

**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

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

（报批稿）

**GB/T18115.2—201X**

代替GB/T 18115.2-2006

**中华人民共和国国家标准**

ICS 77.120.99

H 14

前 言

GB/T18115《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法》共分为15部分：

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

——第12部分：钇中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱和镥量的测定；

——第13部分：铥中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、镱、镥和钇量的测定；

——第14部分：镱中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镥和钇量的测定；

——第15部分：镥中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铥、铒、镱和钇量的测定；

本部分为GB/T18115的第2部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009规则起草。

本部分代替GB/T18115.2-2006《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》。

本部包含3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3电感耦合等离子体串联质谱法。当3个方法的分析范围出现重叠时，以方法2作为仲裁方法。

本部分与GB/T 18115.2-2006 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

——修改了方法1的测量范围，将氧化镧下限由0.005%调整为0.003%；将氧化镝、氧化钆下限由0.005%调整为0.002%；氧化钐、氧化铕、氧化铒、氧化铥、氧化钇下限由0.0025%调整为0.0020%(见第1章表1，2006版的第1章)；

——修改方法1中1条参考谱线为：Sm 359.620 nm修改为Sm 359.260 nm（见第2章表6，2006版的表3）

——修改方法1中试样溶液制备条件。 由“加入10mL硝酸（2.2.4），低温加热溶解试样至清”改为“加入10mL硝酸（2.2.4），加入5mL过氧化氢(2.2.1)低温加热溶解试样至清”（见2.2.5，2006版的3.7）；

——修改了方法1中重复性限和允许差（见表6、表7，2006版的表5、表6）；

——增加了空白试验（见2.5.4）；

——修改方法2中试剂硝酸（1+19）为硝酸（1+49）（见3.2.8，2006版的12.7）；

——修改盐酸淋洗液（0.015mol/L）为盐酸淋洗液（0.0075mol/L）（见3.2.13，2006版的12.10）；

——修改方法1、2中试样，将原“氧化物试样于900℃烘干1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量”，修改为“氧化物试样于105℃烘干1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量”（见2.4.1、3.4.1，2006版的5.1、14.1）；

——修改了方法2的测定范围：氧化镧、氧化钕由“0.0001%~0.030%”调整为“0.00002%~0.020%”；氧化镨由“0.0001%~0.030%”调整为“0.00005%~0.020%”；氧化钆、氧化铽由“0.0001%~0.010%”调整为“0.00005%~0.020%”；其他由“0.0001%~0.010%”调整为“0.00002%~0.020%”。（见第1章表2，2006版的表7）；

——修改了方法2中试料：“稀土杂质（质量分数）0.0001%~0.0050%，试样量0.25g”修改为“稀土杂质（质量分数）0.00002%~0.0050%,试样量0.25g”，“稀土杂质（质量分数）>0.0050%~0.05%，试样量0.1g”修改为“稀土杂质（质量分数）>0.0050%~0.020%，试样量0.1g”。（见表10，2006版的表8）；

——修改了方法2中直接测定用分析试液的制备,将“用水稀释至刻度”，修改为“用硝酸（3.2.8）稀释至刻度”。（见3.5.4.2，2006版的15.4.2）；

——修改了方法2中基体的分离，将“用洗脱液（3.2.14）洗脱7min，将富集在分离柱上的钆和铽洗脱出来，分离液收集于10mL比色管中”修改为“用洗脱液（3.2.14）洗脱一定时间，将富集在分离柱上的钆和铽洗脱出来，分离液收集于10mL或25mL比色管中”。（见3.2.4.3.2，2006版的15.4.3.2）；

——修改了方法2中测定钆和铽用试液的制备，将“于收集分离液的10mL比色管中，加入0.5mL铯内标溶液（3.2.20），以水稀释至刻度，混匀。”修改为“于收集分离液的10mL或25mL比色管中，加入0.50mL或1.25mL铯内标溶液（3.2.20），以水稀释至刻度，混匀”。（见3.5.4.3.3，2006版的15.4.3.3）；

——增加方法2中基体分离后（钆和铽）测定用分析试液的制备。（见3.5.4.4）；

——修改了方法2中重复性和允许差（见表13、表14，2006版的表10、表11）；

——增加了电感耦合等离子体串联质谱法（方法3）（见第4章）。

本部分由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本部分起草单位：淄博加华新材料资源有限公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、江西理工大学、包头稀土研究院、江阴加华新材料资源有限公司、包头华美稀土高科有限公司、广东珠江稀土有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、赣县红金稀土有限公司、湖南稀土金属材料研究院、虔东稀土集团股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、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。

本部分主要起草人：刘延谟、曹俊杰、吴伟明、张秀艳、王淼、都业俭、刘和连、常诚、张莉、李淑萍、黄智敏、于亚辉、倪菊华、单丽娟、董丽洁、姚京璧、包香春、鲍叶琳、张术杰、薛建萍、刘志宏、温斌、刘竹英、范素珍、梁斌、刘荣丽、宋伟新、蒙文飞、王金凤、王宝华、张鑫、田佳、徐娜、宋立军、张衍、汤英、刘潮清、袁晓红、张其凯、蔡华强、居佳、肖石妹、王贵超、陆翌欣、张玉龙、曾石发、童迎东。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 18115.2-2000、GB/T 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

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

1范围

本部分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。

本部分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。

本部分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。

本部分共包含三个方法：方法1电感耦合等离子体发射光谱法，方法2电感耦合等离子体质谱法，方法3电感耦合等离子体串联质谱法。方法1测定范围见表1，方法2测定范围见表2，方法3测定范围见表3。当三个方法的分析范围出现重叠时，以方法2作为仲裁方法。

表1 方法1测量范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 质量分数/% | 测定元素 | 质量分数/% |
| 氧化镧氧化镨氧化钕氧化钐氧化铕氧化钆氧化铽 | 0.0030~0.100.0050~0.100.0050~0.100.0020~0.100.0020~0.0500.0025~0.100.0050~0.10 | 氧化镝氧化钬氧化铒氧化铥氧化镱氧化镥氧化钇 | 0.0020~0.100.0025~0.0500.0020~0.0500.0020~0.0500.0010~0.0200.0010~0.0200.0020~0.050 |

表2 方法2测量范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 质量分数/% | 测定元素 | 质量分数/% |
| 氧化镧氧化镨氧化钕氧化钐氧化铕氧化钆氧化铽 | 0.00002 ~ 0.0200.00005 ~ 0.0200.00002 ~ 0.0200.00002 ~ 0.0200.00002 ~ 0.0200.00005 ~ 0.0200.00005 ~ 0.020 | 氧化镝氧化钬氧化铒氧化铥氧化镱氧化镥氧化钇 | 0.00002 ~ 0.0200.00002 ~ 0.0200.00002 ~ 0.0200.00002 ~ 0.0200.00002 ~ 0.0200.00002 ~ 0.0200.00002 ~ 0.020 |

表3 方法3测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 质量分数/% | 测定元素 | 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1：电感耦合等离子体发射光谱法

2.1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，进行光谱测定，以基体匹配法校正基体对测定的影响。

2.2试剂

2.2.1 过氧化氢（30%），优级纯。

2.2.2 盐酸 (1+1)，优级纯。

2.2.3 盐酸 (1+19)，优级纯。

2.2.4 硝酸 （1+1），优级纯。

2.2.5 氧化铈基体溶液：称取5.0000g经900℃灼烧1h的氧化铈[*w*（CeO2/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于200mL烧杯中，加50mL硝酸（2.2.4），加10mL过氧化氢（2.2.1）， 低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度,混匀。此溶液1mL含25mg氧化铈。

2.2.6 氧化镧标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化镧[*w*（La2O3/REO）≥99.99%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL 盐酸 （2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镧。

2.2.7 氧化镨标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化镨[*w*（Pr6O11/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镨。

2.2.8 氧化钕标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化钕[*w*（Nd2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钕。

2.2.9 氧化钐标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化钐[*w*（Sm2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钐。

2.2.10 氧化铕标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化铕[*w*（Eu2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铕。

2.2.11 氧化钆标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化钆[*w*（Gd2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钆。

2.2.12 氧化铽标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃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（2.2.4），加10mL过氧化氢（2.2.1）， 低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度,混匀。此溶液1mL含1mg氧化铽。

2.2.13 氧化镝标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化镝[*w*（Dy2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镝。

2.2.14 氧化钬标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化钬[*w*（Ho2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钬。

2.2.15 氧化铒标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化铒[*w*（Er2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铒。

2.2.16 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盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铥。

2.2.17 氧化镱标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化镱[*w*（Yb2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镱。

2.2.18 氧化镥标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化镥[*w*（Lu2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镥。

2.2.19 氧化钇标准贮存溶液：称取0.1000g经900℃灼烧1h的氧化钇[*w*（Y2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（2.2.2），低温加热溶清后冷却至室温，溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钇。

2.2.20 氩气[*w*（Ar）≥99.99％]。

2.3仪器

2.3.1电感耦合等离子体发射光谱仪，分辨率小于0.006nm（200nm处）。

2.3.2光源：氩等离子体光源。

2.4试样

2.4.1 氧化物试样于105 ℃烘1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

2.4.2 金属试样应去掉表面氧化层，取样后立即称量。

2.5 分析步骤

2.5.1.1 氧化物试样

称取0.500g试样（2.4.1），精确至0.0001g。

2.5.1.2 金属试样

称取0.407g试样（2.4.2），精确至0.0001g。

2.5.2 测定次数

称取两份试样，进行平行测定，取其平均值。

2.5.3 试样溶液的制备

将试样（2.5.1）至于100mL烧杯中，加入10mL水，加入10mL硝酸（2.2.4），滴加5mL过氧化氢（2.2.1）低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀待用。

2.5.4 空白实验

随同试样做空白试验。

2.5.5 标准系列溶液的配制

将氧化铈基体溶液（2.2.5）和各稀土氧化物标准溶液（2.2.6～2.2.19）按表4分别移入6个100mL容量瓶中，加入5mL硝酸（2.2.4），以水稀释至刻度，混匀，制得标准系列溶液待用。

表4 标准系列

|  |  |
| --- | --- |
| 标液标号 | 各稀土（以氧化物计）质量浓度/（µg / mL ） |
| 氧化铈 | 氧化镧 | 氧化镨 | 氧化钕 | 氧化钐 |
| 1 | 5000 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 5000 | 0.15 | 0.25 | 0.25 | 0.10 |
| 3 | 5000 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.25 |
| 4 | 5000 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 1.00 |
| 5 | 5000 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 2.50 |

表4标准系列（续1）

|  |  |
| --- | --- |
| 标液标号 | 各稀土（以氧化物计）质量浓度/（µg / mL ） |
| 氧化铕 | 氧化钆 | 氧化铽 | 氧化镝 | 氧化钬 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0.10 | 0.10 | 0.25 | 0.10 | 0.125 |
| 3 | 0.25 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.25 |
| 4 | 1.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 1.00 |
| 5 | 2.50 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 2.50 |

表4标准系列（续2）

|  |  |
| --- | --- |
| 标液标号 | 各稀土（以氧化物计）质量浓度/（µg / mL ） |
| 氧化铒 | 氧化铥 | 氧化镱 | 氧化镥 | 氧化钇 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0.10 | 0.10 | 0.050 | 0.050 | 0.10 |
| 3 | 0.25 | 0.25 | 0.10 | 0.10 | 0.25 |
| 4 | 1.00 | 1.00 | 0.40 | 0.40 | 1.00 |
| 5 | 2.50 | 2.50 | 1.00 | 1.00 | 2.50 |

注：仪器输入各标准系列浓度值时，分别加上氧化铈纯基体值。

2.5.6 空白试验系列溶液的配制

表5 空白试验

|  |  |
| --- | --- |
| 标液标号 | 各稀土（以氧化物计）质量浓度/（µg / mL ） |
| 氧化铈 | 氧化镧 | 氧化镨 | 氧化钕 | 氧化钐 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 3 | 0 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 |

表5空白试验（续1）

|  |  |
| --- | --- |
| 标液标号 | 各稀土（以氧化物计）质量浓度/（µg / mL ） |
| 氧化铕 | 氧化钆 | 氧化铽 | 氧化镝 | 氧化钬 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 3 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 |

表5空白试验（续2）

|  |  |
| --- | --- |
| 标液标号 | 各稀土（以氧化物计）质量浓度/（µg / mL ） |
| 氧化铒 | 氧化铥 | 氧化镱 | 氧化镥 | 氧化钇 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 3 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.025 |

2.6 测定

2.6.1 推荐分析线见表6

表6 推荐线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析线(nm) | 元素 | 分析线(nm) |
| La | 333.749 | Dy | 340.780 |
| 399.575 | Ho | 345.600 |
| Pr | 410.072 | Er | 326.478 |
| 422.532 | 337.275 |
| Nd | 406.108 | Tm | 313.125 |

表6推荐线（续）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析线(nm) | 元素 | 分析线(nm) |
| Nd | 430.357 | Tm | 346.220 |
| Sm | 359.260 | Yb | 328.937 |
| Eu | 281.393 | 369.419 |
| 381.967 | Lu | 219.556 |
| 412.972 | 261.541 |
| Gd | 310.050 | Y | 371.029 |
| Tb | 332.440 | 377.433 |
| 367.636 | 437.494 |

2.6.2 将分析试液（2.5.3）、空白试液（2.5.4）与标准系列溶液（2.5.5）、空白试验系列溶液（2.5.6）同时进行氩等离子体光谱测定。

2.7 分析结果的表述

按式（1）计算待测稀土元素的质量分数*w*：

*k· （ρ-ρ0） ·V0* × 10~6

 *w（X）*= × 100% ……………..(1)

 *m0*

式中：

*k* ──各元素单质与其氧化物的换算系数，见表5。计算氧化物含量时*k*=1；

*ρ0* ──自空白工作曲线上查得被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ*──自工作曲线上查得被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V*0 ──试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m0* ──试料的质量，单位为克（g）。

表7单质与氧化物换算系数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | *k* | 元素 | *k* |
| La | 0.8526 | Dy | 0.8713 |
| Pr | 0.8277 | Ho | 0.8730 |
| Nd | 0.8573 | Er | 0.8745 |
| Sm | 0.8624 | Tm | 0.8756 |
| Eu | 0.8636 | Yb | 0.8782 |
| Gd | 0.8676 | Lu | 0.8794 |
| Tb | 0.8502 | Y | 0.7874 |

2.8 精密度

2.8.1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8数据采用线性内插法求得：

表8 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数/% | 重复性限（r） | 被测元素 | 质量分数/% | 重复性限（r）  |
| 氧化镧 | 0.0030 | 0.0001 | 氧化镝 | 0.0021 | 0.0002 |
| 0.0092 | 0.0003 | 0.0096 | 0.0010 |
| 0.032 | 0.001 | 0.039 | 0.002 |
| 0.083 | 0.001 | 0.093 | 0.001 |
| 氧化镨 | 0.0052 | 0.0010 | 氧化钬 | 0.0027 | 0.0003 |
| 0.0085 | 0.0022 | 0.0066 | 0.0005 |
| 0.035 | 0.002 | 0.020 | 0.001 |
| 0.093 | 0.002 | 0.047 | 0.001 |
| 氧化钕 | 0.0049 | 0.0005 | 氧化铒 | 0.0022 | 0.0002 |
| 0.0098 | 0.0018 | 0.0052 | 0.0004 |
| 0.035 | 0.002 | 0.020 | 0.001 |
| 0.094 | 0.002 | 0.047 | 0.001 |
| 氧化钐 | 0.0021 | 0.0003 | 氧化铥 | 0.0023 | 0.0001 |
| 0.0040 | 0.0003 | 0.0050 | 0.0002 |
| 0.019 | 0.001 | 0.020 | 0.001 |
| 0.047 | 0.001 | 0.047 | 0.001 |
| 氧化铕 | 0.0022 | 0.0001 | 氧化镱 | 0.0012 | 0.0001 |
| 0.0059 | 0.0003 | 0.0026 | 0.0002 |
| 0.020 | 0.001 | 0.008 | 0.001 |
| 0.046 | 0.001 | 0.019 | 0.001 |
| 氧化钆 | 0.0022 | 0.0001 | 氧化镥 | 0.0012 | 0.0001 |
| 0.010 | 0.0007 | 0.0023 | 0.0003 |
| 0.035 | 0.001 | 0.0085 | 0.0003 |
| 0.093 | 0.001 | 0.018 | 0.001 |
| 氧化铽 | 0.0054 | 0.0007 | 氧化钇 | 0.0021 | 0.0001 |
| 0.0100 | 0.0008 | 0.0044 | 0.0002 |
| 0.034 | 0.001 | 0.019 | 0.001 |
| 0.092 | 0.001 | 0.046 | 0.001 |
| 注：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 |

2.8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表9所列允许差。

表9 允许差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数/% | 允许差/% | 被测元素 | 质量分数/% | 允许差/% |
| 氧化镧 | 0.0030～0.0050>0.0050 ～0.0080>0.0080～0.010>0.010～0.040>0.040～0.070>0.070～0.10 | 0.00080.00100.00150.00300.00500.010 | 氧化铕氧化铒氧化钐氧化钇氧化铥 | 0.0020～0.0035>0.0035～0.0055>0.0055～0.0075>0.0075～0.010>0.010～0.025>0.025～0.050 | 0.00100.00120.00200.00250.00300.0050 |
| 氧化镨氧化钕氧化铽 | 0.0050～0.0060>0.0060～0.0080>0.0080 ～0.010>0.010～0.050>0.050～0.070>0.070～0.10 | 0.00100.00150.00200.00300.00500.010 | 氧化钬 | 0.0025～0.0035>0.0035～0.0055>0.0055～0.0075>0.0075～0.010>0.010～0.025>0.025～0.050 | 0.00100.00120.00200.00250.00300.0050 |
| 氧化钆氧化镝 | 0.0020～0.0060>0.0060 ～0.0080>0.0080～0.010>0.010～0.050>0.050～0.070>0.070～0.10 | 0.00100.00150.00200.00300.00500.010 | 氧化镱氧化镥 | 0.0010～0.0020>0.0020～0.0030>0.0030～0.0040>0.0040～0.0060>0.0060～0.010>0.010～0.020 | 0.00050.00100.00120.00150.00180.0020 |

3 方法2：电感耦合等离子体质谱法

3.1 方法原理

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

3.2 试剂

3.2.1 无水碳酸钠，基准物质。

3.2.2 氯化铯，优级纯。

3.2.3 过氧化氢（30%），优级纯。

3.2.4 盐酸（*ρ*1.19g/mL），优级纯。

3.2.5硝酸（*ρ*1.42g/mL），优级纯。

3.2.6 盐酸（1+99）。

3.2.7 硝酸（1+1）。

3.2.8 硝酸（1+49）。

3.2.9 硝酸（2+998）。

3.2.10硝酸银溶液（5g/L）。

3.2.11甲基红-溴甲酚绿指示剂：10mL甲基红乙醇溶液（2g/L）与30mL溴甲酚绿乙醇溶液（1g/L）混合。

3.2.12盐酸标准溶液[c（HCl）≈ 2mol/L]。

3.2.12.1 配制：移取350mL盐酸（3.2.4）置于2000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

3.2.12.2标定：称取3份2.3000g预先在300℃灼烧2h并于干燥器中冷却至室温的无水碳酸钠（3.2.1），分别置于3个250mL锥形瓶中，各加入50mL～60mL水、2~3滴甲基红~溴甲酚绿指示剂（3.2.11），用盐酸标准溶液（3.2.12）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（3.2.12）体积的极差不应超过0.1mL。

随同标定做空白试验。

按式（1）计算盐酸标准溶液（3.2.12）的浓度（mol/L）：

$ω\left（RE\right）=\frac{\left(m\_{2}-m\_{1}-m\_{0}\right)×V\_{0}×0.8730}{m×V\_{1}}×100+\frac{\left（ρ-ρ\_{0}\right）×V\_{0}×0.8730×10^{-6}}{m×V\_{1}}×100$………………………… (1)

式中：

m——碳酸钠的质量，单位为克（g）；

0.05299——与1.00mmol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（3.2.12）的体积，单位为毫升（mL）；

V0——滴定空白溶液消耗盐酸标准溶液（3.2.12）的体积，单位为毫升（mL）。

3.2.13 盐酸淋洗液（0.0075mol/L）：用盐酸标准溶液（3.2.12）稀释。

3.2.14 盐酸洗脱液（0.50mol/L）：用盐酸标准溶液（3.2.12）稀释。

3.2.15 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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化镧。

3.2.16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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化镨。

3.2.17 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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化钕。

3.2.18 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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化钐。

3.2.19 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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化铕。

3.2.20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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化钆。

3.2.21 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（3.2.7），加2mL过氧化氢（3.2.3），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化铽。

3.2.22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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化镝。

3.2.23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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化钬。

3.2.24 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（3.2.7）。低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含1000µg氧化铒。

3.2.25 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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化铥。

3.2.26 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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化镱。

3.2.27 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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化镥。

3.2.28 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（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000µg氧化钇。

3.2.29 混合稀土标准溶液：分别移取2.00mL稀土氧化物标准贮存溶液（3.2.15～3.2.28）于同一100mL容量瓶中，加10mL硝酸（3.2.7），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含各单一稀土氧化物分别为20.0μg。再将此溶液用硝酸（3.2.7）稀释成1mL含各单一稀土氧化物分别为1.00μg的标准溶液。

3.2.30铯内标溶液：称取0.1270g氯化铯（3.2.2），加10mL水，溶解完全，加10ml硝酸（3.2.7），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铯。再将此溶液用硝酸（3.2.8）逐步稀释成1mL含1μg铯的内标溶液。

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

3.2.32 负载TODGA硅藻土：硅藻土经去离子水洗3次，无水乙醇洗2次，置于烘箱中60℃烘干6 h，冷却备用。于三角瓶中加入100g制备好的硅藻土，再加入50 mLTODGA与丙酮（1:10）的混合物，加塞震荡3 h，转移至250mL烧杯，每30min搅拌一次，搅拌10-12次，待丙酮挥发近干后，置于烘箱中，于40℃~50℃烘干，备用。

3.2.33 氩气[*w*（Ar）≥99.99％]。

3.3仪器

3.3.1 电感耦合等离子体质谱仪：质量分辨率优于（0.8±0.1）amu。

3.3.2 微柱分离装置：流路见图1。将C272微型分离柱（3.2.31）用内径0.8mm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。



**图1 微型柱分离富集装置流路图**

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；

平衡（再生）——V1A~V2B~V3A。

3.3.3 TODGA基体分离装置

3.3.3.1分离柱填装：取处理好的硅藻土填料（3.2.32），用硝酸（3.2.9）湿法装柱，色谱柱(内径1 cm)的有效高度为20 cm，装好后上加脱脂棉固定，装置见图2。

3.2.2分离柱再生：用硝酸（3.2.9）淋洗分离柱至无氯离子（用硝酸银（3.2.10）检验）。



图2 TODGA基体分离装置

3.4 试样

3.4.1 氧化物试样于105℃烘干1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

3.4.2 金属试样应去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

3.5分析步骤

3.5.1 试料

按表10称取试样（3.4），精确至0.0001g。

表10称样量

|  |  |
| --- | --- |
| 被测元素质量分数/% | 试样量/g |
| 0.00002～0.0050 | 0.25 |
| >0.0050～0.020 | 0.10 |

3.5.2 测定次数

称取两份试料，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 试料溶液的制备

将试料（3.5.1）置于50mL烧杯中，加入5mL水，5mL硝酸（3.2.7），1mL过氧化氢（3.2.3）低温加热至溶解完全，低温加热蒸干后，立即取下，稍冷，用少量盐酸淋洗液（3.2.13）溶解盐类，移入50mL容量瓶中，以盐酸淋洗液（3.2.13）稀释至刻度，混匀。

3.5.4.2 直接测定用分析试液的制备

分取5.00mL试液（3.5.4.1）于50mL容量瓶中，加入2.50mL铯内标溶液（3.2.30），用硝酸（3.2.8）稀释至刻度，混匀。

3.5.4.3微柱分离后（钆和铽）测定用分析试液的制备

3.5.4.3.1 分离柱的准备

将微型分离柱（3.2.31）充水去气，预先以盐酸洗脱液（3.2.14）洗涤30min，再以盐酸淋洗液（3.2.13）平衡后，备用。将微型分离柱用内径为0.8mm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1.00mL/min，洗脱液管路流速均为（1.0±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。

3.5.4.3.2 基体的分离

将淋洗液管路和洗脱液管路分别插入淋洗液（3.2.13）和洗脱液（3.2.14）中，用淋洗液（3.2.13）平衡分离柱6min，将试液管路插入试液（3.5.4.1）中，待试液（3.5.4.1）充满管路后，切换旋转阀1，准确采集1.00mL试液（3.5.4.1）。将阀1切换至原位，用淋洗液（3.2.13）淋洗分离柱20min,将基体铈洗出，排至废液中。切换旋转阀2，用洗脱液（3.2.14）洗脱1min后，切换旋转阀3，继续用洗脱液（3.2.14）洗脱一定时间，将富集在分离柱上的钆和铽洗脱出来，分离液收集于10mL或25mL比色管中，阀3切换至原位。10min后，将阀2切换至原位。

注 因分离柱性能有差异，洗脱液采集时间实验操作见附录A。

3.5.4.3.3 测定钆和铽用试液的制备

于收集分离液的10mL或25mL比色管中，加入0.50mL或1.25mL铯内标溶液（3.2.30），以水稀释至刻度，混匀。

3.5.4.4TODGA分离基体后（钆和铽）测定用分析试液的制备

3.5.4.4.1分离柱的准备

用20mL硝酸（3.2.9）平衡分离柱，备用。

3.5.4.4.2基体的分离

将试料（3.5.1）置于50mL烧杯中，加入5mL水，5mL硝酸（3.2.7），1mL过氧化氢（3.2.3）低温加热至溶解完全，移入50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。准确移取5.00mL分析试液，加入分离柱。打开阀口用150mL -200mL硝酸（3.2.9）淋洗分离柱（流速不大于0.5mL/min），分离基体铈，淋洗液排至废液杯中，直至淋洗液中铈的含量小于1µg/mL。然后用20mL盐酸（3.2.6）洗脱，洗脱液排至废液杯中，继续用盐酸（3.2.6）洗脱待测元素，收集40 mL分离液于50mL比色管中,加入2.50mL铯内标溶液（3.2.30），以水稀释至刻度，混匀，待测。

3.5.5 标准系列溶液的配制

准确移取0mL、0.010mL、0.10mL、1.00mL、2.00mL、5.00mL混合稀土标准溶液（3.2.29）于6个100mL容量瓶中，加入5.0mL铯内标溶液（3.2.30），以水稀释至刻度，混匀，待测。此标准系列溶液1mL含单一稀土氧化物分别为0ng、0.1ng、1.0ng、10.0ng、20.0ng、50.0ng。

3.5.6 测定

3.5.6.1.测量元素同位素质量数见表11。

表11测量元素同位素质量数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测定同位素质量数 | 校正方程 | 元素 | 测定同位素质量数 |
| La | 139 |  | Dy | 163，164 |
| Ce\* | 140 |  | Ho | 165 |
| Pr | 141 | I141Pr=I141测~7.9730（I143测~0.7093×I146测） | Er | 166 |
| Nd | 146，144 |  | Tm | 169 |
| Sm | 147，149 |  | Yb | 171 |
| Eu | 151 |  | Lu | 175 |
| Gd\* | 160 |  | Y | 89 |
| Tb\* | 159 |  | Cs | 133 |
| \*元素用于分离试液的测定。 |

3.5.6.2.将空白试验（3.5.3）溶液，分析试液（3.5.4.2）、（3.5.4.3.3）或分析试液（3.5.4.4.2）与标准系列溶液（3.5.5）同时进行氩等离子体质谱测定。

3.6 分析结果的计算

待测稀土元素以质量分数计*w*，按公式（2）计算：

$ω\left（RE\right）=\frac{\left(m\_{2}-m\_{1}-m\_{0}\right)×V\_{0}×0.8730}{m×V\_{1}}×100+\frac{\left（ρ-ρ\_{0}\right）×V\_{0}×0.8730×10^{-6}}{m×V\_{1}}×100$%……………………… (2)

式中：

*k*——各元素单质与其氧化物的换算系数，见表12。计算氧化物含量时，*k*=1 ；

*ρ*——分析试液（3.5.4.2）、（3.5.4.3.3）或分析试液（3.5.4.4.2）中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*ρ0*——空白试验（3.5.3）溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V*2——分析试液（3.5.4.2）、（3.5.4.3.3）或分析试液（3.5.4.4.2）中的体积，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——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

表12换算系数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | *k* | 元素 | *k* |
| LaPrNdSmEuGdTb | 0.85260.82770.85730.86240.86360.86760.8502 | DyHoErTmYbLuY | 0.87130.87300.87450.87560.87820.87940.7874 |

3.7 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13数据采用线性内插法求得：

表 13 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数/% | 重复性限(r)/% | 被测元素 | 质量分数/% | 重复性限(r)/% |
| 氧化镧 | 0.00007 | 0.00005 | 氧化镝 | 0.00003 | 0.00001  |
| 0.00013 | 0.00003 | 0.00012 | 0.00001 |
| 0.0021 | 0.0003 | 0.0010 | 0.0001 |
| 0.011 | 0.001 | 0.0094 | 0.0008 |
| 0.024 | 0.003 | 0.017 | 0.002 |
| 氧化镨 | 0.00009 | 0.00002 | 氧化钬 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.00011 | 0.00002 |
| 0.0040 | 0.0003 | 0.0010 | 0.0001 |
| 0.010 | 0.002 | 0.0095 | 0.0007 |
| 0.018 | 0.002 | 0.017 | 0.002 |
| 氧化钕 | 0.00005 | 0.00002 | 氧化铒 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.00008 | 0.00002 | 0.00011 | 0.00002 |
| 0.0015 | 0.0002 | 0.0010 | 0.0001 |
| 0.0087 | 0.0006 | 0.0094 | 0.0007 |
| 0.019 | 0.002 | 0.016 | 0.002 |
| 氧化钐 | 0.00003 | 0.00002 | 氧化铥 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.00012 | 0.00001 | 0.00011 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.0010 | 0.0001 |
| 0.0097 | 0.0007 | 0.0095 | 0.0007 |
| 0.019 | 0.002 | 0.018 | 0.002 |
| 氧化铕 | 0.00005 | 0.00005 | 氧化镱 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.00012 | 0.00002 | 0.00011 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.0010 | 0.0001 |
| 0.0096 | 0.0009 | 0.0097 | 0.0007 |
| 0.018 | 0.002 | 0.016 | 0.002 |
| 氧化钆 | 0.00012 | 0.00002 | 氧化铽 | 0.00012 | 0.00002 |
| 0.0009 | 0.0001 | 0.0010 | 0.0001 |
| 0.0096 | 0.0020 | 0.010 | 0.002 |
| 0.016 | 0.002 | 0.016 | 0.002 |
| 氧化镥 | 0.00003 | 0.00001 | 氧化钇 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.00012 | 0.00001 | 0.00010 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.0008 | 0.0001 |
| 0.0095 | 0.0007 | 0.0087 | 0.0005 |
| 0.017 | 0.002 | 0.016 | 0.002 |
| 注：重复性限（*r*）为2.8×S*r*，S*r*为重复性标准差。 |

3.7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表14所列允许差。

表 14 允许差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数/% | 允许差（*r*）/% | 被测元素 | 质量分数/% | 允许差（*r*）/% |
| 氧化镧氧化钕 | 0.00002~0.0001>0.0001~0.0003>0.0003~0.0010>0.0010~0.0030>0.0030~0.0080>0.0080~0.010>0.010~0.020 | 0.000080.00010.00020.00050.00100.00200.005 | 氧化钐氧化铕氧化镝氧化钬氧化铒氧化铥氧化镱氧化镥氧化钇 | 0.00002~0.0001>0.0001~0.0003>0.0003~0.0010>0.0010~0.0030>0.0030~0.0080>0.0080~0.020 | 0.000080.00010.00020.00050.00100.0020 |
| 氧化镨氧化钆氧化铽 | 0.00005~0.0002>0.0002~0.0005>0.0005~0.0020>0.0020~0.0050>0.0050~0.020 | 0.00010.00020.00040.00100.0020 |

4 方法3：电感耦合等离子体串联质谱法

4.1 方法原理

试样以硝酸和过氧化氢溶解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，使用串联质谱法的无碰撞/反应气体模式测定钕、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。

4.2 试剂

4.2.1 氯化铯，优级纯。

4.2.2 氯化铊，优级纯。

4.2.3 过氧化氢（30%），优级纯。

4.2.4 硝酸（*ρ*1.42g/mL），优级纯。

4.2.5 硝酸（1+1）

4.2.6 硝酸（1+19）

4.2.7 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（4.2.5），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1000µg氧化镧。

4.2.8 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（4.2.5），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1000µg氧化镨。

4.2.9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（4.2.5），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1000µg氧化钕。

4.2.10 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（4.2.5），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1000µg氧化钐。

4.2.11 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（4.2.5），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1000µg氧化铕。

4.2.12 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（4.2.5），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1000µg氧化钆。

4.2.13 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（4.2.5），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1000µg氧化铽。

4.2.14 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（4.2.5），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1000µg氧化镝。

4.2.15 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（4.2.5），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1000µg氧化钬。

4.2.16 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（4.2.5），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1000µg氧化铒。

4.2.17 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（4.2.5），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1000µg氧化铥。

4.2.18 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（4.2.5），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1000µg氧化镱。

4.2.19 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（4.2.5），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1000µg氧化镥。

4.2.20 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（4.2.5），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1000µg氧化钇。

4.2.21 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（4.2.7～4.2.20）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（4.2.5），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20.0µg*。*再将此溶液用硝酸（4.2.6）稀释成1mL含除铈以外的各单一稀土氧化物分别为1.00µg的标准溶液。

4.2.22 铯内标溶液：称取0.1270g氯化铯（4.2.1），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（4.2.5），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铯。

4.2.23 铊内标溶液：称取0.1173g氯化铊（4.2.2），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（4.2.5），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铊。

4.2.24 混合内标溶液：分别移取铯内标溶液（4.2.22）和铊内标溶液（4.2.23）各1.0 mL于同一1000 mL 容量瓶中，加10 mL 硝酸（4.2.4），以水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含铯和铊各1.0 µg。

4.2.25 氩气[*w*（Ar）≥99.99%]。

4.2.26 氦气[*w*（He）≥99.99%]。

4.2.27 氧气[*w*（O2）≥99.99%]。

4.2.28 氨气：氦气（V/V）=1：9。

4.3 仪器

电感耦合等离子体串联质谱仪，质量分辨率优于（0.8±0.1）amu。

4.4 试样

4.4.1 将氧化物试样在烘箱内于105 ℃烘1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

4.4.2 金属试样去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

按表15称取试样（4.4），精确至0.0001g。

表15 称样量

|  |  |
| --- | --- |
| 被测元素质量分数/% | 试样量/g |
| 0.00002～0.0050 | 0.25 |
| >0.0050～0.020 | 0.10 |

4.5.2 测定次数

称取二份试料，进行平行测定，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 分析试液的制备

将试料（4.4）置于50mL烧杯中，加5mL水、5mL硝酸（4.2.5）、2mL过氧化氢（4.2.3），低温加热至溶解完全，煮沸2~3分钟，取下，冷却至室温，移入50mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。

分取5.00 mL试液于50mL容量瓶中，用硝酸（4.2.6）稀释至刻度，混匀，待测。（没有内标在线加入系统的质谱仪器，此时应该加入2.5 mL混合内标溶液（4.2.24）。）

4.5.5 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（4.2.21）于6个100 mL容量瓶中，用硝酸（4.2.6）稀释至刻度，混匀，待测。此标准系溶液1 mL含除铈以外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（4.2.24）。）

4.5.6 测定

4.5.6.1 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16。

表16测量元素同位素质量数

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

4.5.6.2 测定

 将空白试验（4.5.3）溶液、分析试液（4.5.4）与标准系溶液（4.5.5）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。

4.6 分析结果的计算

待测稀土元素以质量分数计*w*，按式（1）计算：

$ω\left（RE\right）=\frac{\left(m\_{2}-m\_{1}-m\_{0}\right)×V\_{0}×0.8730}{m×V\_{1}}×100+\frac{\left（ρ-ρ\_{0}\right）×V\_{0}×0.8730×10^{-6}}{m×V\_{1}}×100$%…………………………………… (1)

式中：

*k*——各元素单质与其氧化物的换算系数，见表17。计算氧化物含量时，*k*=1;

$ρ$——待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

$ρ$*0*——空白试验（4.5.3）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（4.5.4）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17 换算系数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 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 | 0.8624 | Tm | 0.8756 |
| Eu | 0.8636 | Yb | 0.8782 |
| Gd | 0.8676 | Lu | 0.8794 |

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18数据采用线性内插法求得。

表18 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数/% | 重复性限(r)/% | 被测元素 | 质量分数/% | 重复性限(r)/% |
| 氧化镧 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化镝 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0049 | 0.0001 | 0.0051 | 0.0001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.016 | 0.001 |
| 氧化镨 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化钬 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0003 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0051 | 0.0001 | 0.0053 | 0.0001 |
| 0.014 | 0.001 | 0.016 | 0.001 |
| 氧化钕 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化铒 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0003 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0054 | 0.0001 | 0.0051 | 0.0001 |
| 0.018 | 0.001 | 0.016 | 0.001 |
| 氧化钐 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化铥 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0054 | 0.0001 | 0.0053 | 0.0001 |
| 0.017 | 0.001 | 0.016 | 0.001 |
| 氧化铕 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化镱 | 0.00003 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0054 | 0.0001 | 0.0051 | 0.0001 |
| 0.016 | 0.001 | 0.016 | 0.001 |
| 氧化钆 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化镥 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0051 | 0.0002 | 0.0050 | 0.0002 |
| 0.015 | 0.001 | 0.015 | 0.001 |
| 氧化铽 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化钇 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0052 | 0.0002 | 0.0051 | 0.0001 |
| 0.016 | 0.001 | 0.014 | 0.001 |
| 注：重复性限(r)为2.8×Sr，Sr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不应大于表19所列允许差。

表19 允许差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数/% | 允许差（r）/% | 被测元素 | 质量分数/% | 允许差（r）/% |
| 氧化镧氧化钕 | 0.00002~0.0001>0.0001~0.0003>0.0003~0.0010>0.0010~0.0030>0.0030~0.0080>0.0080~0.010>0.010~0.020 | 0.000080.00010.00020.00050.00100.00200.005 | 氧化钐氧化铕氧化镝氧化钬氧化铒氧化铥氧化镱氧化镥氧化钇 | 0.00002~0.0001>0.0001~0.0003>0.0003~0.0010>0.0010~0.0030>0.0030~0.0080>0.0080~0.020 | 0.000080.00010.00020.00050.00100.0020 |
| 氧化镨氧化钆氧化铽 | 0.00005~0.0002>0.0002~0.0005>0.0005~0.0020>0.0020~0.0050>0.0050~0.020 | 0.00010.00020.00040.00100.0020 |

5 质量保证和控制

定期用自制的控制标准（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。

**附 录 A**

**（规范性附录）**

**微柱分离洗脱条件试验**

1. **1试验仪器及试剂**

**A.1 .1**氧化钆标准溶液：移取2mL氧化钆标准贮存溶液（3.2.20）于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（3.2.7），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含氧化钆为20.0μg。

**A.1.2**氧化铽标准溶液：移取2mL氧化铽标准贮存溶液（3.2.21）于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（3.2.7），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含氧化铽为20.0μg。

**A.1.3**氧化钆、铽混合标准溶液：分别移取5mL氧化钆标准溶液（A.1.1）和氧化铽标准溶液（A.1.2）于200mL容量瓶中，用盐酸（3.2.13）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含氧化钆、氧化铽为500ng的标准溶液。

其他参照正文。

A.2试验方法

见正文3.5.4.3

A.3 试验讨论

A.3.1 试验数据统计：钆、铽混合标准溶液（A.1.3）浓度为500ng/mL，进样量为1mL，钆、铽

进样量为500ng，根据不同采集时间采集的试液中钆、铽的测定结果，计算回收率，见表A.1。

表A.1 不同采集时间钆、铽的回收率

|  |  |
| --- | --- |
| 采集时间/min | 分离柱 |
| Gd | Tb |
| 测定值/ng | 回收率/% | 测定值/ng | 回收率/% |
| 5 |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |
| 15 |  |  |  |  |
| 20 |  |  |  |  |

A.3.2 采集时间的确定：根据不同采集时间钆、铽的回收率情况，确定钆、铽分离的最佳采集时间，要求钆、铽的回收率在95%以上。