

国家市场监督管理总局

**中国国家标准化管理委员会** 发布

201X-XX-XX实施

201X-XX-XX发布

稀土金属及其氧化物中稀土杂质

化学分析方法

铈中镧、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定

**Chemical analysis methods of rare earth impurities**

**in rare earth metals and their oxides-**

**Cerium-Determination of lanthanum, praseodymium,neodymium ,**

**samarium,europium,gadolinium,terbium,dysprosium,holmium,erbium,**

**thulium,ytterbium,lutetium and yttrium contents**

**（送审**稿）

(草稿)

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

H 14

GB/T 18115.2—201X

代替GB/T 18115.2—2006

**前 言**

GB/T 18115《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法》共分15个部分：

——第1部分：镧中铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定

——第2部分：铈中镧、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定

——第3部分：镨中镧、铈、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定

——第4部分：钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定

——第5部分：钐中镧、铈、镨、钕、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定

——第6部分：铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定

——第7部分：钆中镧、铈、镨、钕、钐、铕、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定

——第8部分：铽中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定

——第9部分：镝中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定

——第10部分：钬中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、铒、铥、镱、镥和钇的测定

——第11部分：铒中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铥、镱、镥和钇的测定

——第12部分：铥中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、镱、镥和钇的测定

——第13部分：镱中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镥和钇的测定

——第14部分：镥中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱和钇的测定

——第15部分：钇中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱和镥的测定

本部分为第2部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本部分代替GB/T 18115.2—2006《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法铈中镧、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》，本部分与GB/T 18115.2-2006相比主要技术变化如下：

方法1电感耦合等离子体光谱法

——xxxxxx

——xxxxx

方法2电感耦合等离子体质谱法

——xxxxxx

——xxxx

——增加了电感耦合等离子体串联质谱法（方法3）。

本部分由全国稀土标准化技术委员会提出并归口。

本部分方法3起草单位：江西理工大学

本部分参加方法3起草单位：国家钨与稀土产品质量监督检验中心、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、中国工程物理研究院化工材料研究所、

本部分参加方法3起草人员：吴伟明、刘和连、黄智敏。

本部分参加方法3主要验证人员：徐娜、宋立军、张衍、汤英、刘潮清、袁晓红、张其凯、蔡华强、居佳。

本部分所代替部分的历次版本发布情况为：

——GB/T 18115.2——2000、——GB/T 18115.2——2006。

稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法

铈中镧、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、

铒、铥、镱、镥和钇量的测定

电感耦合等离子体串联质谱法（方法3）

1 范围

本方法规定了氧化铈中氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥和氧化钇含量的测定方法。

本方法适用于氧化铈中氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥和氧化钇含量的测定。测定范围见表1。

本方法也适用于金属铈中镧、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇含量的测定。

表1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% | 氧化物 | 质量分数/% |
| 氧化镧 | 0.00002～0.020 | 氧化镝 | 0.00002～0.020 |
| 氧化镨 | 0.00005～0.020 | 氧化钬 | 0.00002～0.020 |
| 氧化钕 | 0.00002～0.020 | 氧化铒 | 0.00002～0.020 |
| 氧化钐 | 0.00002～0.020 | 氧化铥 | 0.00002～0.020 |
| 氧化铕 | 0.00002～0.020 | 氧化镱 | 0.00002～0.020 |
| 氧化钆 | 0.00005～0.020 | 氧化镥 | 0.00002～0.020 |
| 氧化铽 | 0.00005～0.020 | 氧化钇 | 0.00002～0.020 |

2 方法原理

试样以硝酸或盐酸溶解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，使用串联质谱法的标准模式测定钕、钐、铕、镝、钬、铒、铥和镱，氨气模式测定铽，氧气模式测定镧、镨、钆、镥和钇。测定时均以内标元素进行校正。

3 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和高纯去离子水。

3.1氯化铯，优级纯。

3.2氯化铊，优级纯。

3.3 过氧化氢（30%），优级纯。

3.4 硝酸（*ρ*1.42g/mL），优级纯。

3.5 硝酸（1+1）

3.6硝酸（1+19）

3.7铯内标溶液：称取0.1270g氯化铯（3.1），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（3.5），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铯。

3.8 铊内标溶液：称取0.1173g氯化铊（3.2），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（3.5），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铊。

3.9混合内标溶液：分别移取铯内标溶液（3.7）和铊内标溶液（3.8）各1.0 mL于同一1000 mL 容量瓶中，加10 mL 硝酸（3.4），以水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含铯和铊各1.0 μg。

3.10 氧化镧标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镧[*w*（La2O3/REO）99.999%, *w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化镧。

3.11氧化镨标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镨[*w*（Pr6O11/REO）99.999%, *w* ( REO）99.5%]，，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化镨。

3.12氧化钕标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钕[*w*（Nd2O3/REO）99.999%, *w* ( REO）99.5%]，，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化钕。

3.13氧化钐标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钐[*w*（Sm2O3/REO）99.999%, *w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化钐。

3.14 氧化铕标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铕[*w*（Eu2O3/REO）99.999%, *w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化铕。

3.15氧化钆标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钆[*w*（Gd2O3/REO）99.999%, *w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化钆。

3.16 氧化铽标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铽[*w*（Tb4O7/REO）99.999%, *w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化铽。

3.17氧化镝标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镝[*w*（Dy2O3/REO）99.999%，*w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化镝。

3.18氧化钬标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钬[*w*（Ho2O3/REO）99.999%， *w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化钬。

3.19 氧化铒标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铒[*w*（Er2O3/REO）99.999%，*w* ( REO）99.5%]置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化铒。

3.20氧化铥标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铥[*w*（Tm2O3/REO）99.999%，*w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化铥。

3.21氧化镱标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镱[*w*（Yb2O3/REO）99.999%， *w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化镱。

3.22氧化镥标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镥[*w*（Lu2O3/REO）99.999%， *w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化镥。

3.23 氧化钇标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钇[*w*（Y2O3/REO）99.999%， *w* ( REO）99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000*μg*氧化钇。

3.24 混合稀土标准溶液：分别移取2.00mL各稀土氧化物标准贮存溶液（3.10-3.23）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（3.5），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含除铈以外的各单一稀土氧化物分别为20.0*μg。*再将此溶液用硝酸（3.6）稀释成1mL含除铈以外的各单一稀土氧化物分别为1.00*μg*的标准溶液。

3.25氩气[*w*（Ar）99.99%]。

3.26氦气[*w*（He）99.99%]。

3.27氧气[*w*（O2）99.99%]。

3.28氨气-氦气（*w*（NH3）=10%- *w*（He）=90%）。

4 仪器

三重四极杆电感耦合等离子体质谱仪，质量分辨率优于（0.8±0.1）amu。

5 试样

5.1 氧化物试样于950℃灼烧1h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

5.2 金属试样去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

6 分析步骤

6.1 试料

按表2称取试样（5），精确至0.0001g。

表2

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土杂质（质量分数）/% | 试样量/g |
| 0.00002～0.0050 | 0.25 |
| ＞0.0050～0.020 | 0.1 |

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 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 分析试液的制备

将试料（5）置于50mL烧杯中，加5mL水、5mL硝酸（3.5）、2mL过氧化氢（3.3），低温加热至溶解完全，稍冷，移入50mL容量瓶,用水稀释至刻度，摇匀。

分取1.00 mL试液于10mL比色管中，用硝酸（3.6）稀释至刻度，混匀，待测。

6.5 标准系列溶液的配制

保持测定时内标浓度为50.0μg/L的混合内标液进行测定。有两种形式，加在标准溶液系列中或仪器在线加入。

准确移取0mL、0.010mL 、0.10mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL混合稀土标准溶液（3.24）于6个100 mL容量瓶中，用硝酸（3.6）稀释至刻度，混匀，待测。此标准系溶液1 mL含各单一稀土氧化物分别为0ng、0.1 ng、1.0 ng、10.0 ng、20.0 ng 、50.0 ng。没有内标在线加入系统的质谱仪器，此时应该在每个容量瓶中加入5.0 mL混合内标溶液（3.9）。

6.6 测定

6.6.1 质量数、测定模式和内标元素选择

测量各元素时，仪器测定时选择的离子质量数见表3。

表3

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 同位素质量数(Q1) | 测定质量数(Q2) | 反应模式 | 内标元素 |
| Y | 89 | 105 | 氧气模式 | 铯 |
| La | 139 | 155 | 氧气模式 | 铯 |
| Pr | 141 | 157 | 氧气模式 | 铯 |
| Nd | 146 | 146 | 标准模式 | 铯 |
| Sm | 147 | 147 | 标准模式 | 铯 |
| Eu | 151 | 151 | 标准模式 | 铯 |
| Gd | 160 | 176 | 氧气模式 | 铊 |
| Tb | 159 | 174 | 氨气模式 | 铊 |
| Dy | 163 | 163 | 标准模式 | 铊 |
| Ho | 165 | 165 | 标准模式 | 铊 |
| Er | 166 | 166 | 标准模式 | 铊 |
| Tm | 169 | 169 | 标准模式 | 铊 |
| Yb | 171 | 171 | 标准模式 | 铊 |
| Lu | 175 | 191/ | 氧气模式 | 铊 |

Q1为ICP-MS/MS的第一级质谱的质量数，Q2为ICP-MS/MS的第二级质谱的质量数。

6.6.2测定

将空白试验（6.3）溶液、分析试液（6.4）与标准系溶液（6.5）同时用电感耦合等离子体串联质谱仪，以1mL含铯50.0ng和铊50.0ng的混合内标溶液做内标进行测定。

7 分析结果的计算

将仪器测定得到的空白试验（6.3）溶液、分析试液（6.4）中待测元素的质量浓度按式（1）计算被测稀土元素的质量分数（%）：

………………………………（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*——仪器测得的分析试液（6.4）中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*c*0——仪器测得的空白试验（6.3）溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V*2——分析测试试液（6.4）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）。

表4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | *k* | 元素 | *k* |
| Y | 0.7874 | Tb | 0.8502 |
| La | 0.8526 | Dy | 0.8713 |
| Pr | 0.8277 | Ho | 0.8730 |
| Nd | 0.8573 | Er | 0.8745 |
| Sm | 0.8623 | Tm | 0.8756 |
| Eu | 0.8636 | Yb | 0.8782 |
| Gd | 0.8676 | Lu | 0.8794 |

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 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化镝 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.00020 | 0.00003 | 0.00020 | 0.00003 |
| 0.0050 | 0.00005 | 0.0050 | 0.00005 |
| 0.020 | 0.002 | 0.020 | 0.002 |
| 氧化镨 | 0.00005 | 0.00004 | 氧化钬 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.00003 | 0.00020 | 0.00003 |
| 0.005 | 0.0005 | 0.0050 | 0.00005 |
| 0.02 | 0.002 | 0.020 | 0.002 |
| 氧化钕 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化铒 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.00020 | 0.00003 | 0.00020 | 0.00003 |
| 0.0050 | 0.00005 | 0.0050 | 0.00005 |
| 0.020 | 0.002 | 0.020 | 0.002 |
| 氧化钐 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化铥 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.00020 | 0.00003 | 0.00020 | 0.00003 |
| 0.0050 | 0.00005 | 0.0050 | 0.00005 |
| 0.020 | 0.002 | 0.020 | 0.002 |
| 氧化铕 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化镱 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.00020 | 0.00003 | 0.00020 | 0.00003 |
| 0.0050 | 0.00005 | 0.0050 | 0.00005 |
| 0.020 | 0.002 | 0.020 | 0.002 |
| 氧化钆 | 0.00005 | 0.00004 | 氧化镥 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.00003 | 0.00020 | 0.00003 |
| 0.005 | 0.0005 | 0.0050 | 0.00005 |
| 0.02 | 0.002 | 0.020 | 0.002 |
| 氧化铽 | 0.00005 | 0.00004 | 氧化钇 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.00003 | 0.00020 | 0.00003 |
| 0.005 | 0.0005 | 0.0050 | 0.00005 |
| 0.02 | 0.002 | 0.020 | 0.002 |
| 注：重复性限(*r*)为2.8×*Sr*，*Sr*为重复性标准差。 | | | | | |

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表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  氧化钕  氧化铕  氧化铥  氧化镱  氧化镥  氧化钇 | 0.00002～0.00010  ＞0.00010～ 0.00080  ＞0.00080～0.0050  ＞0.0050～0.020 | 0.00002 0.0001  0.0006  0.003 | 氧化钐  氧化镝  氧化钬  氧化铒 | 0.00002～0.00010  ＞0.00010～ 0.00080  ＞0.00080～0.0050  ＞0.0050～0.020 | 0.00002 0.0001  0.0006  0.003 |
| 氧化镨  氧化钆  氧化铽 | ＞0.00005～0.00050  ＞0.00050～0.0050  ＞0.0050～0.020 | 0.00008  0.0006  0.003 |

9 质量保证和控制

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