稀土国家标准《稀土铁合金化学分析方法 第7部分：碳、硫量的测定

高频-红外吸收法》（预审稿）编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

2020年9月，根据陕西西安召开的《金属氢化物-镍电池负极用稀土贮氢合金材料电化学性能的测试 三电极体系测试法》等16项国家、行业标准和国家标准外文版计划任务落实会议（国标委发〔2020〕37号）、《工业和信息化部办公厅关于印发2020年第一批行业标准制修订项目计划的通知》（工信厅科函〔2020〕114号）、《工业和信息化部办公厅关于印发2020年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅 科函〔2020〕181号），国家标准GB/T 26416.7《稀土铁合金化学分析方法 第7部分：碳、硫量的测定 高频-红外吸收法》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，由包头稀土研究院负责起草，项目计划编号为2020883T-469，周期为18个月。

（二）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1、主要参加单位情况

本文件由包头稀土研究院、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、福建省长汀金龙稀土有限公司、赣州有色冶金研究所有限公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、中稀天马新材料股份有限公司、内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院共七家单位共同编制。

包头稀土研究院是本项目负责起草单位，其成立于1963年，直属原冶金工业部。1992年进入包钢（集团）公司，是以稀土资源的综合开发、利用为宗旨，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。包头稀土研究院在标准制定过程中，负责制定标准的试验方案，完成研究试验及报告，负责统一样品的制备与发放，汇总验证单位的验证报告及精密度数据，并完成数据统计。

国家钨与稀土产品质量监督检验中心是本项目的一验单位。于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，中心参与了我国首批1个稀土国际标准的立项申请工作，以及2个稀土国家标准外文版翻译校核工作；主导制定国家标准3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18项。

福建省长汀金龙稀土有限公司是本项目的一验单位。是厦门钨业股份有限公司全资子公司，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。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。

金龙稀土检测中心主要从事稀土冶炼分离和稀土深加工材料的检测、技术开发、标准制定、教育培训服务，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，按照 ISO/IEC 17025 国际实验室管理体系要求开展检测活动。

赣州有色冶金研究所有限公司、江西南方稀土高技术股份有限公司、中稀天马新材料股份有限公司、内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院是本项目的二验单位。上述单位按照试验报告提供的方法对公共样品进行了分析，提供了精密度数据。

2、主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 王振江 | 负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调 |
| 吴文琪、李佳 | 协助完成方法起草，协助完成精密度实验数据 |
| 谢敏、温晓玉、王金凤、王春水 | 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。 |
| 张文星、赖华燕、李瑞宏、高习贵、王可、金振军 | 作为二验，提供验证方法的精密度数据。 |

（三）研制背景

1、 项目的必要性简述

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，供需双方对标准的需求日益明显。目前，现行有效的稀土铁合金产品标准有GB/T 26415-2010《镝铁合金》、XB/T 403-2012《钆铁合金》、XB/T 405-2016《铈铁合金》、XB/T 404-2015《钬铁合金》等，对应的行业化学成分分析标准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）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，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，标准中存在技术内容的交叉和重复问题，或不能充分满足产品标准的技术要求问题等。因此建立一系列精炼、统一的推荐性国家标准，以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，检测项目不完整，与对应的产品标准要求指标不匹配等问题势在必行。

2、 项目的可行性简述

高频—红外吸收法被广泛应用于金属、合金、矿石或化合物中碳、硫含量的测定，方法成熟并形成了一系列国家标准，包括[GB/T 29652-2013《直接还原铁 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法](http://www.bzfxw.com/soft/sort024/sort04/285098.html" \o "GB∕T 29652-2013 直接还原铁 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法)》、[GB/T 6730.61-2005《铁矿石 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法](http://www.bzfxw.com/soft/sort024/sort016/1627039.html" \o "GB/T 6730.61-2005 铁矿石 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法)》、GB/T 20123-2006《[钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法](http://www.bzfxw.com/soft/sort024/sort04/47496.html" \o "钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法(常规方法). GB/T 20123-2006 pdf.rar)》、GBT 12690.1-2015《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第1部分：碳、硫量的测定 高频-红外吸收法》。

稀土铁合金加入适当的助熔剂，在高频炉内可完全熔化，合金中气体释放比较完全，通过系统的试验、选择合适的仪器及参数，进行科学论证，将高频—红外吸收法应用于稀土铁合金中碳、硫含量的测定可行性强。

近年来，包头稀土研究院应用高频—红外吸收法测定了较多的镨钕、铈铁、镝铁等合金中碳、硫的含量，方法快速、稳定，积累了一定的技术基础。

（三）主要工作过程

1、预研阶段

包头稀土研究院在梳理日常各类稀土铁合金检测数据和经验的基础上，针对不同稀土铁合金的产品特点，总结制样方法、助熔剂、称样量等影响因素，初步形成试验方法，提交立项申请。

2、立项阶段

全国稀土标准化技术委员会于2020年9月，组织了《金属氢化物-镍电池负极用稀土贮氢合金材料电化学性能的测试 三电极体系测试法》等16项国家、行业标准和国家标准外文版计划任务落实会议，会上对本项目进行任务落实。会议确定负责起草单位为包头稀土研究院，国家钨与稀土产品质量监督检验中心、福建省长汀金龙稀土有限公司等6家单位参与起草。会议确定了项目的时间进度安排。

3、起草阶段

包头稀土研究院接受任务后，立即成立了GB/T 26416.7《稀土铁合金化学分析方法 第7部分：碳、硫量的测定 高频—红外吸收法》研发小组，认真查阅了GB/T 26415-2010《镝铁合金》、XB/T 404-2015《钬铁合金》、XB/T 403-2012《钆铁合金》等产品标准及[GB/T 29652-2013《直接还原铁 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法](http://www.bzfxw.com/soft/sort024/sort04/285098.html" \o "GB∕T 29652-2013 直接还原铁 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法)》、[GB/T 6730.61-2005《铁矿石 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法](http://www.bzfxw.com/soft/sort024/sort016/1627039.html" \o "GB/T 6730.61-2005 铁矿石 碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法)》、GB/T 20123-2006《[钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法](http://www.bzfxw.com/soft/sort024/sort04/47496.html" \o "钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法(常规方法). GB/T 20123-2006 pdf.rar)》、GBT 12690.1-2015《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第1部分：碳、硫量的测定 高频-红外吸收法》等分析方法标准。

于2021年1月份制定试验方案，准备试验试样，2-3月份制备试样和试验，3月底完成GB/T 26416.7《稀土铁合金化学分析方法 第7部分：碳、硫量的测定 高频—红外吸收法》方法研究报告，5月份将镧铁、铈铁、钆铁、钬铁等6个统一样及研究报告发给验证单位，7-9月份收集、整理验证报告，分析、统计验证数据。

4、预审阶段

全国稀土标准化技术委员会于2021年9月，召开了2021年第四次稀土标准工作会议，组织专家评审了GB/T 26416.7《稀土铁合金化学分析方法 第7部分：碳、硫量的测定 高频—红外吸收法》的编制说明、研究报告、预审稿等材料，并提出改进的意见建议。

会后，项目组依据专家意见建议，补充了助熔剂加入量和加入顺序试验，参考最新修订的GB/T 12690.1《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第1部分：碳、硫量的测定 高频-红外吸收法》修改完善了预审稿形成征求意见稿。

5、征求意见阶段

2022年4月征求意见稿发往虔东稀土集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、赣州晨光稀土新材料资源股份有限公司等20家单位征求意见。对返回的11家单位33条意见进行了分类、整理和分析，编制了意见汇总处理表，采纳的意见依据建议条款逐条修改完成送审稿，对未采纳的意见逐条进行答复。

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

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：制订后的标准涵盖了镧铁、铈铁、镝铁、钬铁、钆铁、钇铁、钕铁、镧铈铁等全部稀土铁合金碳、硫量的测定，体现了检测技术的进步，适应稀土产业的发展，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：本标准以满足我国稀土产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。制定的方法针对不同种类，不同含量的稀土铁合金提供了一种统一的、准确的快速的碳、硫量测定方法，更好的满足客户对检测时效的要求。

（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）标准的主要内容及确定的依据

1. 测定方法

本项目测试方法主要参考了GB/T 20123-2006《[钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法](http://www.bzfxw.com/soft/sort024/sort04/47496.html" \o "钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法(常规方法). GB/T 20123-2006 pdf.rar)》、GBT 12690.1-2015《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第1部分：碳、硫量的测定 高频-红外吸收法》两个测试方法，分析了GB/T 26415-2010《镝铁合金》、XB/T 403-2012《钆铁合金》、XB/T 405-2016《铈铁合金》、XB/T 404-2015《钬铁合金》等稀土铁合金产品标准对碳和硫含量的要求，建立针对不同类型及含量的稀土铁合金采用高频—红外吸收法测定其中的碳、硫含量，该方法快速、可靠，易推广为推荐性国家标准，解决稀土铁合金检测领域标准技术内容的交叉、重叠、数量多，以及与对应的产品标准要求指标不匹配等问题。

2、适用范围

GB/T 26416.7《稀土铁合金化学分析方法 第7部分：碳、硫量的测定 高频—红外吸收法》适用于稀土铁合金碳、硫含量的测定，其测定范围：碳0.0050%~0.30%；硫0.0050%~0.050%。

（二）主要试验和验证情况分析

1、方法原理

试料在助熔剂存在下，于高频感应炉内，氧气气氛中熔融燃烧，碳呈二氧化碳或一氧化碳、硫呈二氧化硫释放出，采用红外线吸收器测定。

2、条件实验

（1）助熔剂的选择及其加入量试验

钨助熔剂加入量设定三种：0.9g、1.2g、1.5g；锡助熔剂加入量设定三种：不加、0.1g、0.3g；铁助熔剂加入量设定三种：不加、0.3g、0.5g。

助熔剂的选择及其加入量试验目的是为了保证分析方法碳、硫释放完全且重复性好，每种组合都进行试验需要27次，工作量极大。采用正交试验设计具有机会均等和搭配均衡的特点，可以用较少的试验完成多因素多水平试验组合的验证。上述27种助熔剂组合通过L9（34）正交试验设计（见表1），进行了9次试验，以确定最优的助熔剂种类及加入量。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 表1 L9（34）正交试验设计表 | | | |
| 试验号 | 1(钨量 /g) | 2(锡量 /g) | 3(纯铁量 /g) |
| 1 | 0.9 | 0.1 | 0.5 |
| 2 | 0.9 | 0.3 | 0.3 |
| 3 | 0.9 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 1.2 | 0.1 | 0.3 |
| 5 | 1.2 | 0.3 | 0.0 |
| 6 | 1.2 | 0.0 | 0.5 |
| 7 | 1.5 | 0.1 | 0.0 |
| 8 | 1.5 | 0.3 | 0.5 |
| 9 | 1.5 | 0.0 | 0.3 |

综合考虑，4号试验的碳值和硫值的相对标准偏差小（碳的RSD为9个试验中最小，硫的RSD为9个试验中次小），重复性好；碳、硫值较大，碳、硫释放较完全。故方法最终确定助熔剂加入量：钨为1.2g，锡为0.1g，纯铁为0.3g。

（2）试样及助熔剂加入顺序试验

试验中将钨锡助熔剂、纯铁助熔剂和试样视为三个单元，按表2进行了6次加入顺序试验，以确定最优的试样及助熔剂加入顺序。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 表2 试样及助熔剂加入顺序表 | | | |
| 试验号 | 1 | 2 | 3 |
| 1 | 钨锡 | 纯铁 | 试样 |
| 2 | 钨锡 | 试样 | 纯铁 |
| 3 | 纯铁 | 钨锡 | 试样 |
| 4 | 纯铁 | 试样 | 钨锡 |
| 5 | 试样 | 纯铁 | 钨锡 |
| 6 | 试样 | 钨锡 | 纯铁 |

综合考虑，4号试验碳、硫值高，试样中碳、硫释放完全，且碳、硫值的重复性好，最终确定最佳加入顺序为：纯铁助熔剂-试样-钨锡助熔剂。

（3）称样量试验

坩埚内加入0.3g纯铁助熔剂，试样重量从0.10g至0.50g（称量误差±0.02g）分别进行了7次试验，以确定最佳称样量。

综合考虑，称样量为0.10g和0.20g时，试样碳、硫值较大，碳、硫释放较为完全，且碳、硫值相对标准偏差较小，重复性较好，考虑到称样量小，试样偏析、不均匀引起的测定值波动大，方法最终确定最佳称样量为0.20g。

（4）空白和检测下限试验

不加试样时坩埚和助熔剂的碳、硫测量值即为空白值。坩埚内加入0.3g纯铁、0.1g、1.2g钨锡助熔剂，完成镧铁合金空白试验，碳、硫空白值的标准偏差分别为C：0.00027%；S：0.00019%。以10倍空白值的标准偏差作为检测下限，考虑到仪器的差异，确定碳、硫的检测下限为0.0050%。

（5）精密度试验

因镧铁、铈铁、钆铁、钬铁四种合金试样中，碳、硫值均较低，镧铁的硫值最高也仅为0.0069%，为了扩大标准的检测范围，试验中对性质较为稳定的钬铁合金混合了一定比例冶炼渣，以提高试样的碳、硫值，分别获得混匀得到钬铁1（C：0.100%，S：0.017%）和钬铁2（C：0.311%，S：0.046%）合金试样。

试验共选取镧铁、铈铁、钆铁、钬铁、钬铁1、钬铁2六种试样进行精密度试验。

（6）标准样品加入试验

钬铁试样中分别加入不同重量的碳含量为0.058%的标准物质，钬铁2试样中分别加入不同重量的硫含量为0.024%的标准物质，进行加标回收试验，钬铁试样碳的加标回收率在89.12-101.63%之间，钬铁2试样硫的加标回收率在91.49-112.50%之间，说明本检测方法准确性较好。

3、结论

通过正交设计试验确定助熔剂的种类及加入量，样品助熔剂加入顺序试验、称样量试验确定试验方案。经过空白试验、定值试验以及标准加入试验，验证方法精密度和准确度，证明本试验方法可以满足稀土铁合金中碳、硫量的测定要求。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

经检索，发现有ISO 15350-2000《Steel and iron-Determination of total carbon and sulfur content Infrared absorption method after combustion in an induction furnace》（钢铁 总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法），但未检索到测定稀土铁合中碳、硫含量的ISO、ASTM等国际标准。

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

本标准属于稀土铁合金的化学分析方法标准。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

无重大分歧。

八、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。

九、贯彻国家标准的要求及措施建议

建议该标准为推荐性国家标准。

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。

《稀土铁合金化学分析方法 第7部分：碳、硫量的测定 高频-红外吸收法》编制组

2022年4月20日