标准各元素浓度见表1。

表1 系列标准溶液浓度表

单位为μg/mL

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 系列标准序号 | 被测元素浓度 | | | | | 各系列合金中稀土基体和铁浓度 | | | | | | |
| 镧铁 | 铈铁 | 钆铁 | 镝铁 | 钬铁 | 钇铁 | 镧铈铁 |
| Ca | Mg | Al | Ni | Mn | La/  Fe | Ce/  Fe | Gd/  Fe | Dy/  Fe | Ho/  Fe | Y  /Fe | La/Ce/  Fe |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 750/  4250 | 750/  4250 | 3750/1250 | 4000/1000 | 4000/1000 | 3125/  1875 | 262.5/  487.5/  4250 |
| 2 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 3 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 4 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 |
| 5 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| 6 | 12.50 | 12.50 | 12.50 | 12.50 | 12.50 |

8.6　测定

8.6.1 推荐分析线见表2。

表2分析谱线波长

单位为 nm

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定  元素 | 波长（nm） | | | | | | |
| 镧铁 | 铈铁 | 钆铁 | 镝铁 | 钬铁 | 钇铁 | 镧铈铁 |
| Ca | 396.847 | 396.847 | 393.366 | 393.366 | 396.847 | 396.847 | 396.847 |
| Mg | 280.270  279.553 | 280.270  279.553 | 279.553 | 280.270  279.553 | 280.270  279.553 | 280.270  279.553 | 280.270  279.553 |
| Al | 396.152  308.215 | 308.215 | 236.706 237.312 | 309.271 | 396.152 | 396.152 | 308.215 |
| Ni | 221.647 | 221.647 | 216.555 | 216.555 | 216.555 | 222.487 | 221.647 |
| Mn | 257.610  260.569 | 257.610  260.569 | 257.610  260.569 | 257.610  260.569 | 257.610  260.569 | 257.610  260.569 | 257.610  260.569 |

8.6.2 将试料空白溶液（8.3）、分析试液（8.4.2）与对应的分析系列标准溶液（8.5.1～8.5.7）在选定的分析谱线上同时进行氩等离子体光谱测定。

8.6.3 各分析谱线在用系列标准溶液进行光谱测定绘制标准曲线时，线性相关系数应≥0.9995。

9　试验数据处理

被测元素的含量以被测元素的质量分数*w(x)*计，按公式（1）计算：

 ……………………………………………（1）

式中：

*ρ*1——分析试液（8.4.2）中待测稀土元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ*2 ——试料空白（8.3）中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

——试液（8.4.1）总体积，单位为毫升（mL）；

——分析试液（8.4.2）总体积，单位为毫升（mL）；

——移取试液（8.4.1）体积，单位为毫升（mL）；

——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果保留2位有效数字，数值修约按照GB/T 8170规定执行。

10　精密度

10.1　重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按表3数据采用线性内插法求得。

表3

|  |  |
| --- | --- |
| 质量分数/% | 重复性限（r）/% |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| 注：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 | |

10.2　再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过5%，再现性限（R）按表3数据采用线性内插法求得。

表4再现性限

|  |  |
| --- | --- |
| 质量分数/% | 允许差/% |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

11 试验报告

试验报告应包含以下几方面内容：

——试样；

——本文件编号；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——测定中观察到的异常现象；

——试验日期。