202×-××-××实施

202×-××-××发布

镨钕金属化学分析方法

碳、铁、钼、铝、硅和镨含量的测定

火花放电原子发射光谱法

Chemical analysis method for Praseodymium - neodymium metal- Determination of carbon, iron, molybdenum, aluminum, silicon and praseodymium contents - spark discharge atomic emission spectrometry

（送审稿）

中华人民共和国稀土行业标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

XB

XB/T XXXX—202X

中华人民共和国工业和信息化部 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：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

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）提出并归口。

本文件起草单位：钢研纳克检测技术股份有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、乐山有研稀土新材料有限公司、包头瑞鑫稀土金属材料股份有限公司、钢研纳克江苏检测技术研究院有限公司、包头市三隆稀有金属材料有限责任公司、北方中鑫安泰新材料(内蒙古)有限公司。

本文件主要起草人：贾云海、史玉涛、张翘楚、温斌、朱晓婷、薛琪、颜浩、何成洋、金呈、周伟、王昊、靳宏霞。（人员名单和数量待确认）

镨钕金属化学分析方法

碳、铁、钼、铝、硅和镨含量的测定

火花放电原子发射光谱法

1. 范围

本文件描述了用火花放电原子发射光谱法测定镨钕金属中的碳、铁、钼、铝、硅和镨含量的方法。

本文件适用于镨钕金属中碳、铁、钼、铝、硅和镨含量的快速分析，各元素测定范围见表1。

表1 各元素测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 测定范围（质量分数）/% |
| C（碳） | 0.010~0.20 |
| Fe（铁） | 0.080~1.00 |
| Mo（钼） | 0.0060~0.075 |
| Al（铝） | 0.0040~0.075 |
| Si（硅） | 0.015~0.085 |
| Pr（镨） | 17.00~36.50 |
| 注：表中的测定范围表示精密度试验时样品的元素范围，超出该范围可能也适用，但需要实验室对超出范围的测定进行验证。 | |

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。

JJG 768-2005 发射光谱仪检定规程

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第1部分：总则与定义

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

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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

GB/T 12690.5 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第5部分：钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬、镁、镉、钒、铁量的测定

GB/T 12690.6 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第6部分：铁量的测定 硫氰酸钾、1,10-二氮杂菲分光光度法

GB/T 12690.7 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 硅量的测定 钼蓝分光光度法

GB/T 12690.13 稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 钼、钨量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法

GB/T 14203-2016 火花放电原子发射光谱分析法通则

GB/T 20892 镨钕金属

GB/T 26417 镨钕合金及其化合物化学分析方法 稀土配分量的测定

1. 术语和定义

GB/T 14203-2016 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1 预燃 preburn

在测量光谱强度之前所进行的一系列火花放电，目的在于去除氧气等具有吸收谱线强度特性的气体。同时产生局部重熔，改善样品待测部位的结构，以减少样品因结构差异产生的影响。

[来源：GB/T 14203-2016，3.7]

3.2 积分 integrate

在一定时间内，检测器接收发光强度的过程。

[来源：GB/T 14203-2016，3.8]

3.3 独立测量 independent measurement

对样品激发一次，获得1个独立测量结果的过程。

[来源：GB/T 14203-2016，3.9]

3.4 校准曲线 calibration curve

表示样品中元素含量与仪器测量的该元素发光强度间关系的方程式或函数曲线。

[来源：GB/T 14203-2016，3.11]

3.5 标准化 standardization

将仪器的发光强度调整到建立原始校准曲线时发光强度的过程。

[来源：GB/T 14203-2016，3.12]

1. 方法提要

制备好的块状金属样品在火花光源的作用下与对电极之间发生放电，在高温和惰性气氛中产生等离子体。被测元素和内标元素原子被激发至高能态，当激发态原子由高能级向低能级跃迁时产生特征谱线，对选定的分析线和内标线的强度进行测量。根据标准样品制作的校准曲线，计算分析样品中待测元素的含量。

1. 试剂和材料
   1. 标准样品

标准样品用于建立校准曲线，其化学性质和组织结构应与分析样品相近似，应涵盖分析元素的含量范围，并保持适当的梯度，采用准确可靠的方法定值，应优先选用有证标准样品。

无有证标准样品或标准样品含量范围无法满足本文件要求时，可自制质控样品代替标准样品建立校准曲线，具体方法为：选取一系列具有一定含量梯度且均匀度检验合格的样品由三家及以上有第三方检验资质的实验室采用化学法共同定值。推荐采用GB/T 12690.1、GB/T 12690.5、GB/T 12690.6、GB/T 12690.7、GB/T 12690.13和GB/T 26417等国家标准方法进行定值，所得结果剔除异常值后以各家测定结果的平均值作为质控样品的参考值。

* 1. 标准化样品

由于仪器漂移将导致测定结果的偏离，为直接利用校准曲线，求出准确结果，应在合理的周期内对仪器进行标准化。标准化样品应保证均匀并能得到稳定的谱线强度。当使用两点标准化时，其含量分别取每个元素校准曲线上限和下限附近的含量。

* 1. 质控样品

具有准确赋值且与待测试样具有相似基体、相近组织结构和化学成分的质量控制样品。

* 1. 激发保护气

氩气，纯度不小于99.995%（体积分数），否则应使用气体净化装置。尤其要控制氩气中氧、碳氢化合物和水分等杂质的含量。

* 1. 制样保护气

工业级惰性气体（如氮气、二氧化碳、氩气等）。

1. 仪器设备

6.1火花放电原子发射光谱仪

性能符合JJG 768-2005 直读光谱仪A级标准。

光谱仪焦距为0.4 m～1.0 m，波长范围为165.0 nm～450.0 nm，分光室的真空度应在3 Pa以下，或充高纯惰性气体（气体纯度不低于99.995%），防止待测谱线被杂质气体吸收。

推荐使用直径为4 mm～7 mm，顶端加工成30°～120°的圆锥型钨电极。

6.2制样设备

砂带研磨机或铣床。

1. 试样

7.1试样要求

待分析试样应足够覆盖火花台激发孔，通常要求试样直径大于16mm，厚度大于2mm。试样分析面应洁净、平整，无水和油脂，呈现金属光泽，无氧化、气孔、夹杂和裂纹试样不得过热（不超过40℃）。

7.2 试样制备

可采用砂带研磨机或铣床制备试样。制样过程中产生的镨钕金属屑易于燃烧，制样过程中推荐采用惰性气体进行保护。

采用砂带研磨机制备时所用的研磨材料有氧化铝、氧化锆和碳化硅等，研磨材料的粒度直径推荐为0.425mm~0.180mm（40目~80目）。分析含量低于0.01%的C、Al、Si等元素时，需考虑研磨材料对测试结果的影响，宜采用氧化锆研磨或铣床加工。

采用铣床加工时，推荐采用进给速度60mm/min，铣床转速270r/min。

标准样品与待测样品应在同一条件下制备。

1. 试验步骤

8.1预激发

分析工作前，检查仪器工作参数，并激发一块样品2次~5次，确认仪器处于正常工作状态。

8.2设置分析程序

根据仪器及待测元素选择分析线、内标线及分析条件。推荐的分析线与内标线见表2。推荐分析条件见附录A。

表2 推荐的分析线和内标线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 分析线波长  nm | Nd内标线波长  nm |
| C | 193.09 | 193.2，193.4，193.7 |
| Fe | 239.56，238.20 | 311.62 |
| Mo | 281.62 | 311.62 |
| Al | 237.31，396.15 | 394.15 |
| Si | 288.16 | 311.62 |
| Pr | 397.21，405.49，405.65 | 311.62，406.11 |

8.3 校准曲线的绘制

在所选定的工作条件下，激发一系列标准样品，原则上使用5个水平以上的样品，每个样品至少激发3次，绘制分析元素的发光强度（或与内标元素强度比）与含量（或与内标元素含量比）的关系曲线作为校准曲线。

注：火花放电原子发射光谱法通常采用制造商绘制的原始校准曲线，用户只需对原始校准曲线按照8.4和8.5的步骤进行标准化和类型标准化即可进行分析。

8.4校准曲线的标准化

在选定的工作条件下，激发标准化样品，每个样品至少激发3次，对校准曲线进行校正。标准化校正的间隔时间取决于仪器的稳定性。仪器出现重大改变或原始校准曲线因漂移超出校正范围时，应重新绘制校准曲线。

8.5类型标准化

用经过标准化校正的曲线分析样品时，部分元素的分析结果正确度可能无法满足实际需求。此时，可在样品分析前使用与待测样品结构相同、成分相近的质控样品进行类型标准化校正。激发质控样品2次以上，在满足附录B规定的测量精密度和正确度的基础上，用其平均值进行类型标准化系数计算，否则应重复8.3的操作或查明原因。

用质控样品进行类型标准化有差值法修正（以质控样品测试值与参考值的差值作为修正系数，实际样品测试值加修正系数作为实际样品修正值）和比值法修正（以质控样品测试值与参考值的比值作为修正系数，实际样品测试值乘以修正系数作为实际样品修正值）两种修正方式。含量高于0.1%的元素通常使用差值修正，含量低于0.1%的元素建议使用比值修正，以避免出现修正结果为负值的情况。

质控样品校正周期取决于仪器的稳定性。

8.6测定

8.6.1在选定的分析程序激发待测样品，每个样品应变换不同位置至少激发2次，按附录B的要求判断测量结果的精密度。

8.6.2 试样激发点距试样边缘要有一定距离，激发点不应重叠。

8.6.3 试样表面的融熔物容易附在电极上，这种融熔物会改变电极间隙和电极锥度，影响分析结果。所以，每次激发后，都要使用金属刷清扫电极。

1. 试验数据处理

测定结果以质量分数表示，按照GB/T 8170 的规定进行修约，当测定结果小于1时将结果修约至2位有效数字，当测定结果大于1时将结果修约至小数点后2位。

1. 精密度

本方法的精密度试验是由7个实验室对4~8个样品中6个元素进行测定，按照 GB/T 6379.1规定的重复性条件，每个实验室对每个水平的元素含量测定11次，按照GB/T 6379.2进行统计处理。

* 1. 重复性

在重复性条件下获得的2次独立测量结果的绝对差不大于由表3计算所得重复性限（），超过重复性限（）的情况不超过5%。

表3 重复性

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 含量范围（质量分数）/% | 重复性限 /% |
| C | 0.010~0.20 | lgr=-2.0791+0.4293lg |
| Fe | 0.080~1.00 | lgr=-1.3156+1.0754lg |
| Mo | 0.0060~0.075 | r=0.0008+0.0816 |
| Al | 0.0040~0.075 | r=0.0019+0.0225 |
| Si | 0.015~0.085 | lgr=-1.5649+0.8926lg |
| Pr | 17.00~36.50 | 0.20 |

* 1. 再现性

在再现性条件下获得的2次独立测量结果的绝对差不大于由表4计算所得再现性限（），超过再现性限（）的情况不超过5%。

表4 再现性

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 含量范围（质量分数）/% | 再现性限 /% |
| C | 0.010~0.20 | R=0.0018+0.0762 |
| Fe | 0.080~1.00 | R=-0.0028+0.0903 |
| Mo | 0.0060~0.075 | lgR=-0.6576+0.9515lg |
| Al | 0.0040~0.075 | R=0.0017+0.0765 |
| Si | 0.015~0.085 | 0.0037 |
| Pr | 17.00~36.50 | 0.54 |

1. 质量保证和控制

每4~8小时用标准样品或质控样品(如有国家级或行业级标样时,应首先使用)。按照附录B方法检验本方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。

附录A

（资料性）

推荐分析条件

推荐的仪器分析条件见表A.1。

表A.1推荐分析条件

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 内容 |
| 分析间隙  mm | 3~6 |
| 氩气流量  L/min | 冲洗：3~15  积分：1.5~10  恒流：0.05~1 |
| 预燃时间  s | 5~12 |
| 积分时间  s | 5~12 |
| 放电形式 | 预燃期高能量放电，积分期低能放电。 |

附录B

（规范性）

测量结果的精密度与正确度检验

**B.1测量结果的精密度检验**

在重复性条件下获得的独立测量结果的精密度检验流程如图B.1所示。

如果两个独立测量结果的绝对差不大于，可接受这两个测量结果，最终报告结果为两个独立测量结果的算术平均值；如果两个独立测量结果的绝对差大于r，实验室应再测量一个或两个结果。

若3个独立测量结果的极差不大于1.2，取3个独立测量结果的平均值作为最终报告结果；若极差大于1.2，可取3个测量结果的中位值作为最终报告结果，也可再测量一个结果。

若4个独立测量结果的极差不大于1.3，取4个独立测量结果的平均值作为最终报告结果；若极差大于1.3，取4个独立测量结果的中位值作为最终报告结果。

**B.2测量结果的正确度检验**

在重复性条件下，一个实验室测量标准样品，得到了n次独立测量结果，其算术平均值与认定值 进行比较。在95%的概率水平下，不大于临界差CD0.95，按公式（1）计算：

(1)

当标准样品的扩展不确定度U与CD0.95相比不可忽略时，不超过临界差C，按公式（2）计算：

(2)

本文件中各被测元素不同含量段的重复性限、再现性限、11次测量标准偏差s的上限值以及平均值与认定值的临界差CD0.95列于表B.1~表B.6中。

图B.1 测量结果的精密度检验流程图

两个独立测量结果

再测一个结果x3

再测一个结果x4

否

是

(x1+x2)/2

为最终报告结果

是

(x1+x2+x3)/3

为最终报告结果

是

(x1+x2+x3+x4)/4

为最终报告结果

否

x(2)

为最终报告结果

其中x(1)、x(2)、x(3)、x(4)为顺序排列的测量结果

否

(x(2)+x(3))/2

为最终报告结果

表B.1 C的重复性限、再现性限、标准偏差上限值和临界差 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量分数 | 重复性限  r  （n=2） | 重复性限  1.2r  （n=3） | 重复性限  1.3r  （n=4） | 再现性限  （n=2） | 标准偏差上限值s  （n=11） | 临界差  CD0.95（n=2） |
| 0.010 | 0.0012 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0026 | 0.0006 | 0.0018 |
| 0.020 | 0.0016 | 0.0019 | 0.0021 | 0.0034 | 0.0008 | 0.0023 |
| 0.050 | 0.0023 | 0.0028 | 0.0030 | 0.0057 | 0.0012 | 0.0038 |
| 0.10 | 0.0031 | 0.0038 | 0.0041 | 0.0095 | 0.0016 | 0.0065 |
| 0.20 | 0.0042 | 0.0050 | 0.0055 | 0.017 | 0.0021 | 0.012 |

表B.2 Fe的重复性限、再现性限、标准偏差上限值和临界差 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量分数 | 重复性限  r  （n=2） | 重复性限  1.2r  （n=3） | 重复性限  1.3r  （n=4） | 再现性限  （n=2） | 标准偏差上限值s  （n=11） | 临界差  CD0.95（n=2） |
| 0.080 | 0.0032 | 0.0039 | 0.0042 | 0.0045 | 0.0016 | 0.0027 |
| 0.15 | 0.0063 | 0.0076 | 0.0082 | 0.011 | 0.0032 | 0.0070 |
| 0.30 | 0.014 | 0.016 | 0.018 | 0.025 | 0.0067 | 0.016 |
| 0.50 | 0.023 | 0.028 | 0.030 | 0.043 | 0.012 | 0.028 |
| 0.70 | 0.033 | 0.040 | 0.043 | 0.061 | 0.017 | 0.040 |
| 1.00 | 0.049 | 0.058 | 0.063 | 0.088 | 0.025 | 0.057 |

表B.3 Mo的重复性限、再现性限、标准偏差上限值和临界差 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量分数 | 重复性限  r  （n=2） | 重复性限  1.2r  （n=3） | 重复性限  1.3r  （n=4） | 再现性限  （n=2） | 标准偏差上限值s  （n=11） | 临界差  CD0.95（n=2） |
| 0.0060 | 0.0013 | 0.0016 | 0.0017 | 0.0017 | 0.0007 | 0.0010 |
| 0.010 | 0.0017 | 0.0020 | 0.0021 | 0.0028 | 0.0008 | 0.0018 |
| 0.020 | 0.0025 | 0.0030 | 0.0032 | 0.0054 | 0.0013 | 0.0036 |
| 0.030 | 0.0033 | 0.0039 | 0.0043 | 0.0079 | 0.0017 | 0.0053 |
| 0.040 | 0.0041 | 0.0049 | 0.0053 | 0.011 | 0.0021 | 0.0070 |
| 0.050 | 0.0049 | 0.0059 | 0.0064 | 0.013 | 0.0025 | 0.0087 |
| 0.075 | 0.0070 | 0.0083 | 0.0090 | 0.019 | 0.0035 | 0.013 |

表B.4 Al的重复性限、再现性限、标准偏差上限值和临界差 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量分数 | 重复性限  r  （n=2） | 重复性限  1.2r  （n=3） | 重复性限  1.3r  （n=4） | 再现性限  （n=2） | 标准偏差上限值s  （n=11） | 临界差  CD0.95（n=2） |
| 0.0050 | 0.0021 | 0.0025 | 0.0027 | 0.0021 | 0.0010 | 0.0011 |
| 0.010 | 0.0022 | 0.0026 | 0.0028 | 0.0025 | 0.0011 | 0.0014 |
| 0.030 | 0.0026 | 0.0031 | 0.0034 | 0.0040 | 0.0013 | 0.0026 |
| 0.050 | 0.0031 | 0.0037 | 0.0040 | 0.0056 | 0.0016 | 0.0036 |
| 0.075 | 0.0036 | 0.0043 | 0.0047 | 0.0075 | 0.0018 | 0.0050 |

表B.5 Si的重复性限、再现性限、标准偏差上限值和临界差 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量分数 | 重复性限  r  （n=2） | 重复性限  1.2r  （n=3） | 重复性限  1.3r  （n=4） | 再现性限  （n=2） | 标准偏差上限值s  （n=11） | 临界差  CD0.95（n=2） |
| 0.010 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0006 | 0.0037 | 0.0003 | 0.0026 |
| 0.030 | 0.0012 | 0.0015 | 0.0016 | 0.0037 | 0.0006 | 0.0026 |
| 0.050 | 0.0019 | 0.0023 | 0.0025 | 0.0037 | 0.0010 | 0.0025 |
| 0.70 | 0.0026 | 0.0031 | 0.0033 | 0.0037 | 0.0013 | 0.0023 |
| 0.085 | 0.0031 | 0.0037 | 0.0040 | 0.0037 | 0.0015 | 0.0022 |

表B.6 Pr的重复性限、再现性限、标准偏差上限值和临界差 %

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量分数 | 重复性限  r  （n=2） | 重复性限  1.2r  （n=3） | 重复性限  1.3r  （n=4） | 再现性限  （n=2） | 标准偏差上限值s  （n=11） | 临界差  CD0.95（n=2） |
| 17.00~36.50 | 0.20 | 0.24 | 0.26 | 0.54 | 0.10 | 0.37 |

———————————————