稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法

钕中镧、铈、镨、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）

研究报告

江西理工大学

2020.6

0　前言

根据稀标委[2019]01号文件要求，由江西理工大学对20184315-T-469稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析法第4部分：钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定，增加方法3。研究报告包括各项条件试验、样品测定和精密度试验等，具体试验如下：

1　方法原理

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，使用电感耦合等离子体串联质谱法氧气质量转移模式测定镧、铈、镨、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇，氧气原位模式测定铕，氨气质量转移模式测定铽。测定时均以内标元素进行校正，减少基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响。

方法的测定范围见表1。

表1测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% | 氧化物 | 质量分数/% |
| 氧化镧 | 0.00002～0.020 | 氧化镝 | 0.00005～0.020 |
| 氧化铈 | 0.00002～0.020 | 氧化钬 | 0.00005～0.020 |
| 氧化镨 | 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 | 0.00002～0.020 | 氧化镥 | 0.00002～0.020 |
| 氧化铽 | 0.00005～0.020 | 氧化钇 | 0.00002～0.020 |

2　试验部分

2.1　试剂和材料

2.1.1　氯化铯，优级纯。

2.1.2　氯化铊，优级纯。

2.1.3　高铼酸钾，优级纯。

2.1.4　过氧化氢（30%），优级纯。

2.1.5　硝酸（*ρ*1.42g/mL），优级纯。

2.1.6　硝酸（1+1）

2.1.7　硝酸（1+19）

2.1.8　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（2.1.6），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1mg氧化镧。

2.1.9氧化铈标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铈[w（Ce2O3/REO）≥99.9999%, w ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（2.1.6），5mL过氧化氢（2.1.4），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1mg氧化铈。

2.1.10　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（2.1.6），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1mg氧化镨。

2.1.11　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（2.1.6），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1mg氧化钐。

2.1.12　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（2.1.6），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1mg氧化铕。

2.1.13　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（2.1.6），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1mg氧化钆。

2.1.14　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（2.1.6），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1mg氧化铽。

2.1.15　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（2.1.6），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1mg氧化镝。

2.1.16　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（2.1.6），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1mg氧化钬。

2.1.17　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（2.1.6），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1mg氧化铒。

2.1.18　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（2.1.6），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1mg氧化铥。

2.1.19　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（2.1.6），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1mg氧化镱。

2.1.20　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（2.1.6），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1mg氧化镥。

2.1.21　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（2.1.6），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1mg氧化钇。

2.1.22　混合稀土标准溶液Ⅰ：分别移取2.00mL各稀土氧化物标准贮存溶液（2.1.8-2.1.21）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（2.1.6），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（2.1.7）稀释成1mL含各单一稀土氧化物分别为1.00μg的标准溶液。

2.1.23　混合稀土标准溶液Ⅱ：移取10.00mL混合稀土标准溶液Ⅰ（2.1.22）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（2.1.6），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100ng。

2.1.24　混合稀土标准溶液III：移取10.00mL混合稀土标准溶液Ⅰ（2.1.23）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（2.1.6），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10ng。

2.1.25　铯内标溶液：称取0.1270g氯化铯（2.1.1），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（2.1.6），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铯。

2.1.26　铼内标溶液：称取0.1553g高铼酸钾（2.1.3），加10mL水，溶解完全，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铼。

2.1.27　铊内标溶液：称取0.1173g氯化铊（2.1.2），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（2.1.6），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铊。

2.1.28　混合内标溶液：分别移取铯、铼和铊标准储存溶液（2.1.25-2.1.27）1.00 mL于同一1000 mL 容量瓶中，加100 mL 硝酸（2.1.6），以水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含铯、铼和铊各1.0 μg。

2.1.29　氩气[*φ*（Ar）≥99.99%]。

2.1.30　氦气[*φ*（He）≥99.99%]。

2.1.31　氧气[*φ*（O2）≥99.99%]。

2.1.32　氨气：氦气（V/V）=1：9。

2.2　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。

3　结果讨论

3.1　标准系列溶液的配制

按表2准确移取相应的混合稀土标准溶液Ⅰ（2.1.22）和混合稀土标准溶液Ⅱ（2.1.23）于6个100mL容量瓶中，加入2.50mL混合内标溶液（2.1.27），用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，待测。

表2标准系列溶液浓度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标液标号 | 混合稀土标准溶液Ⅰ体积mL | 混合稀土标准溶液Ⅱ体积mL | 各稀土元素质量浓度  ng / mL |
| 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0.10 | 0.1 |
| 3 | 0 | 1.00 | 1.0 |
| 4 | 1.00 | 0 | 10.0 |
| 5 | 2.00 | 0 | 20.0 |
| 6 | 5.00 | 0 | 50.0 |

3.2　测定

将空白试验溶液、分析试液与标准系列溶液（3.1）同时用电感耦合等离子体串联质谱仪，以1mL含铯50.0ng，铼50.0ng和铊50.0ng的混合内标溶液做内标进行测定。

3.3　试样

3.3.1　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。

3.3.2　金属试样去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

按表3称取试样（3.3），精确至0.0001g。

表3称样量

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土杂质（质量分数）/% | 试样量/g |
| 0.00001～0.0050 | 0.25 |
| ＞0.0050～0.020 | 0.10 |

3.3.3　试样的溶解

3.3.3.1考虑到ICP的雾化和对检测离子质谱的质量数干扰情况，采用硝酸溶解样品。用硝酸溶解氧化钕的试验中发现，称取0.2500g的氧化钕，1 mL的硝酸（2.1.5）就可以将其溶解完全。考虑到溶解完全，以及后面测定的条件，采用了5mL（2.1.6）硝酸溶解试样。定容至50 mL容量瓶中，混匀。

3.3.3.2分取1.00 mL试液（3.3.3.1）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，待测。

3.4　分析测定参数

3.4.1　仪器参数

通过实验优化，获得以下参数（见表4），并根据反应池采用的反应气体，相应地选择同一质量数模式（SQ）或者是双质量数模式（MS/MS）测定。各仪器参数可能会有差异，以各单位仪器情况自定。

表4仪器参数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 参数 | O2 | O2 mass shift | NH3 mass shift |
| 测量模式 | SQ | MS/MS | MS/MS |
| RF功率（W） | 1550 | 1550 | 1550 |
| 采样深度（mm） | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| 载气（L/min） | 0.70 | 0.70 | 0.70 |
| 稀释气（L/min） | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| O2（%） | / | 60 | / |
| NH3-He（1:9，V/V）（%） | / | / | 10 |

3.4.2　质量数的选择

测量各稀土元素时，仪器选择的离子质量数见表5。

表5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 |
| La | 139 | 155 | 氧气 |
| Ce | 140 | 156 | 氧气 |
| Pr | 141 | 157 | 氧气 |
| Sm | 152 | 168 | 氧气 |
| Eu | 153 | 153 | 氧气 |
| Gd | 156 | 172 | 氧气 |
| Tb | 159 | 174 | 氨气 |
| Dy | 163 | 179 | 氧气 |
| Ho | 165 | 181 | 氧气 |
| Er | 170 | 186 | 氧气 |
| Tm | 169 | 185 | 氧气 |
| Yb | 174 | 190 | 氧气 |
| Lu | 175 | 191 | 氧气 |
| Y | 89 | 105 | 氧气 |

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。

本实验数据是以氩等离子体为离子化源，使用串联质谱法氧气质量转移模式测定镧、铈、镨、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇，氧气原位模式测定铕，氨气质量转移模式测定铽。

3.5　影响因素

3.5.1　基体钕对稀土元素测定的影响

分别分取0.20 mL 、0.40 mL 、0.60 mL 、1.00 mL、1.60 mL氧化钕（3.8.1.1.1）于①、②两组5个10mL比色管中，①组比色管直接用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，摇匀；②组比色管分别准确加入0.10mL混合稀土标准溶液（2.1.23），用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，分别测定。得到进样浓度对各个稀土元素测定的影响情况，结果见表6。

表6基体浓度影响情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 100mg/L Nd2O3  回收率（%） | 200mg/L Nd2O3  回收率（%） | 300mg/L Nd2O3回收率（%） | 500mg/L Nd2O3回收率（%） | 800mg/L Nd2O3回收率（%） |
| Y2O3 | 95.50 | 97.28 | 96.09 | 97.08 | 96.35 |
| La2O3 | 99.59 | 99.16 | 101.9 | 100.8 | 101.7 |
| CeO2 | 99.18 | 100.1 | 102.2 | 101.0 | 102.9 |
| Pr6O11 | 96.88 | 97.31 | 95.34 | 93.28 | 90.96 |
| Sm2O3 | 100.3 | 101.1 | 103.0 | 104.4 | 110.1 |
| Eu2O3 | 103.6 | 104.1 | 104.9 | 107.6 | 113.9 |
| Gd2O3 | 106.9 | 103.4 | 104.5 | 103.2 | 100.3 |
| Tb4O7 | 102.5 | 101.7 | 101.6 | 99.97 | 98.01 |
| Dy2O3 | 99.23 | 98.82 | 98.84 | 98.11 | 97.96 |
| Ho2O3 | 97.66 | 97.23 | 95.89 | 95.86 | 96.52 |
| Er2O3 | 98.77 | 99.42 | 98.99 | 100.7 | 101.3 |
| Tm2O3 | 95.97 | 94.88 | 94.83 | 94.77 | 96.14 |
| Yb2O3 | 98.29 | 100.2 | 101.4 | 101.2 | 101.6 |
| Lu2O3 | 97.97 | 99.88 | 100.7 | 102.9 | 104.6 |

实验结果来看，钕基体对被测稀土杂质的信号均有不同程度的抑制效应，并且随着基体浓度的增大，对被测稀土杂质及内标元素的抑制效应增强。实验结果说明钕基体对测定的有影响，稀释测定液可以减小影响，但检测的下限范围，将不能满足分析要求。综合考虑，选用进样浓度为0.5mg/mL，测定结果能满足分析要求。

3.5.2　分析试液的酸度影响

分别准确移取氧化钕（3.8.1.1.1）1.00mL于5个10 mL比色管中，并分别准确加入0.10mL混合稀土标准溶液（2.1.23），加入硝酸（2.1.6）使其相应的硝酸浓度为0.5-10%，用水释至刻度，混匀。按测定参数条件测定。结果见表7测定酸度影响

表7测定酸度影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸度  含量（*μ*g/L） | 0.5%硝酸 | 1%硝酸 | 2%硝酸 | 5%硝酸 | 10%硝酸 |
| Y2O3 | 2.371 | 2.341 | 2.360 | 2.375 | 2.372 |
| La2O3 | 1.050 | 1.061 | 1.058 | 1.063 | 1.059 |
| CeO2 | 1.106 | 1.107 | 1.107 | 1.107 | 1.109 |
| Pr6O11 | 0.980 | 0.982 | 0.986 | 0.998 | 0.989 |
| Sm2O3 | 1.082 | 1.089 | 1.082 | 1.091 | 1.098 |
| Eu2O3 | 1.063 | 1.066 | 1.071 | 1.069 | 1.069 |
| Gd2O3 | 1.049 | 1.048 | 1.050 | 1.055 | 1.063 |
| Tb4O7 | 1.076 | 1.082 | 1.082 | 1.089 | 1.090 |
| Dy2O3 | 1.607 | 1.636 | 1.643 | 1.663 | 1.682 |
| Ho2O3 | 1.051 | 1.055 | 1.058 | 1.066 | 1.069 |
| Er2O3 | 1.471 | 1.560 | 1.565 | 1.563 | 1.580 |
| Tm2O3 | 0.993 | 0.997 | 0.994 | 0.996 | 0.995 |
| Yb2O3 | 1.030 | 1.033 | 1.035 | 1.033 | 1.045 |
| Lu2O3 | 1.001 | 1.001 | 1.003 | 1.005 | 1.008 |

结果表明，在0.5-10%硝酸浓度范围，测定结果均在允许误差范围内。考虑到防止稀土水解和测定共存稀土浓度的需要，选择5%的硝酸（2.1.7）浓度。

3.5.3　内标元素的选择

为了补偿基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响，测定时使用内标校正是十分有效的方法。考察了铯、铼和铊分别作内标的校正效果。取1.00 mL试液3.8.1.1.1于10mL比色管中，0.10mL混合稀土标准溶液（2.1.23），用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，分析测定。分别用不同的内标进行校正，结果见表8

表8内标元素的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cs133内标  元素回收率（%） | Tl205内标  元素回收率（%） | Re185内标  元素回收率（%） |
| Y2O3 | 98.74 | 84.78 | 90.76 |
| La2O3 | 100.9 | 81.95 | 82.23 |
| CeO2 | 100.5 | 73.36 | 76.31 |
| Pr6O11 | 97.58 | 83.14 | 85.14 |
| Sm2O3 | 78.97 | 78.74 | 101.6 |
| Eu2O3 | 83.12 | 77.83 | 100.6 |
| Gd2O3 | 110.1 | 93.63 | 101.7 |
| Tb4O7 | 108.5 | 100.4 | 85.97 |
| Dy2O3 | 116.4 | 99.20 | 108.2 |
| Ho2O3 | 109.7 | 98.40 | 105.3 |
| Er2O3 | 116.3 | 100.3 | 110.3 |
| Tm2O3 | 111.7 | 99.29 | 108.4 |
| Yb2O3 | 112.1 | 100.5 | 108.9 |
| Lu2O3 | 116.9 | 100.2 | 107.7 |

根据实验结果，选用铯内标测定钇、镧、铈和镨，铼内标测定钐、铕和钆，铊内标测定铽、镝、钬、铒、铥、镱和镥可以满足分析要求。

3.5.4　其他元素的影响

取1.00 mL试液3.8.1.1.1于①、②号10mL比色管中，并分别准确加入0.50mL混合稀土标准溶液（2.1.23），其中①号样品直接用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，摇匀，得到样品溶液；②号样品中加入1.0mL含K，Ca，Na，Mg，Al，Fe各1.0*μ*g/L的混合溶液，再用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，摇匀，得到含样品+100*μ*g/L（K，Ca，Na，Mg，Al，Fe）的混合溶液。按分析条件测定，判断非稀土元素对测定结果的影响。结果见表9

表9其他元素影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品①（*μ*g/L） | 样品②（*μ*g/L） | 元素回收率（%） |
| Y2O3 | 2.375 | 2.356 | 99.20 |
| La2O3 | 1.063 | 1.058 | 99.53 |
| CeO2 | 1.107 | 1.101 | 99.46 |
| Pr6O11 | 0.998 | 0.99 | 99.20 |
| Sm2O3 | 1.091 | 1.112 | 101.9 |
| Eu2O3 | 1.069 | 1.083 | 101.3 |
| Gd2O3 | 1.055 | 1.059 | 100.4 |
| Tb4O7 | 1.089 | 1.083 | 99.45 |
| Dy2O3 | 1.663 | 1.683 | 101.2 |
| Ho2O3 | 1.066 | 1.082 | 101.5 |
| Er2O3 | 1.563 | 1.554 | 99.42 |
| Tm2O3 | 0.996 | 0.997 | 100.1 |
| Yb2O3 | 1.033 | 1.037 | 100.4 |
| Lu2O3 | 1.005 | 1.018 | 101.3 |

通过试样的干扰实验回收试验，回收率在99-102%之间，说明可能存在的非稀土杂质不影响本方法测定。

3.6　回收率

按测定步骤取试液3.8.1.1.1于10mL比色管中，加入不同量的混合稀土标准溶液（2.2.24）进行回收率实验，结果见表10。

表10回收率实验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入浓度  *μ*g/L  元素 | 0 | 5 | |
| 测定值/*μ*g/L | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% |
| Y2O3 | 1.399 | 6.046 | 92.95 |
| La2O3 | 0.0734 | 5.048 | 99.50 |
| CeO2 | 0.113 | 4.963 | 97.00 |
| Pr6O11 | 0.0259 | 4.794 | 95.37 |
| Sm2O3 | 0.0619 | 4.831 | 95.39 |
| Eu2O3 | 0.0582 | 4.842 | 95.68 |
| Gd2O3 | 0.0373 | 5.032 | 99.90 |
| Tb4O7 | 0.0879 | 5.061 | 99.47 |
| Dy2O3 | 0.248 | 5.324 | 101.5 |
| Ho2O3 | 0.0426 | 4.900 | 97.14 |
| Er2O3 | 0.517 | 5.627 | 102.2 |
| Tm2O3 | 0.00375 | 4.857 | 97.07 |
| Yb2O3 | 0.0238 | 4.989 | 99.31 |
| Lu2O3 | 0.00369 | 5.099 | 101.9 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入浓度  *μ*g/L  元素 | 0 | 25 | | 50 | |
| 测定值/*μ*g/L | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% |
| Y2O3 | 0.559 | 25.715 | 100.6 | 49.860 | 98.60 |
| La2O3 | 0.0294 | 25.031 | 100.0 | 49.321 | 98.58 |
| CeO2 | 0.0453 | 24.949 | 99.62 | 49.163 | 98.24 |
| Pr6O11 | 0.0104 | 24.789 | 99.12 | 49.576 | 99.13 |
| Sm2O3 | 0.0248 | 24.713 | 98.75 | 49.366 | 98.68 |
| Eu2O3 | 0.0233 | 24.527 | 98.02 | 49.435 | 98.82 |
| Gd2O3 | 0.0149 | 24.786 | 99.09 | 50.703 | 101.4 |
| Tb4O7 | 0.0351 | 25.512 | 101.9 | 49.852 | 99.63 |
| Dy2O3 | 0.0990 | 24.841 | 98.97 | 49.734 | 99.27 |
| Ho2O3 | 0.0170 | 25.412 | 101.6 | 49.697 | 99.36 |
| Er2O3 | 0.207 | 25.478 | 101.1 | 49.373 | 98.33 |
| Tm2O3 | 0.00150 | 25.073 | 100.3 | 49.616 | 99.23 |
| Yb2O3 | 0.00953 | 25.037 | 100.1 | 50.630 | 101.2 |
| Lu2O3 | 0.00148 | 25.870 | 103.5 | 50.856 | 101.7 |

通过试样的标准回收试验，得到回收率在93-103%之间，说明本方法测定准确可靠。

3.7　检出限和测定下限

按标准曲线的第一个点配制空白溶液，进行独立11次测定，按其3倍标准偏差所对应的浓度计算检出限，按其10倍标准偏差所对应的浓度计算测定下限，结果见表12

表11检出限和测定下限-硝酸

| 元素 | SD（*μ*g/L） | 检出限（*μ*g/L） | 测定下限(*μ*g/g) |
| --- | --- | --- | --- |
| Y2O3 | 0.000367 | 0.001102 | 0.00735 |
| La2O3 | 0.000223 | 0.000668 | 0.00445 |
| CeO2 | 0.000986 | 0.00296 | 0.0197 |
| Pr6O11 | 0.000129 | 0.000387 | 0.00258 |
| Sm2O3 | 0.000238 | 0.000714 | 0.00476 |
| Eu2O3 | 0.000113 | 0.000339 | 0.00226 |
| Gd2O3 | 0.000541 | 0.00162 | 0.0108 |
| Tb4O7 | 0.000596 | 0.00179 | 0.0119 |
| Dy2O3 | 0.000217 | 0.000651 | 0.00434 |
| Ho2O3 | 0.000096 | 0.000289 | 0.00192 |
| Er2O3 | 0.000373 | 0.00112 | 0.00747 |
| Tm2O3 | 0.000086 | 0.000259 | 0.00173 |
| Yb2O3 | 0.000142 | 0.000425 | 0.00284 |
| Lu2O3 | 0.000082 | 0.000246 | 0.00164 |

由表11可见，各元素的检出限在0.0002-0.003*μ*g/L之间，各元素测定下限在0.002-0.02*μ*g/g之间。从内标的回收率、各元素的灵敏度和信号值的稳定性等实际情况综合考虑，研究报告中选择Tb4O7、Dy2O3、Ho2O3的测量下限为0.5*μ*g/g，Y2O3、La2O3、CeO2、Pr6O11、Nd2O3、Sm2O3、Eu2O3、Gd2O3、Er2O3、Tm2O3、Yb2O3和Lu2O3的测量下限为0.2*μ*g/g。

3.8　方法精密度

3.8.1 氧化钕统一样的制备

3.8.1.1 氧化钕样品溶解

3.8.1.1.1准确称取3份0.25g6N氧化钕（w（REO/∑REO）≥99.9995%）,精确至0.0001g。置于50mL烧杯中，加入5mL硝酸（2.1.6），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.8.1.1.2 称取0.25gZHGM4N5样品，精确至0.0001g。置于50mL烧杯中，加入5mL硝酸（2.1.6），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2 氧化钕统一样的制备

3.8.1.2.1 1#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.2 2#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.2）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.3 3#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入0.25mL混合稀土标准溶液（2.1.24），用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.4 4#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入0.5mL混合稀土标准溶液（2.1.23），用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.5 5#氧化钕统一样的制备：分别准确移取0.40mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入2.5mL混合稀土标准溶液（2.2.23）用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.6 6#氧化钕统一样的制备：分别准确移取0.40mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入5.0mL混合稀土标准溶液（2.2.23）用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

测定结果见表12-17。

表12统一样1#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 2.78 | 2.77 | 2.78 | 2.80 | 2.77 | 2.83 | 2.84 | 2.75 | 2.87 | 2.80 | 2.78 | 2.80 | 0.036 | 1.27 |
| La2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| CeO2 | 0.230 | 0.226 | 0.230 | 0.222 | 0.231 | 0.226 | 0.234 | 0.218 | 0.230 | 0.224 | 0.223 | 0.227 | 0.0048 | 2.13 |
| Pr6O11 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Sm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Eu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Gd2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Tb4O7 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Dy2O3 | 0.507 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 0.511 | <0.5 | 0.509 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Ho2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Er2O3 | 1.07 | 1.06 | 1.03 | 1.05 | 1.02 | 1.05 | 1.02 | 1.02 | 1.00 | 1.02 | 1.03 | 1.03 | 0.020 | 1.90 |
| Tm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Yb2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Lu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |

表13统一样2#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 0.211 | 0.214 | 0.212 | 0.210 | 0.208 | 0.209 | 0.216 | 0.212 | 0.209 | 0.207 | 0.210 | 0.211 | 0.0025 | 1.19 |
| La2O3 | 0.568 | 0.564 | 0.560 | 0.603 | 0.587 | 0.573 | 0.568 | 0.561 | 0.563 | 0.599 | 0.596 | 0.577 | 0.016 | 2.86 |
| CeO2 | 9.60 | 9.70 | 9.60 | 9.78 | 9.67 | 9.68 | 9.80 | 9.74 | 9.73 | 9.96 | 9.76 | 9.73 | 0.10 | 1.04 |
| Pr6O11 | 1.05 | 1.02 | 1.03 | 1.07 | 1.02 | 1.04 | 1.02 | 1.02 | 1.03 | 1.04 | 1.03 | 1.03 | 0.014 | 1.35 |
| Sm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | 0.203 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Eu2O3 | 0.203 | 0.207 | 0.207 | 0.203 | 0.205 | 0.203 | 0.202 | 0.202 | 0.201 | 0.204 | 0.206 | 0.204 | 0.0021 | 1.05 |
| Gd2O3 | 5.73 | 5.48 | 5.73 | 5.52 | 5.47 | 5.57 | 5.53 | 5.80 | 5.74 | 5.52 | 5.79 | 5.63 | 0.13 | 2.36 |
| Tb4O7 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Dy2O3 | 0.59 | 0.61 | 0.60 | 0.59 | 0.57 | 0.61 | 0.66 | 0.62 | 0.63 | 0.63 | 0.62 | 0.61 | 0.024 | 3.97 |
| Ho2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Er2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Tm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Yb2O3 | 0.435 | 0.437 | 0.446 | 0.468 | 0.446 | 0.434 | 0.450 | 0.449 | 0.443 | 0.459 | 0.461 | 0.448 | 0.011 | 2.43 |
| Lu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |

表14统一样3#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 3.12 | 3.15 | 3.17 | 3.17 | 3.04 | 3.11 | 3.12 | 3.11 | 3.03 | 3.04 | 3.13 | 3.11 | 0.050 | 1.62 |
| La2O3 | 0.560 | 0.587 | 0.567 | 0.575 | 0.568 | 0.597 | 0.577 | 0.577 | 0.614 | 0.594 | 0.565 | 0.580 | 0.016 | 2.80 |
| CeO2 | 0.632 | 0.642 | 0.648 | 0.635 | 0.662 | 0.657 | 0.651 | 0.646 | 0.669 | 0.679 | 0.640 | 0.651 | 0.014 | 2.22 |
| Pr6O11 | 0.487 | 0.493 | 0.494 | 0.484 | 0.483 | 0.483 | 0.491 | 0.489 | 0.494 | 0.496 | 0.484 | 0.489 | 0.0051 | 1.04 |
| Sm2O3 | 0.621 | 0.617 | 0.602 | 0.602 | 0.615 | 0.614 | 0.611 | 0.612 | 0.608 | 0.605 | 0.618 | 0.611 | 0.0065 | 1.06 |
| Eu2O3 | 0.575 | 0.570 | 0.581 | 0.563 | 0.562 | 0.548 | 0.547 | 0.567 | 0.539 | 0.581 | 0.564 | 0.563 | 0.014 | 2.49 |
| Gd2O3 | 0.558 | 0.580 | 0.586 | 0.590 | 0.560 | 0.563 | 0.575 | 0.555 | 0.557 | 0.589 | 0.581 | 0.572 | 0.014 | 2.42 |
| Tb4O7 | 0.682 | 0.658 | 0.669 | 0.681 | 0.679 | 0.646 | 0.647 | 0.671 | 0.682 | 0.676 | 0.643 | 0.667 | 0.016 | 2.33 |
| Dy2O3 | 1.04 | 1.03 | 1.03 | 1.02 | 1.02 | 1.06 | 1.05 | 1.06 | 1.05 | 1.01 | 1.02 | 1.03 | 0.02 | 1.62 |
| Ho2O3 | 0.628 | 0.631 | 0.630 | 0.632 | 0.622 | 0.614 | 0.631 | 0.620 | 0.626 | 0.636 | 0.612 | 0.625 | 0.0078 | 1.25 |
| Er2O3 | 1.58 | 1.58 | 1.56 | 1.56 | 1.56 | 1.59 | 1.56 | 1.57 | 1.57 | 1.58 | 1.58 | 1.57 | 0.011 | 0.69 |
| Tm2O3 | 0.476 | 0.486 | 0.489 | 0.483 | 0.502 | 0.488 | 0.487 | 0.494 | 0.479 | 0.497 | 0.497 | 0.489 | 0.0079 | 1.62 |
| Yb2O3 | 0.528 | 0.546 | 0.546 | 0.535 | 0.537 | 0.548 | 0.536 | 0.531 | 0.540 | 0.558 | 0.542 | 0.541 | 0.0087 | 1.60 |
| Lu2O3 | 0.520 | 0.503 | 0.502 | 0.507 | 0.516 | 0.513 | 0.519 | 0.503 | 0.519 | 0.507 | 0.508 | 0.511 | 0.0069 | 1.35 |

表15　统一样4#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 12.1 | 12.0 | 12.1 | 12.0 | 12.2 | 12.2 | 12.1 | 12.1 | 12.0 | 12.1 | 12.2 | 12.1 | 0.088 | 0.73 |
| La2O3 | 10.1 | 10.1 | 10.0 | 10.1 | 10.2 | 10.2 | 10.2 | 10.5 | 10.2 | 9.79 | 9.82 | 10.1 | 0.20 | 1.93 |
| CeO2 | 10.0 | 10.0 | 9.70 | 10.0 | 10.1 | 9.70 | 9.76 | 10.0 | 10.0 | 10.1 | 9.75 | 9.93 | 0.16 | 1.65 |
| Pr6O11 | 9.36 | 9.43 | 9.64 | 9.66 | 9.54 | 9.59 | 9.68 | 9.78 | 9.47 | 9.63 | 9.69 | 9.59 | 0.13 | 1.31 |
| Sm2O3 | 9.63 | 9.76 | 9.71 | 9.69 | 9.60 | 9.63 | 9.46 | 9.59 | 9.77 | 9.66 | 9.78 | 9.66 | 0.094 | 0.97 |
| Eu2O3 | 9.42 | 9.58 | 9.52 | 9.62 | 9.84 | 9.68 | 9.55 | 9.89 | 9.81 | 9.85 | 9.77 | 9.68 | 0.16 | 1.62 |
| Gd2O3 | 9.75 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.4 | 10.2 | 10.2 | 10.4 | 10.3 | 9.91 | 9.70 | 10.1 | 0.24 | 2.35 |
| Tb4O7 | 10.1 | 10.1 | 10.1 | 10.2 | 9.85 | 10.4 | 10.5 | 10.2 | 10.1 | 10.0 | 9.76 | 10.1 | 0.22 | 2.21 |
| Dy2O3 | 10.7 | 10.8 | 10.8 | 10.8 | 10.5 | 10.6 | 10.7 | 10.6 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.6 | 0.12 | 1.14 |
| Ho2O3 | 9.78 | 9.68 | 9.53 | 9.62 | 10.0 | 10.0 | 9.89 | 9.86 | 9.85 | 9.59 | 10.0 | 9.80 | 0.17 | 1.77 |
| Er2O3 | 11.2 | 11.1 | 10.9 | 11.0 | 11.4 | 11.5 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.4 | 11.3 | 11.3 | 0.19 | 1.67 |
| Tm2O3 | 9.58 | 9.49 | 9.70 | 9.78 | 9.76 | 9.84 | 9.72 | 9.72 | 9.72 | 9.69 | 9.86 | 9.71 | 0.11 | 1.10 |
| Yb2O3 | 9.95 | 9.89 | 9.73 | 9.81 | 10.1 | 9.95 | 10.1 | 10.1 | 10.0 | 10.1 | 10.0 | 10.0 | 0.13 | 1.29 |
| Lu2O3 | 10.3 | 10.2 | 10.1 | 10.1 | 10.4 | 10.1 | 10.1 | 10.2 | 10.1 | 10.3 | 10.3 | 10.2 | 0.11 | 1.09 |

表16　统一样5#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 129.3 | 128.9 | 128.6 | 130.9 | 125.6 | 124.2 | 125.1 | 132.4 | 130.6 | 127.9 | 130.8 | 128.6 | 2.64 | 2.05 |
| La2O3 | 124.8 | 125.4 | 124.4 | 124.3 | 125.8 | 125.1 | 124.8 | 126.5 | 125.3 | 125.3 | 125.1 | 125.2 | 0.61 | 0.49 |
| CeO2 | 123.5 | 124.3 | 123.6 | 124.5 | 124.9 | 122.8 | 123.7 | 126.7 | 126.8 | 126.8 | 124.6 | 124.7 | 1.44 | 1.15 |
| Pr6O11 | 122.9 | 122.5 | 126.3 | 122.3 | 124.5 | 123.3 | 122.9 | 123.8 | 124.7 | 125.0 | 125.1 | 123.9 | 1.28 | 1.04 |
| Sm2O3 | 122.5 | 124.1 | 124.3 | 123.5 | 124.7 | 123.5 | 121.4 | 121.4 | 124.8 | 124.8 | 124.4 | 123.6 | 1.30 | 1.05 |
| Eu2O3 | 121.6 | 123.0 | 121.3 | 122.5 | 122.9 | 127.8 | 124.2 | 120.2 | 123.0 | 122.5 | 119.9 | 122.6 | 2.14 | 1.75 |
| Gd2O3 | 125.9 | 124.9 | 121.3 | 124.0 | 122.8 | 125.7 | 120.1 | 128.0 | 120.8 | 124.1 | 125.5 | 123.9 | 2.45 | 1.97 |
| Tb4O7 | 129.0 | 128.2 | 127.2 | 126.9 | 131.9 | 130.0 | 129.1 | 126.0 | 125.0 | 125.2 | 124.6 | 127.6 | 2.31 | 1.81 |
| Dy2O3 | 125.2 | 125.4 | 125.8 | 125.5 | 125.9 | 122.3 | 121.5 | 122.8 | 125.0 | 124.2 | 122.5 | 124.2 | 1.62 | 1.30 |
| Ho2O3 | 126.2 | 124.8 | 125.2 | 125.9 | 129.8 | 127.4 | 126.4 | 125.8 | 126.3 | 130.0 | 129.7 | 127.1 | 1.90 | 1.50 |
| Er2O3 | 128.7 | 127.2 | 126.8 | 126.8 | 126.1 | 129.0 | 128.1 | 126.2 | 126.4 | 126.5 | 129.4 | 127.4 | 1.20 | 0.94 |
| Tm2O3 | 125.6 | 123.2 | 124.4 | 123.9 | 129.4 | 127.3 | 126.3 | 124.2 | 125.4 | 124.8 | 124.4 | 125.4 | 1.76 | 1.40 |
| Yb2O3 | 126.3 | 124.5 | 124.8 | 124.1 | 123.2 | 126.7 | 126.5 | 127.1 | 123.7 | 123.7 | 126.5 | 125.2 | 1.44 | 1.15 |
| Lu2O3 | 127.3 | 129.9 | 131.4 | 127.5 | 130.9 | 127.4 | 128.2 | 130.8 | 127.1 | 131.3 | 131.1 | 129.3 | 1.85 | 1.43 |

表17　统一样6#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 248.1 | 249.9 | 249.9 | 252.6 | 249.2 | 248.6 | 252.6 | 247.0 | 247.0 | 249.1 | 248.3 | 249.3 | 1.91 | 0.77 |
| La2O3 | 243.8 | 243.6 | 243.2 | 243.3 | 249.1 | 247.8 | 246.9 | 242.9 | 249.8 | 251.5 | 250.8 | 246.6 | 3.35 | 1.36 |
| CeO2 | 246.4 | 245.9 | 245.7 | 245.4 | 246.0 | 246.0 | 245.0 | 245.8 | 245.8 | 246.2 | 245.9 | 245.8 | 0.38 | 0.15 |
| Pr6O11 | 247.9 | 248.6 | 247.6 | 247.8 | 245.8 | 245.4 | 246.5 | 248.2 | 249.6 | 250.8 | 248.3 | 247.9 | 1.58 | 0.64 |
| Sm2O3 | 244.8 | 243.4 | 246.2 | 245.3 | 247.9 | 246.6 | 251.5 | 243.3 | 248.3 | 249.0 | 248.8 | 246.8 | 2.54 | 1.03 |
| Eu2O3 | 250.2 | 249.9 | 247.4 | 250.6 | 247.1 | 244.1 | 243.0 | 247.0 | 247.3 | 242.2 | 250.1 | 247.2 | 2.97 | 1.20 |
| Gd2O3 | 253.8 | 254.8 | 253.8 | 251.1 | 253.2 | 251.2 | 254.5 | 253.8 | 252.7 | 254.8 | 254.9 | 253.5 | 1.35 | 0.53 |
| Tb4O7 | 247.0 | 249.9 | 248.0 | 252.8 | 247.9 | 253.4 | 248.8 | 248.6 | 249.8 | 248.5 | 247.3 | 249.3 | 2.10 | 0.84 |
| Dy2O3 | 247.6 | 249.9 | 251.1 | 248.8 | 247.0 | 247.1 | 249.6 | 249.0 | 247.8 | 248.4 | 249.0 | 248.7 | 1.28 | 0.51 |
| Ho2O3 | 247.9 | 245.1 | 251.0 | 250.1 | 246.7 | 249.0 | 248.7 | 248.6 | 249.4 | 246.0 | 250.9 | 248.5 | 1.92 | 0.77 |
| Er2O3 | 244.6 | 251.0 | 242.2 | 241.5 | 251.1 | 249.8 | 247.4 | 243.8 | 249.5 | 246.5 | 248.2 | 246.9 | 3.43 | 1.39 |
| Tm2O3 | 249.7 | 247.7 | 247.9 | 248.1 | 247.9 | 251.6 | 250.5 | 252.6 | 244.0 | 244.2 | 244.6 | 248.1 | 2.93 | 1.18 |
| Yb2O3 | 259.9 | 254.6 | 259.5 | 255.6 | 245.7 | 254.5 | 256.6 | 254.8 | 249.7 | 247.5 | 246.2 | 253.1 | 5.08 | 2.01 |
| Lu2O3 | 256.3 | 254.0 | 256.6 | 250.0 | 256.2 | 254.3 | 252.7 | 254.4 | 252.3 | 256.3 | 254.0 | 254.3 | 2.06 | 0.81 |

4　重复性和再现性

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 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化镝 | 0.000068 | 0.000010 |
| 0.00099 | 0.000078 | 0.0011 | 0.000059 |
| 0.013 | 0.00040 | 0.012 | 0.00059 |
| 0.025 | 0.00075 | 0.025 | 0.00072 |
| 氧化铈 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化钬 | 0.000061 | 0.0000048 |
| 0.00097 | 0.000084 | 0.0010 | 0.000042 |
| 0.013 | 0.00042 | 0.013 | 0.00053 |
| 0.025 | 0.0010 | 0.025 | 0.00075 |
| 氧化镨 | 0.000049 | 0.0000044 | 氧化铒 | 0.00010 | 0.000012 |
| 0.00096 | 0.000059 | 0.0012 | 0.000086 |
| 0.012 | 0.00043 | 0.013 | 0.00057 |
| 0.025 | 0.00063 | 0.025 | 0.00077 |
| 氧化钐 | 0.000060 | 0.0000056 | 氧化铥 | 0.000048 | 0.0000038 |
| 0.00097 | 0.000077 | 0.0010 | 0.000055 |
| 0.012 | 0.00045 | 0.013 | 0.00063 |
| 0.025 | 0.0010 | 0.025 | 0.00094 |

表18 重复性限（续）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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*，/% |
| 氧化铕 | 0.000058 | 0.0000063 | 氧化镱 | 0.000050 | 0.0000073 |
| 0.00095 | 0.000069 | 0.00099 | 0.000049 |
| 0.012 | 0.00053 | 0.013 | 0.00048 |
| 0.025 | 0.00068 | 0.025 | 0.00090 |
| 氧化钆 | 0.000057 | 0.0000070 | 氧化镥 | 0.000053 | 0.0000069 |
| 0.0010 | 0.000065 | 0.0010 | 0.000092 |
| 0.013 | 0.00045 | 0.013 | 0.00047 |
| 0.025 | 0.00057 | 0.025 | 0.00083 |
| 氧化铽 | 0.000064 | 0.0000066 | 氧化钇 | 0.000021 | 0.0000030 |
| 0.00099 | 0.000061 | 0.0012 | 0.000063 |
| 0.013 | 0.00060 | 0.013 | 0.00052 |
| 0.025 | 0.00094 | 0.025 | 0.00071 |
| 注：重复性限(r)为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 | | | | | |

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*，/% |
| 氧化铽  氧化镝  氧化钬 | 0.00005~0.0002 | 0.0001 | 氧化镧  氧化铈  氧化镨  氧化钐  氧化铕  氧化钆  氧化铒  氧化铥  氧化镱  氧化镥  氧化钇 | 0.00002~0.0001 | 0.0001 |
| >0.0002~0.0005 | 0.0002 | >0.0001~0.0003 | 0.0001 |
| >0.0005~0.0020 | 0.0004 | >0.0003~0.0010 | 0.0002 |
| >0.0020~0.0050 | 0.0010 | >0.0010~0.0030 | 0.0005 |
| >0.0050~0.020 | 0.0020 | >0.0030~0.0080 | 0.0010 |
| >0.0080~0.020 | 0.0020 |

5　结论

本方法通过试验确定了最佳分析条件，建立了测定钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的电感耦合等离子体质谱法。从检测的试样的结果可以证明，该方法准确可靠，操作简单，准确度和精密度均能满足分析的要求。

各单位的验证结论见附表。

稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法

钕中镧、铈、镨、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）

验证报告

国家钨与稀土产品质量监督检验中心

2020.6

0　前言

根据稀标委[2019]01号文件要求，由江西理工大学对20184315-T-469稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析法第4部分：钕中镧、镨、铈、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定，增加方法3。本中心对研究报告包括各项条件试验、样品测定和精密度试验进行：

1　方法原理

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，使用电感耦合等离子体串联质谱法氧气质量转移模式模式测定镧、铈、镨、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镥和钇，氧气原位模式测定铕，氨气质量转移模式测定铽。测定时均以内标元素进行校正，减少基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响。

方法的测定范围见表1。

表1方法3测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% | 氧化物 | 质量分数/% |
| 氧化镧 | 0.00002～0.020 | 氧化镝 | 0.00005～0.020 |
| 氧化铈 | 0.00005～0.020 | 氧化钬 | 0.00005～0.020 |
| 氧化镨 | 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　试验部分

2.1　试剂和材料

2.1.1　氯化铯，优级纯。

2.1.2　氯化铊，优级纯。

2.1.3　高铼酸钾，优级纯。

2.1.4　过氧化氢（30%），优级纯。

2.1.5　硝酸（*ρ*1.42g/mL），优级纯。

2.1.6　硝酸（1+1）

2.1.7　硝酸（1+19）

2.1.8　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（2.1.6），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1mg氧化镧。

2.1.9氧化铈标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铈[w（Ce2O3/REO）≥99.9999%, w ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（2.1.6），5mL过氧化氢（2.1.4），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1mg氧化铈。

2.1.10　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（2.1.6），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1mg氧化镨。

2.1.11　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（2.1.6），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1mg氧化钐。

2.1.12　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（2.1.6），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1mg氧化铕。

2.1.13　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（2.1.6），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1mg氧化钆。

2.1.14　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（2.1.6），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1mg氧化铽。

2.1.15　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（2.1.6），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1mg氧化镝。

2.1.16　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（2.1.6），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1mg氧化钬。

2.1.17　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（2.1.6），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1mg氧化铒。

2.1.18　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（2.1.6），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1mg氧化铥。

2.1.19　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（2.1.6），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1mg氧化镱。

2.1.20　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（2.1.6），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1mg氧化镥。

2.1.21　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（2.1.6），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1mg氧化钇。

2.1.22　混合稀土标准溶液Ⅰ：分别移取2.00mL各稀土氧化物标准贮存溶液（2.1.8-2.1.21）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（2.1.6），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（2.1.7）稀释成1mL含各单一稀土氧化物分别为1.00μg的标准溶液。

2.1.23　混合稀土标准溶液Ⅱ：移取10.00mL混合稀土标准溶液Ⅰ（2.1.22）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（2.1.6），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100ng。

2.1.24　混合稀土标准溶液III：移取10.00mL混合稀土标准溶液Ⅰ（2.1.23）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（2.1.6），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10ng。

2.1.25　铯内标溶液：称取0.1270g氯化铯（2.1.1），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（2.1.6），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铯。

2.1.26　铼内标溶液：称取0.1553g高铼酸钾（2.1.3），加10mL水，溶解完全，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铼。

2.1.27　铊内标溶液：称取0.1173g氯化铊（2.1.2），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（2.1.6），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铊。

2.1.28　混合内标溶液：分别移取铯、铼和铊标准储存溶液（2.1.25-2.1.27）1.00 mL于同一1000 mL 容量瓶中，加10 mL 硝酸（2.1.6），以水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含铯、铼和铊各1.0 μg。

2.1.29　氩气[*φ*（Ar）≥99.99%]。

2.1.30　氦气[*φ*（He）≥99.99%]。

2.1.31　氧气[*φ*（O2）≥99.99%]。

2.1.32　氨气：氦气（V/V）=1：9。

2.2　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。

3　结果讨论

3.1　标准系列溶液的配制

按表2准确移取相应的混合稀土标准溶液Ⅰ（2.1.22）和混合稀土标准溶液Ⅱ（2.1.23）于6个100mL容量瓶中，加入2.50mL混合内标溶液（2.1.27），用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，待测。

表2标准系列溶液浓度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标液标号 | 混合稀土标准溶液Ⅰ体积mL | 混合稀土标准溶液Ⅱ体积mL | 各稀土元素质量浓度  ng / mL |
| 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0.10 | 0.1 |
| 3 | 0 | 1.00 | 1.0 |
| 4 | 1.00 | 0 | 10.0 |
| 5 | 2.00 | 0 | 20.0 |
| 6 | 5.00 | 0 | 50.0 |

3.2　测定

将空白试验溶液、分析试液与标准系列溶液（3.1）同时用电感耦合等离子体串联质谱仪，以1mL含铯50.0ng，铼50.0ng和铊50.0ng的混合内标溶液做内标进行测定。

3.3　试样

3.3.1　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。

3.3.2　金属试样去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

按表3称取试样（3.3），精确至0.0001g。

表3称样量

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土杂质（质量分数）/% | 试样量/g |
| 0.00001～0.0050 | 0.25 |
| ＞0.0050～0.020 | 0.10 |

3.3.3　试样的溶解

3.3.3.1考虑到ICP的雾化和对检测离子质谱的质量数干扰情况，采用硝酸溶解样品。用硝酸溶解氧化钕的试验中发现，称取0.2500g的氧化钕，1 mL的硝酸（2.1.5）就可以将其溶解完全。考虑到溶解完全，以及后面测定的条件，采用了5mL（2.1.6）硝酸溶解试样。定容至50 mL容量瓶中，混匀。

3.3.3.2分取1.00 mL试液（3.3.3.1）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，待测。

3.4　分析测定参数

3.4.1　仪器参数

通过实验优化，获得以下参数（见表4），并根据反应池采用的反应气体，相应地选择同一质量数模式（SQ）或者是双质量数模式（MS/MS）测定。各仪器参数可能会有差异，以各单位仪器情况自定。

表4仪器参数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 参数 | O2 | O2 mass shift | NH3 mass shift |
| 测量模式 | SQ | MS/MS | MS/MS |
| RF功率（W） | 1600 | 1600 | 1600 |
| 采样深度（mm） | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| 载气（L/min） | 0.70 | 0.70 | 0.70 |
| 稀释气（L/min） | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| O2（%） | / | 60/95 | / |
| NH3-He（1:9，V/V）（%） | / | / | 10/40 |

结论:仪器参数与起草单位有稍微不一致;

3.4.2　质量数的选择

测量各稀土元素时，仪器选择的离子质量数见表5。

表5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 |
| La | 139 | 155 | 氧气 |
| Ce | 140 | 156 | 氧气 |
| Pr | 141 | 157 | 氧气 |
| Sm | 152 | 168 | 氧气 |
| Eu | 153 | 153 | 氧气 |
| Gd | 156 | 172 | 氧气 |
| Tb | 159 | 174 | 氨气 |
| Dy | 163 | 178 | 氧气 |
| Ho | 165 | 181 | 氧气 |
| Er | 170 | 186 | 氧气 |
| Tm | 169 | 185 | 氧气 |
| Yb | 174 | 174 | 氧气 |
| Lu | 175 | 191 | 氧气 |
| Y | 89 | 105 | 氧气 |

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。

本实验数据是以氩等离子体为离子化源，使用串联质谱法氧气质量转移模式模式测定镧、铈、镨、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇，氧气原位模式测定铕，氨气质量转移模式测定铽。

结论:测试模式跟起草单位=一致;

3.5　影响因素

3.5.1　基体钕对稀土元素测定的影响

分别分取0.20 mL 、0.40 mL 、0.60 mL 、1.00 mL、1.60 mL氧化钕（3.8.1.1.1）于①、②两组5个10mL比色管中，①组比色管直接用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，摇匀；②组比色管分别准确加入0.10mL混合稀土标准溶液（2.1.23），用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，分别测定。得到进样浓度对各个稀土元素测定的影响情况，结果见表6。

表6基体浓度影响情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 100mg/L Nd2O3  回收率（%） | 200mg/L Nd2O3  回收率（%） | 300mg/L Nd2O3回收率（%） | 500mg/L Nd2O3回收率（%） | 800mg/L Nd2O3回收率（%） |
| Y2O3 | 100.9 | 97.2 | 96.09 | 92.7 | 82.7 |
| La2O3 | 100.2 | 99.1 | 101.9 | 86.8 | 90.4 |
| CeO2 | 100.6 | 100.1 | 102.2 | 96.5 | 87.6 |
| Pr6O11 | 96.8 | 97.31 | 95.3 | 89.6 | 78.2 |
| Sm2O3 | 100.3 | 101.1 | 103.0 | 95.4 | 89.6 |
| Eu2O3 | 103.6 | 104.1 | 104.9 | 100.2 | 87.4 |
| Gd2O3 | 106.9 | 103.4 | 104.5 | 98.5 | 78.9 |
| Tb4O7 | 102.5 | 101.7 | 101.6 | 99.4 | 80.2 |
| Dy2O3 | 99.2 | 98.8 | 98.8 | 96.7 | 84.6 |
| Ho2O3 | 97.6 | 97.2 | 95.8 | 97.5 | 85.2 |
| Er2O3 | 98.7 | 99.4 | 98.9 | 102.0 | 90.2 |
| Tm2O3 | 95.9 | 94.8 | 94.8 | 89.6 | 90.1 |
| Yb2O3 | 104.5 | 100.2 | 101.4 | 95.3 | 86.3 |
| Lu2O3 | 101.6 | 99.8 | 100.7 | 98.3 | 84.5 |

实验结果来看，钕基体对被测稀土杂质的信号均有不同程度的抑制效应，并且随着基体浓度的增大，对被测稀土杂质及内标元素的抑制效应增强。实验结果说明钕基体对测定的有影响，稀释测定液可以提高减小影响，但检测的下限范围，将不能满足分析要求。综合考虑，选用进样浓度为0.5mg/mL，测定结果能满足分析要求。

结论:与起草单位一致

3.5.2　分析试液的酸度影响

分别准确移取氧化钕（3.8.1.1.1）1.00mL于5个10 mL比色管中，并分别准确加入0.10mL混合稀土标准溶液（2.1.23），加入硝酸（2.1.6）使其相应的硝酸浓度为0.5-10%，用水释至刻度，混匀。按测定参数条件测定。结果见表7测定酸度影响

表7测定酸度影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸度  含量（*μ*g/L） | 0.5%硝酸 | 1%硝酸 | 2%硝酸 | 5%硝酸 | 10%硝酸 |
| Y2O3 | 3.22 | 3.19 | 3.27 | 3.08 | 3.24 |
| La2O3 | 1.00 | 1.02 | 0.98 | 1.07 | 0.96 |
| CeO2 | 0.99 | 1.06 | 1.02 | 0.98 | 0.85 |
| Pr6O11 | 1.03 | 0.91 | 0.92 | 0.97 | 1.04 |
| Sm2O3 | 1.08 | 1.05 | 0.94 | 0.92 | 0.89 |
| Eu2O3 | 1.00 | 1.05 | 1.12 | 1.09 | 0.87 |
| Gd2O3 | 0.90 | 0.96 | 0.87 | 1.05 | 1.16 |
| Tb4O7 | 0.87 | 0.96 | 0.85 | 0.84 | 0.99 |
| Dy2O3 | 1.02 | 1.00 | 0.95 | 1.06 | 0.98 |
| Ho2O3 | 0.99 | 0.87 | 0.89 | 1.02 | 0.95 |
| Er2O3 | 1.79 | 1.79 | 1.65 | 1.68 | 1.70 |
| Tm2O3 | 1.45 | 1.54 | 1.59 | 1.60 | 1.42 |
| Yb2O3 | 1.01 | 1.06 | 1.04 | 1.15 | 1.1 |
| Lu2O3 | 0.99 | 1.02 | 1.13 | 1.08 | 0.98 |

结果表明，在0.5-10%硝酸浓度范围，测定结果均在允许误差范围内。考虑到防止稀土水解和测定共存稀土浓度的需要，选择5%的硝酸（2.1.7）浓度。

结论:考虑到对仪器的保养,建议选择2%的硝酸浓度为进样浓度；

3.5.3　内标元素的选择

为了补偿基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响，测定时使用内标校正是十分有效的方法。考察了Cs、Re和Tl分别作内标的校正效果。取1.00 mL试液3.8.1.1.1于10mL比色管中，0.10mL混合稀土标准溶液（2.1.23），用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，分析测定。分别用不同的内标进行校正，结果见表8

表8内标元素的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cs133内标  元素回收率（%） | Tl205内标  元素回收率（%） | Re185内标  元素回收率（%） |
| Y2O3 | 92.57 | 93.56 | 92.97 |
| La2O3 | 95.76 | 95.92 | 99.55 |
| CeO2 | 91.68 | 90.42 | 90.34 |
| Pr6O11 | 101.78 | 102.32 | 107.5 |
| Sm2O3 | 105.31 | 103.57 | 106.7 |
| Eu2O3 | 102.95 | 104.68 | 108.5 |
| Gd2O3 | 104.44 | 105.36 | 97.15 |
| Tb4O7 | 98.29 | 96.75 | 94.23 |
| Dy2O3 | 101.80 | 103.42 | 101.2 |
| Ho2O3 | 97.50 | 98.42 | 101.0 |
| Er2O3 | 100.76 | 101.23 | 102.8 |
| Tm2O3 | 96.57 | 97.35 | 102.0 |
| Yb2O3 | 97.98 | 98.73 | 103.4 |
| Lu2O3 | 101.67 | 102.75 | 102.9 |

根据实验结果，选用铯内标测定钇、镧、铈和镨，铼内标测定钐、铕和钆，铊内标测定铽、镝、钬、铒、铥、镱和镥可以满足分析要求。

结论:建议不需要每个元素指定内标，可以自由选择；

3.5.4　其他元素的影响

取1.00 mL试液3.8.1.1.1于①、②号10mL比色管中，并分别准确加入0.50mL混合稀土标准溶液（2.1.23），其中①号样品直接用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，摇匀，得到样品溶液；②号样品中加入1.0mL含K，Ca，Na，Mg，Al，Fe各1.0*μ*g/L的混合溶液，再用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，摇匀，得到含样品+100*μ*g/L（K，Ca，Na，Mg，Al，Fe）的混合溶液。按分析条件测定，判断非稀土元素对测定结果的影响。结果见表9

表9其他元素影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品①（*μ*g/L） | 样品②（*μ*g/L） | 元素回收率（%） |
| Y2O3 | 2.22 | 2.356 | 102 |
| La2O3 | <0.2 | 1.058 | 96.0 |
| CeO2 | <0.2 | 1.101 | 85.0 |
| Pr6O11 | <0.2 | 0.99 | 104 |
| Sm2O3 | <0.2 | 1.112 | 89.0 |
| Eu2O3 | <0.2 | 1.083 | 87.0 |
| Gd2O3 | <0.2 | 1.059 | 116 |
| Tb4O7 | <0.2 | 1.083 | 99.0 |
| Dy2O3 | <0.2 | 1.683 | 98.0 |
| Ho2O3 | <0.2 | 1.082 | 95.0 |
| Er2O3 | 0.72 | 1.554 | 98.0 |
| Tm2O3 | 0.43 | 0.997 | 99.0 |
| Yb2O3 | <0.2 | 1.037 | 110 |
| Lu2O3 | <0.2 | 1.018 | 98.0 |

通过试样的干扰实验回收试验，回收率在99-102%之间，说明可能存在的非稀土杂质不影响本方法测定。

结论：与起草单位一致；

3.6　回收率

取1.00 mL试液3.8.1.1.1于10mL比色管中，加入不同量的混合稀土标准溶液（2.2.24）进行回收率实验，结果见表10。

表10回收率实验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入浓度  *μ*g/L  元素 | 0 | 5 | |
| 测定值/*μ*g/L | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% |
| Y2O3 | 1.376 | 6.125 | 94.98 |
| La2O3 | 0.0634 | 5.04 | 99.53 |
| CeO2 | 0.109 | 5.03 | 98.42 |
| Pr6O11 | 0.0223 | 5.03 | 100.15 |
| Sm2O3 | 0.0710 | 5.015 | 98.88 |
| Eu2O3 | 0.0581 | 5.06 | 100.04 |
| Gd2O3 | 0.0384 | 5.035 | 99.93 |
| Tb4O7 | 0.0869 | 5.04 | 99.06 |
| Dy2O3 | 0.243 | 5.04 | 95.94 |
| Ho2O3 | 0.0774 | 5.085 | 100.15 |
| Er2O3 | 0.556 | 5.41 | 97.08 |
| Tm2O3 | 0.00320 | 5.265 | 105.24 |
| Yb2O3 | 0.0254 | 5.025 | 99.99 |
| Lu2O3 | 0.00377 | 5.065 | 101.22 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入浓度  *μ*g/L  元素 | 0 | 25 | | 50 | |
| 测定值/*μ*g/L | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% |
| Y2O3 | 0.550 | 25.43 | 99.53 | 50.52 | 99.95 |
| La2O3 | 0.0254 | 24.99 | 99.89 | 50.36 | 100.7 |
| CeO2 | 0.0434 | 24.85 | 99.23 | 49.88 | 99.67 |
| Pr6O11 | 0.00891 | 25.13 | 100.5 | 50.18 | 100.3 |
| Sm2O3 | 0.0284 | 25.42 | 101.6 | 50.79 | 101.5 |
| Eu2O3 | 0.0233 | 25.15 | 100.5 | 50.21 | 100.4 |
| Gd2O3 | 0.0154 | 25.29 | 101.1 | 50.65 | 101.3 |
| Tb4O7 | 0.0348 | 25.14 | 100.4 | 50.20 | 100.3 |
| Dy2O3 | 0.0975 | 25.00 | 99.61 | 50.36 | 100.5 |
| Ho2O3 | 0.0310 | 25.45 | 101.7 | 50.51 | 101.0 |
| Er2O3 | 0.223 | 24.89 | 98.67 | 50.26 | 100.1 |
| Tm2O3 | 0.00128 | 25.38 | 101.5 | 50.43 | 100.9 |
| Yb2O3 | 0.0102 | 24.70 | 98.76 | 50.07 | 100.1 |
| Lu2O3 | 0.00151 | 25.01 | 100.0 | 50.02 | 100.1 |

通过试样的标准回收试验，得到回收率在87-105%之间，说明本方法测定准确可靠。

结论:与起草单位一致;

3.7　检出限和测定下限

按标准曲线的第一个点配制空白溶液，进行独立11次测定，按其3倍标准偏差所对应的浓度计算检出限，按其10倍标准偏差所对应的浓度计算测定下限，结果见表12

表11检出限和测定下限-硝酸

| 元素 | SD（*μ*g/L） | 检出限（*μ*g/L） | 测定下限(*μ*g/g) |
| --- | --- | --- | --- |
| Y2O3 | 0.0004 | 0.0012 | 0.0040 |
| La2O3 | 0.0005 | 0.0015 | 0.0048 |
| CeO2 | 0.0023 | 0.0069 | 0.0230 |
| Pr6O11 | 0.0006 | 0.0018 | 0.0061 |
| Sm2O3 | 0.0014 | 0.0041 | 0.0136 |
| Eu2O3 | 0.0018 | 0.0055 | 0.0183 |
| Gd2O3 | 0.0005 | 0.0014 | 0.0045 |
| Tb4O7 | 0.0033 | 0.0100 | 0.0332 |
| Dy2O3 | 0.0075 | 0.0224 | 0.0747 |
| Ho2O3 | 0.0012 | 0.0035 | 0.0116 |
| Er2O3 | 0.0051 | 0.0154 | 0.0513 |
| Tm2O3 | 0.0006 | 0.0017 | 0.0058 |
| Yb2O3 | 0.0003 | 0.0008 | 0.0026 |
| Lu2O3 | 0.0032 | 0.0097 | 0.0322 |

由表11可见，各元素的检出限在0.0002-0.003*μ*g/L之间，各元素测定下限在0.002-0.02*μ*g/g之间。从内标的回收率、各元素的灵敏度和信号值的稳定性等实际情况综合考虑，研究报告中选择CeO2、Gd2O3、Tb4O7的测量下限为0.5*μ*g/g，Y2O3、La2O3、Pr6O11、Nd2O3、Sm2O3、Eu2O3、Dy2O3、Ho2O3、Er2O3、Tm2O3、Yb2O3和Lu2O3的测量下限为0.2*μ*g/g。

结论:与起草单位一致;

3.8　方法精密度

3.8.1 氧化钕统一样的制备

3.8.1.1 氧化钕样品溶解

3.8.1.1.1准确称取3份0.25g6N氧化钕（w（REO/∑REO）≥99.9995%）,精确至0.0001g。置于50mL烧杯中，加入5mL硝酸（2.1.6），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.8.1.1.2 称取0.25gZHGM4N5样品，精确至0.0001g。置于50mL烧杯中，加入5mL硝酸（2.1.6），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2 氧化钕统一样的制备

3.8.1.2.1 1#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.2 2#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.2）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.3 3#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入0.25mL混合稀土标准溶液（2.1.24），用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.4 4#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入0.5mL混合稀土标准溶液（2.1.23），用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.5 5#氧化钕统一样的制备：分别准确移取0.40mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入2.5mL混合稀土标准溶液（2.2.23）用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.6 6#氧化钕统一样的制备：分别准确移取0.40mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入5.0mL混合稀土标准溶液（2.2.23）用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

测定结果见表12-17。

表12统一样1#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 2.74 | 2.72 | 2.56 | 2.58 | 2.64 | 2.66 | 2.54 | 2.5 | 2.58 | 2.56 | 2.55 | 2.60 | 0.077 | 2.96 |
| La2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| CeO2 | 0.218 | 0.229 | 0.237 | 0.224 | 0.256 | 0.213 | 0.241 | 0.245 | 0.234 | 0.231 | 0.229 | 0.232 | 0.012 | 5.26 |
| Pr6O11 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Sm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Eu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Gd2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Tb4O7 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Dy2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Ho2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Er2O3 | 1.02 | 1.02 | 1.03 | 1.01 | 0.98 | 0.94 | 1.05 | 0.99 | 1.04 | 1.02 | 1.02 | 1.01 | 0.031 | 3.05 |
| Tm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Yb2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Lu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |

表13统一样2#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 0.189 | 0.201 | 0.232 | 0.189 | 0.214 | 0.196 | 0.23 | 0.198 | 0.198 | 0.23 | 0.212 | 0.208 | 0.016 | 7.91 |
| La2O3 | 0.48 | 0.52 | 0.5 | 0.47 | 0.49 | 0.52 | 0.56 | 0.53 | 0.57 | 0.49 | 0.51 | 0.51 | 0.032 | 6.17 |
| CeO2 | 11.4 | 10.2 | 9.64 | 9.65 | 9.64 | 9.64 | 9.44 | 9.48 | 9.49 | 9.52 | 9.39 | 9.77 | 0.582 | 5.95 |
| Pr6O11 | 0.93 | 0.95 | 0.98 | 0.94 | 0.92 | 0.97 | 0.99 | 0.98 | 0.94 | 0.96 | 0.92 | 0.95 | 0.025 | 2.62 |
| Sm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | 0.2 | 0.203 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | 0.20 | 0.002 | 1.05 |
| Eu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Gd2O3 | 5.64 | 5.46 | 5.44 | 5.38 | 5.25 | 5.29 | 5.38 | 5.32 | 5.58 | 5.52 | 5.49 | 5.38 | 0.122 | 2.26 |
| Tb4O7 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Dy2O3 | 0.76 | 0.84 | 0.88 | 0.76 | 0.74 | 0.79 | 0.74 | 0.78 | 0.72 | 0.76 | 0.78 | 0.777 | 0.046 | 5.98 |
| Ho2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Er2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Tm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Yb2O3 | 0.46 | 0.54 | 0.48 | 0.50 | 0.48 | 0.59 | 0.54 | 0.49 | 0.52 | 0.56 | 0.58 | 0.52 | 0.044 | 8.35 |
| Lu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |

表14统一样3#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 2.72 | 2.85 | 2.69 | 2.84 | 2.76 | 2.64 | 2.59 | 2.82 | 2.65 | 2.85 | 2.68 | 2.74 | 0.09 | 3.43 |
| La2O3 | 0.54 | 0.52 | 0.54 | 0.56 | 0.58 | 0.62 | 0.57 | 0.52 | 0.61 | 0.58 | 0.61 | 0.57 | 0.04 | 6.29 |
| CeO2 | 0.48 | 0.52 | 0.5 | 0.52 | 0.56 | 0.56 | 0.54 | 0.56 | 0.57 | 0.62 | 0.59 | 0.55 | 0.04 | 7.40 |
| Pr6O11 | 0.56 | 0.54 | 0.58 | 0.54 | 0.56 | 0.53 | 0.56 | 0.57 | 0.52 | 0.54 | 0.53 | 0.55 | 0.02 | 3.44 |
| Sm2O3 | 0.52 | 0.48 | 0.49 | 0.52 | 0.54 | 0.51 | 0.52 | 0.50 | 0.54 | 0.53 | 0.52 | 0.52 | 0.02 | 3.72 |
| Eu2O3 | 0.59 | 0.62 | 0.61 | 0.64 | 0.64 | 0.59 | 0.62 | 0.64 | 0.58 | 0.54 | 0.56 | 0.60 | 0.03 | 5.61 |
| Gd2O3 | 0.54 | 0.49 | 0.52 | 0.54 | 0.53 | 0.61 | 0.58 | 0.59 | 0.59 | 0.58 | 0.57 | 0.56 | 0.04 | 6.55 |
| Tb4O7 | 0.61 | 0.59 | 0.58 | 0.57 | 0.54 | 0.56 | 0.54 | 0.52 | 0.57 | 0.56 | 0.54 | 0.56 | 0.03 | 4.63 |
| Dy2O3 | 0.58 | 0.58 | 0.62 | 0.57 | 0.56 | 0.58 | 0.57 | 0.54 | 0.52 | 0.54 | 0.53 | 0.56 | 0.03 | 5.09 |
| Ho2O3 | 0.67 | 0.63 | 0.64 | 0.67 | 0.68 | 0.70 | 0.62 | 0.62 | 0.64 | 0.67 | 0.68 | 0.66 | 0.03 | 4.16 |
| Er2O3 | 1.35 | 1.28 | 1.18 | 1.36 | 1.38 | 1.29 | 1.25 | 1.3 | 1.36 | 1.29 | 1.28 | 1.30 | 0.06 | 4.48 |
| Tm2O3 | 1.02 | 0.98 | 0.92 | 1.04 | 1.1 | 1.08 | 0.98 | 0.99 | 1.09 | 0.89 | 1.04 | 1.01 | 0.07 | 6.70 |
| Yb2O3 | 0.54 | 0.52 | 0.49 | 0.52 | 0.5 | 0.54 | 0.51 | 0.56 | 0.58 | 0.52 | 0.54 | 0.53 | 0.03 | 4.96 |
| Lu2O3 | 0.61 | 0.62 | 0.65 | 0.74 | 0.62 | 0.58 | 0.62 | 0.6 | 0.59 | 0.57 | 0.54 | 0.61 | 0.05 | 8.42 |

表15　统一样4#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 12.22 | 12.36 | 12.21 | 12.38 | 12.25 | 12.12 | 12.11 | 12.28 | 12.29 | 12.39 | 12.16 | 12.25 | 0.10 | 0.81 |
| La2O3 | 10.04 | 10.03 | 10.06 | 10.1 | 10.07 | 10.1 | 10.09 | 9.98 | 10.25 | 10.12 | 10.09 | 10.08 | 0.07 | 0.67 |
| CeO2 | 9.98 | 10.03 | 10.02 | 10.06 | 10.05 | 10.04 | 10.06 | 10.02 | 10.21 | 10.16 | 10.07 | 10.06 | 0.07 | 0.66 |
| Pr6O11 | 10.06 | 10.05 | 10.1 | 10.08 | 10.05 | 10.01 | 10.08 | 10.03 | 10.16 | 10.08 | 10.01 | 10.06 | 0.04 | 0.43 |
| Sm2O3 | 10.02 | 9.99 | 10.01 | 10.06 | 10.03 | 9.99 | 10.04 | 9.96 | 10.18 | 10.07 | 10 | 10.03 | 0.06 | 0.59 |
| Eu2O3 | 10.09 | 10.13 | 10.13 | 10.18 | 10.13 | 10.07 | 10.14 | 10.1 | 10.22 | 10.08 | 10.04 | 10.12 | 0.05 | 0.50 |
| Gd2O3 | 10.04 | 10.0 | 10.04 | 10.08 | 10.02 | 10.09 | 10.1 | 10.05 | 10.23 | 10.12 | 10.05 | 10.07 | 0.06 | 0.62 |
| Tb4O7 | 10.11 | 10.1 | 10.1 | 10.11 | 10.03 | 10.04 | 10.06 | 9.98 | 10.21 | 10.1 | 10.02 | 10.08 | 0.06 | 0.61 |
| Dy2O3 | 10.08 | 10.09 | 10.14 | 10.11 | 10.05 | 10.06 | 10.09 | 10 | 10.16 | 10.08 | 10.01 | 10.08 | 0.05 | 0.48 |
| Ho2O3 | 10.17 | 10.14 | 10.16 | 10.21 | 10.17 | 10.18 | 10.14 | 10.08 | 10.28 | 10.21 | 10.16 | 10.17 | 0.05 | 0.50 |
| Er2O3 | 10.85 | 10.79 | 10.7 | 10.9 | 10.87 | 10.77 | 10.77 | 10.76 | 11 | 10.83 | 10.76 | 10.82 | 0.08 | 0.77 |
| Tm2O3 | 10.52 | 10.49 | 10.44 | 10.58 | 10.59 | 10.56 | 10.5 | 10.45 | 10.73 | 10.43 | 10.52 | 10.53 | 0.09 | 0.82 |
| Yb2O3 | 10.04 | 10.03 | 10.01 | 10.06 | 9.99 | 10.02 | 10.03 | 10.02 | 10.22 | 10.06 | 10.02 | 10.05 | 0.06 | 0.61 |
| Lu2O3 | 10.11 | 10.13 | 10.17 | 10.28 | 10.11 | 10.06 | 10.14 | 10.06 | 10.23 | 10.11 | 10.02 | 10.13 | 0.08 | 0.75 |

表16　统一样5#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 127.2 | 127.4 | 127.2 | 127.4 | 127.3 | 127.1 | 127.1 | 128.3 | 127.3 | 127.4 | 125.2 | 127.16 | 0.74 | 0.58 |
| La2O3 | 125.0 | 125.0 | 125.1 | 125.1 | 125.1 | 125.1 | 125.1 | 126.0 | 125.3 | 125.1 | 123.1 | 124.99 | 0.69 | 0.55 |
| CeO2 | 124.0 | 124.0 | 124.0 | 124.1 | 125.1 | 124.0 | 124.1 | 126.0 | 124.2 | 124.2 | 123.1 | 124.25 | 0.74 | 0.60 |
| Pr6O11 | 126.1 | 125.4 | 126.1 | 126.1 | 125.1 | 126.0 | 126.1 | 126.0 | 126.2 | 126.1 | 123.0 | 125.64 | 0.94 | 0.75 |
| Sm2O3 | 128.0 | 128.0 | 128.0 | 128.1 | 125.0 | 128.0 | 128.0 | 126.0 | 128.2 | 128.1 | 123.0 | 127.12 | 1.72 | 1.35 |
| Eu2O3 | 126.1 | 126.1 | 126.1 | 126.2 | 125.1 | 126.1 | 126.1 | 126.1 | 126.2 | 126.1 | 123.0 | 125.76 | 0.95 | 0.76 |
| Gd2O3 | 127.0 | 127.0 | 127.0 | 127.1 | 125.0 | 127.1 | 127.1 | 126.1 | 127.2 | 127.1 | 123.1 | 126.44 | 1.31 | 1.03 |
| Tb4O7 | 126.1 | 126.1 | 126.1 | 126.1 | 125.0 | 126.0 | 126.1 | 126.0 | 126.2 | 126.1 | 123.0 | 125.71 | 0.95 | 0.76 |
| Dy2O3 | 125.1 | 125.1 | 125.1 | 125.1 | 125.1 | 125.1 | 125.1 | 126.0 | 125.2 | 125.1 | 123.0 | 124.99 | 0.71 | 0.57 |
| Ho2O3 | 128.2 | 128.1 | 128.2 | 128.2 | 125.2 | 128.2 | 128.1 | 126.1 | 128.3 | 128.2 | 123.2 | 127.26 | 1.72 | 1.35 |
| Er2O3 | 123.9 | 125.8 | 123.7 | 123.9 | 125.9 | 123.8 | 123.8 | 126.8 | 124.0 | 123.8 | 123.8 | 124.45 | 1.11 | 0.89 |
| Tm2O3 | 127.5 | 127.5 | 127.4 | 127.6 | 125.6 | 127.6 | 127.5 | 126.5 | 127.7 | 127.4 | 123.5 | 126.89 | 1.29 | 1.02 |
| Yb2O3 | 123.0 | 123.0 | 123.0 | 123.1 | 125.0 | 123.0 | 123.0 | 126.0 | 123.2 | 123.1 | 123.0 | 123.50 | 1.02 | 0.83 |
| Lu2O3 | 125.1 | 125.1 | 125.2 | 125.3 | 125.1 | 125.1 | 125.1 | 126.1 | 125.2 | 125.1 | 123.0 | 125.04 | 0.73 | 0.58 |

表17　统一样6#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 252.2 | 252.4 | 254.0 | 252.4 | 252.3 | 252.9 | 250.9 | 252.1 | 252.3 | 254.1 | 253.4 | 252.62 | 0.92 | 0.36 |
| La2O3 | 253.0 | 253.0 | 251.9 | 253.1 | 253.1 | 250.9 | 248.9 | 249.8 | 253.3 | 251.8 | 251.3 | 251.82 | 1.49 | 0.59 |
| CeO2 | 248.3 | 248.3 | 250.8 | 248.4 | 249.4 | 249.8 | 247.9 | 249.8 | 248.5 | 250.9 | 251.3 | 249.39 | 1.21 | 0.49 |
| Pr6O11 | 250.7 | 250.0 | 252.9 | 250.7 | 249.7 | 251.8 | 249.9 | 249.8 | 250.8 | 252.8 | 251.2 | 250.92 | 1.15 | 0.46 |
| Sm2O3 | 256.0 | 256.0 | 254.8 | 256.1 | 253.0 | 253.8 | 251.8 | 249.8 | 256.2 | 254.8 | 251.2 | 253.95 | 2.23 | 0.88 |
| Eu2O3 | 250.7 | 250.7 | 252.9 | 250.8 | 249.7 | 251.9 | 249.9 | 249.9 | 250.8 | 252.8 | 251.2 | 251.04 | 1.09 | 0.43 |
| Gd2O3 | 255.0 | 255.0 | 253.8 | 255.1 | 253.0 | 252.9 | 250.9 | 249.9 | 255.2 | 253.8 | 251.3 | 253.27 | 1.88 | 0.74 |
| Tb4O7 | 250.7 | 250.7 | 252.9 | 250.7 | 249.6 | 251.8 | 249.9 | 249.8 | 250.8 | 252.8 | 251.2 | 251.00 | 1.12 | 0.45 |
| Dy2O3 | 253.1 | 253.1 | 251.9 | 253.1 | 253.1 | 250.9 | 248.9 | 249.8 | 253.2 | 251.8 | 251.2 | 251.82 | 1.49 | 0.59 |
| Ho2O3 | 252.8 | 252.7 | 255.0 | 252.8 | 249.8 | 254.0 | 251.9 | 249.9 | 252.9 | 254.9 | 251.4 | 252.55 | 1.74 | 0.69 |
| Er2O3 | 251.9 | 253.8 | 250.5 | 251.9 | 253.9 | 249.6 | 247.6 | 250.6 | 252.0 | 250.5 | 252.0 | 251.28 | 1.82 | 0.72 |
| Tm2O3 | 252.1 | 252.1 | 254.2 | 252.2 | 250.2 | 253.4 | 251.3 | 250.3 | 252.3 | 254.1 | 251.7 | 252.17 | 1.35 | 0.53 |
| Yb2O3 | 251.0 | 251.0 | 249.8 | 251.1 | 253.0 | 248.8 | 246.8 | 249.8 | 251.2 | 249.8 | 251.2 | 250.33 | 1.60 | 0.64 |
| Lu2O3 | 249.7 | 249.7 | 249.8 | 249.9 | 249.7 | 250.9 | 248.9 | 249.9 | 249.8 | 251.8 | 251.2 | 250.12 | 0.83 | 0.33 |

5　结论

本方法建立了测定钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的电感耦合等离子体质谱法。该方法准确可靠，操作简单，准确度和精密度均能满足分析的要求。

稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法

钕中镧、铈、镨、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）

研究报告

中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所

2020.8

0　前言

根据稀标委[2019]01号文件要求，由江西理工大学对20184315-T-469稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析法第4部分：钕中镧、镨、铈、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定，增加方法3。研究报告包括各项条件试验、样品测定和精密度试验等，具体试验如下：

1　方法原理

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，使用电感耦合等离子体串联质谱法氧气质量转移模式模式测定镧、铈、镨、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镥和钇，氧气原位模式测定铕，氨气质量转移模式测定铽。测定时均以内标元素进行校正，减少基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响。

方法的测定范围见表1。

表1 方法3测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% | 氧化物 | 质量分数/% |
| 氧化镧 | 0.00002～0.020 | 氧化镝 | 0.00005～0.020 |
| 氧化铈 | 0.00002～0.020 | 氧化钬 | 0.00005～0.020 |
| 氧化镨 | 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 | 0.00002～0.020 | 氧化镥 | 0.00002～0.020 |
| 氧化铽 | 0.00005～0.020 | 氧化钇 | 0.00002～0.020 |

2　试验部分

2.1　试剂和材料

2.1.1　氯化铯，优级纯。

2.1.2　氯化铊，优级纯。

2.1.3　高铼酸钾，优级纯。

2.1.4　过氧化氢（30%），优级纯。

2.1.5　硝酸（*ρ*1.42g/mL），优级纯。

2.1.6　硝酸（1+1）

2.1.7　硝酸（1+19）

2.1.8　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（2.1.6），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1mg氧化镧。

2.1.9氧化铈标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铈[w（Ce2O3/REO）≥99.9999%, w ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（2.1.6），5mL过氧化氢（2.1.4），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1mg氧化铈。

2.1.10　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（2.1.6），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1mg氧化镨。

2.1.11　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（2.1.6），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1mg氧化钐。

2.1.12　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（2.1.6），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1mg氧化铕。

2.1.13　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（2.1.6），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1mg氧化钆。

2.1.14　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（2.1.6），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1mg氧化铽。

2.1.15　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（2.1.6），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1mg氧化镝。

2.1.16　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（2.1.6），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1mg氧化钬。

2.1.17　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（2.1.6），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1mg氧化铒。

2.1.18　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（2.1.6），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1mg氧化铥。

2.1.19　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（2.1.6），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1mg氧化镱。

2.1.20　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（2.1.6），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1mg氧化镥。

2.1.21　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（2.1.6），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1mg氧化钇。

2.1.22　混合稀土标准溶液Ⅰ：分别移取2.00mL各稀土氧化物标准贮存溶液（2.1.8-2.1.21）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（2.1.6），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（2.1.7）稀释成1mL含各单一稀土氧化物分别为1.00μg的标准溶液。

2.1.23　混合稀土标准溶液Ⅱ：移取10.00mL混合稀土标准溶液Ⅰ（2.1.22）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（2.1.6），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100ng。

2.1.24　混合稀土标准溶液III：移取10.00mL混合稀土标准溶液Ⅰ（2.1.23）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（2.1.6），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10ng。

2.1.25　铯内标溶液：称取0.1270g氯化铯（2.1.1），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（2.1.6），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铯。

2.1.26　铼内标溶液：称取0.1553g高铼酸钾（2.1.3），加10mL水，溶解完全，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铼。

2.1.27　铊内标溶液：称取0.1173g氯化铊（2.1.2），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（2.1.6），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铊。

2.1.28　混合内标溶液：分别移取铯、铼和铊标准储存溶液（2.1.25-2.1.27）1.00 mL于同一1000 mL 容量瓶中，加100mL 硝酸（2.1.6），以水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含铯、铼和铊各1.0 μg。

2.1.29　氩气[*φ*（Ar）≥99.99%]。

2.1.30　氦气[*φ*（He）≥99.99%]。

2.1.31　氧气[*φ*（O2）≥99.99%]。

2.1.32　氨气：氦气（V/V）=1：9。

2.2　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。

3　结果讨论

3.1　标准系列溶液的配制

按表2准确移取相应的混合稀土标准溶液Ⅰ（2.1.22）和混合稀土标准溶液Ⅱ（2.1.23）于6个100mL容量瓶中，加入2.50mL混合内标溶液（2.1.27），用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，待测。

表2 标准系列溶液浓度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标液标号 | 混合稀土标准溶液Ⅰ体积mL | 混合稀土标准溶液Ⅱ体积mL | 各稀土元素质量浓度  ng / mL |
| 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0.10 | 0.1 |
| 3 | 0 | 1.00 | 1.0 |
| 4 | 1.00 | 0 | 10.0 |
| 5 | 2.00 | 0 | 20.0 |
| 6 | 5.00 | 0 | 50.0 |

3.2　测定

将空白试验溶液、分析试液与标准系列溶液（3.1）同时用电感耦合等离子体串联质谱仪，以1mL含铯50.0ng，铼50.0ng和铊50.0ng的混合内标溶液做内标进行测定。

3.3　试样

3.3.1　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。

3.3.2　金属试样去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

按表3称取试样（3.3），精确至0.0001g。

表3 称样量

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土杂质（质量分数）/% | 试样量/g |
| 0.00001～0.0050 | 0.25 |
| ＞0.0050～0.020 | 0.10 |

3.3.3　试样的溶解

3.3.3.1考虑到ICP的雾化和对检测离子质谱的质量数干扰情况，采用硝酸溶解样品。用硝酸溶解氧化钕的试验中发现，称取0.2500g的氧化钕，1 mL的硝酸（2.1.5）就可以将其溶解完全。考虑到溶解完全，以及后面测定的条件，采用了5mL（2.1.6）硝酸溶解试样。定容至50 mL容量瓶中，混匀。

3.3.3.2分取1.00 mL试液（3.3.3.1）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，待测。

3.4　分析测定参数

3.4.1　仪器参数

通过实验优化，获得以下参数（见表4），并根据反应池采用的反应气体，相应地选择同一质量数模式（SQ）或者是双质量数模式（MS/MS）测定。各仪器参数可能会有差异，以各单位仪器情况自定。

表4 仪器参数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 参数 | O2 | O2 mass shift | NH3 mass shift |
| 测量模式 | SQ | MS/MS | MS/MS |
| RF功率（W） | 1550 | 1550 | 1550 |
| 采样深度（mm） | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| 载气（L/min） | 0.70 | 0.70 | 0.70 |
| 稀释气（L/min） | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| O2（%） | / | 60 | / |
| NH3-He（1:9，V/V）（%） | / | / | 10 |

3.4.2　质量数的选择

测量各稀土元素时，仪器选择的离子质量数见表5。

表5 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 |
| La | 139 | 155 | 氧气 |
| Ce | 140 | 156 | 氧气 |
| Pr | 141 | 157 | 氧气 |
| Sm | 152 | 168 | 氧气 |
| Eu | 153 | 153 | 氧气 |
| Gd | 156 | 172 | 氧气 |
| Tb | 159 | 174 | 氨气 |
| Dy | 163 | 179 | 氧气 |
| Ho | 165 | 181 | 氧气 |
| Er | 170 | 186 | 氧气 |
| Tm | 169 | 185 | 氧气 |
| Yb | 174 | 190 | 氧气 |
| Lu | 175 | 191 | 氧气 |
| Y | 89 | 105 | 氧气 |

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。

本实验数据是以氩等离子体为离子化源，使用串联质谱法氧气质量转移模式模式测定镧、铈、镨、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇，氧气原位模式测定铕，氨气质量转移模式测定铽。

3.5　影响因素

3.5.1　基体钕对稀土元素测定的影响

分别分取0.20 mL 、0.40 mL 、0.60 mL 、1.00 mL、1.60 mL氧化钕（3.8.1.1.1）于①、②两组5个10mL比色管中，①组比色管直接用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，摇匀；②组比色管分别准确加入0.10mL混合稀土标准溶液（2.1.23），用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，分别测定。得到进样浓度对各个稀土元素测定的影响情况，结果见表6。

表6 基体浓度影响情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 100mg/L Nd2O3  回收率（%） | 200mg/L Nd2O3  回收率（%） | 300mg/L Nd2O3回收率（%） | 500mg/L Nd2O3回收率（%） | 800mg/L Nd2O3回收率（%） |
| Y2O3 | 93.78 | 90.14 | 98.88 | 90.08 | 93.78 |
| La2O3 | 95.62 | 98.01 | 95.98 | 105.7 | 95.62 |
| CeO2 | 99.90 | 98.74 | 96.17 | 97.94 | 99.90 |
| Pr6O11 | 98.96 | 97.27 | 93.55 | 100.6 | 98.96 |
| Sm2O3 | 98.33 | 89.82 | 105.5 | 106.3 | 98.33 |
| Eu2O3 | 100.2 | 99.16 | 101.1 | 105.4 | 100.2 |
| Gd2O3 | 101.9 | 102.4 | 98.69 | 110.4 | 102.0 |
| Tb4O7 | 102.1 | 107.9 | 106.2 | 107.0 | 102.1 |
| Dy2O3 | 93.64 | 101.9 | 102.6 | 96.73 | 93.64 |
| Ho2O3 | 99.79 | 100.0 | 103.7 | 105.1 | 99.79 |
| Er2O3 | 97.71 | 100.5 | 90.09 | 104.4 | 97.71 |
| Tm2O3 | 98.96 | 101.1 | 98.60 | 107.1 | 98.96 |
| Yb2O3 | 91.14 | 97.27 | 99.25 | 100.5 | 91.14 |
| Lu2O3 | 96.66 | 99.27 | 92.24 | 101.0 | 96.66 |

实验结果来看，钕基体对被测稀土杂质的信号均有不同程度的抑制效应，并且随着基体浓度的增大，对被测稀土杂质及内标元素的抑制效应增强。实验结果说明钕基体对测定的有影响，稀释测定液可以提高减小影响，但检测的下限范围，将不能满足分析要求。综合考虑，选用进样浓度为0.5mg/mL，测定结果能满足分析要求。

验证结论与起草单位一致。

3.5.2　分析试液的酸度影响

分别准确移取氧化钕（3.8.1.1.1）1.00mL于5个10 mL比色管中，并分别准确加入0.10mL混合稀土标准溶液（2.1.23），加入硝酸（2.1.6）使其相应的硝酸浓度为0.5-10%，用水释至刻度，混匀。按测定参数条件测定。结果见表7测定酸度影响

表7 测定酸度影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酸度  含量（*μ*g/L） | 0.5%硝酸 | 1%硝酸 | 2%硝酸 | 5%硝酸 | 10%硝酸 |
| Y2O3 | 2.228 | 2.340 | 2.317 | 2.299 | 2.250 |
| La2O3 | 1.015 | 1.022 | 1.111 | 1.123 | 1.021 |
| CeO2 | 0.949 | 0.963 | 1.045 | 1.021 | 1.123 |
| Pr6O11 | 0.966 | 0.957 | 1.010 | 0.970 | 1.005 |
| Sm2O3 | 1.238 | 1.062 | 1.151 | 1.123 | 1.120 |
| Eu2O3 | 1.110 | 1.043 | 1.093 | 1.082 | 1.112 |
| Gd2O3 | 1.033 | 0.994 | 1.052 | 1.017 | 1.062 |
| Tb4O7 | 0.931 | 1.118 | 1.009 | 1.122 | 1.086 |
| Dy2O3 | 1.410 | 1.603 | 1.562 | 1.608 | 1.626 |
| Ho2O3 | 1.058 | 1.050 | 1.115 | 1.087 | 1.134 |
| Er2O3 | 1.426 | 1.485 | 1.507 | 1.570 | 1.626 |
| Tm2O3 | 0.903 | 0.896 | 0.996 | 0.996 | 0.989 |
| Yb2O3 | 1.034 | 0.945 | 0.985 | 1.021 | 1.036 |
| Lu2O3 | 0.876 | 0.874 | 0.938 | 0.938 | 0.946 |

结果表明，在0.5-10%硝酸浓度范围，测定结果均在允许误差范围内。考虑到防止稀土水解和测定共存稀土浓度的需要，选择5%的硝酸（2.1.7）浓度。

验证结论与起草单位一致。

3.5.3　内标元素的选择

为了补偿基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响，测定时使用内标校正是十分有效的方法。考察了Cs、Re和Tl分别作内标的校正效果。取1.00 mL试液3.8.1.1.1于10mL比色管中，0.10mL混合稀土标准溶液（2.1.23），用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，混匀，分析测定。分别用不同的内标进行校正，结果见表8

表8 内标元素的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cs133内标  元素回收率（%） | Tl205内标  元素回收率（%） | Re185内标  元素回收率（%） |
| Y2O3 | 105.8 | 105.3 | 106.4 |
| La2O3 | 109.5 | 105.6 | 112.7 |
| CeO2 | 94.4 | 91.7 | 96.9 |
| Pr6O11 | 97.3 | 93.7 | 100.2 |
| Sm2O3 | 107.1 | 103.5 | 110.4 |
| Eu2O3 | 102.3 | 98.7 | 105.3 |
| Gd2O3 | 108.9 | 104.9 | 112.1 |
| Tb4O7 | 81.9 | 84.3 | 90.7 |
| Dy2O3 | 73.9 | 86.5 | 90.4 |
| Ho2O3 | 91.2 | 98.6 | 105.5 |
| Er2O3 | 99.9 | 96.3 | 103.0 |
| Tm2O3 | 107.3 | 104.7 | 109.4 |
| Yb2O3 | 105.3 | 101.6 | 108.4 |
| Lu2O3 | 99.2 | 95.5 | 102.2 |

根据实验结果，选用铯内标测定钇、镧、铈和镨，铼内标测定钐、铕和钆，铊内标测定铽、镝、钬、铒、铥、镱和镥可以满足分析要求。

验证结论与起草单位一致。

3.5.4　其他元素的影响

取1.00 mL试液3.8.1.1.1于①、②号10mL比色管中，并分别准确加入0.50mL混合稀土标准溶液（2.1.23），其中①号样品直接用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，摇匀，得到样品溶液；②号样品中加入1.0mL含K，Ca，Na，Mg，Al，Fe各1.0*μ*g/L的混合溶液，再用硝酸（2.1.7）稀释至刻度，摇匀，得到含样品+100*μ*g/L（K，Ca，Na，Mg，Al，Fe）的混合溶液。按分析条件测定，判断非稀土元素对测定结果的影响。结果见表9

表9 其他元素影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品①（*μ*g/L） | 样品②（*μ*g/L） | 元素回收率（%） |
| Y2O3 | 2.308 | 2.353 | 101.8 |
| La2O3 | 1.117 | 1.106 | 99.03 |
| CeO2 | 1.033 | 1.040 | 100.7 |
| Pr6O11 | 0.990 | 0.984 | 99.39 |
| Sm2O3 | 1.137 | 1.098 | 96.61 |
| Eu2O3 | 1.087 | 1.061 | 97.59 |
| Gd2O3 | 1.035 | 1.032 | 99.69 |
| Tb4O7 | 1.065 | 1.050 | 98.58 |
| Dy2O3 | 1.585 | 1.566 | 98.80 |
| Ho2O3 | 1.101 | 1.066 | 96.87 |
| Er2O3 | 1.538 | 1.565 | 101.7 |
| Tm2O3 | 0.996 | 0.986 | 99.05 |
| Yb2O3 | 1.003 | 0.973 | 97.05 |
| Lu2O3 | 0.938 | 0.927 | 98.84 |

通过试样的干扰实验回收试验，回收率在96-102%之间，说明可能存在的非稀土杂质不影响本方法测定。

验证结论与起草单位一致。

3.6　回收率

取1.00 mL试液3.8.1.1.1于10mL比色管中，加入不同量的混合稀土标准溶液（2.2.24）进行回收率实验，结果见表10。

表10 回收率实验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入浓度  *μ*g/L  元素 | 0 | 5 | |
| 测定值/*μ*g/L | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% |
| Y2O3 | 1.487 | 6.150 | 93.26 |
| La2O3 | 0.071 | 4.930 | 97.18 |
| CeO2 | 0.105 | 4.895 | 95.80 |
| Pr6O11 | 0.017 | 4.830 | 96.26 |
| Sm2O3 | 0.095 | 4.850 | 94.90 |
| Eu2O3 | 0.071 | 4.730 | 93.18 |
| Gd2O3 | 0.044 | 5.100 | 101.1 |
| Tb4O7 | 0.094 | 4.845 | 95.02 |
| Dy2O3 | 0.232 | 5.400 | 103.4 |
| Ho2O3 | 0.072 | 5.350 | 105. 6 |
| Er2O3 | 0.530 | 5.900 | 107.4 |
| Tm2O3 | 0.003 | 5.200 | 103.9 |
| Yb2O3 | 0.076 | 5.000 | 98.48 |
| Lu2O3 | 0.001 | 4.960 | 99.18 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入浓度  *μ*g/L  元素 | 0 | 25 | | 50 | |
| 测定值/*μ*g/L | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% | 测定值/*μ*g/L | 回收率/% |
| Y2O3 | 0.595 | 25.44 | 99.38 | 48.96 | 96.73 |
| La2O3 | 0.028 | 24.82 | 99.17 | 48.98 | 97.90 |
| CeO2 | 0.042 | 24.48 | 97.75 | 49.84 | 99.60 |
| Pr6O11 | 0.0068 | 24.46 | 97.81 | 48.38 | 96.75 |
| Sm2O3 | 0.042 | 25.16 | 100.5 | 50.48 | 100.9 |
| Eu2O3 | 0.028 | 24.28 | 97.01 | 48.28 | 96.50 |
| Gd2O3 | 0.0176 | 25.68 | 102.7 | 49.76 | 99.48 |
| Tb4O7 | 0.0376 | 24.84 | 99.21 | 48.52 | 96.96 |
| Dy2O3 | 0.0928 | 24.92 | 99.31 | 49.30 | 98.41 |
| Ho2O3 | 0.0288 | 25.92 | 103.6 | 48.96 | 97.86 |
| Er2O3 | 0.212 | 25.44 | 100.9 | 51.52 | 102.6 |
| Tm2O3 | 0.0012 | 24.76 | 99.04 | 48.34 | 96.68 |
| Yb2O3 | 0.0304 | 25.08 | 100.2 | 50.12 | 100.18 |
| Lu2O3 | 0.0004 | 24.76 | 99.04 | 49.38 | 98.76 |

加标回收率符合测定方法要求。

验证结论与起草单位一致。

3.7　检出限和测定下限

按标准曲线的第一个点配制空白溶液，进行独立11次测定，按其3倍标准偏差所对应的浓度计算检出限，按其10倍标准偏差所对应的浓度计算测定下限，结果见表12

表11 检出限和测定下限-硝酸

| 元素 | SD（*μ*g/L） | 检出限（*μ*g/L） | 测定下限(*μ*g/g) |
| --- | --- | --- | --- |
| Y2O3 | 0.000543 | 0.00163 | 0.0109 |
| La2O3 | 0.000421 | 0.00126 | 0.00841 |
| CeO2 | 0.000728 | 0.00218 | 0.0146 |
| Pr6O11 | 0.000445 | 0.00134 | 0.00890 |
| Sm2O3 | 0.000694 | 0.00208 | 0.0139 |
| Eu2O3 | 0.000394 | 0.00118 | 0.00788 |
| Gd2O3 | 0.00113 | 0.00339 | 0.00113 |
| Tb4O7 | 0.000479 | 0.00144 | 0.00959 |
| Dy2O3 | 0.000350 | 0.00105 | 0.00700 |
| Ho2O3 | 0.000137 | 0.000410 | 0.00273 |
| Er2O3 | 0.000254 | 0.000762 | 0.00508 |
| Tm2O3 | 0.000320 | 0.000960 | 0.00640 |
| Yb2O3 | 0.000773 | 0.00232 | 0.0155 |
| Lu2O3 | 0.000680 | 0.00204 | 0.0136 |

由表11可见，各元素的检出限在0.0002-0.003*μ*g/L之间，各元素测定下限在0.002-0.02*μ*g/g之间。从内标的回收率、各元素的灵敏度和信号值的稳定性等实际情况综合考虑，研究报告中选择Tb4O7、Dy2O3、Ho2O3的测量下限为0.5*μ*g/g，Y2O3、La2O3、CeO2、Pr6O11、Sm2O3、Eu2O3、Gd2O3、Er2O3、Tm2O3、Yb2O3和Lu2O3的测量下限为0.2*μ*g/g。

验证结论与起草单位一致。

3.8　方法精密度

3.8.1 氧化钕统一样的制备

3.8.1.1 氧化钕样品溶解

3.8.1.1.1准确称取3份0.25g6N氧化钕（w（REO/∑REO）≥99.9995%）,精确至0.0001g。置于50mL烧杯中，加入5mL硝酸（2.1.6），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.8.1.1.2 称取0.25gZHGM4N5样品，精确至0.0001g。置于50mL烧杯中，加入5mL硝酸（2.1.6），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2 氧化钕统一样的制备

3.8.1.2.1 1#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.2 2#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.2）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.3 3#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入0.25mL混合稀土标准溶液（2.1.24），用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.4 4#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入0.5mL混合稀土标准溶液（2.1.23），用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.5 5#氧化钕统一样的制备：分别准确移取0.40mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入2.5mL混合稀土标准溶液（2.2.23）用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

3.8.1.2.6 6#氧化钕统一样的制备：分别准确移取0.40mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入5.0mL混合稀土标准溶液（2.2.23）用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

测定结果见表12-17。

表12 统一样1#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 2.82 | 2.64 | 2.56 | 2.73 | 2.76 | 2.60 | 2.72 | 2.56 | 2.77 | 2.55 | 2.71 | 2.67 | 0.094 | 3.52 |
| La2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| CeO2 | 0.208 | 0.206 | 0.214 | 0.204 | 0.206 | 0.224 | 0.206 | 0.216 | 0.22 | 0.198 | 0.204 | 0.210 | 0.0078 | 3.74 |
| Pr6O11 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Sm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Eu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Gd2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Tb4O7 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Dy2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Ho2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Er2O3 | 1.01 | 1.02 | 1.09 | 1.12 | 1.09 | 1.08 | 1.10 | 1.09 | 1.01 | 1.07 | 1.02 | 1.06 | 0.040 | 3.72 |
| Tm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Yb2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Lu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |

表13 统一样2#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 0.192 | 0.194 | 0.202 | 0.193 | 0.203 | 0.191 | 0.218 | 0.190 | 0.198 | 0.205 | 0.204 | 0.199 | 0.008 | 4.27 |
| La2O3 | 0.580 | 0.572 | 0.565 | 0.580 | 0.567 | 0.586 | 0.569 | 0.571 | 0.552 | 0.567 | 0.573 | 0.571 | 0.009 | 1.56 |
| CeO2 | 9.73 | 9.70 | 10.10 | 10.38 | 10.49 | 10.51 | 10.38 | 10.62 | 10.47 | 10.32 | 10.47 | 10.29 | 0.312 | 3.03 |
| Pr6O11 | 1.00 | 1.01 | 1.03 | 1.13 | 1.11 | 1.13 | 1.11 | 1.12 | 1.11 | 1.09 | 1.11 | 1.09 | 0.049 | 4.54 |
| Sm2O3 | <0.2 | 0.202 | <0.2 | 0.200 | 0.203 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Eu2O3 | 0.198 | 0.207 | 0.209 | 0.211 | 0.217 | 0.193 | 0.196 | 0.216 | 0.226 | 0.215 | 0.205 | 0.208 | 0.010 | 4.79 |
| Gd2O3 | 5.52 | 6.05 | 5.36 | 5.29 | 5.38 | 5.58 | 5.49 | 5.54 | 5.43 | 5.56 | 5.35 | 5.50 | 0.205 | 3.73 |
| Tb4O7 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Dy2O3 | 0.703 | 0.711 | 0.719 | 0.633 | 0.659 | 0.640 | 0.631 | 0.678 | 0.611 | 0.666 | 0.623 | 0.661 | 0.037 | 5.64 |
| Ho2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Er2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Tm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Yb2O3 | 0.605 | 0.687 | 0.647 | 0.601 | 0.616 | 0.620 | 0.637 | 0.627 | 0.627 | 0.619 | 0.631 | 0.629 | 0.023 | 3.70 |
| Lu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |

表14 统一样3#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 2.94 | 3.05 | 2.85 | 3.03 | 2.92 | 3.01 | 2.92 | 3.00 | 2.91 | 2.97 | 3.31 | 2.99 | 0.121 | 4.04 |
| La2O3 | 0.642 | 0.585 | 0.605 | 0.611 | 0.660 | 0.638 | 0.660 | 0.666 | 0.640 | 0.599 | 0.624 | 0.630 | 0.027 | 4.35 |
| CeO2 | 0.662 | 0.642 | 0.626 | 0.624 | 0.616 | 0.620 | 0.630 | 0.610 | 0.624 | 0.618 | 0.634 | 0.628 | 0.014 | 2.30 |
| Pr6O11 | 0.507 | 0.505 | 0.504 | 0.517 | 0.535 | 0.513 | 0.517 | 0.559 | 0.541 | 0.531 | 0.511 | 0.522 | 0.018 | 3.35 |
| Sm2O3 | 0.682 | 0.684 | 0.674 | 0.670 | 0.640 | 0.642 | 0.628 | 0.614 | 0.630 | 0.640 | 0.696 | 0.654 | 0.027 | 4.17 |
| Eu2O3 | 0.634 | 0.632 | 0.626 | 0.624 | 0.602 | 0.570 | 0.596 | 0.572 | 0.580 | 0.570 | 0.648 | 0.605 | 0.029 | 4.80 |
| Gd2O3 | 0.584 | 0.605 | 0.615 | 0.613 | 0.632 | 0.579 | 0.609 | 0.551 | 0.601 | 0.627 | 0.595 | 0.601 | 0.023 | 3.85 |
| Tb4O7 | 0.637 | 0.666 | 0.625 | 0.631 | 0.611 | 0.654 | 0.648 | 0.678 | 0.682 | 0.678 | 0.639 | 0.650 | 0.024 | 3.66 |
| Dy2O3 | 1.011 | 1.056 | 0.976 | 0.998 | 0.948 | 0.923 | 1.053 | 0.989 | 0.916 | 1.008 | 0.924 | 0.982 | 0.050 | 5.07 |
| Ho2O3 | 0.642 | 0.630 | 0.592 | 0.578 | 0.584 | 0.592 | 0.586 | 0.600 | 0.586 | 0.596 | 0.598 | 0.598 | 0.020 | 3.32 |
| Er2O3 | 1.75 | 1.61 | 1.59 | 1.63 | 1.52 | 1.57 | 1.53 | 1.60 | 1.55 | 1.56 | 1.53 | 1.59 | 0.064 | 4.05 |
| Tm2O3 | 0.530 | 0.495 | 0.472 | 0.491 | 0.458 | 0.487 | 0.464 | 0.477 | 0.458 | 0.477 | 0.448 | 0.478 | 0.023 | 4.74 |
| Yb2O3 | 0.535 | 0.538 | 0.525 | 0.536 | 0.527 | 0.520 | 0.507 | 0.512 | 0.521 | 0.516 | 0.509 | 0.520 | 0.011 | 2.09 |
| Lu2O3 | 0.513 | 0.502 | 0.507 | 0.521 | 0.551 | 0.543 | 0.529 | 0.500 | 0.494 | 0.534 | 0.505 | 0.518 | 0.019 | 3.67 |

表15 统一样4#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 12.1 | 12.5 | 12.2 | 12.5 | 12.3 | 12.6 | 12.0 | 12.2 | 12.1 | 12.3 | 12.7 | 12.3 | 0.24 | 1.93 |
| La2O3 | 9.68 | 9.73 | 9.99 | 9.89 | 9.72 | 9.81 | 9.76 | 9.91 | 10.02 | 10.05 | 9.92 | 9.86 | 0.13 | 1.31 |
| CeO2 | 9.37 | 9.80 | 9.87 | 9.86 | 9.98 | 9.66 | 9.62 | 9.91 | 9.90 | 9.94 | 9.76 | 9.79 | 0.18 | 1.84 |
| Pr6O11 | 9.50 | 9.57 | 9.64 | 9.72 | 9.76 | 9.78 | 9.69 | 9.51 | 9.67 | 9.66 | 9.73 | 9.66 | 0.095 | 0.98 |
| Sm2O3 | 9.98 | 9.86 | 9.79 | 9.69 | 9.74 | 9.58 | 9.75 | 9.58 | 9.65 | 9.58 | 9.50 | 9.70 | 0.14 | 1.46 |
| Eu2O3 | 9.74 | 9.69 | 9.56 | 9.44 | 9.59 | 9.36 | 9.54 | 9.31 | 9.34 | 9.23 | 9.23 | 9.46 | 0.18 | 1.88 |
| Gd2O3 | 10.5 | 10.5 | 10.0 | 10.2 | 9.9 | 10.3 | 10.1 | 10.2 | 10.3 | 10.3 | 10.0 | 10.2 | 0.19 | 1.87 |
| Tb4O7 | 9.58 | 9.43 | 9.82 | 9.78 | 9.99 | 9.68 | 9.67 | 9.70 | 9.69 | 9.70 | 9.51 | 9.69 | 0.15 | 1.55 |
| Dy2O3 | 10.8 | 10.4 | 10.9 | 10.6 | 11.0 | 10.9 | 10.7 | 10.9 | 11.1 | 10.9 | 11.0 | 10.8 | 0.20 | 1.80 |
| Ho2O3 | 10.7 | 10.7 | 10.8 | 10.7 | 10.6 | 10.4 | 10.6 | 10.8 | 10.6 | 10.5 | 10.9 | 10.7 | 0.15 | 1.40 |
| Er2O3 | 11.8 | 12.2 | 11.6 | 11.8 | 11.9 | 11.6 | 11.7 | 11.2 | 12.0 | 11.6 | 12.1 | 11.8 | 0.27 | 2.31 |
| Tm2O3 | 9.84 | 10.2 | 10.5 | 10.4 | 10.4 | 10.3 | 10.7 | 10.4 | 10.5 | 10.4 | 10.4 | 10.4 | 0.21 | 2.05 |
| Yb2O3 | 10.1 | 10.0 | 10.1 | 10.0 | 9.9 | 9.7 | 9.9 | 9.5 | 10.0 | 10.2 | 10.0 | 10.0 | 0.20 | 2.00 |
| Lu2O3 | 9.84 | 9.75 | 9.92 | 10.02 | 9.95 | 10.03 | 9.85 | 10.07 | 9.74 | 10.17 | 9.83 | 9.92 | 0.14 | 1.38 |

表16 统一样5#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 128.3 | 126.4 | 126.7 | 125.5 | 129.5 | 126.2 | 127.4 | 126.9 | 127.1 | 128.0 | 126.9 | 127.2 | 1.10 | 0.87 |
| La2O3 | 123.3 | 123.8 | 124.0 | 122.5 | 123.0 | 124.5 | 124.2 | 123.9 | 125.3 | 124.9 | 125.4 | 124.1 | 0.91 | 0.74 |
| CeO2 | 122.8 | 122.1 | 121.6 | 122.5 | 122.1 | 122.5 | 121.9 | 122.0 | 123.5 | 122.4 | 123.2 | 122.4 | 0.58 | 0.47 |
| Pr6O11 | 120.9 | 120.5 | 122.9 | 122.0 | 121.9 | 122.3 | 123.8 | 120.3 | 122.5 | 124.1 | 124.0 | 122.3 | 1.35 | 1.10 |
| Sm2O3 | 125.1 | 124.5 | 121.7 | 121.2 | 127.5 | 127.1 | 126.3 | 127.5 | 126.9 | 127.0 | 126.6 | 125.8 | 2.04 | 1.62 |
| Eu2O3 | 122.8 | 122.2 | 121.9 | 121.8 | 121.5 | 121.8 | 121.2 | 121.4 | 120.8 | 120.5 | 120.0 | 121.4 | 0.79 | 0.65 |
| Gd2O3 | 127.7 | 131.4 | 128.6 | 129.5 | 125.6 | 127.8 | 126.0 | 128.7 | 128.3 | 129.9 | 129.0 | 128.4 | 1.65 | 1.28 |
| Tb4O7 | 127.9 | 126.0 | 128.6 | 129.5 | 124.4 | 123.4 | 122.0 | 122.7 | 120.9 | 120.8 | 120.1 | 124.2 | 3.34 | 2.69 |
| Dy2O3 | 129.8 | 128.0 | 127.3 | 125.0 | 125.1 | 123.5 | 123.0 | 121.3 | 122.8 | 123.0 | 121.3 | 124.6 | 2.78 | 2.2 |
| Ho2O3 | 125.4 | 129.9 | 130.6 | 128.1 | 128.3 | 130.5 | 130.4 | 130.1 | 130.9 | 131.3 | 130.2 | 129.6 | 1.71 | 1.32 |
| Er2O3 | 124.0 | 128.1 | 126.8 | 127.5 | 127.9 | 127.8 | 126.3 | 125.5 | 136.2 | 124.6 | 124.9 | 127.2 | 3.30 | 2.59 |
| Tm2O3 | 121.2 | 132.8 | 125.0 | 123.8 | 124.1 | 124.5 | 124.1 | 122.8 | 121.8 | 120.6 | 121.1 | 123.8 | 3.34 | 2.70 |
| Yb2O3 | 127.0 | 124.7 | 126.6 | 126.4 | 123.7 | 124.2 | 125.6 | 125.5 | 124.5 | 126.1 | 124.6 | 125.4 | 1.10 | 0.88 |
| Lu2O3 | 122.7 | 122.4 | 123.5 | 121.9 | 123.7 | 123.1 | 123.3 | 123.6 | 126.3 | 126.0 | 124.8 | 123.8 | 1.41 | 1.14 |

表17 统一样6#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 244.7 | 246.8 | 243.7 | 241.9 | 250.4 | 243.0 | 245.8 | 243.9 | 245.2 | 240.5 | 246.7 | 244.8 | 2.67 | 1.09 |
| La2O3 | 242.5 | 245.7 | 244.7 | 241.2 | 245.9 | 246.5 | 247.7 | 244.0 | 243.8 | 248.6 | 243.4 | 244.9 | 2.21 | 0.90 |
| CeO2 | 235.4 | 237.3 | 248.1 | 250.6 | 249.9 | 251.9 | 255.1 | 252.1 | 252.8 | 254.5 | 253.3 | 249.2 | 6.7 | 2.67 |
| Pr6O11 | 244.0 | 245.6 | 238.9 | 239.2 | 239.6 | 240.6 | 241.2 | 242.4 | 242.0 | 243.1 | 244.3 | 241.9 | 2.2 | 0.91 |
| Sm2O3 | 241.5 | 241.9 | 252.3 | 254.7 | 253.3 | 254.8 | 255.0 | 255.3 | 256.5 | 255.6 | 256.1 | 252.4 | 5.5 | 2.17 |
| Eu2O3 | 241.4 | 242.2 | 240.5 | 240.6 | 240.1 | 240.8 | 241.5 | 244.1 | 241.6 | 240.7 | 242.2 | 241.4 | 1.1 | 0.46 |
| Gd2O3 | 251.4 | 252.8 | 247.8 | 250.7 | 248.1 | 249.4 | 247.9 | 247.3 | 246.7 | 247.7 | 247.2 | 248.8 | 2.0 | 0.80 |
| Tb4O7 | 254.2 | 251.2 | 244.0 | 245.4 | 239.8 | 241.2 | 237.6 | 238.9 | 239.1 | 239.6 | 237.4 | 242.6 | 5.6 | 2.31 |
| Dy2O3 | 244.3 | 251.6 | 244.2 | 243.2 | 243.9 | 248.8 | 244.8 | 248.0 | 246.6 | 247.7 | 248.5 | 246.5 | 2.6 | 1.07 |
| Ho2O3 | 250.1 | 249.9 | 248.2 | 248.1 | 245.6 | 244.9 | 241.4 | 242.7 | 240.5 | 242.0 | 239.6 | 244.8 | 3.8 | 1.57 |
| Er2O3 | 252.5 | 254.0 | 256.3 | 256.8 | 256.5 | 260.9 | 261.1 | 259.3 | 258.9 | 259.2 | 258.3 | 257.6 | 2.69 | 1.05 |
| Tm2O3 | 245.6 | 243.6 | 243.5 | 244.7 | 241.3 | 243.8 | 238.4 | 242.0 | 232.9 | 237.3 | 245.7 | 241.7 | 4.0 | 1.75 |
| Yb2O3 | 255.0 | 247.8 | 248.1 | 250.5 | 246.9 | 251.2 | 250.4 | 252.7 | 249.8 | 254.7 | 250.1 | 250.6 | 2.65 | 1.06 |
| Lu2O3 | 243.2 | 245.0 | 247.8 | 245.7 | 246.2 | 248.7 | 249.4 | 244.8 | 249.0 | 246.9 | 249.3 | 246.9 | 2.11 | 0.85 |

4　结论

本方法通过试验确定了最佳分析条件，建立了测定钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的电感耦合等离子体质谱法。从检测的试样的结果可以证明，该方法准确可靠，操作简单。

稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法

钕中镧、铈、镨、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）

研究报告

中物院化工材料研究所

2020.6

根据稀标委[2019]01号文件要求，中国工程物理研究院化工材料研究所参加 20184315-T-469稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析法第4部分：钕中镧、镨、铈、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定中的方法3制定，进行样品测定和精密度二验，具体试验如下：

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，使用电感耦合等离子体串联质谱法氧气质量转移模式模式测定镧、铈、镨、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镥和钇，氧气原位模式测定铕，氨气质量转移模式测定铽。测定时均以内标元素进行校正，减少基体效应、仪器的信号漂移及雾化进样等因素的影响。

方法精密度

1 氧化钕统一样的制备

1.1 氧化钕样品溶解

1.1.1准确称取3份0.25g6N氧化钕（w（REO/∑REO）≥99.9995%）,精确至0.0001g。置于50mL烧杯中，加入5mL硝酸（2.1.6），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

1.1.2 称取0.25gZHGM4N5样品，精确至0.0001g。置于50mL烧杯中，加入5mL硝酸（2.1.6），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

1.2 氧化钕统一样的制备

1.2.1 1#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

1.2.2 2#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.2）于10mL比色管中，用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

1.2.33#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入0.25mL混合稀土标准溶液（2.1.24），用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

1.2.44#氧化钕统一样的制备：分别准确移取1mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入0.5mL混合稀土标准溶液（2.1.23），用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

1.2.55#氧化钕统一样的制备：分别准确移取0.40mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入2.5mL混合稀土标准溶液（2.2.23）用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

1.2.66#氧化钕统一样的制备：分别准确移取0.40mL上述溶液（3.8.1.1.1）于10mL比色管中，加入5.0mL混合稀土标准溶液（2.2.23）用硝酸（2.1.7），稀释至刻度，混匀。

测定结果见表1-6。

从验证的试样的结果可以证明，该方法准确可靠，操作简单，准确度和精密度均能满足分析的要求。

表1统一样1#测定结果(μg/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 2.87 | 2.86 | 2.87 | 2.89 | 2.90 | 2.85 | 2.89 | 2.87 | 2.90 | 2.85 | 2.86 | 2.87 | 0.019 | 0.65 |
| La2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| CeO2 | 0.228 | 0.233 | 0.232 | 0.229 | 0.224 | 0.230 | 0.228 | 0.226 | 0.224 | 0.229 | 0.230 | 0.228 | 0.0029 | 1.27 |
| Pr6O11 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Sm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Eu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Gd2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Tb4O7 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Dy2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Ho2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Er2O3 | 0.942 | 0.945 | 0.950 | 0.944 | 0.946 | 0.951 | 0.943 | 0.942 | 0.943 | 0.944 | 0.948 | 0.945 | 0.0031 | 0.33 |
| Tm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Yb2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Lu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |

表2统一样2#测定结果(μg/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 0.208 | 0.211 | 0.209 | 0.208 | 0.206 | 0.212 | 0.211 | 0.208 | 0.212 | 0.208 | 0.209 | 0.209 | 0.0020 | 0.93 |
| La2O3 | 0.660 | 0.665 | 0.662 | 0.668 | 0.660 | 0.663 | 0.661 | 0.665 | 0.662 | 0.662 | 0.668 | 0.663 | 0.0029 | 0.43 |
| CeO2 | 9.83 | 9.86 | 9.84 | 9.85 | 9.85 | 9.84 | 9.83 | 9.86 | 9.84 | 9.86 | 9.90 | 9.85 | 0.020 | 0.20 |
| Pr6O11 | 1.05 | 1.05 | 1.07 | 1.04 | 1.06 | 1.06 | 1.05 | 1.08 | 1.05 | 1.09 | 1.06 | 1.06 | 0.015 | 1.40 |
| Sm2O3 | <0.2 | 0.202 | <0.2 | 0.200 | 0.203 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Eu2O3 | 0.196 | 0.202 | 0.210 | 0.199 | 0.195 | 0.196 | 0.188 | 0.200 | 0.198 | 0.196 | 0.196 | 0.198 | 0.0054 | 2.72 |
| Gd2O3 | 5.43 | 5.42 | 5.48 | 5.46 | 5.43 | 5.47 | 5.42 | 5.42 | 5.43 | 5.50 | 5.42 | 5.44 | 0.029 | 0.53 |
| Tb4O7 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Dy2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Ho2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Er2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Tm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Yb2O3 | 0.445 | 0.446 | 0.445 | 0.448 | 0.443 | 0.450 | 0.452 | 0.446 | 0.448 | 0.442 | 0.448 | 0.447 | 0.0029 | 0.66 |
| Lu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |

表3统一样3#测定结果(μg/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 2.94 | 2.96 | 2.98 | 2.95 | 2.94 | 2.96 | 2.99 | 2.94 | 2.95 | 2.94 | 2.92 | 2.95 | 0.020 | 0.67 |
| La2O3 | 0.567 | 0.568 | 0.571 | 0.566 | 0.564 | 0.568 | 0.568 | 0.566 | 0.570 | 0.572 | 0.564 | 0.57 | 0.0026 | 0.46 |
| CeO2 | 0.642 | 0.642 | 0.641 | 0.645 | 0.644 | 0.650 | 0.642 | 0.644 | 0.642 | 0.640 | 0.650 | 0.64 | 0.0034 | 0.52 |
| Pr6O11 | 0.444 | 0.442 | 0.449 | 0.445 | 0.442 | 0.444 | 0.445 | 0.447 | 0.441 | 0.442 | 0.443 | 0.44 | 0.0024 | 0.54 |
| Sm2O3 | 0.602 | 0.605 | 0.599 | 0.601 | 0.610 | 0.605 | 0.606 | 0.608 | 0.602 | 0.602 | 0.600 | 0.60 | 0.0034 | 0.57 |
| Eu2O3 | 0.548 | 0.544 | 0.548 | 0.542 | 0.546 | 0.548 | 0.544 | 0.540 | 0.548 | 0.544 | 0.546 | 0.55 | 0.0027 | 0.50 |
| Gd2O3 | 0.368 | 0.368 | 0.364 | 0.362 | 0.366 | 0.361 | 0.369 | 0.365 | 0.364 | 0.364 | 0.362 | 0.36 | 0.0027 | 0.73 |
| Tb4O7 | 0.680 | 0.688 | 0.682 | 0.684 | 0.688 | 0.685 | 0.689 | 0.681 | 0.683 | 0.688 | 0.682 | 0.68 | 0.0032 | 0.47 |
| Dy2O3 | 0.794 | 0.795 | 0.799 | 0.796 | 0.798 | 0.794 | 0.792 | 0.798 | 0.799 | 0.794 | 0.795 | 0.80 | 0.0024 | 0.30 |
| Ho2O3 | 0.531 | 0.528 | 0.533 | 0.535 | 0.529 | 0.530 | 0.529 | 0.526 | 0.534 | 0.532 | 0.530 | 0.53 | 0.0027 | 0.51 |
| Er2O3 | 1.48 | 1.49 | 1.46 | 1.44 | 1.48 | 1.46 | 1.42 | 1.48 | 1.46 | 1.44 | 1.48 | 1.46 | 0.022 | 1.50 |
| Tm2O3 | 0.493 | 0.495 | 0.499 | 0.495 | 0.494 | 0.496 | 0.498 | 0.497 | 0.493 | 0.491 | 0.489 | 0.49 | 0.0030 | 0.60 |
| Yb2O3 | 0.578 | 0.580 | 0.577 | 0.582 | 0.585 | 0.589 | 0.578 | 0.578 | 0.579 | 0.580 | 0.584 | 0.58 | 0.0037 | 0.64 |
| Lu2O3 | 0.508 | 0.508 | 0.506 | 0.505 | 0.509 | 0.502 | 0.504 | 0.508 | 0.503 | 0.502 | 0.502 | 0.51 | 0.0028 | 0.54 |

表4　统一样4#测定结果(μg/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 12.9 | 12.8 | 12.6 | 13.0 | 12.8 | 12.6 | 12.7 | 12.9 | 12.5 | 12.6 | 12.5 | 12.7 | 0.17 | 1.35 |
| La2O3 | 10.2 | 10.5 | 10.3 | 10.5 | 10.2 | 10.6 | 10.4 | 10.2 | 10.3 | 10.4 | 10.5 | 10.4 | 0.14 | 1.37 |
| CeO2 | 9.96 | 9.99 | 9.99 | 9.97 | 9.96 | 9.98 | 9.95 | 9.96 | 9.92 | 9.90 | 9.98 | 9.96 | 0.028 | 0.28 |
| Pr6O11 | 9.50 | 9.60 | 9.52 | 9.54 | 9.52 | 9.55 | 9.58 | 9.53 | 9.58 | 9.53 | 9.56 | 9.55 | 0.030 | 0.32 |
| Sm2O3 | 9.64 | 9.66 | 9.70 | 9.65 | 9.62 | 9.66 | 9.68 | 9.64 | 9.68 | 9.62 | 9.66 | 9.66 | 0.025 | 0.26 |
| Eu2O3 | 9.09 | 9.12 | 9.08 | 9.08 | 9.10 | 9.11 | 9.13 | 9.05 | 9.08 | 9.08 | 9.07 | 9.09 | 0.023 | 0.26 |
| Gd2O3 | 9.85 | 9.79 | 9.86 | 9.84 | 9.79 | 9.80 | 9.82 | 9.86 | 9.85 | 9.84 | 9.85 | 9.83 | 0.027 | 0.28 |
| Tb4O7 | 9.69 | 9.66 | 9.75 | 9.68 | 9.70 | 9.68 | 9.66 | 9.68 | 9.64 | 9.69 | 9.68 | 9.68 | 0.028 | 0.29 |
| Dy2O3 | 11.0 | 11.0 | 10.8 | 10.9 | 10.5 | 10.6 | 10.6 | 10.8 | 10.9 | 10.7 | 10.8 | 10.8 | 0.17 | 1.54 |
| Ho2O3 | 10.5 | 10.6 | 10.6 | 10.8 | 10.4 | 10.5 | 10.5 | 10.2 | 10.6 | 10.8 | 10.7 | 10.6 | 0.17 | 1.65 |
| Er2O3 | 12.6 | 12.8 | 12.9 | 12.5 | 12.6 | 12.7 | 12.6 | 12.3 | 12.4 | 12.5 | 12.6 | 12.6 | 0.17 | 1.35 |
| Tm2O3 | 9.99 | 10.1 | 9.96 | 9.98 | 9.99 | 10.0 | 9.96 | 9.99 | 9.98 | 9.97 | 9.96 | 9.99 | 0.039 | 0.39 |
| Yb2O3 | 9.67 | 9.66 | 9.70 | 9.72 | 9.65 | 9.66 | 9.68 | 9.68 | 9.64 | 9.66 | 9.70 | 9.67 | 0.024 | 0.25 |
| Lu2O3 | 10.3 | 10.2 | 10.5 | 10.6 | 10.4 | 10.2 | 10.2 | 10.3 | 10.6 | 10.9 | 10.7 | 10.4 | 0.23 | 2.24 |

表5　统一样5#测定结果(μg/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 136.3 | 133.2 | 134.5 | 134.6 | 135.9 | 136.0 | 134.9 | 133.8 | 134.9 | 136.0 | 136.2 | 135.1 | 1.04 | 0.77 |
| La2O3 | 126.8 | 126.9 | 125.8 | 126.8 | 127.5 | 125.6 | 126.9 | 127.0 | 126.1 | 124.5 | 126.0 | 126.4 | 0.85 | 0.67 |
| CeO2 | 129.1 | 129.9 | 130.5 | 129.6 | 131.0 | 128.5 | 129.0 | 128.8 | 129.6 | 130.5 | 130.6 | 129.7 | 0.83 | 0.64 |
| Pr6O11 | 124.2 | 125.8 | 124.9 | 122.2 | 124.2 | 124.9 | 123.6 | 126.0 | 124.6 | 124.8 | 125.0 | 124.6 | 1.04 | 0.84 |
| Sm2O3 | 123.6 | 120.9 | 122.6 | 123.8 | 122.4 | 123.8 | 120.8 | 122.8 | 121.6 | 122.0 | 122.8 | 122.5 | 1.06 | 0.87 |
| Eu2O3 | 122.3 | 122.8 | 123.6 | 122.3 | 122.9 | 124.0 | 125.1 | 122.9 | 122.6 | 123.8 | 124.8 | 123.4 | 0.97 | 0.78 |
| Gd2O3 | 123.8 | 125.8 | 125.9 | 124.6 | 123.6 | 125.8 | 123.9 | 124.5 | 124.9 | 125.6 | 123.9 | 124.8 | 0.90 | 0.72 |
| Tb4O7 | 127.6 | 126.9 | 122.5 | 124.8 | 127.0 | 124.6 | 124.8 | 126.0 | 129.3 | 127.8 | 126.6 | 126.2 | 1.89 | 1.50 |
| Dy2O3 | 122.6 | 124.9 | 125.6 | 122.6 | 122.8 | 126.0 | 124.0 | 124.6 | 125.6 | 122.8 | 124.0 | 124.1 | 1.30 | 1.05 |
| Ho2O3 | 128.9 | 129.6 | 130.2 | 126.5 | 124.6 | 128.6 | 128.5 | 124.0 | 129.0 | 128.5 | 128.4 | 127.9 | 2.00 | 1.56 |
| Er2O3 | 132.8 | 133.9 | 134.2 | 130.2 | 132.8 | 133.6 | 135.0 | 136.2 | 133.8 | 134.0 | 136.0 | 133.9 | 1.65 | 1.23 |
| Tm2O3 | 125.3 | 125.6 | 129.6 | 128.6 | 126.3 | 125.6 | 124.0 | 126.0 | 127.2 | 128.0 | 126.2 | 126.6 | 1.62 | 1.28 |
| Yb2O3 | 126.1 | 126.9 | 125.8 | 130.2 | 126.3 | 127.8 | 126.8 | 124.9 | 125.8 | 126.6 | 126.8 | 126.7 | 1.37 | 1.08 |
| Lu2O3 | 131.1 | 133.2 | 129.6 | 128.0 | 131.0 | 132.5 | 126.9 | 128.2 | 128.8 | 129.5 | 131.0 | 130.0 | 1.96 | 1.51 |

表6　统一样6#测定结果(μg/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 248.9 | 249.6 | 248.8 | 250.0 | 244.8 | 249.6 | 246.0 | 244.8 | 248.6 | 246.0 | 248.9 | 247.8 | 2.00 | 0.81 |
| La2O3 | 246.8 | 252.6 | 246.9 | 248.8 | 246.0 | 249.5 | 250.2 | 246.0 | 246.8 | 248.9 | 250.5 | 248.5 | 2.14 | 0.86 |
| CeO2 | 240.2 | 242.6 | 246.5 | 244.3 | 242.9 | 244.8 | 248.6 | 244.2 | 246.2 | 244.0 | 241.0 | 244.1 | 2.44 | 1.00 |
| Pr6O11 | 247.1 | 249.6 | 248.8 | 251.3 | 248.9 | 244.8 | 250.3 | 245.9 | 248.6 | 247.0 | 246.8 | 248.1 | 1.96 | 0.79 |
| Sm2O3 | 242.3 | 242.6 | 245.8 | 244.9 | 248.6 | 250.2 | 244.9 | 242.3 | 242.8 | 242.9 | 245.0 | 244.8 | 2.64 | 1.08 |
| Eu2O3 | 251.4 | 246.6 | 244.9 | 249.4 | 243.2 | 244.7 | 245.4 | 242.5 | 246.7 | 243.5 | 241.6 | 245.4 | 2.95 | 1.20 |
| Gd2O3 | 256.7 | 258.0 | 255.8 | 257.1 | 254.0 | 253.2 | 251.1 | 255.8 | 254.7 | 249.7 | 254.5 | 254.6 | 2.52 | 0.99 |
| Tb4O7 | 246.8 | 244.6 | 246.5 | 250.3 | 248.4 | 247.6 | 249.2 | 247.4 | 245.8 | 247.0 | 245.5 | 247.2 | 1.66 | 0.67 |
| Dy2O3 | 250.0 | 242.3 | 244.6 | 242.8 | 245.6 | 242.1 | 244.5 | 240.4 | 241.6 | 242.1 | 250.6 | 244.2 | 3.35 | 1.37 |
| Ho2O3 | 243.4 | 246.9 | 243.3 | 248.7 | 246.9 | 248.3 | 247.2 | 250.1 | 244.2 | 244.0 | 246.7 | 246.3 | 2.30 | 0.93 |
| Er2O3 | 254.9 | 253.3 | 255.7 | 255.1 | 260.3 | 259.1 | 258.8 | 254.4 | 257.5 | 257.2 | 258.2 | 256.8 | 2.23 | 0.87 |
| Tm2O3 | 252.6 | 249.7 | 244.9 | 246.8 | 246.2 | 245.7 | 248.4 | 247.6 | 249.2 | 247.4 | 245.8 | 247.7 | 2.22 | 0.90 |
| Yb2O3 | 255.0 | 256.3 | 254.1 | 258.0 | 255.8 | 257.1 | 254.0 | 253.2 | 251.1 | 255.8 | 259.0 | 255.4 | 2.26 | 0.88 |
| Lu2O3 | 258.2 | 255.3 | 253.2 | 253.1 | 254.7 | 253.5 | 254.1 | 251.5 | 252.8 | 251.5 | 253.0 | 253.7 | 1.89 | 0.74 |

稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法

钕中镧、铈、镨、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）

研究报告

内蒙古稀土产品质量监督检验研究院

国家稀土产品质量监督检验中心

2020.6

根据稀标委[2019]01号文件要求，由内蒙古稀土产品质量监督检验研究院对20184315-T-469稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析法第4部分：钕中镧、镨、铈、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇的测定，进行方法3的二验工作，具体为精密度试验。

2020年6月2日至5日，按照江西理工大学的《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法钕中镧、铈、镨、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）研究报告》要求，进行了精密度试验，结果见附表。

从检测的试样的结果可以证明，该方法准确可靠，操作简单，准确度和精密度均能满足分析的要求。

试验人员：刘燕霞、高亚利、谢一鸣

内蒙古稀土产品质量监督检验研究院

国家稀土产品质量监督检验中心

2020.06.12

表1统一样1#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 2.68 | 2.64 | 2.77 | 2.74 | 2.67 | 2.78 | 2.73 | 2.84 | 2.74 | 2.70 | 2.83 | 2.74 | 0.064 | 2.33 |
| La2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| CeO2 | 0.252 | 0.250 | 0.244 | 0.227 | 0.245 | 0.211 | 0.218 | 0.251 | 0.225 | 0.237 | 0.249 | 0.237 | 0.015 | 6.15 |
| Pr6O11 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Sm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Eu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Gd2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Tb4O7 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Dy2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Ho2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Er2O3 | 1.21 | 1.21 | 1.20 | 1.00 | 1.08 | 1.10 | 1.13 | 1.22 | 1.23 | 1.10 | 1.23 | 1.16 | 0.077 | 6.70 |
| Tm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Yb2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Lu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |

表2统一样2#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 0.246 | 0.209 | 0.230 | 0.220 | 0.240 | 0.231 | 0.202 | 0.206 | 0.235 | 0.228 | 0.214 | 0.224 | 0.015 | 6.49 |
| La2O3 | 0.531 | 0.523 | 0.554 | 0.574 | 0.500 | 0.536 | 0.556 | 0.541 | 0.502 | 0.517 | 0.524 | 0.533 | 0.023 | 4.29 |
| CeO2 | 9.51 | 9.33 | 9.74 | 9.12 | 9.23 | 9.37 | 9.27 | 9.10 | 9.49 | 9.70 | 9.72 | 9.42 | 0.23 | 2.48 |
| Pr6O11 | 1.06 | 1.01 | 1.08 | 1.04 | 0.993 | 0.993 | 1.08 | 1.03 | 1.05 | 1.08 | 1.04 | 1.04 | 0.033 | 3.14 |
| Sm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Eu2O3 | 0.213 | 0.220 | 0.216 | 0.218 | 0.217 | 0.216 | 0.221 | 0.220 | 0.192 | 0.199 | 0.193 | 0.211 | 0.011 | 5.24 |
| Gd2O3 | 5.60 | 5.58 | 5.62 | 5.64 | 5.20 | 5.07 | 5.62 | 5.46 | 5.86 | 5.83 | 5.19 | 5.52 | 0.26 | 4.70 |
| Tb4O7 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Dy2O3 | 1.35 | 1.28 | 1.51 | 1.50 | 1.36 | 1.44 | 1.32 | 1.36 | 1.52 | 1.35 | 1.31 | 1.39 | 0.086 | 6.20 |
| Ho2O3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | / | / |
| Er2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Tm2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |
| Yb2O3 | 0.423 | 0.437 | 0.462 | 0.482 | 0.499 | 0.471 | 0.459 | 0.445 | 0.490 | 0.409 | 0.459 | 0.458 | 0.028 | 6.06 |
| Lu2O3 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | / | / |

表3统一样3#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 3.19 | 3.15 | 3.19 | 3.19 | 3.28 | 3.16 | 3.22 | 3.15 | 3.17 | 3.18 | 3.18 | 3.19 | 0.037 | 1.16 |
| La2O3 | 0.587 | 0.553 | 0.565 | 0.522 | 0.532 | 0.594 | 0.540 | 0.517 | 0.583 | 0.543 | 0.547 | 0.553 | 0.026 | 4.74 |
| CeO2 | 0.659 | 0.652 | 0.673 | 0.659 | 0.621 | 0.663 | 0.683 | 0.611 | 0.654 | 0.672 | 0.641 | 0.653 | 0.022 | 3.34 |
| Pr6O11 | 0.432 | 0.430 | 0.455 | 0.439 | 0.485 | 0.452 | 0.489 | 0.480 | 0.435 | 0.445 | 0.465 | 0.455 | 0.022 | 4.76 |
| Sm2O3 | 0.628 | 0.608 | 0.602 | 0.620 | 0.609 | 0.686 | 0.618 | 0.660 | 0.611 | 0.600 | 0.668 | 0.628 | 0.029 | 4.69 |
| Eu2O3 | 0.541 | 0.582 | 0.579 | 0.592 | 0.544 | 0.528 | 0.540 | 0.580 | 0.523 | 0.544 | 0.571 | 0.557 | 0.024 | 4.38 |
| Gd2O3 | 0.581 | 0.563 | 0.562 | 0.544 | 0.563 | 0.553 | 0.553 | 0.582 | 0.572 | 0.581 | 0.568 | 0.557 | 0.013 | 2.27 |
| Tb4O7 | 0.651 | 0.637 | 0.634 | 0.628 | 0.657 | 0.568 | 0.639 | 0.633 | 0.640 | 0.665 | 0.699 | 0.641 | 0.032 | 4.92 |
| Dy2O3 | 1.74 | 1.75 | 1.75 | 1.93 | 1.84 | 1.79 | 1.88 | 1.86 | 1.78 | 1.84 | 1.76 | 1.81 | 0.063 | 3.47 |
| Ho2O3 | 0.636 | 0.628 | 0.633 | 0.648 | 0.613 | 0.630 | 0.618 | 0.631 | 0.648 | 0.637 | 0.628 | 0.632 | 0.011 | 1.70 |
| Er2O3 | 1.53 | 1.70 | 1.59 | 1.68 | 1.76 | 1.59 | 1.71 | 1.49 | 1.44 | 1.63 | 1.78 | 1.63 | 0.11 | 6.79 |
| Tm2O3 | 0.472 | 0.480 | 0.475 | 0.463 | 0.465 | 0.474 | 0.485 | 0.489 | 0.492 | 0.486 | 0.496 | 0.480 | 0.011 | 2.26 |
| Yb2O3 | 0.518 | 0.525 | 0.526 | 0.534 | 0.534 | 0.527 | 0.560 | 0.556 | 0.520 | 0.525 | 0.545 | 0.534 | 0.014 | 2.65 |
| Lu2O3 | 0.495 | 0.506 | 0.515 | 0.523 | 0.528 | 0.522 | 0.502 | 0.528 | 0.512 | 0.516 | 0.521 | 0.515 | 0.011 | 2.08 |

表4　统一样4#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 12.1 | 12.4 | 12.3 | 12.2 | 12.6 | 12.4 | 13.0 | 13.2 | 12.8 | 11.9 | 12.4 | 12.5 | 0.39 | 3.12 |
| La2O3 | 10.12 | 10.04 | 10.10 | 9.10 | 9.14 | 9.18 | 8.97 | 9.00 | 8.78 | 8.78 | 8.74 | 9.27 | 0.55 | 5.89 |
| CeO2 | 8.28 | 8.97 | 8.25 | 8.30 | 9.45 | 9.78 | 9.83 | 8.40 | 8.59 | 9.50 | 8.65 | 8.91 | 0.62 | 6.99 |
| Pr6O11 | 8.35 | 9.63 | 9.66 | 8.48 | 8.78 | 8.75 | 8.66 | 9.24 | 9.37 | 9.11 | 8.89 | 8.99 | 0.44 | 4.94 |
| Sm2O3 | 9.84 | 10.12 | 8.94 | 10.00 | 10.14 | 8.64 | 8.66 | 9.30 | 9.30 | 8.88 | 8.86 | 9.33 | 0.59 | 6.33 |
| Eu2O3 | 8.86 | 8.80 | 9.00 | 9.54 | 8.63 | 8.86 | 9.43 | 9.40 | 10.11 | 10.00 | 9.08 | 9.25 | 0.49 | 5.32 |
| Gd2O3 | 10.86 | 10.16 | 11.00 | 10.00 | 9.78 | 10.92 | 10.54 | 10.16 | 10.82 | 10.60 | 10.52 | 10.49 | 0.41 | 3.89 |
| Tb4O7 | 10.56 | 10.06 | 10.40 | 9.56 | 10.76 | 10.24 | 9.64 | 9.74 | 9.90 | 9.66 | 10.08 | 10.05 | 0.40 | 3.98 |
| Dy2O3 | 10.38 | 11.46 | 10.28 | 10.68 | 10.82 | 10.42 | 10.11 | 10.48 | 10.90 | 10.92 | 10.68 | 10.65 | 0.37 | 3.52 |
| Ho2O3 | 9.76 | 9.81 | 10.14 | 10.04 | 10.20 | 9.70 | 10.02 | 9.92 | 10.20 | 9.98 | 9.86 | 9.97 | 0.17 | 1.74 |
| Er2O3 | 12.00 | 11.02 | 10.86 | 11.68 | 10.74 | 10.66 | 10.22 | 11.16 | 12.00 | 11.42 | 11.46 | 11.20 | 0.57 | 5.08 |
| Tm2O3 | 9.72 | 9.60 | 10.20 | 9.66 | 9.52 | 9.98 | 9.30 | 8.82 | 9.80 | 9.58 | 9.38 | 9.60 | 0.36 | 3.78 |
| Yb2O3 | 9.70 | 9.28 | 9.72 | 9.62 | 9.56 | 10.06 | 10.14 | 9.30 | 10.06 | 10.06 | 9.84 | 9.76 | 0.30 | 3.12 |
| Lu2O3 | 9.32 | 10.76 | 9.48 | 9.80 | 9.54 | 11.22 | 9.54 | 10.82 | 9.88 | 10.76 | 9.78 | 10.08 | 0.67 | 6.65 |

表5　统一样5#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 123.8 | 126.9 | 128.5 | 124.4 | 124.0 | 132.4 | 129.3 | 127.4 | 126.4 | 130.0 | 127.2 | 127.3 | 2.67 | 2.10 |
| La2O3 | 130.4 | 127.4 | 122.0 | 130.0 | 125.5 | 124.0 | 126.3 | 125.0 | 123.8 | 122.4 | 127.1 | 125.8 | 2.78 | 2.21 |
| CeO2 | 127.0 | 126.4 | 126.2 | 120.8 | 121.6 | 122.8 | 127.4 | 120.1 | 123.5 | 125.0 | 127.6 | 124.4 | 2.76 | 2.22 |
| Pr6O11 | 120.4 | 126.6 | 127.2 | 122.2 | 121.8 | 127.2 | 125.2 | 124.2 | 127.5 | 123.0 | 122.4 | 124.3 | 2.54 | 2.04 |
| Sm2O3 | 121.8 | 119.2 | 121.3 | 119.3 | 123.4 | 119.6 | 119.2 | 122.0 | 120.4 | 123.5 | 119.6 | 120.8 | 1.65 | 1.36 |
| Eu2O3 | 115.8 | 125.1 | 115.9 | 117.8 | 115.8 | 120.8 | 124.5 | 119.8 | 118.0 | 121.0 | 121.6 | 119.6 | 3.32 | 2.77 |
| Gd2O3 | 123.2 | 125.8 | 123.0 | 122.6 | 123.4 | 124.0 | 121.5 | 123.4 | 124.3 | 125.1 | 125.1 | 123.8 | 1.25 | 1.01 |
| Tb4O7 | 124.4 | 123.7 | 126.0 | 127.6 | 124.6 | 125.6 | 124.4 | 126.8 | 127.3 | 127.5 | 126.8 | 125.9 | 1.42 | 1.13 |
| Dy2O3 | 125.6 | 117.2 | 124.7 | 119.6 | 117.2 | 124.4 | 123.4 | 117.8 | 122.2 | 121.2 | 123.4 | 121.5 | 3.12 | 2.57 |
| Ho2O3 | 122.8 | 126.2 | 124.7 | 125.3 | 120.3 | 121.2 | 123.4 | 125.0 | 126.8 | 121.7 | 125.6 | 123.9 | 2.17 | 1.75 |
| Er2O3 | 124.4 | 130.8 | 128.2 | 128.6 | 125.0 | 129.2 | 126.6 | 129.6 | 125.5 | 129.7 | 127.0 | 127.7 | 2.13 | 1.67 |
| Tm2O3 | 124.7 | 120.9 | 125.6 | 122.4 | 126.7 | 124.7 | 121.8 | 122.1 | 128.9 | 126.4 | 127.2 | 124.7 | 2.58 | 2.07 |
| Yb2O3 | 127.3 | 128.8 | 121.1 | 127.4 | 120.6 | 123.5 | 127.2 | 125.8 | 125.3 | 128.6 | 128.8 | 125.9 | 2.95 | 2.33 |
| Lu2O3 | 131.0 | 129.2 | 133.8 | 129.5 | 129.8 | 126.4 | 127.0 | 128.8 | 128.3 | 127.3 | 128.8 | 129.1 | 2.05 | 1.59 |

表6　统一样6#测定结果(*μ*g/g)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD% |
| Y2O3 | 243.0 | 241.25 | 246.8 | 254.4 | 242.2 | 246.4 | 244.9 | 251.4 | 242.8 | 247.0 | 248.1 | 246.2 | 4.04 | 1.64 |
| La2O3 | 250.0 | 250.3 | 249.3 | 247.4 | 246.0 | 241.4 | 248.4 | 242.4 | 250.9 | 242.0 | 243.0 | 246.5 | 3.66 | 1.48 |
| CeO2 | 240.1 | 243.5 | 244.8 | 244.6 | 236.0 | 235.6 | 243.4 | 237.8 | 245.8 | 242.8 | 235.0 | 240.9 | 4.08 | 1.70 |
| Pr6O11 | 242.0 | 247.7 | 248.6 | 241.4 | 240.2 | 243.9 | 241.6 | 247.4 | 246.0 | 249.4 | 249.6 | 245.3 | 3.53 | 1.44 |
| Sm2O3 | 248.3 | 244.4 | 245.2 | 249.8 | 240.4 | 252.4 | 244.4 | 252.4 | 251.2 | 250.2 | 243.4 | 247.5 | 4.08 | 1.65 |
| Eu2O3 | 244.4 | 245.1 | 252.8 | 248.1 | 245.6 | 252.0 | 244.2 | 245.5 | 246.9 | 248.8 | 243.5 | 247.0 | 3.13 | 1.27 |
| Gd2O3 | 253.8 | 252.1 | 249.6 | 251.4 | 249.6 | 255.4 | 251.8 | 255.2 | 255.3 | 250.2 | 253.8 | 252.6 | 2.25 | 0.89 |
| Tb4O7 | 251.4 | 252.1 | 244.2 | 251.8 | 244.0 | 243.4 | 252.4 | 246.0 | 252.5 | 246.8 | 242.5 | 247.9 | 4.12 | 1.66 |
| Dy2O3 | 252.4 | 244.1 | 254.9 | 250.8 | 247.8 | 251.4 | 250.8 | 250.0 | 247.8 | 249.4 | 244.0 | 249.4 | 3.32 | 1.33 |
| Ho2O3 | 240.0 | 241.7 | 240.2 | 238.5 | 245.0 | 246.2 | 245.1 | 239.1 | 242.2 | 247.4 | 244.5 | 242.7 | 3.01 | 1.26 |
| Er2O3 | 244.8 | 244.5 | 243.4 | 250.5 | 239.4 | 242.7 | 244.6 | 249.8 | 247.2 | 242.5 | 242.9 | 244.8 | 3.28 | 1.34 |
| Tm2O3 | 254.4 | 245.8 | 248.8 | 236.8 | 253.7 | 246.0 | 246.4 | 246.1 | 252.0 | 252.2 | 245.5 | 248.0 | 5.04 | 2.03 |
| Yb2O3 | 251.0 | 253.4 | 254.7 | 254.4 | 252.6 | 252.4 | 263.0 | 253.3 | 257.0 | 253.6 | 257.4 | 254.8 | 3.31 | 1.30 |
| Lu2O3 | 251.8 | 259.2 | 244.2 | 251.9 | 260.2 | 255.0 | 260.8 | 247.2 | 249.6 | 247.4 | 251.0 | 252.6 | 5.60 | 2.22 |

5　结论

本方法通过试验确定了最佳分析条件，建立了测定钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的电感耦合等离子体质谱法。从检测的试样的结果可以证明，该方法准确可靠，操作简单，准确度和精密度均能满足分析的要求。