



中华人民共和国国家标准

GB/T 18115.8—2006

代替 GB/T 18115.7—2000

稀土金属及其氧化物中稀土杂质 化学分析方法

铽中镧、铈、镨、钕、钐、铈、钇、镱、 铟、铪、铋、镱、镱和钇量的测定

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

Terbium—Determination of lanthanum, cerium, praseodymium,
neodymium, samarium, europium, gadolinium, 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

免费标准网(www.freebz.net) 无需注册 即可下载

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。

3.8 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100 μg和1 mL含10 μg氧化铈的标准溶液。

3.9 氧化镨标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃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,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。

3.10 氧化钕标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化钕(>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 氧化钕。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成1 mL含100 μg和1 mL含10 μg氧化钕的标准溶液。

3.11 氧化钆标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化钆(>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 氧化钆。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成1 mL含100 μg和1 mL含10 μg氧化钆的标准溶液。

3.12 氧化铀标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化铀(>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 氧化铀。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成1 mL含100 μg和1 mL含10 μg氧化铀的标准溶液。

3.13 氧化钷标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃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。

3.14 氧化铽标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化铽(>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 氧化铽。再将此溶液用盐酸(3.3)稀释成1 mL含100 μg和1 mL含10 μg氧化铽的标准溶液。

3.15 氧化铊标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃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。

3.16 氧化镉标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃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。

3.17 氧化铟标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃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。

3.18 氧化铋标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化铋(>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℃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。

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℃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 试剂

6.1.1 氧化物试剂

称取0.500 g 试样(5.1),精确至0.000 1 g。

6.1.2 金属试剂

称取0.425 g 试样(5.2),精确至0.000 1 g。

6.2 测定次数

称取二份试剂,进行平行测定,取其平均值。

6.3 分析试液的制备

将试剂(6.1)置于100 mL烧杯中,加入10 mL水,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。待用。

6.4 标准系列溶液的配制

将氧化铈基体溶液(3.6)和各稀土氧化物标准溶液(3.7~3.20)按表2分别移入5个100 mL容量瓶中,加入8 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/($\mu\text{g}/\text{mL}$)							
	氧化铈	氧化镧	氧化铈	氧化镨	氧化钆	氧化钇	氧化镱	氧化钪
1	5 000	0	0	0	0	0	0	0
2	5 000	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	—
3	5 000	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
4	5 000	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/($\mu\text{g}/\text{mL}$)						
	氧化钠	氧化钪	氧化钇	氧化铈	氧化镧	氧化铈	氧化铈
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
4	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
La	407.735	Dy	400.045
Ce	413.765	Ho	381.072
Pr	422.535	Er	349.910
Nd	430.358, 417.734	Tm	384.802
Sm	359.260	Yb	328.937
Eu	412.970	Lu	261.542
Gd	310.050, 303.285	Y	377.433

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

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)计算待测稀土元素的质量分数(%):

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

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稀土氧化物的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

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
La	0.852 6	Dy	0.871 3
Ce	0.814 0	Ho	0.873 0
Pr	0.827 7	Er	0.874 5
Nd	0.857 3	Tm	0.875 6
Sm	0.862 4	Yb	0.878 2
Eu	0.863 6	Lu	0.879 4
Gd	0.867 6	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)
氧化镧	0.004 8	0.001 0	氧化镨	0.004 8	0.001 0
	0.042	0.003		0.009 6	0.002 0
	0.096	0.005		0.092	0.005
	—	—		0.46	0.03
氧化铈	0.004 4	0.001 4	氧化钽	0.004 6	0.001 0
	0.051	0.003		0.009 9	0.002 0
	0.090	0.010		0.093	0.005
	—	—		0.41	0.03
氧化镨	0.005 1	0.001 0	氧化铪	0.005 3	0.001 0
	0.048	0.003		0.045	0.003
	0.083	0.010		0.086	0.010
氧化铈	0.004 9	0.001 0	氧化铪	0.004 5	0.001 0
	0.049	0.003		0.049	0.003
	0.087	0.010		0.085	0.010
氧化钇	0.004 9	0.001 0	氧化铈	0.004 6	0.001 0
	0.049	0.003		0.049	0.003
	0.080	0.005		0.086	0.010
氧化镨	0.007 5	0.001 0	氧化镨	0.004 9	0.001 0
	0.095	0.005		0.048	0.003
	0.048	0.030		0.080	0.010
氧化钇	0.009 7	0.002 0	氧化钇	0.004 8	0.001 0
	0.095	0.005		0.009 4	0.002 0
	0.44	0.03		0.098	0.005
	—	—		0.47	0.03

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

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/%
氧化镧	0.005 0~0.010 >0.010~0.030 >0.030~0.050 >0.050~0.080 >0.080~0.100	0.002 0 0.003 0.005 0.008 0.015	氧化铈 氧化镨 氧化钐 氧化铈 氧化钇	0.005 0~0.010	0.002
氧化铈				>0.010~0.030	0.003
氧化镨				>0.030~0.050	0.005
氧化钐				>0.050~0.080	0.010
氧化铈				>0.080~0.100	0.015
氧化钇				>0.100~0.30	0.020
氧化铈				>0.30~0.50	0.04
氧化铈				0.010~0.030 >0.030~0.050 >0.050~0.080 >0.080~0.100	0.003 0.005 0.008 0.015

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

本方法规定了氧化铈中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钐、氧化铈、氧化钐、氧化钐、氧化铈、氧化钐、氧化铈、氧化钐和氧化钐含量的测定方法。

本方法适用于氧化铈中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钐、氧化铈、氧化钐、氧化钐、氧化铈、氧化钐、氧化铈、氧化钐含量的测定。测定范围见表 7。

本方法也适用于金属铈中镧、铈、镨、钐、铈、钐、钐、铈、钐、铈、钐含量的测定。

表 7

氧化物	质量分数/%	氧化物	质量分数/%
氧化镧	0.000 1~0.050	氧化铈	0.000 1~0.10
氧化铈	0.000 1~0.050	氧化钐	0.000 1~0.10
氧化镨	0.000 1~0.050	氧化铈	0.000 1~0.050
氧化钐	0.000 1~0.050	氧化铈	0.000 1~0.050
氧化铈	0.000 1~0.050	氧化铈	0.000 1~0.050
氧化钐	0.000 1~0.10	氧化铈	0.000 1~0.050
氧化铈	0.000 1~0.10	氧化铈	0.000 1~0.10

11 方法原理

试样以硝酸或盐酸溶解,在稀酸介质中,以氢等离子体为离子化源,用质谱法直接测定除铈以外的稀土杂质元素;铈经 C272 微型柱分离铈基体后,进行质谱测定。测定时均以内标法进行校正。

12 试剂和材料

- 12.1 无水碳酸钠,基准物质。
 12.2 氯化钡,优级纯。
 12.3 过氧化氢(30%),优级纯。
 12.4 盐酸(ρ 1.19 g/mL),优级纯。
 12.5 硝酸(ρ 1.42 g/mL),优级纯。
 12.6 硝酸(1+1)。
 12.7 硝酸(1+19)。
 12.8 盐酸标准溶液[$c(\text{HCl}) \approx 2 \text{ mol/L}$]。
 12.8.1 配制:移取 350 mL 盐酸(12.4)置于 2 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。
 12.8.2 标定:称取 3 份 2.300 0 g 预先在 300℃ 灼烧 2 h 并于干燥器中冷却至室温的无水碳酸钠(12.1),分别置于 3 个 250 mL 锥形瓶中,各加入 50 mL~60 mL 水、0.1 mL~0.2 mL 甲基红-溴甲酚绿指示剂(12.9),用盐酸标准溶液(12.8)滴定至溶液由绿色变为酒红色,加热煮沸驱除二氧化碳,冷却,继续滴定至酒红色即为终点,取其平均值。平行标定所消耗盐酸标准溶液(12.8)体积的极差不应超过 0.10 mL。

随同标定做空白试验。

按式(2)计算盐酸标准溶液(12.8)的浓度(mol/L):

$$c = \frac{m}{0.05299 \times (V - V_0)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m ——碳酸钠的质量,单位为克(g);

0.05299——与 1.00 mmol 盐酸相当的碳酸钠的质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);

V ——滴定碳酸钠消耗盐酸标准溶液(12.8)的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白溶液消耗盐酸标准溶液(12.8)的体积,单位为毫升(mL)。

- 12.9 甲基红-溴甲酚绿指示液:一份甲基红乙醇溶液(2 g/L)与三份溴甲酚绿乙醇溶液(1 g/L)混合。
 12.10 盐酸淋洗液(0.080 mol/L):用盐酸标准溶液(12.8)稀释。
 12.11 盐酸洗脱液(0.50 mol/L):用盐酸标准溶液(12.8)稀释。
 12.12 铯内标溶液:称取 0.127 0 g 氯化铯(12.2),加 10 mL 水,溶解完全,加 10 mL 硝酸(12.6),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 铯。再将此溶液用硝酸(12.7)逐步稀释放 1 mL 含 1 μg 铯的内标溶液。
 12.13 氧化钡标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 900℃ 灼烧 1 h 的氧化钡(>99.99%),置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(12.6),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 氧化钡。
 12.14 氧化铯标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 900℃ 灼烧 1 h 的氧化铯(>99.99%),置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(12.6),2 mL 过氧化氢(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 氧化铯。
 12.15 氧化锶标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 900℃ 灼烧 1 h 的氧化锶(>99.99%),置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(12.6),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 氧化锶。
 12.16 氧化钪标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 900℃ 灼烧 1 h 的氧化钪(>99.99%),置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(12.6),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 氧化钪。

12.17 氧化钆标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化钆(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.6),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氧化钆。

12.18 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(12.6),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氧化铈。

12.19 氧化钪标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化钪(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.6),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氧化钪。

12.20 氧化铊标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化铊(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.6),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。

12.21 氧化镨标准贮存溶液:称取0.100 0 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(12.6),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。

12.22 氧化钽标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化钽(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.6),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氧化钽。

12.23 氧化铒标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化铒(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.6),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氧化铒。

12.24 氧化铊标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化铊(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.6),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。

12.25 氧化镱标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化镱(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.6),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。

12.26 氧化镱标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化镱(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.6),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。

12.27 氧化铋标准贮存溶液:称取0.100 0 g经900℃灼烧1 h的氧化铋(>99.99%),置于100 mL烧杯中,加10 mL硝酸(12.6),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氧化铋。

12.28 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(12.13~12.27)置于100 mL容量瓶中,加7 mL硝酸(12.6),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(12.7)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。

12.29 C272 微型分离柱:柱床(23 mm×9 mm, ID);填料为含20% Cyanex272的负载硅球(50 μm ~ 70 μm)。

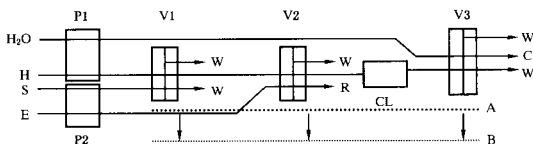
12.30 氦气(>99.99%)。

13 仪器

13.1 电感耦合等离子体质谱仪:质量分辨率优于(0.8±0.1)amu。

13.2 微柱分离装置:流路见图1。将C272 微型分离柱(12.29)用内径0.8 mm 聚四氟乙烯管连接在

流路中,用3只旋转阀切换阀位,顺序完成平衡—进样—淋洗(分离基体)—洗脱—收集待测杂质元素—再生过程。



P1、P2——蠕动泵(两通道,可调速);

V1、V2、V3——旋转阀;

CL——C272 微型分离柱;

R——返回;

H——淋洗液管路;

S——取样管;

E——洗脱液管路;

C——收集液;

W——废液;

A、B——阀位;

平衡——V1A-V2A-V3A;

进样——V1B-V2A-V3A;

淋洗(分离基体)——V1A-V2A-V3A;

洗脱——V1A-V2B-V3A;

收集待测组分——V1A-V2B-V3B;

再生——V1A-V2B-V3A。

图1 微型柱分离富集装置流程图

14 试样

14.1 氧化物试样于 900℃ 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	溶液总体积 / mL
0.000 1~0.010	0.25	50
>0.01~0.10	0.1	100

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

15.4.1 试料溶液的制备

将试料(15.1)置于 50 mL 烧杯中,加 5 mL 水、5 mL 硝酸(12.6),低温加热至溶解完全,蒸干后,

立即取下,稍冷,用少量盐酸淋洗液(12.10)溶解盐类,按表8移入相应的容量瓶中,以盐酸淋洗液(12.10)稀释至刻度,混匀。

15.4.2 直接测定用分析试液的制备

分取1.00 mL试液(15.4.1)于10 mL比色管中,加入0.50 mL铯内标溶液(12.12),用水稀释至刻度,混匀。

15.4.3 分离后(镱)测定用分析试液的制备

15.4.3.1 分离柱的准备:将微型分离柱(12.29)充水去气,预先以盐酸洗脱液(12.11)洗涤30 min,再以盐酸淋洗液(12.10)平衡后,备用。将微型分离柱用内径为0.8 mm的聚四氟乙烯管按图1连接在分离装置流路上,选择合适的泵管,调节试液管路流速为1.00 mL/min,洗脱液管路流速为 (1.0 ± 0.1) mL/min,淋洗液管路流速为 (1.5 ± 0.1) mL/min。

注:分离柱使用若干次后,柱内有明显的气泡,应去气后再使用。

15.4.3.2 基体的分离:将淋洗液管路和洗脱液管路分别插入淋洗液(12.10)和洗脱液(12.11)中,用淋洗液(12.10)平衡分离柱6 min,将试液管路插入试液(15.4.1)中,待试液(15.4.1)充满管路后,切换旋转阀1,准确采集1.00 mL试液(15.4.1)。将阀1切换至原位,用淋洗液(12.10)淋洗分离柱20 min,将基体铯洗出,排至废液中。切换旋转阀2,用洗脱液(12.11)洗脱1 min后,切换旋转阀3,继续用洗脱液(12.11)洗脱6 min,将富集在分离柱上的镱洗脱出来,分离液收集于10 mL比色管中,阀3切换至原位。3 min后,将阀2切换至原位。

15.4.3.3 测定镱用试液的制备:于收集分离液的10 mL比色管中,加入0.50 mL铯内标溶液(12.12),以水稀释至刻度,混匀。

15.5 背景校正溶液的配制

将氧化铯标准贮存溶液(12.20)用硝酸(12.7)逐步稀释成1 mL含 $1 \mu\text{g}$ 氧化铯溶液。再移取2.0 mL此溶液于10 mL比色管中,加入0.50 mL铯内标溶液(12.12),以水稀释至刻度,混匀。

15.6 标准系列溶液的配制

准确移取0 mL、0.20 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL混合稀土标准溶液(12.28)于5个100 mL容量瓶中,加入5.0 mL铯内标溶液(12.12),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、50.0 ng、100 ng。

15.7 测定

15.7.1 测量元素同位素质量数见表9。

表 9

元素	测定同位素质量数	元素	测定同位素质量数
La	139	Dy	163
Ce	140	Ho	165
Pr	141	Er	166
Nd	146	Tm	169
Sm	147	Yb	174
Eu	153	Lu*	175
Gd	155	Y	89
Tb*	159	Cs	133

* 元素用于分离试液的测定。

15.7.2 将空白试验(15.3)溶液、分析试液(15.4.2和15.4.3.3)、背景校正溶液(15.5)与标准系列溶液(15.6)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(15.6)的浓度直接输入计算机,用内标法进行校正,由计算机计算并输出空白试验(15.3)溶液、分析试液(15.4.2和15.4.3.3)与背景校正溶液(15.5)中待测元素的质量浓度。

按式(3)计算被测稀土元素的质量分数(%):

$$w(X) = \frac{k \cdot (c - c_0) \cdot V_2 \cdot V_0 \times 10^{-9}}{m \cdot V_1} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

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(15.4.2和15.4.3.3)中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- c₀——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);
计算镱的分析结果时,c₀=k_{Lw}·c_{Tb},其中k_{Lw}是背景校正溶液(15.5)中175与159位置处Lu的表观浓度与Tb的浓度的比值;c_{Tb}为分析试液(15.4.3.3)中Tb的测定质量浓度;
- V₂——分析试液(15.4.2,15.4.3.3)的体积,单位为毫升(mL);
- V₀——试液总体积,单位为毫升(mL);
- m——试料的质量,单位为克(g);
- V₁——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)/%
氧化镧	0.000 6	0.000 1	氧化铈	0.000 6	0.000 1
	0.004 8	0.000 5		0.009 5	0.000 8
	0.041	0.004		0.10	0.01
氧化铈	0.000 6	0.000 1	氧化钆	0.000 6	0.000 1
	0.004 8	0.000 5		0.009 9	0.000 8
	0.047	0.004		0.10	0.01
氧化镨	0.000 6	0.000 1	氧化铒	0.000 6	0.000 1
	0.004 9	0.000 5		0.004 8	0.000 5
	0.046	0.004		0.050	0.004
氧化钆	0.000 6	0.000 1	氧化铥	0.000 6	0.000 1
	0.004 8	0.000 5		0.004 9	0.000 5
	0.047	0.004		0.050	0.004
氧化钇	0.000 6	0.000 1	氧化镱	0.000 6	0.000 1
	0.004 8	0.000 5		0.004 9	0.000 5
	0.049	0.004		0.050	0.004

表 10(续)

氧化物	质量分数/%	重复性限(r)/%	氧化物	质量分数/%	重复性限(r)/%
氧化锆	0.001 0	0.000 2	氧化锆	0.000 6	0.000 1
	0.009 7	0.000 8		0.004 8	0.000 6
	0.10	0.01		0.050	0.005
氧化钒	0.001 4	0.000 2	氧化钒	0.000 5	0.000 1
	0.009 5	0.000 8		0.009 0	0.000 9
	0.092	0.008		0.090	0.009

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/%
氧化镧	0.000 1 ~ 0.000 3 > 0.000 3 ~ 0.001 0 > 0.001 0 ~ 0.003 0 > 0.003 0 ~ 0.008 0 > 0.008 0 ~ 0.020 > 0.020 ~ 0.050	0.000 1 0.000 2 0.000 5 0.001 0 0.002 0 0.005	氧化铈 氧化钍 氧化铀 氧化钍 氧化钍 氧化钍 氧化钍 氧化钍 氧化钍	0.000 1 ~ 0.000 3 > 0.000 3 ~ 0.001 0 > 0.001 0 ~ 0.003 0 > 0.003 0 ~ 0.008 0 > 0.008 0 ~ 0.020 > 0.020 ~ 0.050 > 0.050 ~ 0.10	0.000 1 0.000 2 0.000 5 0.001 0 0.002 0 0.005 0.010
氧化铈					
氧化钍					
氧化铀					
氧化钍					
氧化钍					
氧化钍					
氧化钍					
氧化钍					
氧化钍					

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。