XB

中华人民共和国工业和信息化部发布

××××-××-××实施

××××-××-××发布

镨钕钆金属化学分析方法

方法2：稀土元素配分量的测定

**Chemical analysis methods of praseodymium neodymium gadolinium alloy**

**Part 2 ：Determination of rare earth element contents**

(预审稿)

**XB/T XXX.2—201X**

中华人民共和国稀土行业标准

前  言

XB/T XXX-201X《镨钕钆金属化学分析方法》共分3个方法：

—— 方法1：镨、钕、钆量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

—— 方法2：配分量的测定 X射线荧光光谱法

—— 方法3：稀土杂质量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

本部分为XB/T XXX-201X的方法2。

本标准按照GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准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：包头稀土研究院。

本部分参加起草单位：中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、有研稀土股份有限公司、厦门稀土研究所、虔东稀土集团股份有限公司

本部分主要起草人：吴文琪、任旭东、聂成宏

镨钕钆金属化学分析方法 方法2：稀土元素配分量的测定 X射线荧光光谱法

1. 范围

本部分规定了镨钕钆合金中稀土元素分量的X射线荧光光谱测定方法。

本部分适用于镨钕钆合金中稀土元素分量的测定。各元素的测定范围见表1。

表1 各元素的测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 成分 | 测定范围（配分量）/% |
| Pr | 15.00-25.00 |
| Nd | 50.00-75.00 |
| Gd | 5.00-25.00 |
| La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y | 0.050-1.00 |

1. 方法原理

试样用硝酸分解，加去离子水定容，制成滤纸片薄样，用X-射线荧光光谱测定各稀土元素的X射线荧光强度，选择相应的数学模型，计算出待测元素的相对含量。

1. 试剂和材料

除非另有说明，本方法试剂均为符合国家标准或行业标准的分析纯试剂，所用水均为二级水。

3.1稀土氧化物： La2O3、CeO2、Pr6O11、Nd2O3、Sm2O3、Eu2O3、Gd2O3、Tb4O7、Dy2O3、Ho2O3、Er2O3、Tm2O3、Yb2O3、Lu2O3、Y2O3，要求稀土纯度＞99.99%，稀土总量＞99.5%，于950℃灼烧2h放入干燥器保存。

3.2硝酸（ρ1.42 g/ mL）。

3.3过氧化氢（30%）。

3.4硝酸（1+1）。

3.5混合稀土标准贮存溶液Ⅰ：准确称取稀土氧化物（3.1）La2O3 0.2345 g、CeO2 0.2457 g、Pr6O11 0.2416 g、Nd2O3 0.2333 g、Sm2O3 0.2319 g、Eu2O3 0.2316 g、Gd2O3 0.2305 g、Tb4O7 0.2352 g、Dy2O3 0.2295 g、Ho2O3 0.2291 g、Er2O3 0.2287 g、Tm2O3 0.2284 g、Yb2O3 0.2277 g、Lu2O3 0.2274 g、Y2O30.2540 g于300 mL烧杯中, 加50 mL硝酸（3.4），滴加适量过氧化氢（3.3），低温加热溶解至清亮，取下冷却，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含15种稀土元素各2 mg，共30 mg稀土金属。

3.6混合稀土标准贮存溶液Ⅱ： 分取混合稀土标准贮存溶液Ⅰ10 mL于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含15种稀土元素各0.2 mg，共3 mg稀土金属。

3.7镨钕钆合金试料PrNdGd-7、PrNdGd-15、PrNdGd-23：去皮钻成屑状后及时称样。

3.8滤纸片（φ50mm）:中速定量滤纸。

3.9 塑料环托：内径35mm，外径50mm，高8mm。

1. 仪器

4.1 X射线荧光光谱仪：Rh靶端窗X光管（最大功率不小于3kW）。

4.2 不锈钢样品杯。

4.3微量移液器：0.1mL—1.0mL可调。

4.4氩甲烷气：含90%的氩，10%的甲烷。

1. 试样

试样为屑状固体，剪成3mm见方的小片后称量；为防止试样氧化,称量后剩余试样密封保存。

1. 分析步骤

6.2.1试料

称取1.0000 g试样(5),精确至0.0001g。

6.2.2测定次数

称取两份试料进行平行测定,取其平均值。

6.3仪器工作条件

样品杯自旋，真空光路，管压50kV，管流60mA，无滤光片，细准直器，分光晶体LiF200，峰位及背景测量时间均为10s。其他条件见表2。

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表2 元素测量条件 | | | | | | | |
| 元素 | 谱线 | 探测器 | 峰位 /° | 背景偏角1 /° | 背景偏角2 /° | LL | UL |
| La | LA | Flow | 82.923 |  |  | 30 | 70 |
| Ce | LA | Flow | 79.032 |  |  | 30 | 70 |
| Pr | LB1 | Flow | 68.226 |  |  | 30 | 70 |
| Nd | LB1 | Flow | 65.093 |  |  | 30 | 70 |
| Sm | LB1 | Flow | 59.475 |  |  | 30 | 70 |
| Eu | LB1 | Flow | 56.935 |  |  | 30 | 70 |
| Gd | LB1 | Flow | 54.586 |  |  | 30 | 70 |
| Tb | LB1 | Flow | 52.356 |  |  | 30 | 70 |
| Dy | LB1 | Flow | 50.273 |  |  | 30 | 70 |
| Ho | LB1 | Flow | 48.301 |  |  | 30 | 70 |
| Er | LA | Flow | 52.610 |  |  | 30 | 70 |
| Tm | LA | Flow | 50.808 |  |  | 30 | 70 |
| Yb | LA | Flow | 49.082 |  |  | 30 | 70 |
| Lu | LA | Flow | 47.461 |  |  | 30 | 70 |
| Y | KA | Scint. | 23.754 | -0.756 | 0.845 | 30 | 70 |

6.4试样片的制备

准确称取镨钕钆合金试样1.0000g（精确至0.0001g）于100 mL烧杯中，缓慢滴加5mL硝酸（3.4），待反应停止后，低温加热溶解到清亮，冷却至室温。将溶液移入10 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液溶质总量为100 mg /mL。用微量移液器（4.3）吸取0.10 mL均匀滴在平铺于塑料环托（3.9）上的滤纸（3.8）上，放置10 min，在红外线灯下烘干待测。每个样品制备2片样片。

6.5标准样片的制备

根据镨钕钆合金中各元素的范围，拟定了系列标准（见表3）。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表3 镨钕钆合金系列标液元素配分 | | | | | | | | | | | | | | | |
|  | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y |
| 标液01 | 0.00 | 0.00 | 25.00 | 75.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 标液02 | 0.02 | 0.02 | 23.02 | 71.72 | 0.02 | 0.02 | 5.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 标液03 | 0.05 | 0.05 | 21.05 | 68.30 | 0.05 | 0.05 | 10.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 标液04 | 0.10 | 0.10 | 17.10 | 66.60 | 0.10 | 0.10 | 15.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 标液05 | 0.20 | 0.20 | 15.20 | 62.20 | 0.20 | 0.20 | 20.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 标液06 | 0.50 | 0.50 | 14.50 | 54.00 | 0.50 | 0.50 | 25.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 标液07 | 1.00 | 1.00 | 28.00 | 51.00 | 1.00 | 1.00 | 9.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 标液08 | 0.00 | 0.00 | 19.00 | 78.00 | 0.00 | 0.00 | 3.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 表4 镨钕钆标液的配制 | | | | |
|  | 混合液Ⅱ/mL | Pr6O11 /g | Nd2O3 /g | Gd2O3 /g |
| 镨钕钆标液01 | 0.00 | 0.3020 | 0.8747 | 0.0000 |
| 镨钕钆标液02 | 1.00 | 0.2779 | 0.8362 | 0.0576 |
| 镨钕钆标液03 | 2.50 | 0.2537 | 0.7960 | 0.1153 |
| 镨钕钆标液04 | 5.00 | 0.2054 | 0.7756 | 0.1729 |
| 镨钕钆标液05 | 10.00 | 0.1812 | 0.7231 | 0.2305 |
| 镨钕钆标液06 | 25.00 | 0.1691 | 0.6240 | 0.2882 |
| 镨钕钆标液07 | 50.00 | 0.3262 | 0.5832 | 0.0922 |
| 镨钕钆标液08 | 0.00 | 0.2296 | 0.9097 | 0.0346 |
|  |  |  |  |  |

制备方法：按表4镨钕钆标液01所示量分别称取Pr6O11、Nd2O3、Gd2O3于100 mL烧杯中，加5 mL硝酸（3.4），低温加热溶解至清亮，加入混合稀土标准贮存溶液Ⅱ（3.6），低温蒸至5 mL以下，冷却后移入10mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀,此标准溶液溶质总量为100 mg /mL。用微量移液器（4.3）吸取0.10 mL均匀滴在平铺于塑料环托（3.9）上的滤纸（3.8）上，放置10 min，在红外线灯下烘干待测。

标02到标08样片的制备同上。

6.6工作曲线的确定

将按6.5制备的标准样片放入样品杯，按仪器工作条件（6.3）测量，选定数学模型进行回归分析，确定工作曲线。

6.7 试样片测定

将按6.4制备的标准样片放入样品杯，按仪器工作条件（6.3）进行测定，取平均值。

1. 分析结果的计算与表述

根据将测定结果（6.7）归一化处理，按式（1）计算各元素配分量。

………………………………（1）

式中：

Ni—归一化后元素i的配分量；

Wi—测定的元素i的配分量；

∑Wi—测定的各元素的配分量之和；

* 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4中含量的测定值，其重复性限（*r*）用外推法计算求得。

表5

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素名称 | 配分量/% | 重复性限（r）% |
| Pr | 18.71 |  |
| 20.56 |  |
| 22.33 |  |
| Nd | 58.73 |  |
| 64.60 |  |
| 70.39 |  |
| Gd | 7.01 |  |
| 14.44 |  |
| 22.26 |  |
| Y、La、Ce、Sm、Eu、Dy、Tb、Ho、Er、Tm、Yb、Lu | 0.05 |  |
| 1.0 |  |
| 注：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 | | |

* 1. 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

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 配分量/% | 允许差/% |
| 镨 | 15.0～25.0 |  |
| 钕 | 50.0～75.0 |  |
| 钆 | 0.00～10.0 |  |
| ＞10.0～25.0 |  |
| 钇、镧、铈、钐、铕、镝、铽  钬、铒、铥、镱、镥 | 0.05～0.2 |  |
| ＞0.2～1.0 |  |

1. 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。