

**发布**

**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**

**201X-XX-XX 实施**

**201X-XX-XX发布**

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质

化学分析方法

第15部分：钙量的测定

**Chemical analysis methods for non-rare earth impurities of rare earth metals and their oxides- Part 15:Determination of calcium content**

（预审稿）

**GB/T12960.15—201X**

代替GB/T 12690.15-2006

**中华人民共和国国家标准**

ICS 77.120.99

H 65

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

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：钙量的测定

――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15部分。

本部分代替GB/T 12690.15-2006《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法钙量的测定》。本部分包含3个分析方法，方法1电感耦合等离子体原子发射光谱法，方法2火焰原子吸收法，方法3电感耦合等离子体质谱法。当两个方法的分析范围出现重叠时，以方法3作为仲裁方法。

本部分与GB/T 12690.15-2006 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

本部分由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本部分负责起草单位：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。

本部分起草单位：国标（北京）检验认证有限公司、江阴加华新材料资源有限公司

本部分参加起草单位：

本部分主要起草人：

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 12690.15-2006

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第15部分：钙量的测定

1 范围

本方法规定了稀土金属中钙含量及其氧化物中氧化钙含量的测定方法。

本方法适用于稀土金属中钙含量及其氧化物中氧化钙含量的测定。共包含三个方法：方法1电感耦合等离子体发射光谱法，方法2为火焰原子吸收法，方法3电感耦合等离子体质谱法。方法3测定范围：0.0002%～0.050%。

4 方法3：电感耦合等离子体质谱法

4.1 方法原理

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，采用ICP-MS仪器的碰撞反应池技术避免Ar的质谱干扰，进行质谱测定。当钙质量分数在0.0002~0.010%时，采用标准加入法进行测定；当钙质量分数在0.010~0.050%时，采用内标法校正基体效应。

4.2 试剂

4.2.1过氧化氢（30%），MOS级纯。

4.2.2硝酸，MOS级。

4.2.3硝酸（1+1），MOS级。

4.2.4钙标准贮存溶液：称取2.4971g经110℃烘干的无水碳酸钙于200mL烧杯中，加40mL盐酸（1+1）溶解，煮沸以除尽二氧化碳。冷却至室温，溶液移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg钙。

4.2.5钙标准溶液1：移取钙标准贮存溶液（4.2.4）10.00 mL于100 mL容量瓶中，用（5+95）硝酸稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含100ug钙。

4.2.6钙标准溶液2：移取钙标准溶液1（4.2.5）10.00 mL于100 mL容量瓶中，用（5+95）硝酸稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1ug钙。

4.2.7钙标准溶液3：移取钙标准溶液2（4.2.6）10.00 mL于100 mL容量瓶中，用（5+95）硝酸稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1ug钙。

4.2.8钪内标贮存溶液：准确称取1.5338g氧化钪（经950℃灼烧，w（REO/∑REO）≥99.999%，w（∑REO）≥99.5%，w（Ca）＜0.0001%），置于200mL烧杯中，加10mL硝酸(4.2.3)，低温加热，并滴加过氧化氢溶液（4.2.1）至溶解完全，加热煮沸赶尽气泡，取下冷却。将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg钪。再将此溶液稀释成1mL含1μg钪的内标溶液，酸度为5%。

4.2.8 氩气[φ（Ar）≥99.99％]。

4.3 仪器

电感耦合等离子体质谱仪：质量分辨率不低于0.8±0.1（amu）。

4.4 试样

4.4.1氧化物试样于105℃烘1h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

4.4.2金属试样去掉氧化层，取样后，立即称量。

注：加工、处理试样时，确保试样清洁，防止污染。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

称取0.5g试样（4.4），精确至0.0001g。

4.5.2测定次数

称取两份试料进行平行测定，取其平均值。

4.5.3空白试验

随试料做空白试验。

4.5.4分析试液的制备

4.5.4.1将除二氧化铈外的试料（4.5.1）置于50mL聚四氟乙烯烧杯中，加入1mL硝酸（4.2.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入50mL容量瓶，以水稀释至刻度，混匀。按照表7进行分取操作，以水稀释至刻度，混匀，待测。

4.5.4.2将二氧化铈试料（4.5.1）置于50mL聚四氟乙烯烧杯中，加入1mL硝酸（4.2.2）和0.5mL过氧化氢（4.2.1），低温加热至溶解完全并赶尽气泡，冷却至室温。移入50mL容量瓶，以水稀释至刻度，混匀。按照表7进行分取操作，以水稀释至刻度，混匀，待测。

表 7

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素质量分数/% | 分取试液（4.5.4.1，4.5.4.2）体积/mL | 定容体积/mL | 补加内标溶液(4.2.8) 体积/mL |
| 0.0002~0.010 | 5.00 | 50 | -------- |
| >0.010~0.050 | 5.00 | 250 | 2.50 |

为了降低Ca元素背景空白，待测溶液和标准溶液都不再补加硝酸，避免引入污染。因此待测溶液和标准溶液配制完毕后，应立即测定。

4.5.5 标准系列溶液的配制

4.5.5.1元素质量分数在0.0002~0.010%时，采取标准加入法测定

移取4份5.00mL试液（或）于4个50mL容量瓶中，根据待测样品中Ca元素含量，按表8选择标准浓度点，分别加入适量标准溶液（4.2.7），以水稀释至刻度，混匀，待测。此标样系列溶液需用时现配。

表 8

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准溶液编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ca元素浓度，ng/mL | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 |

4.5.5.1元素质量分数在0.010~0.050%时，采取内标法测定

按照表8移取适量标准溶液（4.2.7）于6个50mL容量瓶中，加入0.50mL内标溶液（4.2.8），以水稀释至刻度，混匀，待测。此标样系列溶液需用时现配。

4.5.6测定

4.5.6.1推荐测量同位素为40Ca，使用碰撞反应池模式测定。

4.5.6.2将分析试液（4.5.4）与标准系列溶液（4.5.5）同时进行等离子体质谱测定。

4.6 分析结果的计算

如待测元素为金属，按式（3）计算样品中待测元素的质量分数*w*（%）：

$$w(X)=\frac{k∙(ρ-ρ\_{0})∙V\_{2}∙V\_{0}×10^{-9}}{m∙V\_{1}}×100$$

式中：

*ρ——*自工作曲线上查得分析试液(4.5.4)中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*ρ0——*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）；

*V0——*第一次定容体积，单位为毫升（mL）；

*V1——*分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V2——*第二次定容体积，单位为毫升（mL）；

*m——*试料的质量，单位为克（g）；

*k* ——1.3992，钙的氧化物与其单质的质量比（计算单质钙含量时，k=1）。

4.7 精密度

4.7.1 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9数据采用线性内插法求得；超过表9中含量的测定值，其重复性限（*r*）用外推法计算求得。

表9

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限（*r*）/% |
| 氧化钙 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| 注：重复性限（*r*）为2.8×S*r*，S*r*为重复性标准差。 |

4.7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表10所列允许差。

表10

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 允许差/% |
| 氧化钙 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

4 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。