201×-××-××实施

201×-××-××发布

稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法

氧化锆、氧化钇和氧化铪含量的测定

Chemical analysis methods for rare earth composite yttrium zirconium oxide ceramics—

Determination of zirconia, yttrium oxide and hafnium oxide contents

（预审稿）

中华人民共和国稀土行业标准

ICS 77.120.99

H14

XB

XB/T XXXX—202X

**中华人民共和国工业和信息化部** 发布

前言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本文件起草单位：国合通用测试评价认证股份公司、虔东稀土集团股份有限公司

本文件主要起草人：。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——本文件属首次发布。

1. 引　　言

稀土复合钇锆陶瓷材料是已经技术成熟且进行批量成产的一类稀土陶瓷材料，广泛地应用于电子信息、能源、国防军工、生物医学等领域，是高新技术的重要材料基础。研究表明，稀土复合钇锆陶瓷材料性能与其化学成分之间有着密切的关系。因此建立氧化锆、氧化钇、氧化铪含量测定的相关标准，是十分必要的

本文件根据最新的标准化文件的结构和起草规则编写，所有标准方法均通过多家实验室试验、验证，在标准中给出了至少覆盖高、中、低的重复性、再现性限值，使方法的精密度要求更趋于完善。

本文件的制定为行业内形成稀土复合钇锆陶瓷材料中氧化锆、氧化钇和氧化铪含量的测定提供了科学、规范的分析测试方法，为提高检测结果的可靠性和可比性以及产品质量控制提供重要依据，对于推动稀土复合钇锆陶瓷材料产业发展具有十分重要的作用。

稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法

氧化锆、氧化钇和氧化铪含量的测定

1. 范围

本文件规定了稀土复合钇锆陶瓷材料中氧化锆、氧化钇和氧化铪含量的测定方法。

本文件适用于稀土复合钇锆陶瓷材料中氧化锆、氧化钇和氧化铪含量的测定。

本文件共包含2个方法：方法1电感耦合等离子发射光谱法，方法2 X射线荧光光谱法。方法1测定范围见表1，方法2 测定范围见表2。

表1 方法1测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% |
| 氧化锆  氧化钇  氧化铪 | 74.00~94.50  4.50~23.00  1.00~3.00 |

表2 方法2测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数/% |
| 氧化锆  氧化钇  氧化铪 | 78.00~98.00  0.10~20.00  1.60~2.00 |

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170　数值修约规则与极限数值的表示和判定

XB/T625 稀土复合钇锆陶瓷材料化学分析方法 氧化钛、氧化铝、 氧化钠和氧化铁含量的测定

YS/T 568.3 氧化锆、氧化铪化学分析方法 第3部分 硅量的测定 钼蓝分光光度法

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法

4.1方法原理

试样以硫酸-硫酸铵溶解，在酸性介质中，使用电感耦合等离子体发射光谱仪，于推荐的各元素波长处进行光谱测定。

4.2试剂

4.2.1 硫酸铵。

4.2.2 硫酸(*ρ* 1.84 g/mL，优级纯)。

4.2.3 硝酸(*ρ* 1.42 g/mL，优级纯)。

4.2.4 盐酸(*ρ* 1.19 g/mL，优级纯)。

4.2.5 氢氟酸(*ρ* 1.15 g/mL，优级纯)。

4.2.6硫酸（1+1）。

4.2.7 氧化锆标准贮存溶液：称取0.7377 g金属锆（*w*≥99.99%），置于200 mL聚四氟烧杯中，以少量水吹洗杯壁，加入10 mL硝酸（4.2.3），5 mL氢氟酸（4.2.5），低温溶解，驱除氮的氧化物，取下，冷却，移入1000 mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.00 mg氧化锆。

4.2.8 氧化钇标准贮存溶液：称取1.0000 g氧化钇（*w*≥99.99%），置于200 mL烧杯中，以少量水吹洗杯壁，加入20 mL盐酸（4.2.4），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.00 mg氧化钇。

4.2.9 氧化铪标准贮存溶液：称取0.8480 g金属铪（*w*≥99.99%），置于200 mL聚四氟烧杯中，以少量水吹洗杯壁，加入10 mL硝酸（4.2.3），5 mL氢氟酸（4.2.5），低温溶解，驱除氮的氧化物，取下，冷却，移入1000 mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.00 mg氧化铪。

4.2.10 氧化铪标准溶液：移取10.00 mL氧化铪标准贮存溶液（4.2.9）于100 mL塑料容量瓶中，加入5 mL盐酸（4.2.4），用水稀释至刻度，混匀。

4.2.11 氩气（体积分数≥99.99%）。

4.3仪器设备

4.3.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪，分辨率<0.006 nm(200 nm处)。

4.3.2 光源：氩等离子体光源。

4.4 试样

4.4.1试样应制备成粉末状。

4.4.2试样于950℃灼烧1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

称取0.10 g试样（4.4），精确至0.0001 g。

4.5.2 平行试验

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）置于已预先加入3 g硫酸铵（4.2.1）的300 mL烧杯中，用少量水吹洗杯壁，加入10 mL硫酸（4.2.6），盖上表面皿，高温加热至冒浓白烟，并保持在烧杯内回流1 h，取下，冷却至室温，沿杯壁缓慢吹水至50 mL，低温加热至盐类溶解，取下，冷却，移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取10.00 mL试液于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.5.5系列标准溶液的配制

分别移取5.00 mL空白溶液（4.5.3）于一组100mL容量瓶中，并按表3配制系列标准溶液。

表3 系列标准溶液

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 系列标准溶液/(mg/L) | | | | | | |
| 标准1 | 标准2 | 标准3 | 标准4 | 标准5 | 标准6 | 标准7 |
| ZrO2 | 0.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 40.00 | 50.00 | 60.00 |
| Y2O3 | 0.00 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 |
| HfO2 | 0.00 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 3.00 |

4.5.6 分析测定

将分析试液(4.5.4)与标准系列溶液（24.5.5）同时进行氩等离子体光谱测定。推荐分析线见表4。

表4 推荐的分析谱线

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 谱线/nm |
| Zr | 339.1、343.8 |
| Y | 377.4、360.0 |
| Hf | 264.1、282.0 |

4.6 分析结果的计算

待测元素含量以其氧化物的质量分数*w*x计，按公式(1)计算：

…..………………………（1）

式中：

*ρ*x—样品中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ*0 —空白试液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*w*A—样品中氧化铝、氧化铁、氧化纳、氧化硅和氧化钛等杂质元素含量，单位为百分含量（%）；

所得结果保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

备注：氧化铝、氧化铁、氧化纳和氧化钛等杂质元素含量按照XB/T 625进行测定；氧化硅含量按照YS/T 568.3进行测定。

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5数据采用线性内插法求得。

表5 重复性限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限/% |
| ZrO2 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| Y2O3 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| HfO2 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

4.7.2 再现性

在再现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，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表6数据采用线性内插法或外延法求得：

表6 再现性限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限/% |
| ZrO2 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| Y2O3 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| HfO2 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

1. 方法2：X射线荧光光谱法

5.1方法原理

试样经粉末压片，制成样片，按分析条件测量待测元素分析特征线的X射线荧光强度比值。根据该比值与待测元素含量之间的线性关系，选择相应的数学模型，计算出待测元素的相对含量。

5.2试剂

* + 1. 5.2.1 氧化钇（≥99.99%）。
    2. 5.2.2 氧化锆（≥99.99%）。
    3. 5.2.3 氧化铪（≥99.99%）。
    4. 5.2.4 硼酸（优级纯）。

5.3仪器设备

5.3.1 X射线荧光光谱仪：Rh靶端窗X光管（最大功率不小于3kW）。

5.3.2 压样机。

5.3.3 电子天平：分度值0.1 mg。

5.3.4 10氩-甲烷气体（90%氩气+10%甲烷）。

5.4 试样

试样为粉末样品，粒径80目。

5.5 分析步骤

5.5.1 试料

称取5.0 g试样（5.4），精确至0.0001 g。

5.5.2 平行试验

独立进行两次平行测定，取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 仪器工作条件

样品杯自旋，真空光路，无滤光片，细准直器，分光晶体LiF200，峰位测量时间20 s，背景测量时间10 s。其他条件见表7。

表7 元素测量条件

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 谱线 | 探测器 | 峰位/ º | 管压/kV | 管流/mA | 背景偏角/ º | LL | UL |
| Y | Kα | Flow | 23.764 | 50 | 50 | 1.998 | 32 | 64 |
| Zr | Kα | Flow | 22.525 | 40 | 50 | 2.784 | 31 | 66 |
| Hf | Lβ2 | Flow | 38.455 | 50 | 50 | -1.170 | 25 | 62 |

5.5.5试样样片的制备

将试料置于压样机（5.3.2）的不锈钢环模具中铺平，再称取10 g硼酸（5.2.4）均匀覆盖样品表面及四周，设置压力为35 MPa，保压时间为20 s，压制成型。

5.5.6标准样片的制备

根据复合钇锆陶瓷粉中各元素的范围，拟定系列标准见表8。

表8

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准系列 | Y2O3/% | ZrO2/% | HfO2/% |
| YZrHf-1 | 0.00 | 98.00 | 2.00 |
| YZrHf-2 | 3.00 | 95.06 | 1.94 |
| YZrHf-3 | 5.00 | 93.10 | 1.90 |
| YZrHf-4 | 7.00 | 91.14 | 1.86 |
| YZrHf-5 | 12.00 | 86.24 | 1.76 |
| YZrHf-6 | 15.00 | 83.30 | 1.70 |
| YZrHf-7 | 20.00 | 78.40 | 1.60 |

制备方法：按表8分别称取相应的氧化钇（5.2.1）、氧化锆（5.2.2）、氧化铪（5.2.3）量置于玛瑙罐中，充分混合均匀后，按5.5.5步骤压制成型。

5.5.7 分析测定

将5.5.6制备的标准样片放入样杯中，按仪器工作条件5.5.4测量，选定数学模型进行回归分析，确定标准曲线。

将5.5.5制备的试样片放入样品杯中，按仪器工作条件5.5.4测量，取其平均值。

5.6 分析结果的计算

将测定结果5.5.7归一化处理，按公式（2）计算各元素的质量分数。

…..…………………………………（2）

式中：*N*i—归一化后元素i的质量分数，单位为百分含量（%）；

*ω*i—测定的元素i的质量分数，单位为百分含量（%）；

5.7 精密度

5.7.1 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9数据采用线性内插法求得。

表9 重复性限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限/% |
| ZrO2 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| Y2O3 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| HfO2 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

5.7.2 再现性

在再现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，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表10数据采用线性内插法或外延法求得：

表10 再现性限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限/% |
| ZrO2 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| Y2O3 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| HfO2 |  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

1. 实验报告

试验报告应包括下列内容：

——试样；

——使用的标准（包括发布或出版年号）；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——测定中观察到的异常现象；

——试验日期。

1. 质量保证与控制

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

———————————————