201×-××-××实施

201×-××-××发布

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

第18部分：锆量的测定

Chemical analysis methods for non-rare earth impurity of

rare earth metals and their oxides—

Part 18: Determination of zirconium content

（送审稿）

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

H14

GB

GB/T 12690.18—201X

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局

中 国 国 家 标 准 化 管 理 委 员 会发布

前言

GB/T 12690《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》共分为18个部分：

――第1部分： 碳、硫量的测定 高频-红外吸收法；

――第2部分： 稀土氧化物中灼减量的测定 重量法；

――第3部分： 稀土氧化物中水分量的测定 重量法；

――第4部分： 氧、氮量的测定 脉冲-红外吸收法和脉冲-热导法；

――第5部分： 铝、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铅的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬的测定 电感耦合等离子体质谱法；

――第6部分： 铁量的测定 硫氰酸钾、1，10-二氮杂菲分光光度法；

――第7部分： 硅量的测定 钼蓝分光光度法；

――第8部分： 钠量的测定 火焰原子吸收光谱法；

――第9部分： 氯量的测定 硝酸银比浊法；

――第10部分：磷量的测定 钼蓝分光光度法；

――第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；

――第12部分：钍量的测定；

――第13部分：钼、钨量的测定；

――第14部分：钛量的测定；

――第15部分：钙量的测定；

――第16部分：氟量的测定 离子选择性电极法；

――第17部分：稀土金属中铌、钽量的测定；

――第18部分：锆量的测定。

本部分为第18部分。

本部分包含两个分析方法，方法1：电感耦合等离子体发射光谱法，方法2：电感耦合等离子体质谱法。当两个方法分析范围出现重叠时，以方法2作为仲裁方法。

本部分由全国稀土标准化技术委员会提出并归口。

本部分负责起草单位：北京有色金属研究总院。

本部分参加起草单位：包头稀土研究院、赣州晨光稀土新材料股份有限公司、江阴加华新材料股份有限公司、江西金世纪新材料股份有限公司、赣州虔东稀土集团股份有限公司。

本部分主要起草人：鲍叶琳、刘鹏宇、刘兵、周凯红、邵荣珍、刘鹏宇、赵萍红、赵静、陈燕、谢亚莉、谢宝平、刘平、田荣花、张悫、李建亭、温斌、姚南红、刘竹英。

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

第18部分：锆量的测定

1. 范围

本部分规定了稀土金属及其氧化物中锆含量的测定方法。

本部分适用于稀土金属及其氧化物中锆含量的测定，包含两个方法，方法1电感耦合等离子体发射光谱法，方法2电感耦合等离子体质谱法。方法1的测定范围：0.010％～0.20%；方法2的测定范围：0.0005％～0.010%。

1. 方法1电感耦合等离子体发射光谱法
   1. 方法原理

试样以硝酸、硫酸溶解，在稀酸介质中，以电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。以基体匹配法校正基体对测定元素的影响。

* 1. 试剂和材料
     1. 过氧化氢（30%）。
     2. 硝酸（1+1）。
     3. 硫酸（1+1）。

2.2.4 锆标准贮存溶液：准确称取1.0000g金属锆[w（Zr）≥99.9％]于聚四，乙烯烧杯中，加入20mL水，加入3mL氢氟酸(ρ1.14g/mL)，加热，并滴加少量硝酸(2.2.2)，直至完全溶解。煮沸溶液后，取下烧杯，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，以硝酸（1+19）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg锆。

2.2.5 锆标准溶液：准确移取10.00mL锆标准贮存溶液（2.2.4）于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（2.2.2），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有100μg锆。

2.2.6 稀土基体溶液：称取1.0000g经950℃灼烧1h的单一稀土氧化物[*w*（REO/∑REO）≥99.999%，*w*（∑REO）≥99.5%，*w*（Zr）＜0.001%]，置于100mL烧杯中，加20mL硝酸(2.2.2)，低温加热至溶解完全，取下冷却。移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含10mg单一稀土氧化物。

2.2.7 氩气[*φ*（Ar）≥99.99％]。

* 1. 仪器设备

电感耦合等离子体光谱仪：分辨率<0.006nm（200nm处）。

* 1. 试样

2.4..1稀土氧化物试样的制备：于950℃灼烧1h，置于干燥器中，冷却至室温。

2.4..2稀土金属试样的制备：去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

* 1. 分析步骤

2.5.1 试料

称取0.10g试样(2.4)，精确至0.0001g。

2.5.2 测定次数

称取两份试料（2.5.1）进行平行测定，取其平均值。

2.5.3空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.4 分析试液的制备

2.5.4.1将除二氧化铈外的试料(2.5.1)置于100 mL烧杯中，加入5mL硝酸(2.2.2)，加热溶解至清亮。加入4mL硫酸（2.2.3），加热至冒烟，取下。稍冷，加入30mL水，加热至盐类完全溶解，取下，冷却至室温。移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

2.5.4.2将二氧化铈试料(2.5.1)置于100 mL烧杯中，加入5mL硝酸(2.2.2)和1mL过氧化氢（2.2.1），加热溶至清亮并赶尽气泡。加入4mL硫酸（2.2.3），加热至冒烟，取下。稍冷，加入30mL水，加热至盐类完全溶解，取下，冷却至室温。移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

2.5.5 标准系列溶液的配制

2.5.5.1 样品标准系列溶液的配制

移取0mL、0.20mL、0.50mL、1.00 mL、2.00 mL锆标准溶液（2.2.5）于5个100mL容量瓶中，加入4mL硫酸（2.2.3），加入10.00mL相应稀土基体溶液（2.2.6），稀释至刻度，混匀，待测。此标准系列溶液中锆浓度分别为0μg/mL、0.20μg/mL、0.50μg/mL、1.00μg/mL、2.00μg/mL。

2.5.5.2空白标准系列溶液的配制

分别移取0mL、0.20mL和0.50 mL锆标准溶液(2.2.5)于3个100 mL容量瓶中，加入4mL硫酸（2.2.3），稀释至刻度，混匀，待测。此标准系列溶液中锆浓度分别为0μg /mL、0.20μg /mL、0.50μg/mL。

2.5.6 测定

2.5.6.1 推荐分析线见表1：

表1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 基体 | 谱线/nm | 基体 | 谱线/nm |
| La、Lu | 343.823、327.307 | Dy、Tm | 267.865、327.307、343.823 |
| Ce | 272.261、327.307 | Er | 272.261、349.621 |
| Pr、Nd、Sm、Gd | 272.261、267.865 | Yb | 327.307、267.865 |
| Eu | 343.823、272.261 | Y | 267.865、256.889 |
| Tb 、Ho | 256.889 |  |  |

2.5.6.2 将分析试液(2.5.4)与标准系列溶液（2.5.5）同时进行氩等离子体光谱测定。

* 1. 分析结果的计算

按式（1）计算样品中锆的质量分数（%）：

……………………（1）

式中：

*——*自工作曲线上查得分析试液(2.5.4)中锆的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*——*自工作曲线上查得空白溶液中锆的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*——*分析试液(2.5.4)的体积，单位为毫升（mL）；

*——*试料的质量，单位为克（g）。

* 1. 精密度

2.7.1 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2数据采用线性内插法求得；超过表2中含量的测定值，其重复性限（*r*）用外推法计算求得。

表2

|  |  |
| --- | --- |
| 锆的质量分数/% | 重复性限*r*/% |
| 0.020 | 0.003 |
| 0.050 | 0.006 |
| 0.100 | 0.007 |
| 0.20 | 0.02 |

* + 1. 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表3所列的允许差：

表3

|  |  |
| --- | --- |
| 锆的质量分数/% | 允许差，% |
| 0.010～0.030  >0.030～0.100  >0.10～0.20 | 0.004  0.007  0.02 |

1. 方法2 电感耦合等离子体质谱法
   1. 方法原理

试样以硝酸、硫酸溶解，在稀酸介质中，以电感耦合等离子体质谱仪进行测定。以内标法校正基体对测定元素的影响。

* 1. 试剂和材料
     1. 过氧化氢（30%）。
     2. 硝酸（1+1）。
     3. 硫酸（1+1）。

3.2.4锆标准贮存溶液1：准确称取1.0000g金属锆[w（Zr）≥99.9％]于聚四氟乙烯烧杯中，加入20mL水，加入3mL氢氟酸(ρ1.14g/mL)，加热，并滴加少量硝酸(3.2.2)，直至完全溶解。煮沸溶液后，取下烧杯，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，以硝酸（1+19）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg锆。

3.2.5锆标准贮存溶液2：准确移取10.00mL锆标准贮存溶液1（3.2.4）于200mL容量瓶中，加入20mL硝酸（3.2.2），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有50μg锆。

3.2.6锆标准溶液：准确移取5.00mL锆标准贮存溶液2（3.2.5）于250mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.2.2），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1μg锆。

3.2.7铯内标溶液：称取0.1270 g氯化铯，加入10 mL水及2 mL硝酸(3.2.2)，溶解至清，冷却。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铯。再将此溶液用硝酸(1+99)稀释成1 mL含1μg铯的内标溶液。

3.2.8氩气[*φ*（Ar）≥99.99％]。

* 1. 仪器设备

电感耦合等离子体质谱仪：质量分辨率不低于(0.8±0.1)amu。

* 1. 试样

3.4.1 稀土氧化物试样的制备：于950℃灼烧1h，置于干燥器中，冷却至室温。

3.4.2稀土金属试样的制备：去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

* 1. 分析步骤

3.5.1 试料

称取0.10g试样(3.4)，精确至0.0001g。

3.5.2 测定次数

称取两份试料（3.5.1）进行平行测定，取其平均值。

3.5.3空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 分析试液的制备

3.5.4.1将除二氧化铈外的试料(3.5.1)置于100 mL烧杯中，加入5mL硝酸(3.2.2)，加热溶解至清亮。加入4mL硫酸（3.2.3），加热至冒烟，取下。稍冷，加入30mL水，加热至盐类完全溶解，取下，冷却至室温。移入100mL容量瓶中，加入1.00mL铯内标溶液（3.2.7）,以水稀释至刻度，混匀。

3.5.4.2将二氧化铈试料(3.5.1)置于100 mL烧杯中，加入5mL硝酸(3.2.2) 和1mL过氧化氢（3.2.1），加热溶至清亮并赶尽气泡。加入4mL硫酸（3.2.3），加热至冒烟，取下。稍冷，加入30mL水，加热至盐类完全溶解，取下，冷却至室温。移入100mL容量瓶中，加入1.00mL铯内标溶液（3.2.7）,以水稀释至刻度，混匀。

3.5.5 标准系列溶液的配制

3.5.5.1 样品标准系列溶液的配制

移取0mL、0.50mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL锆标准溶液（3.2.6）于6个100mL容量瓶中，加入1.00mL铯内标溶液（3.2.7）,加入4mL硫酸（3.2.3），稀释至刻度，混匀，待测。此标准系列溶液中锆浓度分别为0ng/mL、5.00ng/mL、10.00 ng/mL、20.00 ng/mL、50.00 ng/mL、100.00 ng/mL。

3.5.5.2 空白标准系列溶液的配制

分别移取0mL、0.25mL和0.50 mL锆标准溶液(3.2.6)于3个100 mL容量瓶中，加入1.00mL铯内标溶液（3.2.7）,加入4mL硫酸（3.2.3），稀释至刻度，混匀，待测。此标准系列溶液中锆浓度分别为0ng/mL、2.50ng/mL、5.00ng/mL。

3.5.6 测定

3.5.6.1 测量同位素质量数见表4：

表4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 基体 | 质量数 | 基体 | 质量数 |
| La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu | 90Zr、91Zr | Y | 91Zr |

3.5.6.2 将分析试液(3.5.4)与标准系列溶液（3.5.5）同时进行氩等离子体光谱测定。

* 1. 分析结果的计算

按式（2）计算各元素含量（%）：

………………………………（2）

式中：*——*自工作曲线上查得分析试液(3.5.4)中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*——*自工作曲线上查得空白溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

——分析试液(3.5.4)的体积，单位为毫升（mL）；

——试料的质量，单位为克（g）。

* 1. 精密度

3.7.1 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；超过表5中含量的测定值，其重复性限（*r*）用外推法计算求得。

表5

|  |  |
| --- | --- |
| 锆的质量分数/% | 重复性限*r*/% |
| 0.0005 | 0.0002 |
| 0.0010 | 0.0002 |
| 0.0022 | 0.0003 |
| 0.0049 | 0.0003 |
| 0.010 | 0.001 |

3.7.2 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表6所列的允许差：

表6

|  |  |
| --- | --- |
| 锆的质量分数/% | 允许差，% |
| 0.0005～0.0020  >0.0020～0.0070  >0.0070～0.010 | 0.0003  0.0005  0.0010 |

1. 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。

**———————————————**