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 oxide, yttrium oxide and hafnium oxide contents

（送审稿）

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本文件方法一起草单位：国合通用测试评价认证股份公司、国标（北京）检验认证有限公司、有研稀土新材料股份有限公司、益阳鸿源稀土有限公司、包头稀土新材料技术研发中心、包头华美稀土高科有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院、北矿检测技术有限公司。

本文件方法一主要起草人：张晓、刘鹏宇、田佳、于磊、王宁、刘卫、杜磊、王可、薛建萍、陆翌欣、唐碧玉、孙梦荷。

本文件方法二起草单位：虔东稀土集团股份有限公司、福建省长汀金龙稀土有限公司、包头稀土研究院、中国科学院赣江创新研究院、国家钨与稀土产品质量检验检测中心、广东省科学院工业分析检测中心、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究中心。

本文件方法二主要起草人：温斌、邹世辉、陈燕、王金凤、吴文琪、王宝华、张秀艳、杨飞飞、徐娜、周明俊、龚立杰。

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，在标准中给出了覆盖测量范围的重复性限、再现性限，使方法的精密度要求更趋于完善。

本文件的制订为行业内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，对于提高检测结果的可靠性和可比性、减少供应商和客户之间因检测误差造成的商业纠纷，助力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、方法2测定范围见表1。

表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 |

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 6628 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

XB/T 625 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，采用各元素推荐的波长进行光谱测定。

4.2试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合GB/T 6682规定的三级及以上去离子水或纯度相当的水。

4.2.1 硫酸铵。

4.2.2 硝酸（*ρ* 1.42 g/mL）。

4.2.3 氢氟酸（*ρ* 1.15 g/mL）。

4.2.4 盐酸（*ρ* 1.19 g/mL）。

4.2.5 硫酸（1+1）。

4.2.6 氧化锆标准贮存溶液：优先使用有证标准溶液。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（4.2.2），5 mL氢氟酸（4.2.3），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。

4.2.7 氧化钇标准贮存溶液：优先使用有证标准溶液。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。

4.2.8 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（4.2.2），5 mL氢氟酸（4.2.3），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。

4.2.9 氧化铪标准溶液：移取10.00 mL氧化铪标准贮存溶液（4.2.8）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。此溶液1 mL含0.10 mg氧化铪。

4.2.10 氩气（体积分数≥99.99%）。

4.3仪器设备

4.3.1 电子天平：分度值0.1 mg。

4.3.2 电感耦合等离子体发射光谱仪，在仪器最佳工作条件下，满足以下条件：

——分辨率：小于0.006 nm（200 nm处）。

——重复性：用1.00 mg/L的铜标准溶液，连续10次测量标准溶液，计算10次测量值的相对标准偏差（RSD）≤1.5 %。

——稳定性：用1.00 mg/L的铜标准溶液，在不少于2 h内，间隔15 min以上，重复6次测量标准溶液，计算6次测量值的相对标准偏差（RSD）≤2.0 %。

4.4 样品

4.4.1样品应制备成粉末状，粒度不大于75 μm。

4.4.2样品于950℃灼烧1 h，置于干燥器中，冷却至室温。

4.5 分析步骤

4.5.1 试样

称取0.10 g样品（4.4），精确至0.0001 g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验。

4.5.3 空白试验

随同试样做空白试验。

4.5.4 分析试液的制备

将试样（4.5.1）置于已预先加入3 g硫酸铵（4.2.1）的200 mL烧杯中，用少量水吹洗杯壁，加入10 mL硫酸溶液（4.2.5），盖上表面皿，高温加热至冒浓白烟，并保持回流1 h，取下，冷却至室温，沿杯壁边摇动边缓慢吹水至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。分取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

分别移取氧化锆标准溶液（4.2.6）0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL，氧化钇标准溶液（4.2.7）0 mL、1.00 mL、0.80 mL、0.60 mL、0.40 mL、0.20 mL、0.10 mL，氧化铪标准溶液（4.2.9）0 mL、3.00 mL、2.00 mL、1.00 mL、0.50 mL、0.20 mL、0.10 mL于7个100 mL容量瓶中，补加0.50 mL硫酸（4.2.5）溶液和0.15 g硫酸铵（4.2.1），用水稀释至刻度混匀。系列标准溶液浓度见表2。

表2 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 | 10.00 | 8.00 | 6.00 | 4.00 | 2.00 | 1.00 |
| HfO2 | 0.00 | 3.00 | 2.00 | 1.00 | 0.50 | 0.20 | 0.10 |

4.5.6 分析测定

将系列标准溶液（4.5.5）与分析试液（4.5.4）同时进行氩等离子体光谱测定，推荐分析线见表3。

表3 推荐的分析谱线

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 谱线/nm |
| Zr | 339.198、343.823 |
| Y | 377.433、360.074 |
| Hf | 264.141、282.023 |

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：

*ρx*——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（%）；

两次平行测定结果的绝对差值不大于表4中相应重复性限时，取其平均值为测定结果，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4数据采用线性内插法或外延法求得：

表4 重复性限

| 元素 | 质量分数/% | 重复性限/% |
| --- | --- | --- |
| ZrO2 | 74.00~94.50 | 0.32 |
| Y2O3 | 4.53 | 0.09 |
| 5.47 | 0.09 |

表4 重复性限（续）

| 元素 | 质量分数/% | 重复性限/% |
| --- | --- | --- |
| Y2O3 | 7.56 | 0.12 |
| 8.70 | 0.19 |
| 11.59 | 0.16 |
| 14.09 | 0.08 |
| HfO2 | 21.03 | 0.22 |

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5数据采用线性内插法或外延法求得：

表5 再现性限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限/% |
| ZrO2 | 74.00~94.50 | 74.00~94.50 |
| Y2O3 | 4.53 | 4.53 |
| 5.47 | 5.47 |
| 7.56 | 7.56 |
| 8.70 | 8.70 |
| 11.59 | 11.59 |
| 14.09 | 14.09 |
| HfO2 | 21.03 | 21.03 |

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3 kW）。

5.3.2 压样机（最大压力不小于40 MPa）。

5.3.3 P 10氩-甲烷气体（90%氩气+10%甲烷）。

5.4 样品

样品为粉末样品，粒径80目。

5.5 分析步骤

5.5.1 试样

称取5.00 g样品（5.4）。

5.5.2 平行试验

平行做两份试验。

5.5.3 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LiF 200，峰位测量时间20 s，背景测量时间10 s。其他条件见表7。（设备型号不同，其参数可以做相应调整，附录A为参考条件参数。）

表6 元素测量条件

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 谱线 | 探测器 | 管压/kV | 管流/mA |
| Y | Kα | Flow | 50 | 50 |
| Zr | Kα | Flow | 40 | 50 |
| Hf | Lβ2 | Flow | 50 | 50 |

5.5.4试样样片的制备

将试样(5.5.1)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。

5.5.5标准样片的制备

根据稀土复合钇锆陶瓷材料中氧化锆、氧化钇和氧化铪含量的范围，制备系列标准见表7。

表7

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 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7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）置于玛瑙罐中，充分混合均匀后，按5.5.4步骤压制成型。

5.5.6 分析测定

将5.5.5制备的标准样片放入样杯中，按仪器工作条件5.5.3测量，选定数学模型进行回归分析，确定标准曲线。

将5.5.4制备的试样片放入样品杯中，按仪器工作条件5.5.3测量，取其平均值。

5.6 分析结果的计算

将测定结果5.5.6归一化处理，按公式（2）计算各元素的质量分数。

…..………………………（2）

式中：

*W*x—归一化后元素x的质量分数，单位为百分含量（%）；

*ωx*—测定的元素x的质量分数，单位为百分含量（%）；

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

两次平行测定结果的绝对差值不大于表8中相应重复性限时，取其平均值为测定结果，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、氧化钠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。

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8数据采用线性内插法或外延法求得：

表8 重复性限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限/% |
| ZrO2 | 84.85 | 0.12 |
| 90.88 | 0.16 |
| 92.59 | 0.12 |
| Y2O3 | 5.46 | 0.07 |
| 7.20 | 0.13 |
| 13.40 | 0.09 |
| HfO2 | 1.76 | 0.06 |
| 1.91 | 0.08 |
| 1.94 | 0.07 |

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9数据采用线性内插法或外延法求得：

**表9 再现性限**

| 元素 | 质量分数/% | 再现性限/% |
| --- | --- | --- |
| ZrO2 | 84.85 | 0.20 |
| 90.88 | 0.32 |
| 92.59 | 0.23 |
| Y2O3 | 5.46 | 0.16 |
| 7.20 | 0.20 |
| 13.40 | 0.19 |
| HfO2 | 1.76 | 0.16 |
| 1.91 | 0.26 |
| 1.94 | 0.18 |

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。

附录A参考条件参数

本文件中，方法2：X射线荧光光谱法“5.5.3 仪器工作条件方法” 部分型号详细参数提供参考。

A.1 帕纳科AXIOS 4400/40

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 |

A.2理学ZSX Primuslll+

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 | 100 | 300 |
| Zr | Kα | Flow | 22.525 | 40 | 50 | 2.784 | 100 | 300 |
| Hf | Lβ2 | Flow | 38.455 | 50 | 50 | -1.170 | 100 | 300 |

A.3 Bruker S8 Tiger

元素测量条件

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 谱线 | 晶体 | 准直器 | 探测器 | kV | mA | 2θ | 背景位置 | PHA |
| Y | Kα | LiF200 | 0.23 | Flow | 50 | 50 | 23.764 | 25.762 | 32-64 |
| Zr | Kα | LiF200 | 0.23 | Flow | 40 | 50 | 22.525 | 25.309 | 31-66 |
| Hf | Mα | PET | 0.23 | Flow | 30 | 100 | 118.826 | - | 50-150 |

———————————————