

**国家市场监督管理总局**

**中国国家标准化管理委员会** 发布

20XX-XX-XX实施

20XX-XX-XX发布

稀土金属及其氧化物中稀土杂质

化学分析方法

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

Chemical analysis methods of rare earth impurities

in rare earth metals and their oxides

Part 4: Determination of lanthanum, cerium, praseodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium,dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium and yttrium content in neodymium metal and oxide

(预审稿)

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

H 14

**GB/T 18115.4—20xx**

代替GB/T 18115.4—2006

**前 言**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

本部分为GB/T 18115的第4部分。

本部分按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本部分代替GB/T 18115.4-2006《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 》。本部分与GB/T 18115.4-2006 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

——修改了方法1的测量范围，将氧化镨的下限由0.008%调整为0.010%，上限由0.100%调整为0.500%；氧化铕的下限由0.0050%调整为0.0005%。(见表1)；

——修改了方法1中试样预处理条件，由“900 ℃灼烧1h”改为“氧化物试样于105 ℃烘1 h，置于干燥器中冷却至室温，立即称量。金属试样应去掉表面氧化层，取样后立即称量。”(见2.4.1)；

——修改了方法1试样的称取量；(见2.5.1)；

——方法1中增加了空白试验；(见2.5.3)；

——修改了方法1中1条参考谱线为：Er的谱线由346.220改为291.036；337.271；(见2.6.1表4)；

——修改了方法1中重复性和允许差。(见2.8.1、2.8.2)；

——修改了方法2中测量范围（原方法测定范围0.0001%~0.050%），将氧化镧、氧化铈、氧化钆测定范围调整为0.00002%~0.020%；将氧化镨、氧化钐、氧化铕、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇测定范围调整为0.00001%~0.020%；将氧化铽、氧化镝、氧化钬测定范围调整为0.00005%~0.010%；

——修改了方法2中采用C272微型分离柱分离钕基体后，进行质谱测定时选用铊为内标元素；

——修改了方法2中盐酸淋洗液浓度（0.020mol/L）为盐酸淋洗液（0.0050mol/L）；

——修改了方法2中试料中试样量：“稀土杂质（质量分数）0.0001%~0.0050%,试样量0.25g”修改为“稀土杂质（质量分数）0.00001%~0.010%,试样量0.25g”，“稀土杂质（质量分数）>0.0050%~0.050%，试样量0.1g”修改为“稀土杂质（质量分数）>0.010%~0.020%,试样量0.1g”；

——修改了方法2中洗脱液管路流速：将洗脱液管路流速1.5±0.1mL/min改为（1.0±0.1mL/min）；

——修改了方法2中淋洗液（0.0050mol/L）淋洗时间：将淋洗时间由20min改为30min；

——修改了方法2中收集分离液的10mL比色管改为10mL或50mL比色管；

——增加方法2中TODGA负载基体分离后（铽、镝和钬）测定用分析试液的制备。（见3.5.5.4）；

——增加了方法3电感耦合等离子体串联质谱法（见第四章）。

本部分由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本部分起草单位：广东珠江稀土有限公司、包头稀土研究院、江西理工大学

本部分主要起草人：XXX XXX XXX XXX。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

──GB/T 18115.4-2000；──GB/T 18115.4-2006。

稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法

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

**1 范围**

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

本部分适用于氧化钕中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥和氧化钇含量的测定。

本部分也适用于金属钕中镧、铈、镨、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇含量的测定。

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

表1 方法1测量范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 质量分数  % | 测定元素 | 质量分数  % |
| 氧化镧 | 0.0020～0.100 | 氧化镝 | 0.0010～0.100 |
| 氧化铈 | 0.0030～0.100 | 氧化钬 | 0.0030～0.100 |
| 氧化镨 | 0.0100～0.500 | 氧化铒 | 0.0005～0.100 |
| 氧化钐 | 0.0030～0.100 | 氧化铥 | 0.0010～0.100 |
| 氧化铕 | 0.0005～0.100 | 氧化镱 | 0.0005～0.100 |
| 氧化钆 | 0.0010～0.100 | 氧化镥 | 0.0005～0.100 |
| 氧化铽 | 0.0010～0.100 | 氧化钇 | 0.0010～0.100 |

表2 方法2测量范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 质量分数  % | 测定元素 | 质量分数  % |
| 氧化镧 | 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 | 0.00001 ~ 0.020 | 氧化铒 | 0.00001 ~ 0.020 |
| 氧化钐 | 0.00001 ~ 0.020 | 氧化铥 | 0.00001 ~ 0.020 |
| 氧化铕 | 0.00001 ~ 0.020 | 氧化镱 | 0.00001 ~ 0.020 |
| 氧化钆 | 0.00002 ~ 0.020 | 氧化镥 | 0.00001 ~ 0.020 |
| 氧化铽 | 0.00005 ~ 0.020 | 氧化钇 | 0.00001 ~ 0.020 |

表3 方法3测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 质量分数  % | 测定元素 | 质量分数  % |
| 氧化镧 | 0.00002～0.020 | 氧化镝 | 0.00005～0.020 |
| 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 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法

2 .1 方法原理

试样以盐酸溶解，在稀盐酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定，以基体匹配法校正基体对测定的影响。

2.2 试剂

2.2.1 过氧化氢（30%）

2.2.2 盐酸（1+1）

2.2.3 盐酸（1+19）

2.2.4 硝酸（1+1）

2.2.5 氩气（＞99.99%）

2.2.6 氧化钕基体溶液：称取25.0000g经950℃灼烧1h的氧化钕[*w*（Nd2O3/REO）≥99.999 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于500mL烧杯中，加75mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含50mg氧化钕。

2.2.7 氧化镧标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镧[*w*（La2O3/REO）≥99.999 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镧。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化镧的标准溶液。

2.2.8 氧化铈标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铈[*w*（CeO2/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.4），低温加热，并滴加过氧化氢（3.1）至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铈。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化铈的标准溶液。

2.2.9 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）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶液完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镨。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化镨的标准溶液。

2.2.10 氧化钐标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钐[*w*（Sm2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钐。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化钐的标准溶液。

2.2.11 氧化铕标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铕[*w*（Eu2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铕。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化铕的标准溶液。

2.2.12 氧化钆标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钆[*w*（Gd2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钆。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化钆的标准溶液。

2.2.13 氧化铽标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铽[*w*（Tb4O7/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.4），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铽。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化铽的标准溶液。

2.2.14 氧化镝标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镝[*w*（Dy2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（3.4），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镝。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化镝的标准溶液。

2.2.15 氧化钬标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钬[*w*（Ho2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钬。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化钬的标准溶液。

2.2.16 氧化铒标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铒[*w*（Er2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铒。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化铒的标准溶液。

2.2.17 氧化铥标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铥[*w*（Tm2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铥。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化铥的标准溶液。

2.2.18 氧化镱标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镱[*w*（Yb2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镱。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化镱的标准溶液。

2.2.19 氧化镥标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镥[*w*（Lu2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镥。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化镥的标准溶液。

2.2.20 氧化钇标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钇[*w*（Y2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钇。再将此溶液用盐酸（3.3）稀释成1mL含100μg和1mL含10μg氧化钇的标准溶液。

2.3 仪器

2.3.1 电感耦合等离子体光谱仪，分辨率＜0.006nm（20nm处）。

2.3.2 光源：氩等离子体光源。

2.4 试样

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

2.4.2 金属试样应去掉表面氧化层，取样后立即称量。

2.5 分析步骤

2.5.1 试样

称取氧化物试样（2.4.1）0.500g，精确至0.0001g；

称取金属试样（2.4.2）0.407g，精确至0.0001g。

2.5.2 测定次数

独立进行两次平行测定，取其平均值。

2.5.3 分析试样溶液的制备

将试样（2.5.1）置于100L烧杯中，加入10mL水，加10mL盐酸（3.2），低温加热至溶液完全，冷却至室温，移入100mL容量瓶中用水稀释至刻度，混均，待用。

2.5.4 空白试验

随同试样做空白试验。

2.5.5 系列标准溶液的配制

2.5.5.1 试样标准系列溶液的配制

将氧化钕基体溶液（2.2.6）和各稀土氧化物标准溶液（2.2.7～2.2.20）按表4分别移入8个100mL容量瓶中，加入5mL盐酸（2.2.2），以水稀释至刻度，混匀，制得标准系列溶液，待用。

表4 试样标准系列溶液浓度

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | 各稀土（以氧化物计）质量浓度/（μg/mL） | | | | | | | |
| 氧化钕 | 氧化镧 | 氧化铈 | 氧化镨 | 氧化钐 | 氧化铕 | 氧化钆 | 氧化铽 |
| 1 | 5000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 5000 | 0.10 | 0.15 | 0.50 | 0.15 | 0.025 | 0.05 | 0.05 |
| 3 | 5000 | — | — | — | — | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 4 | 5000 | 0.50 | 0.50 | 1.00 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 5 | 5000 | 2.50 | 2.50 | 5.00 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 |
| 6 | 5000 | 5.00 | 5.00 | 10.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| 7 | 5000 | — | — | 20.00 | — | — | — | — |
| 8 | 5000 | — | — | 30.00 | — | — | — | — |

表4试样标准系列溶液浓度（续）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | 各稀土（以氧化物计）质量浓度/（μg/mL） | | | | | | |
| 氧化镝 | 氧化钬 | 氧化铒 | 氧化铥 | 氧化镱 | 氧化镥 | 氧化钇 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0.05 | 0.15 | 0.025 | 0.05 | 0.025 | 0.025 | 0.05 |
| 3 | 0.25 | — | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 4 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 5 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.50 |
| 6 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| 7 | — | — | — | — | — | — | — |
| 8 | — | — | — | — | — | — | — |

* + - 1. 空白试验的标准系列溶液的配制

将各稀土氧化物标准溶液（2.2.7～2.2.20）按表5分别移入4个100 mL容量瓶中，加入5 mL盐酸（2.2.2），以水稀释至刻度，混匀，制得标准系列溶液待用。

表5空白试验标准系列溶液浓度

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | 各稀土（以氧化物计）质量浓度/（µg/mL） | | | | | | |
| 氧化镧 | 氧化铈 | 氧化镨 | 氧化钕 | 氧化钐 | 氧化铕 | 氧化钆 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 3 | 0 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 4 | 0 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |

表5空白试验标准系列溶液浓度（续）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | 各稀土（以氧化物计）质量浓度/（µg/mL） | | | | | | |
| 氧化镝 | 氧化钬 | 氧化铒 | 氧化铥 | 氧化镱 | 氧化镥 | 氧化钇 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 3 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 4 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |

2.6 测定

2.6.1 推荐分析线见表6。

表6 推荐分析线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析线/nm | 元素 | 分析线/nm |
| La | 261.033，412.323 | Dy | 340.780 |
| Ce | 429.668，413.380 | Ho | 341.646 |
| Pr | 440.884 | Er | 291.036，337.271 |
| Sm | 442.434 | Tm | 313.126，346.220 |
| Eu | 272.778 | Yb | 289.138 |
| Gd | 310.050 | Lu | 261.542 |
| Tb | 332.440，350.917 | Y | 324.228，377.433 |

2.6.2 将空白试验(2.5.3)试液，分析试液（2.5.4）分别与标准系列溶液（2.5.5）同时进行氩等离子体光谱测定。

2.7 分析结果的表述

将标准系列溶液（2.5.5）的含量直接输入计算机，根据标准系列溶液（2.5.5）和空白试验试液(2.5.3) 、分析试液（2.5.4）的强度值，由计算机计算、校正并输出空白试验试液(2.5.3) 、分析试液（2.5.4）中待测稀土元素的质量浓度。

按式（1）计算待测稀土元素的质量分数ω（%）：

………………………………（1）



式中：

k——各元素单质与其氧化物的换算系数，见表7。计算氧化物含量时，k =1；

*c0*——计算机输出的空白试验 （2.5.3） 中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

c——自工作曲线上查得被测稀土氧化物的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V0——试液总体积，单位为毫升（mL）；

m0——试料的质量，单位为克（g）。

表7单质与氧化物换算系数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | *k* | 元素 | *k* |
| La | 0.8526 | Dy | 0.8713 |
| Ce | 0.8140 | Ho | 0.8730 |
| Pr | 0.8277 | Er | 0.8745 |
| Sm | 0.8621 | Tm | 0.8756 |
| Eu | 0.8636 | Yb | 0.8782 |
| Gd | 0.8676 | Lu | 0.8794 |
| Tb | 0.8502 | Y | 0.7874 |

2.8 精密度

2.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%。重复性限（r）按表8数据采用线性内插法求得：

表8 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% | 重复性限(*r*)/% | 氧化物 | 质量分数/% | 重复性限(*r*)/% |
| 氧化镧 | 0.0025 | 0.0010 | 氧化镝 | 0.0016 | 0.0005 |
| 0.0063 | 0.0015 | 0.0078 | 0.0015 |
| 0.073 | 0.007 | 0.082 | 0.008 |
| 氧化铈 | 0.0032 | 0.0010 | 氧化钛 | 0.0032 | 0.0010 |
| 0.0069 | 0.0015 | 0.0081 | 0.0020 |
| 0.076 | 0.007 | 0.0083 | 0.008 |
| 氧化镨 | 0.0069 | 0.0015 | 氧化铒 | 0.009 | 0.004 |
| 0.018 | 0.0040 | 0.0076 | 0.0010 |
| 0.086 | 0.010 | 0.083 | 0.006 |
| 氧化钐 | 0.0037 | 0.0010 | 氧化铥 | 0.0009 | 0.0004 |
| 0.0090 | 0.0020 | 0.0071 | 0.0020 |
| 0.086 | 0.008 | 0.078 | 0.006 |
| 氧化铕 | 0.0005 | 0.0004 | 氧化镱 | 0.0010 | 0.0004 |
| 0.0087 | 0.0015 | 0.0082 | 0.0020 |
| 0.086 | 0.006 | 0.079 | 0.006 |
| 0.0010 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0003 |
| 0.0089 | 0.0015 | 0.0083 | 0.0015 |
| 0.083 | 0.008 | 0.082 | 0.006 |
| 0.0013 | 0.0004 | 0.0010 | 0.0004 |
| 0.0084 | 0.0015 | 0.0080 | 0.0020 |
| 0.085 | 0.008 | 0.077 | 0.007 |
| 注：重复性限(*r*)为2.8×*Sr*，*Sr*为重复性标准差。 | | | | | |

2.8.2 允许差

实验差之间分析结果的差值应不大于表9所列允许差。

表9 允许差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% | 允许差/% | 氧化物 | 质量分数/% | 允许差/% |
| 氧化镧 | 0.0020～0.0050  0.0050～0.010  0.010～0.030  0.030～0.050  0.050～0.080  0.080～0.100 | 0.0015  0.0025  0.0040  0.0080  0.010  0.020 | 氧化铕  氧化铒  氧化镱  氧化镥 | 0.0005～0.0010  0.0010～0.0020  0.0020～0.0050  0.0050～0.010  0.010～0.030  0.030～0.050  0.050～0.080  0.080～0.100 | 0.0005  0.0008  0.0015  0.0025  0.0040  0.0080  0.010  0.020 |
| 氧化铈  氧化钐  氧化钬 | 0.0030～0.0050  0.0050～0.010  0.010～0.030  0.030～0.050  0.050～0.080  0.080～0.100 | 0.0015  0.0025  0.004  0.008  0.010  0.020 |
| 氧化钆  氧化铽  氧化镝  氧化铥  氧化钇 | 0.0010～0.0020  0.0020～0.0050  0.0050～0.010  0.010～0.030  0.030～0.050  0.050～0.080  0.080～0.100 | 0.0005  0.0015  0.0025  0.004  0.008  0.010  0.020 |
| 氧化镨 | 0.010～0.030  0.030～0.050  0.050～0.080  0.080～0.100  0.100～0.200  0.200～0.500 | 0.004  0.008  0.010  0.020  0.030  0.040 |

3方法2：电感耦合等离子体原子发射质谱法

3.1方法原理

试样以硝酸或盐酸溶解，在稀酸介质中，以氩等离子体为离子化源，用质谱法直接测定除铽、镝、钬以外的稀土杂质元素，选铯为内标元素；铽、镝、钬经C272微型柱或TODGA分离钕基体后，进行质谱测定，选铊为内标元素。

3.2试剂

3.2.1 无水碳酸钠，基准物质。

3.2.2 氯化铯，优级纯。

3.2.3 氯化铊，优级纯。

3.2.4 过氧化氢（30%），优级纯。

3.2.5 盐酸（ρ1.19g/mL），优级纯。

3.2.6 盐酸（2.4%）

3.5.7 盐酸（pH=0.48）

3.2.8 硝酸（ρ1.42g.mL），优级纯。

3.2.9 硝酸（1+1）。

3.2.10 硝酸（2+98）。

3.2.11 盐酸标准溶液[c（HCl）≈ 2mol/L]。

3.2.11.1 配制：移取350mL盐酸（3.2.5）置于2000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

3.2.11.2 标定：称取3份2.3000g预先在300℃灼烧2h并于干燥器中冷却至室温的无水碳酸钠（3.2.1），分别置于3个250mL锥形瓶中，各加入50mL～60mL水、0.1mL～0.2mL甲基红-溴甲酚绿指示剂（3.2.12），用盐酸标准溶液（3.2.11）滴定至溶液由绿色变为酒红色，加热煮沸驱除二氧化碳，冷却，继续滴定至酒红色即为终点，取其平均值。平行标定所消耗盐酸标准溶液（3.2.11）体积的极差不应超过0.1mL。

标定时随同做空白试验。

按式（2）计算盐酸标准溶液（3.2.11）的浓度（mol/L）：

* + - * 1. ………………………… （2）

式中：

m——碳酸钠的质量，单位为克（g）；

0.05299——与1.00mmol盐酸相当的碳酸钠的质量，单位为克每毫摩尔升（g/mmol）；

V——滴定碳酸钠消耗盐酸标准溶液（3.2.11）的体积，单位为毫升（mL）；

V0——滴定空白溶液消耗盐酸标准溶液（3.2.11）的体积，单位为毫升（mL）；

3.2.12 甲基红-溴甲酚绿指示液：甲基红乙醇溶液（2g/L）和三份溴甲酚绿乙醇溶液（1g/L）（1+3）。

3.2.13 盐酸淋洗液（0.0050mol/L）：以盐酸标准溶液（3.2.11）稀释配制。

3.2.14 盐酸洗脱液（0.50mol/L）：以盐酸标准溶液（3.2.11）稀释配制。

3.2.15 铯内标溶液：称取0.1270g氯化铯（3.2.2），加入10mL水，溶解完全，加10ml硝酸（3.2.9），移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铯。再将此溶液用硝酸（3.2.10）逐步稀释成1mL含1μg，进一步稀释至1mL含10ng铯的内标溶液。

3.2.16 铊内标溶液：称取1.1731g氯化铊（3.2.3）溶于30mL硫酸中，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铊。再将此溶液用硝酸（3.2.8）逐步稀释成1mL含1μg铊，进一步稀释至1mL含10ng铊的内标溶液。

3.2.17 氧化镧标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化镧（REO>99.5，w（La2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镧。

3.2.18 氧化铈标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化铈（REO>99.5，w（CeO2/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），加2mL过氧化氢（3.2.3），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铈。

3.2.19 氧化镨标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化镨（REO>99.5，w（Pr6O11/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镨。

3.2.20 氧化钕标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化钕（REO>99.5，w（Nd2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钕。

3.2.21 氧化钐标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化钐（REO>99.5，w（Sm2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钐。

3.2.22 氧化铕标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化铕（REO>99.5，w（Eu2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铕。

3.2.23 氧化钆标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化钆（REO>99.5，w（Gd2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钆。

3.2.24 氧化铽标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化铽（REO>99.5，w（Tb4O7/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），1mL过氧化氢（3.2.4），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铽。

3.2.25 氧化镝标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化镝（REO>99.5，w（Dy2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），1mL过氧化氢（3.2.4），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镝。

2.2.26 氧化钬标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化钬（REO>99.5，w（Ho2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），1mL过氧化氢（3.2.4），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钬。

3.2.27 氧化铒标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化铒（REO>99.5，w（Er2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铒。

3.2.28 氧化铥标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化铥（REO>99.5，w（Tm2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铥。

3.2.29 氧化镱标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化镱（REO>99.5，w（Yb2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镱。

3.2.30 氧化镥标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化镥（REO>99.5，w（Lu2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镥。

3.2.31 氧化钇标准贮存溶液：准确称取0.1000g氧化钇（REO>99.5，w（Y2O3/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.9），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钇。

3.2.32 混合稀土标准溶液：分别准确移取2.00mL各稀土氧化物标准贮存溶液（3.2.17～3.2.31）于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.2.9），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含各单一稀土氧化物分别为20.0μg。再将此溶液用硝酸（3.2.10）稀释成1mL含各单一稀土氧化物分别为1.00μg的标准溶液。

3.2.33 混合稀土标准溶液：准确移取10mL上述混合稀土标准溶液（3.2.32）于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.2.9），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含各单一稀土氧化物分别为100ng。

3.2.34 混合稀土标准溶液：准确移取10mL上述混合稀土标准溶液（3.2.33）于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.2.9），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含各单一稀土氧化物分别为10ng。

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

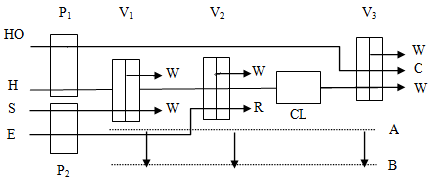
3.2.36 负载TODGA硅藻土：硅藻土经去离子水洗3次，无水乙醇洗2次，置于烘箱中60℃烘干6 h，冷却备用。于三角瓶中加入100g制备好的硅藻土，再加入50 mLTODGA与丙酮（1:10）的混合物，加塞震荡3 h，转移至250mL烧杯，每30min搅拌一次，搅拌10-12次，待丙酮挥发近干后，置于烘箱中，于40℃~50℃烘干，备用。

3.2.37 氩气[*w*（Ar）≥99.99％]。

3.3仪器

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

3.3.2 微柱分离装置：流路见图1。将C272微型分离柱（3.2.30）用内径0.8mm聚四氟乙烯管连接在流路中，用3只旋转阀切换阀位，顺序完成平衡——进样——淋洗（分离基体）——洗脱——收集待测杂质元素——再生过程。



说明：

P1，P2——蠕动泵（两通道，可调速）；

V1，V2，V3——旋转阀；

CL——C272微型分离柱；

R——返回；

H——淋洗液管路；

S——取样管；

E——洗脱液管路；

C——收集液；

W——废液；

A，B——阀位；

平衡——V1A~V2A~V3A；

进样——V1B~V2A~V3A；

淋洗（分离基体）——V1A~V2A~V3A；

洗脱——V1A~V2B~V3A；

收集待测组分——V1A~V2B~V3B；

平衡（再生）——V1A~V2B~V3A。

图1 微型柱分离富集装置流路图

3.3.3 TODGA基体分离装置：取处理好的硅藻土填料（3.2.36），用硝酸（3.2.10）湿法装柱，色谱柱(内径1 cm)的有效高度为20 cm，装好后上加脱脂棉固定，装置见图2。用硝酸（3.2.10）淋洗分离柱至无氯离子（用硝酸银检验）。



图2 TODGA负载分离装置示意图

3.4 试样

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

3.4.2 金属试样应去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

注：加工、处理试样时，确保试样清洁，防止污染。

3.5分析步骤

3.5.1 试料

按表2称取试样（3.4），精确至0.0001g。

表10称样量

|  |  |
| --- | --- |
| 被测元素质量分数/% | 试样量/g |
| 0.00001～0.010 | 0.25 |
| >0.010～0.020 | 0.10 |

3.5.2 测定次数

独立进行两次测定，取其平均值。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

* 1. 3.5.4 工作曲线的配制
  2. 准确移取0mL、0.50mL、1.00mL混合稀土标准溶液（3.2.31）、0.50mL、1.00mL、3.00mL、6.00mL混合稀土标准溶液（3.2.32）于7个100mL容量瓶中，加入2mL硝酸（3.2.8），以水稀释至刻度，混匀，待测。此标准系列溶液1mL含单一稀土氧化物分别为0ng、0.50ng、1ng、5.0ng、10.0ng、30.0ng、60.0ng。

3.5.5分析试液的制备

3.5.5.1 试料溶液的制备

* 1. 将试料（3.5.1）置于50mL烧杯中，加入5mL硝酸（3.2.8）或盐酸（3.2.5），低温加热至溶解完全，蒸干后，立即取下，稍冷，以少量盐酸淋洗液（3.2.13）溶解盐类，取下冷却至室温，移入50mL容量瓶中，以盐酸淋洗液（3.2.13）稀释至刻度，混匀。
  2. 3.5.5.2. 直接测定用分析试液的制备
  3. 准确移取1.00mL上述试液（3.5.5.1）于10mL比色管中，加入0.20mL硝酸（3.2.8），以水稀释至刻度，混匀，待测。
  4. 3.5.5.3微柱分离后分离后（铽、镝和钬）测定用分析试液的制备

3.5.5.3.1 分离柱的准备

将微型分离柱（3.2.36）充水去气，预先以盐酸洗脱液（3.2.14）洗涤30min，再以盐酸淋洗液（3.2.13）平衡后，备用。将微型分离柱用内径为0.8mm的聚四氟乙烯管按图1连接在分离装置流路上，选择合适的泵管，调节试液管路流速为1.00mL/min，洗脱液管路流速均为（1.0±0.1）mL/min。

注：分离柱使用若干次后，柱内有明显的气泡，应去气后再使用。

3.5.5.3.2 基体的分离

将淋洗液管路和洗脱液管路分别插入淋洗液（3.2.13）和洗脱液（3.2.14）中，用淋洗液（3.2.14）平衡分离柱6min，将试液管路插入试液（3.5.5.1）中，待试液（3.5.5.1）充满管路后，切换旋转阀1，准确采集1.00mL试液（3.5.5.1）。将阀1切换至原位，用淋洗液（3.2.13）淋洗分离柱30min,将基体钕洗出，排至废液中。切换旋转阀2，用洗脱液（3.2.14）洗脱1min后，切换旋转阀3，继续用洗脱液（3.2.14）洗脱一定时间，将富集在分离柱上的铽、镝和钬洗脱出来，分离液收集于10mL或50mL比色管中，阀3切换至原位。30min后，将阀2切换至原位。

3.5.5.4 TODGA分离基体后（铽、镝、钬）测定用分析试液的制备

3.5.5.4.1分离柱的准备：将微型分离柱以0.2%硝酸淋洗液（3.2.12）平衡后，备用。

3.5.5.4.2基体的分离：用淋洗液（3.2.10）平衡分离柱20mL，准确加入5mL分析试液（3.5.5.1）

。打开阀口用30-50mL淋洗液（3.2.6）淋洗分离柱，将基体钕 洗出，排至废液中。直至淋洗出的废液中钕的含量小于0.5µg/mL。然后用20 mL洗脱液（3.2.7）洗脱后，继续用25mL洗脱液（3.2.7）洗脱，将富集在分离柱上的铽、镝、钬洗脱出来，分离液收集于比色管中，待测。

3.5.6 测定

3.5.6.1.测量元素同位素质量数见表11。

表11测量元素同位素质量数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量数 | 元素 | 质量数 |
| Y | 89 | Ho\* | 165 |
| La | 139 | Er | 170 |
| Ce | 140 | Tm | 169 |
| Pr | 141 | Yb | 174 |
| Sm | 152 | Lu | 175 |
| Eu | 153 | Nd\* | 146 |
| Gd | 155 | Cs | 133 |
| Tb\* | 159 | Tl | 81 |
| Dy\* | 163 |  | |
| 注：带\*的元素为分离钕基体后测定的元素。 | | | |

3.5.6.2 将空白试验（3.5.3）溶液，分析试液（3.5.5.2、3.5.5.3.2或3.5.5.4.2）、标准系列溶液（3.5.4）和铯内标溶液（3.2.13）（在线加入）、铊内标溶液（3.2.14）（分离钕基体后使用，在线加入）同时进行氩等离子体质谱测定。

3.6 分析结果的计算

待测稀土元素以质量分数*w*计，按公式（3）计算：

* + - * 1. %……………………… （3）

式中：

*k*——各元素单质与其氧化物的换算系数，见表7。计算氧化物含量时，*k*=1 ；

*ρ*——分析试液（3.5.5.2）、（3.5.5.3.2）中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

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

*V*2——分析试液（3.5.5.2）、（3.5.5.3.2）或（3.5.5.4.2）中的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）；

*V*1——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

3.7 精密度

3.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r)，超过重复性限(r)的情况不超过5%。重复性限(r)按表12数据采用线性内插法求得：

表 12 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)/% |
| 氧化钇 | 0.00007 | 0.000001 | 氧化铽 | 0.00005 | 0.00002 |
| 0.00011 | 0.000005 | 0.00345 | 0.00010 |
| 0.000909 | 0.000027 | 0.00854 | 0.00018 |
| 0.00455 | 0.000165 | 氧化镝 | 0.00005 | 0.00002 |
| 0.00873 | 0.000167 | 0.00366 | 0.00008 |
| 氧化镧 | 0.000049 | 0.000001 | 0.00876 | 0.000013 |
| 0.00011 | 0.000016 | 氧化钬 | 0.00005 | 0.00002 |
| 0.000956 | 0.0000031 | 0.00343 | 0.00005 |
| 0.00501 | 0.000067 | 0.00855 | 0.0001 |
| 0.0098 | 0.000080 | 氧化铒 | 0.000283 | 0.000001 |
| 0.0180 | 0.000476 | 0.000318 | 0.000031 |
| 氧化铈 | 0.000029 | 0.000001 | 0.00133 | 0.000066 |
| 0.000074 | 0.000018 | 0.00574 | 0.000136 |
| 0.000961 | 0.000023 | 0.0111 | 0.000130 |
| 0.00507 | 0.00012 | 氧化铥 | 0.000023 | 0.000001 |
| 0.00965 | 0.000196 | 0.000080 | 0.000002 |
| 0.0230 | 0.000697 | 0.00109 | 0.000053 |
| 氧化镨 | 0.00003 | 0.000001 | 0.00554 | 0.000065 |
| 0.00009 | 0.000011 | 0.0111 | 0.00276 |
| 0.00104 | 0.000035 | 氧化镱 | 0.000009 | 0.000001 |
| 0.00516 | 0.00012 | 0.000064 | 0.000002 |
| 0.0104 | 0.00025 | 0.00107 | 0.000043 |
| 0.0279 | 0.000784 | 0.00558 | 0.000068 |
| 氧化钐 | 0.000002 | 0.000001 | 0.0111 | 0.00029 |
| 0.000062 | 0.000004 | 氧化镥 | 0.000014 | 0.00001 |
| 0.00106 | 0.000038 | 0.000070 | 0.000004 |
| 0.00536 | 0.000060 | 0.00106 | 0.000040 |
| 0.0108 | 0.00027 | 0.0055 | 0.000069 |
| 0.0230 | 0.00061 | 0.0109 | 0.00029 |
| 氧化铕 | 0.000015 | 0.000001 | 氧化钆 | 0.000022 | 0.000002 |
| 0.000066 | 0.000015 | 0.000073 | 0.000019 |
| 0.00104 | 0.000037 | 0.00104 | 0.000048 |
| 0.00537 | 0.000091 | 0.00537 | 0.000086 |
| 0.0107 | 0.000129 | 0.0106 | 0.000234 |
| 注：重复性限（*r*）为2.8×S*r*，S*r*为重复性标准差。 | | | | | |

3.7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表13所列允许差。

表 13 允许差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数/% | 允许差（*r*）/% | 被测元素 | 质量分数/% | 允许差（*r*）/% |
| 氧化镧  氧化钕 | 0.000052~0.00031  >0.0001~0.0003  >0.0003~0.0010  >0.0010~0.0030  >0.0030~0.0080  >0.0080~0.010  >0.010~0.020 |  | 氧化钐  氧化铕  氧化镝  氧化钬  氧化铒  氧化铥  氧化镱  氧化镥  氧化钇 | 0.00002~0.0001  >0.0001~0.0003  >0.0003~0.0010  >0.0010~0.0030  >0.0030~0.0080  >0.0080~0.020 |  |
| 氧化镨  氧化钆  氧化铽 | 0.00005~0.0002  >0.0002~0.0005  >0.0005~0.0020  >0.0020~0.0050  >0.0050~0.020 |  |

4 方法3：电感耦合等离子体串联质谱法

4.1 方法原理

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，使用串联质谱法氧气质量转移模式测定镧、铈、镨、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇，氧气质量原位模式测定铕，氨气质量转移模式测定铽。测定时均以内标元素进行校正。

4.2 试剂

4.2.1 氯化铯，优级纯。

4.2.2 氯化铊，优级纯。

4.2.3 高铼酸钾，优级纯。

4.2.4 过氧化氢（30%），优级纯。

4.2.5硝酸（1+1），优级纯。

4.2.6硝酸（1+19），优级纯。

4.2.7氧化镧标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镧[*w*（La2O3/REO）≥99.999%, *w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镧。

4.2.8氧化铈标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铈[*w*（CeO2/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），5mL过氧化氢（4.2.4），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。

4.2.9氧化镨标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镨[*w*（Pr6O11/REO）≥99.999%, *w* ( REO）≥99.5%]，，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镨。

4.2.10氧化钐标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钐[*w*（Sm2O3/REO）≥99.999%, *w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钐。

4.2.11氧化铕标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铕[*w*（Eu2O3/REO）≥99.999%, *w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铕。

4.2.12氧化钆标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钆[*w*（Gd2O3/REO）≥99.999%, *w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钆。

4.2.13氧化铽标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铽[*w*（Tb4O7/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），加2mL过氧化氢（4.2.4），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铽。

4.2.14氧化镝标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镝[*w*（Dy2O3/REO）≥99.999%，*w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），加2mL过氧化氢（4.2.4），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氧化镝。

4.2.15氧化钬标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钬[*w*（Ho2O3/REO）≥99.999%， *w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钬。

4.2.16氧化铒标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铒[*w*（Er2O3/REO）≥99.999%，*w* ( REO）≥99.5%]置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铒。

4.2.17氧化铥标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化铥[*w*（Tm2O3/REO）≥99.999%，*w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化铥。

4.2.18氧化镱标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镱[*w*（Yb2O3/REO）≥99.999%， *w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镱。

4.2.19氧化镥标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化镥[*w*（Lu2O3/REO）≥99.999%， *w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化镥。

4.2.20氧化钇标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钇[*w*（Y2O3/REO）≥99.999%， *w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化钇。

4.2.21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（4.2.7～4.2.20）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（4.2.5），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含各单一稀土氧化物分别为20.0µg*。*再将此溶液用硝酸（4.2.6）稀释成1mL含各单一稀土氧化物分别为1.00µg的标准溶液。

4.2.22混合稀土标准溶液Ⅱ：移取10.00mL混合稀土标准溶液Ⅰ（4.2.21）于 100mL容量瓶中，加10mL硝酸（4.2.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含各单一稀土氧化物分别为100ng。

4.2.23铯内标溶液：称取0.1270g氯化铯（4.2.1），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（4.2.5），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铯。

4.2.24铼内标溶液：称取0.1553g高铼酸钾（4.2.3），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。

4.2.25铊内标溶液：称取0.1173g氯化铊（4.2.2），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（4.2.5），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铊。

4.2.26混合内标溶液：分别移取铯、铼和铊标准储存溶液（4.2.23-4.2.25）1.00 mL于同一1000 mL 容量瓶中，加100mL 硝酸（4.2.5），以水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含铯、铼和铊各1.0 μg。

4.2.27氩气[*φ*（Ar）≥99.99%]。

4.2.28氦气[*φ*（He）≥99.99%]。

4.2.29氧气[*φ*（O2）≥99.99%]。

4.2.30 氨气：氦气（V/V）=1：9。

4.3 仪器

电感耦合等离子体串联质谱仪，质量分辨率优于（0.8±0.1）amu。

4.4 试样

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

4.4.2 金属试样去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

按表14称取试样（4.4），精确至0.0001g。

表14 称样量

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

4.5.2 测定次数

独立进行两次平行测定，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 分析试液的制备

将试料（4.5.1）置于50mL烧杯中，加5mL水、5mL硝酸（4.2.5），低温加热至溶解完全，煮沸2min~3min，取下，冷却至室温，移入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。分取5.00 mL试液于50mL容量瓶中，加入2.50mL混合内标溶液（4.2.26），用硝酸（4.2.6）稀释至刻度，混匀，待测。

4.5.5 标准系列溶液的配制

按表15准确移取相应的混合稀土标准溶液Ⅰ（4.2.21）和混合稀土标准溶液Ⅱ（4.2.22）于6个100mL容量瓶中，加入5.00mL混合内标溶液（4.2.26），用硝酸（4.2.6）稀释至刻度，混匀，待测。

表15 标准系列溶液浓度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| * 1. 标液标号 | * 1. 混合稀土标准溶液Ⅰ体积   2. mL | * 1. 混合稀土标准溶液Ⅱ体积   2. mL | * 1. 各稀土元素质量浓度   2. 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 |

4.5.6 测定

4.5.6.1 测量元素同位素质量数、测定模式和内标元素选择

测量各元素时，仪器测定时选择的测量元素同位素质量数、测定模式和内标元素见表16。

表16测量元素同位素质量数、测定模式和内标元素条件

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 同位素质量数Q1 | 测定质量数Q2 | 碰撞/反应气 | 内标元素 |
| La | 139 | 155 | 氧气 | Cs |
| Ce | 140 | 156 | 氧气 | Cs |
| Pr | 141 | 157 | 氧气 | Cs |
| Sm | 152 | 168 | 氧气 | Re |
| Eu | 153 | 153 | 氧气 | Re |
| Gd | 156 | 172 | 氧气 | Re |
| Tb | 159 | 174 | 氨气 | Tl |
| Dy | 163 | 179 | 氧气 | Tl |
| Ho | 165 | 181 | 氧气 | Tl |
| Er | 170 | 186 | 氧气 | Tl |
| Tm | 169 | 185 | 氧气 | Tl |
| Yb | 174 | 190 | 氧气 | Tl |
| Lu | 175 | 191 | 氧气 | Tl |
| Y | 89 | 105 | 氧气 | Cs |
| 注：Q1为仪器的第一级质谱的质量数，Q2为仪器的第二级质谱的质量数。 | | | | |

4.5.6.2 测定

将空白试验（4.5.3）溶液、分析试液（4.5.4）与标准系列溶液（4.5.5）同时用电感耦合等离子体串联质谱仪，以1mL含铯、铼和铊各50.0 ng的混合内标溶液做内标进行测定。

4.6 分析结果的计算

待测稀土元素以质量分数*w3(X)*计，其中*（X）*指不同的稀土元素，按式（4）计算：

* + - * 1. *w3*%………………………… (4)

式中：

*k*——各元素单质与其氧化物的换算系数，见表7。计算氧化物含量时，*k*=1;

*ρ*5——待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*ρ4*——空白试验（4.5.3）溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V*8——分析测试试液（4.5.4）的体积，单位为毫升（mL）；

*V*6——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m3*——试料的质量，单位为克（g）；

*V*7——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

4.7 精密度

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表18数据采用线性内插法求得。

表17重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数  % | 重复性限  *r*，/% | 被测元素 | 质量分数  % | 重复性限  *r*，% |
| 氧化镧 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化镝 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0049 | 0.0001 | 0.0051 | 0.0001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.016 | 0.001 |
| 氧化镨 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化钬 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0003 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0051 | 0.0001 | 0.0053 | 0.0001 |
| 0.014 | 0.001 | 0.016 | 0.001 |

表17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*，/% |
| 氧化铈 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化铒 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0003 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0054 | 0.0001 | 0.0051 | 0.0001 |
| 0.018 | 0.001 | 0.016 | 0.001 |
| 氧化钐 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化铥 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0054 | 0.0001 | 0.0053 | 0.0001 |
| 0.017 | 0.001 | 0.016 | 0.001 |
| 氧化铕 | 0.00002 | 0.00001 | 氧化镱 | 0.00003 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0054 | 0.0001 | 0.0051 | 0.0001 |
| 0.016 | 0.001 | 0.016 | 0.001 |
| 氧化钆 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化镥 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0051 | 0.0002 | 0.0050 | 0.0002 |
| 0.015 | 0.001 | 0.015 | 0.001 |
| 氧化铽 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化钇 | 0.00002 | 0.00001 |
| 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 |
| 0.0052 | 0.0002 | 0.0051 | 0.0001 |
| 0.016 | 0.001 | 0.014 | 0.001 |
| 注：重复性限(r)为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 | | | | | |

4.7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表18列允许差。

表18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 质量保证和控制

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

**附 录 A**

**（规范性附录）**

**微柱分离洗脱条件试验**

1. **1试验仪器及试剂**

**A.1 .1**氧化铽标准溶液：移取2mL氧化铽标准贮存溶液（3.2.22）于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.2.7），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含氧化铽为20.0μg。

**A.1.2**氧化镝标准溶液：移取2mL氧化铽标准贮存溶液（3.2.23）于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.2.7），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含氧化镝为20.0μg。

**A.1.3**氧化钬标准溶液：移取2mL氧化钬标准贮存溶液（3.2.24）于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.2.7），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含氧化钬为20.0μg。

**A.1.4** 0.5mg/mL氧化钕、氧化铽、氧化镝、氧化钬混合标准溶液：准确称取1.0000g氧化钕（w（REO/∑REO）≥99.9995%，事先经950℃灼烧至恒重），置于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.7），低温加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入200mL容量瓶中，再分别移取5mL氧化铽标准溶液（A.1.1）、氧化镝标准溶液（A.1.2）和氧化钬标准溶液（A.1.3）于200mL容量瓶中，用盐酸（3.2.11）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含氧化钕0.5mg/L，氧化铽、氧化镝和氧化钬均为500ng的标准溶液。

其他参照正文。

A.2试验方法

见正文3.5

A.3 试验讨论

A.3.1 试验数据统计：以混合标准溶液（A.1.4）进样，进样量为1mL，根据不同收集时间采集的试液中氧化铽、氧化镝、氧化钬的测定结果，计算回收率，见表A.1。

表A.1 不同收集时间氧化铽、氧化镝、氧化钬的回收率

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 收集时间/min | 分离柱 | | | | | |
| 氧化铽 | | 氧化镝 | | 氧化钬 | |
| 测定值/ng | 回收率/% | 测定值/ng | 回收率/% | 测定值/ng | 回收率/% |
| 5 |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |  |
| 15 |  |  |  |  |  |  |
| 20 |  |  |  |  |  |  |
| 30 |  |  |  |  |  |  |

A.3.2 收集时间的确定：根据不同收集时间氧化铽、氧化镝、氧化钬的回收率情况，确定氧化铽、氧化镝、氧化钬分离的最佳采集时间，要求氧化铽、氧化镝、氧化钬的回收率在85%以上。