



中华人民共和国国家标准

GB/T 18115.1—2006
代替 GB/T 18115.1—2000

稀土金属及其氧化物中稀土杂质 化学分析方法 镧中铈、镨、钕、钐、铈、钐、钐、钐、 铈、铈、铈、铈和铈量的测定

Chemical analysis methods of rare earth impurities
in rare earth metals and their oxides

Lanthanum—Determination of cerium, praseodymium, neodymium,
samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium,
thulium, ytterbium, lutetium and yttrium contents

2006-04-13 发布

2006-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本部分代替 GB/T 18115.1—2000《稀土氧化物化学分析方法 电感耦合等离子体发射光谱法测定氧化镧中氧化铈、氧化镨、氧化钆、氧化钇、氧化钽、氧化钷、氧化钆、氧化钇、氧化铈、氧化镧、氧化铈、氧化镧、氧化铈、氧化镧、氧化铈、氧化镧、氧化铈、氧化镧、氧化铈、氧化镧》,本部分与前一版本相比主要变化如下:

——电感耦合等离子体光谱法,增加了 6 条参考谱线,分别为:Pr422.533 nm、Nd401.225 nm、Sm446.734 nm、Eu390.711 nm、Tm342.908 nm、Y371.029 nm;

——增加了精密密度(重复性)条款;

——增加了电感耦合等离子体质谱法。

两个方法分析范围有重叠部分时,以方法 2 作为仲裁方法。

本部分由国家发展和改革委员会稀土办公室提出。

本部分由全国稀土标准化技术委员会归口并负责解释。

本部分由北京有色金属研究总院、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分方法 1 由江阴加华新材料资源有限公司起草。

本部分方法 1 由上海跃龙新材料股份有限公司、九江有色金属冶炼厂参加起草。

本部分方法 1 主要起草人:李小军、王寿虹。

本部分方法 1 主要验证人:谈世群、吴克平、封望亭、宋金华。

本部分方法 2 由江阴加华新材料资源有限公司起草。

本部分方法 2 由内蒙古包钢稀土高科技股份有限公司、西北有色地质研究院参加起草。

本部分方法 2 主要起草人:张恣、曹勇钢。

本部分方法 2 主要验证人:周晓东、于晶雪、李中玺、杨宏斌、冯玉怀。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 18115.1—2000。

稀土金属及其氧化物中稀土杂质 化学分析方法

镧中铈、镨、钆、钇、铈、钐、钕、铽、镱和钪量的测定

电感耦合等离子体光谱法(方法 1)

1 范围

本方法规定了氧化镧中氧化铈、氧化镨、氧化钆、氧化钇、氧化铈、氧化钐、氧化钕、氧化铽、氧化镱、氧化钪含量的测定方法。

本方法适用于氧化镧中氧化铈、氧化镨、氧化钆、氧化钇、氧化铈、氧化钐、氧化钕、氧化铽、氧化镱、氧化钪含量的测定。测定范围见表 1。

本方法也适用于金属镧中铈、镨、钆、钇、铈、钐、钕、铽、镱和钪含量的测定。

表 1

氧化物	质量分数/%	氧化物	质量分数/%
氧化铈	0.000 5~0.100	氧化镱	0.000 5~0.050
氧化镨	0.000 5~0.100	氧化钪	0.000 5~0.050
氧化钆	0.000 5~0.100	氧化铈	0.000 5~0.050
氧化钇	0.000 5~0.100	氧化钐	0.000 1~0.050
氧化铈	0.000 5~0.100	氧化钕	0.000 1~0.050
氧化钐	0.000 5~0.100	氧化铽	0.000 1~0.050
氧化钕	0.000 5~0.100	氧化镱	0.000 1~0.050
氧化铽	0.000 5~0.100	氧化钪	0.000 1~0.050

2 方法原理

试样以盐酸溶解,在稀盐酸介质中,直接以氦等离子体光源激发,进行光谱测定,并用系数校正法校正被测稀土杂质元素间的光谱干扰,以基体匹配法校正基体对测定的影响。

3 试剂

3.1 过氧化氢(30%)。

3.2 盐酸(1+1)。

3.3 盐酸(1+19)。

3.4 硝酸(1+1)。

3.5 氦气(>99.99%)。

3.6 氧化镧基体溶液:称取 25.000 0 g 经 900℃灼烧 1 h 的氧化镧(>99.999%),置于 250 mL 烧杯中,加 75 mL 盐酸(3.2),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 50 mg 氧化镧。

3.7 氧化铈标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 900℃灼烧 1 h 的氧化铈(>99.99%),置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.4),低温加热,并滴加过氧化氢(3.1)至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化铈。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含

GB/T 18115.1—2006

100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化铯的标准溶液。

3.8 氧化镧标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化镧 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(3.2)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化镧。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化镧的标准溶液。

3.9 氧化铈标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化铈 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(3.2)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化铈。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化铈的标准溶液。

3.10 氧化钪标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化钪 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(3.2)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化钪。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化钪的标准溶液。

3.11 氧化铊标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化铊 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(3.2)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化铊。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化铊的标准溶液。

3.12 氧化钽标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化钽 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(3.2)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化钽。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化钽的标准溶液。

3.13 氧化铋标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化铋 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸(3.4)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化铋。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化铋的标准溶液。

3.14 氧化镉标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化镉 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(3.2)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化镉。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化镉的标准溶液。

3.15 氧化钷标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化钷 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(3.2)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化钷。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化钷的标准溶液。

3.16 氧化铟标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化铟 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(3.2)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化铟。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化铟的标准溶液。

3.17 氧化铪标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化铪 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(3.2)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化铪。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化铪的标准溶液。

3.18 氧化镱标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化镱 (>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸(3.2)，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻

度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化镱。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化镱的标准溶液。

3.19 氧化镨标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化镨(>99.99%),置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(3.2),低温加热至溶解完全,冷却至室温,溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化镨。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化镨的标准溶液。

3.20 氧化钇标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化钇(>99.99%),置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(3.2),低温加热至溶解完全,冷却至室温,溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化钇。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成 1 mL 含 100 μg 和 1 mL 含 10 μg 氧化钇的标准溶液。

4 仪器

4.1 电感耦合等离子体光谱仪,分辨率<0.006 nm(200 nm 处)。

4.2 光源:氩等离子体光源。

5 试样

5.1 氧化物试样于 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h,置于干燥器中,冷却至室温,立即称量。

5.2 金属试样应去掉表面氧化层,取样后立即称量。

6 分析步骤

6.1 试料

6.1.1 氧化物试料

称取 0.500 g 试样(5.1),精确至 0.000 1 g。

6.1.2 金属试料

称取 0.426 g 试样(5.2),精确至 0.000 1 g。

6.2 测定次数

称取二份试料,进行平行测定,取其平均值。

6.3 分析试液的制备

将试料(6.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 水,加 10 mL 盐酸(3.2),低温加热至溶解完全,蒸发至 5 mL 左右,冷却至室温,移入 50 mL 容量瓶中用水稀释至刻度,混匀。待用。

6.4 标准系列溶液的配制

将氧化镧基体溶液(3.6)和各稀土氧化物标准溶液(3.7~3.20)按表 2 分别移入 7 个 100 mL 容量瓶中,加入 6.5 mL 盐酸(3.2),以水稀释至刻度,混匀,制得标准系列溶液待用。

表 2

标液标号	各稀土(以氧化物计)质量浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)							
	氧化镧	氧化铈	氧化镨	氧化钆	氧化钇	氧化铈	氧化钇	氧化铈
1	10 000	0	0	0	0	0	0	0
2	10 000	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
3	10 000	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
4	10 000	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
5	10 000	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
6	10 000	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
7	10 000	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

表 2 (续)

标液标号	各稀土(以氧化物计)质量浓度/($\mu\text{g/mL}$)						
	氧化镧	氧化铈	氧化钪	氧化铪	氧化镨	氧化钕	氧化钇
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
3	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
4	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
5	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
6	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
7	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

6.5 测定

6.5.1 推荐分析线见表 3。

表 3

元 素	分析线/nm	元 素	分析线/nm
Ce	413.380	Tb	350.917
Pr	417.942	Dy	353.171
Pr	422.533	Ho	345.600
Nd	430.357	Er	337.275
Nd	401.225	Tm	313.126
Sm	359.260	Tm	342.908
Sm	446.734	Yb	328.937
Eu	381.966	Lu	261.542
Eu	390.711	Y	324.228
Gd	354.937	Y	371.029

6.5.2 将分析试液(6.3)与标准系列溶液(6.4)同时进行氩等离子体光谱测定。

7 分析结果的表述

将标准系列溶液(6.4)的含量直接输入计算机,根据标准系列溶液(6.4)和分析试液(6.3)的强度值,由计算机计算、校正并输出分析试液(6.3)中待测稀土元素的质量浓度。

按式(1)计算待测元素的质量分数(%):

$$w(X) = \frac{k \cdot c \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

k ——各元素单质与其氧化物的换算系数,见表 4。计算氧化物含量时, $k=1$;

c ——自工作曲线上查得被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

表 4

元 素	k	元 素	k
Ce	0.814 0	Dy	0.871 3
Pr	0.827 7	Ho	0.873 0
Nd	0.857 3	Er	0.874 5
Sm	0.862 4	Tm	0.875 6
Eu	0.863 6	Yb	0.878 2
Gd	0.867 6	Lu	0.879 4
Tb	0.850 2	Y	0.787 4

8 精密度

8.1 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5数据采用线性内插法求得:

表 5

氧化物	质量分数/%	重复性限(r)/%	氧化物	质量分数/%	重复性限(r)/%
氧化铀	0.001 0	0.000 3	氧化镭	0.000 9	0.000 3
	0.002 9	0.000 5		0.002 8	0.000 5
	0.010	0.001 0		0.009 9	0.001
	0.099	0.005		0.048	0.005
氧化镤	0.001 0	0.000 3	氧化钍	0.000 9	0.000 3
	0.002 9	0.000 5		0.002 8	0.000 5
	0.009 9	0.001 0		0.010	0.001 0
	0.096	0.005		0.049	0.005 0
氧化铈	0.001 1	0.000 3	氧化铷	0.000 9	0.000 3
	0.003 0	0.000 5		0.002 8	0.000 5
	0.010 2	0.001		0.010	0.001
	0.105	0.005		0.049	0.005
氧化钷	0.000 9	0.000 3	氧化铯	0.000 8	0.000 3
	0.002 9	0.000 5		0.002 8	0.000 5
	0.010	0.001		0.009 9	0.001
	0.097	0.005		0.051	0.005
氧化钆	0.000 8	0.000 2	氧化镱	0.000 8	0.000 3
	0.002 7	0.000 5		0.002 8	0.000 5
	0.009 9	0.001		0.010	0.001
	0.097	0.005		0.052	0.005
氧化钪	0.000 9	0.000 3	氧化镱	0.000 9	0.000 3
	0.002 8	0.000 5		0.002 8	0.000 5
	0.010	0.001		0.009 8	0.001
	0.100	0.005		0.053	0.005
氧化铪	0.001 0	0.000 3	氧化铱	0.001 2	0.000 3
	0.002 9	0.000 5		0.003 0	0.000 5
	0.010 1	0.001		0.010 1	0.001
	0.099	0.005		0.098	0.005

注:重复性限(r)为 $2.8 \times S_r$, S_r 为重复性标准差。

GB/T 18115.1—2006

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 6 所列允许差。

表 6

氧化物	质量分数/%	允许差/%	氧化物	质量分数/%	允许差/%
氧化铀	0.000 5~0.001 0	0.000 4	氧化铀 氧化铍 氧化镭 氧化钍 氧化钷 氧化钷 氧化铀 氧化铍 氧化钍 氧化钷	0.000 1~0.000 3	0.000 1
氧化钍	>0.001 0~0.002 0	0.000 5		>0.000 3~0.000 5	0.000 2
氧化铍	>0.002 0~0.004 0	0.000 6		>0.000 5~0.001 0	0.000 3
氧化钷	>0.004 0~0.008 0	0.001 0		>0.001 0~0.002 0	0.000 4
氧化钷	>0.008 0~0.020	0.002		>0.002 0~0.004 0	0.000 6
氧化钷	>0.020~0.050	0.006		>0.004 0~0.008 0	0.001 0
氧化铀	>0.050~0.100	0.010		>0.008 0~0.020	0.002
氧化铀 氧化钍 氧化钷 氧化钷 氧化铀	0.000 5~0.001 0	0.000 4		>0.020~0.050	0.006
	>0.001 0~0.002 0	0.000 5			
	>0.002 0~0.004 0	0.000 6			
	>0.004 0~0.008 0	0.001 0			
	>0.008 0~0.020	0.002			

9 质量保证与控制

每周用自制的控制标样(如有国家级或行业级标样时,应首先使用)校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误,重新进行校核。

电感耦合等离子体质谱法(方法 2)

10 范围

本方法规定了氧化铀中氧化铀、氧化钍、氧化铍、氧化钷、氧化钷、氧化钷、氧化钷、氧化钷、氧化铀、氧化钍、氧化钷、氧化钷和氧化钷含量的测定方法。

本方法适用于氧化铀中氧化铀、氧化钍、氧化铍、氧化钷、氧化钷、氧化钷、氧化钷、氧化钷、氧化铀、氧化钍、氧化钷、氧化钷和氧化钷含量的测定。测定范围见表 7。

本方法也适用于金属铀中铀、钍、钷、钷、钷、钷、钷、钷、钷、钷和钷含量的测定。

表 7

氧化物	质量分数/%	氧化物	质量分数/%
氧化铀	0.000 1~0.010	氧化铀	0.000 05~0.010
氧化钍	0.000 05~0.010	氧化钍	0.000 05~0.010
氧化铍	0.000 05~0.010	氧化钷	0.000 05~0.010
氧化钷	0.000 05~0.010	氧化钷	0.000 05~0.010
氧化钷	0.000 05~0.010	氧化钷	0.000 05~0.010
氧化钷	0.000 05~0.010	氧化钷	0.000 05~0.010
氧化钷	0.000 05~0.010	氧化钷	0.000 05~0.010
氧化钷	0.000 05~0.010	氧化钷	0.000 1~0.010

11 方法原理

试样以硝酸溶解,在稀硝酸介质中,以氩等离子体为离子化源,直接进行质谱测定。测定时以内标法进行校正。

12 试剂和材料

12.1 氯化钡,优级纯。

12.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL),优级纯。

12.3 硝酸(1+1)。

12.4 硝酸(1+19)。

12.5 过氧化氢(30%),优级纯。

12.6 钡内标溶液:称取0.1210 g氯化钡(12.1),加10 mL水,溶解完全,加10 mL硝酸(12.3),移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 mg钡。再将此溶液用硝酸(12.4)逐步稀释成1 mL含1 μ g钡的内标溶液。

12.7 氧化铈标准贮存溶液:称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化铈(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.3),2 mL过氧化氢(12.5),低温加热至溶解完全,取下冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 000 μ g氧化铈。

12.8 氧化镨标准贮存溶液:称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化镨(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.3),低温加热至溶解完全,取下冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 000 μ g氧化镨。

12.9 氧化铈标准贮存溶液:称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化铈(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.3),低温加热至溶解完全,取下冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 000 μ g氧化铈。

12.10 氧化钐标准贮存溶液:称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化钐(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.3),低温加热至溶解完全,取下冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 000 μ g氧化钐。

12.11 氧化铈标准贮存溶液:称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化铈(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.3),低温加热至溶解完全,取下冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 000 μ g氧化铈。

12.12 氧化钐标准贮存溶液:称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化钐(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.3),低温加热至溶解完全,取下冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 000 μ g氧化钐。

12.13 氧化铈标准贮存溶液:称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化铈(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.3),低温加热至溶解完全,取下冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 000 μ g氧化铈。

12.14 氧化铈标准贮存溶液:称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化铈(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.3),低温加热至溶解完全,取下冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 000 μ g氧化铈。

12.15 氧化铈标准贮存溶液:称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化铈(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.3),低温加热至溶解完全,取下冷却,移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,

GB/T 18115.1—2006

混匀。此溶液 1 mL 含 1 000 μg 氧化钪。

12.16 氧化铟标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化铟(>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸(12.3)，低温加热至溶解完全，取下冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 000 μg 氧化铟。

12.17 氧化铊标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化铊(>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸(12.3)，低温加热至溶解完全，取下冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 000 μg 氧化铊。

12.18 氧化镱标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化镱(>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸(12.3)，低温加热至溶解完全，取下冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 000 μg 氧化镱。

12.19 氧化镨标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化镨(>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸(12.3)，低温加热至溶解完全，取下冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 000 μg 氧化镨。

12.20 氧化钇标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化钇(>99.99%)，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸(12.3)，低温加热至溶解完全，取下冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 000 μg 氧化钇。

12.21 混合稀土标准溶液：分别移取 2.00 mL 各稀土氧化物标准贮存溶液(12.7~12.20)置于 100 mL 容量瓶中，加 10 mL 硝酸(12.3)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含各单一稀土氧化物分别为 20.0 μg 。再将此溶液用硝酸(12.4)稀释成 1 mL 含各单一稀土氧化物分别为 1.00 μg 的标准溶液。

12.22 氩气(>99.99%)。

13 仪器

电感耦合等离子体质谱仪；质量分辨率优于(0.8 \pm 0.1)amu。

14 试样

14.1 氧化物试样于 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

14.2 金属试样去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

15 分析步骤

15.1 试料

按表 8 称取试样(14)，精确至 0.000 1 g。

表 8

稀土杂质(质量分数)/%	试样量/g
0.000 1~0.005 0	0.25
> 0.005 0~0.010	0.1

15.2 测定次数

称取二份试料，进行平行测定，取其平均值。

15.3 空白试验

随同试料做空白试验。

15.4 分析试液的制备

将试料(15.1)置于50 mL烧杯中,加入5 mL水、5 mL硝酸(12.3),低温加热至溶解完全,蒸至近干,取下,冷却后,用硝酸(12.4)将其移入50 mL容量瓶中并稀释至刻度,混匀,从中分取3.00 mL试液于50 mL容量瓶中,加入0.50 mL钢内标溶液(12.6),用水稀释至刻度,混匀。

15.5 标准系列溶液的配制

准确移取0 mL、0.20 mL、1.00 mL、3.00 mL混合稀土标准溶液(12.21)于4个100 mL容量瓶中,加入1.00 mL钢内标溶液(12.6),加入2 mL硝酸(12.4),以水稀释至刻度,混匀,待测。此标准系列溶液1 mL含各单一稀土氧化物分别为0 ng、2.0 ng、10.0 ng、30.0 ng。

15.6 测定

15.6.1 测量元素同位素质量数见表9。

表 9

元 素	测定同位素的质量数	元 素	测定同位素的质量数
Y	89	Dy	163,164
Ce	142,140	Ho	165
Pr	141	Er	166,167
Nd	146,144	Tm	169
Sm	147,152	Yb	174,176
Eu	151,153	Lu	175
Gd	160	In	115
Tb	159	—	—

15.6.2 将空白试验(15.3)溶液、分析试液(15.4)与标准系列溶液(15.5)同时进行氦等离子体质谱测定。

16 分析结果的计算

将标准系列溶液(15.5)的质量浓度直接输入计算机,用内标校正法校正,由计算机计算并输出空白试验(15.3)溶液、分析试液(15.4)中待测元素的质量浓度。

按式(2)计算被测稀土元素的质量分数(%):

$$w(X) = \frac{k \cdot (c - c_0) \cdot V_2 \cdot V_0 \times 10^{-9}}{m \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

k ——各元素单质与其氧化物的换算系数,见表4。计算氧化物含量时, $k=1$;

c ——计算机输出的分析试液(15.4)中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

c_0 ——计算机输出的空白试验(15.3)溶液中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V_2 ——分析试液(15.4)的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

17 精密度

17.1 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10数据采用线性内插法求得。

表 10

氧化物	质量分数/%	重复性限(r)/%	氧化物	质量分数/%	重复性限(r)/%
氧化铊	0.000 2	0.000 1	氧化铊	0.000 2	0.000 1
	0.000 6	0.000 2		0.000 6	0.000 2
	0.002 0	0.000 3		0.002 0	0.000 3
	0.010	0.001 5		0.010	0.001 3
氧化铈	0.000 2	0.000 1	氧化钪	0.000 2	0.000 1
	0.000 6	0.000 2		0.000 6	0.000 2
	0.002 0	0.000 3		0.002 0	0.000 3
	0.010	0.001 2		0.010 0	0.001 1
氧化钕	0.000 3	0.000 1	氧化钪	0.000 2	0.000 1
	0.000 6	0.000 2		0.002 0	0.000 3
	0.002 0	0.000 3		0.010 0	0.001 0
	0.010	0.001 2		—	—
氧化钇	0.000 2	0.000 1	氧化铈	0.000 2	0.000 1
	0.000 6	0.000 2		0.000 6	0.000 2
	0.002 0	0.000 3		0.002 0	0.000 3
	0.010	0.001		0.010 0	0.001 1
氧化镨	0.000 2	0.000 1	氧化铈	0.000 3	0.000 1
	0.000 6	0.000 2		0.000 6	0.000 2
	0.002 0	0.000 3		0.002 0	0.000 3
	0.010	0.001		0.010	0.001
氧化钆	0.000 3	0.000 1	氧化镨	0.000 2	0.000 1
	0.000 6	0.000 2		0.000 6	0.000 2
	0.002 0	0.000 3		0.002 0	0.000 3
	0.010 0	0.001 2		0.010	0.001
氧化铈	0.000 2	0.000 1	氧化钇	0.000 3	0.000 1
	0.000 6	0.000 2		0.000 6	0.000 2
	0.002 0	0.000 3		0.002 0	0.000 3
	0.010	0.001		0.010	0.001

注:重复性限(r)为 $2.8 \times S_r$, S_r 为重复性标准差。

17.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 11 所列允许差。

表 11

氧化物	质量分数/%	允许差/%	氧化物	质量分数/%	允许差/%
氧化铈 氧化铈 氧化钇	0.000 1~0.000 3	0.000 1	氧化铋 氧化镉 氧化钒 氧化钙 氧化钪 氧化铊 氧化铈 氧化镨	0.000 05~0.000 1	0.000 05
	>0.000 3~0.001 0	0.000 2		>0.000 1~0.000 3	0.000 1
	>0.001 0~0.003 0	0.000 4		>0.000 3~0.001 0	0.000 2
	>0.003 0~0.008 0	0.001 0		>0.001 0~0.003 0	0.000 4
	>0.008 0~0.010	0.002		>0.003 0~0.008 0	0.001 0
氧化镨 氧化钕 氧化钐 氧化铈 氧化铈 氧化钆	0.000 05~0.000 1	0.000 05		>0.008 0~0.010	0.002
	>0.000 1~0.000 3	0.000 1			
	>0.000 3~0.001 0	0.000 2			
	>0.001 0~0.003 0	0.000 4			
	>0.003 0~0.008 0	0.001 0			
	>0.008 0~0.010	0.002			

18 质量保证和控制

每周用自制的控制标样(如有国家级或行业级标样时,应首先使用)校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误,重新进行校核。