

**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 | 0.0020～0.00500.0050～0.0100.010～0.0300.030～0.0500.050～0.0800.080～0.100 | 0.00150.00250.00400.00800.0100.020 | 氧化铕氧化铒氧化镱氧化镥 | 0.0005～0.00100.0010～0.00200.0020～0.00500.0050～0.0100.010～0.0300.030～0.0500.050～0.0800.080～0.100 | 0.00050.00080.00150.00250.00400.00800.0100.020 |
| 氧化铈氧化钐氧化钬 | 0.0030～0.00500.0050～0.0100.010～0.0300.030～0.0500.050～0.0800.080～0.100 | 0.00150.00250.0040.0080.0100.020 |
| 氧化钆氧化铽氧化镝氧化铥氧化钇 | 0.0010～0.00200.0020～0.00500.0050～0.0100.010～0.0300.030～0.0500.050～0.0800.080～0.100 | 0.00050.00150.00250.0040.0080.0100.020 |
| 氧化镨 | 0.010～0.0300.030～0.0500.050～0.0800.080～0.1000.100～0.2000.200～0.500 | 0.0040.0080.0100.0200.0300.040 |

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