

国 家 市 场 监 督 管 理 总 局

 中 国 国 家 标 准 化 管 理 委 员 会 发布

202X-XX-XX实施

202X-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6部分：

 铕中镧、铈、镨、钕、钐、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 6: Determination of lanthanum, cerium, praseodymium,**

**neodymium, samarium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium,**

**thulium, ytterbium, lutetium and yttrium contents in europium metal and oxide**

**（**预审稿）

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

GB/T 18115.6—202X

代替GB/T 18115.6—2006

**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。

本文件是GB/T 18115《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法》的第6部分。GB/T 18115已经发布了以下部分：

——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：铥中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、镱、镥和钇量的测定；

——第13部分：镱中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镥和钇量的测定；

——第14部分：镥中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱和钇量的测定；

——第15部分：钇中镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱和镥量的测定。

本文件代替GB/T 18115.6—2006《稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 铕中镧、铈、镨、钕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定》，与GB/T 18115.6—2006相比，除结构调整和编辑性改动外，方法1主要技术变化如下：

1. 更改了电感耦合等离子体发射光谱法部分稀土氧化物的测定范围，氧化铈、氧化镨、氧化钆的测定范围由“0.0005%~0.050%”更改为“0.0020%~0.050%”；氧化钐、氧化镝、氧化钬、氧化铒的测定范围由“0.0005%~0.050%”更改为“0.0010%~0.050%”；氧化铥、氧化镱、氧化镥、氧化钇的测定范围由“0.0003%~0.050%”更改为“0.0005%~0.050%”（见表1，2006年版的表1）；
2. 增加了“规范性引用文件”“术语和定义”（见第2章、第3章）；
3. 增加了对分析中试剂和用水的说明（见4.2）；
4. 更改了电感耦合等离子体发射光谱法的参考谱线，增加元素谱线为：Ce413.380nm、416.560nm、Pr410.072nm、422.293nm、Sm356.827nm、360.949nm、Tb367.636nm、Yb222.447nm、289.138nm、Lu547.668nm、Y321.668nm、377.433nm；删除元素谱线为：Ce414.660nm、404.076nm、Tb356.852nm、Dy338.502nm（见表2，2006年版的表3）；
5. 更改了试样的预处理条件，由“900℃灼烧1h”更改为“105℃烘1h”（见4.4.1）；
6. 增加了低浓度标准系列“0、0.05μg/mL、0.10μg/mL、0.50μg/mL、1.00μg/mL”（见4.5.4.1）
7. 更改了精密度的部分表述，将允许差更改为再现性限（见4.8.2）

方法2主要技术变化如下：

方法3主要技术变化如下：

1. 增加了方法3电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS，方法3）。

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：国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、江西理工大学等。

本文件主要起草人：刘丽媛等。

本文件于2000年首次发布，2006年第一次修订，本次为第二次修订。

稀土金属及其氧化物中稀土杂质

化学分析方法 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

1 范围

本文件规定了铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定方法。

本文件适用于金属铕中镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇量的测定。

本文件也适用于氧化铕中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化铥、氧化镱、氧化镥和氧化钇量的测定。

本文件共包含三个方法：电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES，方法1），电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS，方法2），电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS，方法3）。方法一测定范围见表1；方法二的测定范围见表2；方法三的测定范围见表3。

表1 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES,方法1）测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 质量分数/% | 测定元素 | 质量分数/% |
| 氧化镧 | 0.0005～0.050 | 氧化镝 | 0.0010～0.050 |
| 氧化铈 | 0.0020～0.050 | 氧化钬 | 0.0010～0.050 |
| 氧化镨 | 0.0020～0.050 | 氧化铒 | 0.0010～0.050 |
| 氧化钕 | 0.0005～0.050 | 氧化铥 | 0.0005～0.050 |
| 氧化钐 | 0.0010～0.050 | 氧化镱 | 0.0005～0.050 |
| 氧化钆 | 0.0020～0.050 | 氧化镥 | 0.0005～0.050 |
| 氧化铽 | 0.0010～0.050 | 氧化钇 | 0.0005～0.050 |
| **注：**稀土金属中稀土杂质的含量范围的质量分数与稀土氧化物中稀土氧化物杂质的含量范围的质量分数相同，稀土金属中稀土杂质以元素计。 |

表2 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS，方法2）测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 质量分数% | 测定元素 | 质量分数% |
| 氧化镧 | 0.00005～0.050 | 氧化镝 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化铈 | 0.00005～0.050 | 氧化钬 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化镨 | 0.00005～0.050 | 氧化铒 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化钕 | 0.00005～0.050 | 氧化铥 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化钐 | 0.00005～0.050 | 氧化镱 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化钆 | 0.00005～0.050 | 氧化镥 | 0.00005～0.0050 |
| 氧化铽 | 0.00005～0.050 | 氧化钇 | 0.00005～0.050 |

表3电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS-MS，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 | 0.00002～0.020 |
| 氧化铈 | 0.00002～0.020 | 氧化钬 | 0.00002～0.020 |
| 氧化镨 | 0.00002～0.020 | 氧化铒 | 0.00002～0.020 |
| 氧化钕 | 0.00002～0.020 | 氧化铥 | 0.00002～0.020 |
| 氧化钐 | 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 | 0.00002～0.020 | 氧化钇 | 0.00002～0.020 |

2 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 3504 《氧化铕》；

GB/T 6379.1测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)　 第1部分：总则与定义；

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)　第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法；

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法；

GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定；

JJF 1159 四级杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

3 术语和定义

3.1 GB/T 20000.1、GB/T 8005.2界定的术语和定义适用于本部分。

3.2电感耦合等离子体串联质谱仪 inductively coupled plasma tandem mass spectrometer; ICP-MS-MS，在传统单四极杆电感耦合等离子体质谱仪的碰撞/反应池前增加一组四极杆质量分析器作为一个独立的质量分析器，与碰撞/反应池后的另外一组四极质量分析器配合，对待测离子进行质量筛选检测的仪器。

3.3碰撞/反应气 collision/reaction gas，碰撞/反应池所使用的气体。

**注：**包括氢气、氧气、氦气、氨气、甲烷以及其他气体等。

3.4氨气质量原位模式 ammonia- on-mass mode，采用氨气作为碰撞/反应气，目标离子仍为待测离子本身质量数。

**注：**该模式下，电感耦合等离子体串联质谱仪的第一级质谱和第二级质谱检测的离子质量数相同。

4 电感耦合等离子体原子发射光谱法（方法1）

4.1 方法提要

试料以盐酸溶解，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。

4.2 试剂

 除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水，优先使用市售有证标准贮存溶液（CRM）。

4.2.1 过氧化氢（30%）。

4.2.2 盐酸（1+1）。

4.2.3 盐酸（1+19）。

4.2.4 硝酸（1+1）。

4.2.5 氧化铕基体溶液：称取25.0000g经950℃灼烧1h的氧化铕[*w*（Eu2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于500mL烧杯中，加75mL盐酸（4.2.2），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氧化铕。

4.2.6 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（4.2.2），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。

4.2.7 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（4.2.4），低温加热，并滴加过氧化氢（4.2.1）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。

4.2.8 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盐酸（4.2.2），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。

4.2.9 氧化钕标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钕[*w*（Nd2O3/REO）≥99.999%，*w*（REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL盐酸（4.2.2），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氧化钕。

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盐酸（4.2.2），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。

4.2.11 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盐酸（4.2.2），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。

4.2.12 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（4.2.4），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。

4.2.13 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（4.2.4），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。

4.2.14 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（4.2.2），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。

4.2.15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盐酸（4.2.2），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。

4.2.16 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盐酸（4.2.2），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。

4.2.17 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盐酸（4.2.2），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。

4.2.18 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盐酸（4.2.2），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。

4.2.19 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盐酸（4.2.2），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。

4.2.20 混合稀土氧化物标准溶液Ⅰ：分别移取10.00mL各稀土氧化物标准贮存溶液（4.2.6~4.2.19）置于100mL容量瓶中，用盐酸（4.2.3）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇各单一稀土氧化物分别为100μg。

4.2.21 混合稀土氧化物标准溶液Ⅱ：准确移取10.00mL上述混合稀土氧化物标准溶液Ⅰ（4.2.20）于100mL容量瓶中，用盐酸（4.2.3）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇各单一稀土氧化物分别为10μg。

4.2.22 氩气（体积分数≥99.99％）。

4.3 仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——分辨率0.006nm（160~450nm），波长范围160nm~800nm；

——应符合JJG 768中要求的发射光谱仪检定规程和技术指标；

——各元素分析线的选择见表4。

表4 分析谱线波长

单位为纳米

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析线 | 元素 | 分析线 |
| La | 408.671 | Dy | 340.780 |
| Ce | 413.380，416.560 | Ho | 339.898，345.600 |
| Pr | 422.533，410.072\*，422.293\* | Er | 337.275，349.910 |
| Nd | 401..224，406.108 | Tm | 313.126  |
| Sm | 356.827，360.949，359.259\* | Yb | 222.447，289.138，328.937 |
| Gd | 310.650，376.840 | Lu | 261.542，547.668 |
| Tb | 350.917，367.636 | Y | 321.668，324.228，360.073，377.433 |

注：标“\*”的为备用分析谱线。

4.4 样品

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

4.4.2 金属样品去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

4.5.1.1 氧化物试料

称取氧化物样品（4.4.1）0.500g，精确至0.0001g。

4.5.1.2 金属试料

称取金属样品（4.4.2）0.432g，精确至0.0001g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 系列标准溶液的配制

4.5.4.1 基体匹配法系列标准溶液的配置

按表5准确移取相应的氧化铕基体溶液（4.2.5）、混合稀土氧化物标准溶液Ⅰ（4.2.20）和混合稀土氧化物标准溶液Ⅱ（4.2.21）于10个50mL容量瓶中，用盐酸（4.2.3）稀释至刻度，混匀，待用。当待测元素质量分数＞0.01%且≤0.1%时，选择标液标号1.1~1.5标准系列；当待测元素质量分数≤0.01%时，选择标液标号2.1~2.5标准系列；系列标准溶液浓度见表6。

表5 移取标准溶液体积

 单位为毫升

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标液标号 | 氧化铕基体溶液 | 混合稀土标准溶液Ⅰ | 混合稀土标准溶液Ⅱ |
| 1.1 | 10.00 | 0 | 0 |
| 1.2 | 10.00 | 0.50 | 0 |
| 1.3 | 10.00 | 1.00 | 0 |
| 1.4 | 10.00 | 2.50 | 0 |
| 1.5 | 10.00 | 5.00 | 0 |
| 2.1 | 10.00 | 0 | 0 |
| 2.2 | 10.00 | 0 | 0.25 |
| 2.3 | 10.00 | 0 | 0.50 |
| 2.4 | 10.00 | 0 | 2.50 |
| 2.5 | 10.00 | 0 | 5.00 |

表6 系列标准溶液浓度

 单位为微克每毫升

|  |  |
| --- | --- |
| 标液标号 | 各单一稀土（以氧化物计）质量浓度 |
| 氧化铕 | 氧化镧 | 氧化铈 | 氧化镨 | 氧化钕 | 氧化钐 | 氧化钆 | 氧化铽 |
| 1.1 | 10000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.2 | 10000 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 1.3 | 10000 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 1.4 | 10000 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| 1.5 | 10000 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
|  | 氧化镝 | 氧化钬 | 氧化铒 | 氧化铥 | 氧化镱 | 氧化镥 | 氧化钇 |
| 1.1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.2 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 1.3 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| 1.4 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| 1.5 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| 标液标号 | 各单一稀土（以氧化物计）质量浓度 |
| 氧化铕 | 氧化镧 | 氧化铈 | 氧化镨 | 氧化钕 | 氧化钐 | 氧化钆 | 氧化铽 |
| 2.1 | 10000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2.2 | 10000 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 2.3 | 10000 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 2.4 | 10000 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 2.5 | 10000 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
|  | 氧化镝 | 氧化钬 | 氧化铒 | 氧化铥 | 氧化镱 | 氧化镥 | 氧化钇 |
| 2.1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2.2 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 2.3 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 2.4 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 2.5 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

4.5.4.2空白试验的系列标准溶液的配制

将各稀土氧化物标准溶液（4.2.6~4.2.19）按表5分别移入4个100mL容量瓶中，用盐酸（4.2.3）稀释至刻度，混匀，待用。系列标准溶液浓度见表7。

表7 空白试验系列标准溶液浓度

 单位为微克每毫升

|  |  |
| --- | --- |
| 标液标号 | 各单一稀土（以氧化物计）质量浓度 |
| 氧化铕 | 氧化镧 | 氧化铈 | 氧化镨 | 氧化钕 | 氧化钐 | 氧化钆 | 氧化铽 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0.01 | 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 | 0.05 |
| 4 | 0 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
|  | 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 |

4.5.5 分析试液的配制

将试料（4.5.1）置于100mL烧杯中，加入10mL水，加入10mL盐酸（4.2.2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，待用。

4.6 测定

4.6.1 基体匹配法标准曲线的绘制

待电感耦合等离子体发射光谱仪运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，依次测定基体匹配的系列标准溶液（4.5.4.1）中待测元素的发射强度，进行标准化或校准标准曲线，各元素标准曲线的相关系数应在0.9995以上，否则需重新进行标准化或重新配置标准溶液进行标准化。

4.6.2 分析试液的测定

在基体匹配法的标准曲线（4.6.1）符合测定的要求后，立即测定分析试液（4.5.5）中测定元素的发射强度，仪器根据标准曲线（4.6.1），自动进行数据处理，计算并输出各元素含量。

4.6.3 空白试验的标准曲线的绘制

待电感耦合等离子体发射光谱仪运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，依次测定空白试验液的系列标准溶液（4.5.4.2）中待测元素的发射强度，进行标准化或校准标准曲线，各元素标准曲线的相关系数应在0.9995以上，否则需重新进行标准化或重新配置标准溶液进行标准化。

4.6.4 空白试验液的测定

在空白试验的标准曲线（4.6.3）符合测定的要求后，立即测定空白试验液（4.5.3）中测定元素的发射强度，仪器根据标准曲线（4.6.3），自动进行数据处理，计算并输出各元素含量。

4.7 试验数据处理

待测元素*X*以质量分数*w*1x计，按公式（1）计算：

$w\_{1x}=\frac{k\_{1}⋅(ρ\_{1}-ρ\_{01})V\_{1}×10^{-6}}{m\_{1}}×100\%$ ………………………………（1）

式中：

*w1x——*待测元素X的质量分数；

*k1 ——* 各元素单质与其氧化物的换算系数，见表8。计算氧化物的质量分数时，*k* =1；

*ρ1 ——* 分析试液（4.5.5）中待测元素的质量浓度，单位为为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ01 ——* 空白试液（4.5.6）中待测元素的质量浓度，单位为为微克每毫升（μg/mL）；

*V*1 *——* 试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m*1 *——* 试料的质量，单位为克（g）。

表8 金属与其氧化物的换算关系

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | *k* | 元素 | *k* |
| La | 0.8526 | Dy | 0.8713 |
| Ce | 0.8140 | Ho | 0.8730 |
| Pr | 0.8277 | Er | 0.8745 |
| Nd | 0.8573 | Tm | 0.8756 |
| Sm | 0.8624 | Yb | 0.8782 |
| Gd | 0.8676 | Lu | 0.8794 |
| Tb | 0.8502 | Y | 0.7874 |

4.8 精密度

4.8.1 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，在表9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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 |  |  | 氧化镝 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化铈 |  |  | 氧化钬 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化镨 |  |  | 氧化铒 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钕 |  |  | 氧化铥 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钐 |  |  | 氧化镱 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钆 |  |  | 氧化镥 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化铽 |  |  | 氧化钇 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 注：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 |

4.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限*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求得。

表10 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数 / % | 再现性限（R） | 氧化物 | 质量分数 / % | 再现性限（R） |
| 氧化镧 |  |  | 氧化镝 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化铈 |  |  | 氧化钬 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化镨 |  |  | 氧化铒 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钕 |  |  | 氧化铥 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钐 |  |  | 氧化镱 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钆 |  |  | 氧化镥 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化铽 |  |  | 氧化钇 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 注：再现性限（R）为2.8×SR，SR为再现性标准差。 |

5 电感耦合等离子体质谱法（方法2）

5.1方法提要

试样以硝酸或盐酸溶解，在稀酸介质中，用质谱法直接测定除铥以外的稀土杂质元素；铥经C272微型柱分离铕基体后，进行质谱测定。测定时均以内标法进行校正。

5.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

5.2.1 无水碳酸钠，基准物质。

5.2.2 氯化铯。

5.2.3 过氧化氢（30%）。

5.2.4 盐酸（*ρ*1.19g/mL）。

5.2.5 硝酸（*ρ*1.42g/mL）。

5.5.6 硝酸（1+1）。

5.2.7 硝酸（1+19）。

5.2.8 盐酸标准溶液[c(HCl)≈2mol/L]。

5.2.8.1 配制：移取350mL盐酸（5.2.4）置于2000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.2.8.2 标定：称取3份2.3000g预先在300℃灼烧2 h并于干燥器中冷却至室温的无水碳酸钠（5.2.1），分别置于3个250 mL锥形瓶中，各加入50 mL～60 mL水、0.1 mL～0.2 mL甲基红-溴甲酚绿指示剂（5.2.9），用盐酸标准溶液（5.2.8）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（5.2.8）体积的极差不应超过0.1 mL。

标定时随同做空白试验。

按式（2）计算盐酸标准溶液（5.2.8）的浓度（mol/L）：

$c=\frac{m\_{2}}{0.05299×(V\_{2}-V\_{01})}$ ………………………… （2）

式中：

 *m*——碳酸钠的质量，单位为克（g）；

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

 *V2*——滴定碳酸钠消耗盐酸标准溶液（5.2.8）的体积，单位为毫升（mL）；

 *V*01——滴定空白溶液消耗盐酸标准溶液（5.2.8）的体积，单位为毫升（mL）；

5.2.9 甲基红-溴甲酚绿指示液：一份甲基红乙醇溶液（2g/L）与三份溴甲酚绿乙醇溶液（1g/L）混合。

5.2.10 盐酸淋洗液（0.060mol/L）：以盐酸标准溶液（5.2.8）稀释配制。

5.2.11 盐酸洗脱液（0.50mol/L）：以盐酸标准溶液（5.2.8）稀释配制。

5.2.12 铯内标溶液Ⅰ：称取0.1270 g氯化铯（5.2.2），加入10 mL水，溶解完全，加10 mL硝酸（5.2.6），移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铯。

5.2.13  铯内标溶液Ⅱ：将5.2.12用硝酸（5.2.7）逐步稀释成1 mL含1 μg铯。

5.2.14 氧化镧标准贮存溶液：称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化镧[*w*（La2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化镧。

5.2.15 氧化铈标准贮存溶液：称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化铈[*w*（CeO2/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），2mL过氧化氢（5.2.3），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化铈。

5.2.16 氧化镨标准贮存溶液：称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化镨[*w*（Pr6O11/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶液完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化镨。

5.2.17 氧化钕标准贮存溶液：称取0.1000 g经900℃灼烧1 h的氧化钕[*w*（Nd2O3/REO）≥99.999 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化钕。

5.2.18 氧化钐标准贮存溶液：称取0.1000 g经950℃灼烧1 h的氧化钐[*w*（Sm2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化钐。

5.2.19 氧化钆标准贮存溶液：称取0.1000 g经950℃灼烧1 h的氧化钆[*w*（ Gd2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化钆。

5.2.20 氧化铽标准贮存溶液：称取0.1000 g经950℃灼烧1 h的氧化铽[*w*（Tb4O7/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化铽。

5.2.21 氧化镝标准贮存溶液：称取0.1000 g经950℃灼烧1 h的氧化镝[*w*（Dy2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化镝。

5.2.22 氧化钬标准贮存溶液：称取0.1000 g经950℃灼烧1 h的氧化钬[*w*（ Ho2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化钬。

5.2.23 氧化铒标准贮存溶液：称取0.1000 g经950℃灼烧1 h的氧化铒[*w*（Er2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化铒。

5.2.24 氧化铥标准贮存溶液：称取0.1000 g经950℃灼烧1 h的氧化铥[*w*（Tm2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化铥。

5.2.25 氧化镱标准贮存溶液：称取0.1000 g经950℃灼烧1 h的氧化镱[*w*（Yb2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化镱。

5.2.26 氧化镥标准贮存溶液：称取0.1000 g经950℃灼烧1 h的氧化镥[*w*（Lu2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.6），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化镥。

5.2.27 氧化钇标准贮存溶液：称取0.1000 g经950℃灼烧1 h的氧化钇[*w*（Y2O3/REO）≥99.99 %，*w*（REO）≥99.5 %]，置于100 mL烧杯中，加10 mL盐酸（5.2.4），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg氧化钇。

5.2.28 混合稀土标准溶液Ⅰ：分别移取5.00 mL各稀土氧化物标准贮存溶液（5.2.13～5.2.27）置于100 mL容量瓶中，用硝酸酸（5.2.7）稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含镧、铈、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥和钇各单一稀土氧化物分别为20.0 µg*。*再将此溶液用硝酸（12.7）稀释成1mL含各单一稀土氧化物分别为1.00μg的标准溶液。

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

5.2.30 氩气（体积分数≥99.99%）。

5.3仪器

5.3.1电感耦合等离子体质谱仪。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——应符合JJF 1159中要求的四级杆等离子体质谱仪校准项目和技术指标；

——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 | Tb | 159 |
| La | 139 | Dy | 163 |
| Ce | 140 | Ho | 165 |
| Pr | 141 | Er | 166 |
| Nd | 146 | Tm\* | 169 |
| Sm | 147 | Yb | 174 |
| Eu | 153 | Lu | 175 |
| Gd | 157 | Cs | 133 |
| 注：带\*的元素为分离铕基体后测定的元素。 |

5.3.2 微柱分离装置：

 微柱分离装置：流路见图1。将C272微型分离柱（12.29）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：

|  |  |
| --- | --- |
| HO ——试液管路； | W ——废液； |
| P1，P2 ——蠕动泵（两通道，可调速）； | A，B ——阀位； |
| V1，V2，V3——旋转阀； | 平衡 ——V1A~V2A~V3A； |
| CL ——C272微型分离柱； | 进样 ——V1B~V2A~V3A； |
| R ——返回； | 淋洗（分离基体）——V1A~V2A~V3A； |
| H ——淋洗液管路； | 洗脱 ——V1A~V2B~V3A； |
| S ——取样管； | 收集待测组分 ——V1A~V2B~V3B； |
| E ——洗脱液管路； | 平衡（再生） ——V1A~V2B~V3A。 |
| C ——收集液； |  |

图1 微型柱分离富集装置流路图

5.4 样品

5.4.1氧化物样品于900℃灼烧1 h后，稍冷取出置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

5.4.2 金属样品应去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

注：加工、处理样品时，确保试样清洁，防止污染。

5.5试验步骤

5.5.1 试料

按表12称取样品（5.4），精确至0.0001 g。

表12 称样量

|  |  |
| --- | --- |
| 被测元素质量分数/% | 试样量/ g |
| 0.00005～0.0010 | 0.50 |
| >0.0010～0.0050 | 0.25 |
| ＞0.005~0.050 | 0.10 |

5.5.2 平行试验

平行做两份试验。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 系列标准溶液的配制

准确移取0 mL、0.05mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00mL、10.00mL混合稀土标准溶液（5.2.28）于5个100 mL容量瓶中，加入5.0mL铯内标硝酸（5.2.13），以水稀释至刻度，混匀，待测。此系列标准溶液1 mL含单一稀土氧化物分别为0ng、0.50ng、1.00ng、2.00ng、5.00ng、10.00ng、50.00ng、100.00ng。

5.5.5分析试液的制备

5.5.5.1 试料的溶解

 将试料（5.5.1）置于50 mL烧杯中，加入5mL水和5 mL硝酸（5.2.6），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（5.2.10）溶解盐类，取下冷却至室温，移入50 mL容量瓶中，以盐酸淋洗液（5.2.10）稀释至刻度，混匀。

5.5.5.2直接测定分析试液的制备

准确移取1.00 mL上述试液（5.5.5.1）于10 mL比色管中，加入0.50 mL铯内标溶液（5.2.13），以水稀释至刻度，混匀，待测。

5.5.5.3微柱分离后（铥）测定用分析试液的制备

5.5.5.3.1 分离柱的准备

将微型分离柱（5.5.29）充水去气，预先以盐酸洗脱液（5.2.11）洗涤30min，再以盐酸淋洗液（5.2.10）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1.00 mL/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，重复上述准备步骤去气后再使用。**

5.5.5.3.2 基体的分离

将淋洗液管路和洗脱液管路分别插入淋洗液（5.2.10）和洗脱液（5.2.11）中，用淋洗液（5.2.10）平衡分离柱6min，将试液管路插入试液（5.5.5.1）中，待试液（5.5.5.1）充满管路后，切换旋转阀1，准确采集1.00 mL试液（5.5.5.1）。将阀1切换至原位，用淋洗液（5.2.12）淋洗分离柱10min,将基体铕洗出，排至废液中。切换旋转阀2，用洗脱液（5.2.11）洗脱1min后，切换旋转阀3，继续用洗脱液（5.2.11）洗脱6min，将富集在分离柱上的铥洗脱出来，分离液收集于10 mL比色管中，阀3切换至原位。3min后，将阀2切换至原位。

于收集分离液的10mL比色管中，加入0.50mL铯内标溶液（5.2.13），以水稀释至刻度，混匀，待测。

5.6 测定

5.6.1 标准曲线的绘制

 待电感耦合等离子体质谱仪运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，于待测元素和内标元素质量数处，依次测定系列标准溶液（5.5.4）中待测元素和内标元素的离子流信号强度。以标准曲线溶液中待测元素的质量浓度为横坐标，待测元素与内标元素的离子流信号强度比值为纵坐标，绘制标准曲线。各元素标准曲线相关系数应在0.999以上，否则需重新进行标准化或重新配制标准溶液进行标准化。

5.6.2 分析试液和空白试液的测定

在标准曲线（5.6.1）符合测定的要求后，立即测定分析试液和空白试液中测定元素的强度，仪器根据标准曲线（5.6.1），自动进行数据处理，计算并输出各元素含量。

5.7 试验数据处理

待测元素*X*以质量分数*w2*x计，按式（3）计算：

 %……………… （3）

式中：

*w2x——*待测元素X的质量分数；

*k2* ——各元素单质与其氧化物的换算系数，见表8。计算氧化物含量时，*k*=1 ；

*ρ2*——分析试液（5.5.5.2）、（5.5.5.3.2）中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（n g/ mL）；

*ρ02*——空白试验（5.5.3）溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V*3——分析试液（5.5.5.2）、（5.5.5.3.2）中的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m3* ——试料的质量，单位为克（g）；

*V*5 ——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

5.8 精密度

5.8.1 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，在表13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13数据采用线性内插法求得。

表13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 |  |  | 氧化镝 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化铈 |  |  | 氧化钬 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化镨 |  |  | 氧化铒 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钕 |  |  | 氧化铥 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钐 |  |  | 氧化镱 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钆 |  |  | 氧化镥 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化铽 |  |  | 氧化钇 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 注：重复性限（r）为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 |

5.8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的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14数据采用线性内插法求得。

表14 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 质量分数 / % | 再现性限（R） | 氧化物 | 质量分数 / % | 再现性限（R） |
| 氧化镧 |  |  | 氧化镝 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化铈 |  |  | 氧化钬 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化镨 |  |  | 氧化铒 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钕 |  |  | 氧化铥 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钐 |  |  | 氧化镱 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化钆 |  |  | 氧化镥 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 氧化铽 |  |  | 氧化钇 |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 注：再现性限（R）为2.8×SR，SR为再现性标准差。 |

6 电感耦合等离子体串联质谱法（方法3）

6.1 方法提要

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无碰撞/反应气体模式测定镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镝、钬、铒、镱、镥和钇，氨气原位模式测定铥。测定时均以内标元素进行校正。

6.2 试剂

 除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和超纯水或相当纯度的水。

6.2.1 氯化铯。

6.2.2 高铼酸钾。

6.2.3 氯化铊。

6.2.4 过氧化氢（30%）。

6.2.5 硝酸（1+1）。

6.2.6 硝酸（1+19）。

6.2.7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（6.2.5），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。

6.2.8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（6.2.5），5mL过氧化氢（6.2.4），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。

6.2.9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（6.2.5），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。

6.2.10氧化钕标准贮存溶液：称取0.1000g经950℃灼烧1h的氧化钕[*w*（Nd2O3/REO）≥99.999%, *w* ( REO）≥99.5%]，置于100mL烧杯中，加10mL硝酸（6.2.5），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氧化钕。

6.2.11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（6.2.5），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。

6.2.12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（6.2.5），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。

6.2.13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（6.2.5），加2mL过氧化氢（6.2.4），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。

6.2.14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（6.2.5），加2mL过氧化氢（6.2.4），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。

6.2.15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（6.2.5），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。

6.2.16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（6.2.5），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。

6.2.17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（6.2.5），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。

6.2.18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（6.2.5），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。

6.2.19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（6.2.5），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。

6.2.20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（6.2.5），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。

6.2.21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（6.2.7～6.2.20）置于100mL容量瓶中，加10mL硝酸（6.2.5），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20µg*。*再将此溶液用硝酸（6.2.6）稀释成1mL含各单一稀土氧化物分别为1µg的标准溶液。

6.2.22混合稀土标准溶液Ⅱ：移取10.00mL混合稀土标准溶液Ⅰ（6.2.21）于 100mL容量瓶中，加10mL硝酸（6.2.5），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。

6.2.23铯内标溶液：称取0.1270g氯化铯（6.2.1），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（6.2.5），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铯。

6.2.24铼内标溶液：称取0.1553g高铼酸钾（4.2.2），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。

6.2.25铊内标溶液：称取0.1173g氯化铊（6.2.3），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（6.2.5），移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铊。

6.2.26混合内标溶液：分别移取铯、铼和铊标准储存溶液（6.2.23-6.2.25）1.00 mL于同一1000 mL 容量瓶中，加100mL 硝酸（6.2.5），以水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含铯、铼和铊各1 μg。

6.2.27氩气（体积分数≥99.99%）。

6.2.28氦气（体积分数≥99.99%）。

6.2.29 氨气：氦气（体积比）=1：9。

6.3 仪器设备

电感耦合等离子体串联质谱仪。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——应符合JJF1159中要求的四级杆等离子体质谱仪校准项目和技术指标。

——测量元素同位素质量数、测定模式和内标元素条件见表15。

表15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 | / | / | Cs |
| Ce | 140 | / | / | Cs |
| Pr | 141 | / | / | Cs |
| Nd | 146 | / | / | Cs |
| Sm | 147 | / | / | Cs |
| Gd | 157 | / | / | Re |
| Tb | 159 | / | / | Re |
| Dy | 163 | / | / | Re |
| Ho | 165 | / | / | Re |
| Er | 166 | / | / | Re |
| Tm | 169 | 169 | 氨气 | Tl |
| Yb | 174 | / | / | Re |
| Lu | 175 | / | / | Re |
| Y | 89 | / | / | 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。 |

6.4 样品

6.4.1 将氧化物样品置于烘箱内105 ℃烘1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

6.4.2 金属样品去掉表面氧化层，取样后，立即称量。

6.5 试验步骤

6.5.1 试料

按表16称取样品（6.4），精确至0.0001g。

表16 试样量

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

6.5.2 平行试验

平行做两份试验。

6.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.5.4 系列标准溶液的配制

按表17准确移取相应的混合稀土标准溶液Ⅰ（6.2.21）和混合稀土标准溶液Ⅱ（6.2.22）于6个100mL容量瓶中，加入5.00mL混合内标溶液（6.2.26），用硝酸（6.2.6）稀释至刻度，混匀，待测。

**注：**使用具有在线加入混合内标溶液（6.2.26）装置的仪器，在系列标准溶液中不用加入内标溶液。

表17 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 | 0.10 |
| 3 | 0 | 1.00 | 1.00 |
| 4 | 1.00 | 0 | 10.0 |
| 5 | 2.00 | 0 | 20.0 |
| 6 | 5.00 | 0 | 50.0 |

6.5.5 分析试液的制备

将试料（6.5.1）置于50mL烧杯中，加5mL水、5mL硝酸（6.2.5），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（6.2.26），用硝酸（6.2.6）稀释至刻度，混匀，待测。

**注：**使用具有在线加入混合内标溶液（6.2.26）装置的仪器，分析试液的制备中不用加入内标溶液。

6.6 测定

6.6.1 标准曲线的绘制

待电感耦合等离子体串联质谱仪运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，于待测元素和内标元素质量数处，依次测定系列标准溶液（6.5.4）中待测元素和内标元素的离子流信号强度。以标准溶液中待测元素的质量浓度为横坐标，待测元素与内标元素的离子流信号强度比值为纵坐标，绘制标准曲线。各元素工作曲线相关系数应在0.9995以上，否则需重新进行标准化或重新配制标准溶液进行标准化。

6.6.2 分析试液和空白试验液的测定

在标准曲线（6.6.1）符合测定的要求后，立即测定分析试液（6.5.4）和空白试验液（6.5.3）中测定元素和内标元素质量数的离子流信号强度，仪器根据标准曲线（6.6.1），自动进行数据处理，计算并输出各元素含量。

**注：**使用具有在线加入混合内标溶液（6.2.26）装置的仪器，应根据装置的加入比率，控制在线测定溶液的混合内标溶液各元素浓度为50 ng/mL。

6.7 试验数据处理

待测元素X以质量分数*w3X*计，按式（4）计算：

$w\_{3x}=\frac{k\_{3}∙\left(ρ\_{3}-ρ\_{03}\right)∙V\_{6}∙V\_{7}×10^{-9}}{m\_{4}∙V\_{8}}×100\%$ ………………………… (4)

式中：

*w*3X——待测元素X的质量分数；

*k3* ——各元素单质与其氧化物的换算系数，见表18，计算氧化物的质量分数时，*k*=1;

*ρ*3——待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*ρ03*——空白试验（6.5.3）溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V*6——分析测试试液（6.5.5）的体积，单位为毫升（mL）；

*V*7——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m4*——试料的质量，单位为克（g）；

*V*8——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

表18金属与氧化物换算系数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 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 |

6.8 精密度

6.8.1 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，在表19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19数据采用线性内插法求得。

表19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 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化镝 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00098 | 0.00004 |
| 0.013 | 0.001 | 0.012 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.021 | 0.001 |
| 氧化铈 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化钬 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00097 | 0.00003 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.021 | 0.001 |
| 氧化镨 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化铒 | 0.00006 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00099 | 0.00004 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.021 | 0.001 |
| 氧化钕 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化铥 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0011 | 0.0001 | 0.0010 | 0.0001 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.019 | 0.001 |
| 氧化钐 | 0.00006 | 0.00001 | 氧化镱 | 0.00006 | 0.00001 |
| 0.0011 | 0.0001 | 0.00098 | 0.00004 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.020 | 0.001 |
| 氧化钆 | 0.00005 | 0.00001 | 氧化镥 | 0.00005 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00099 | 0.00005 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.020 | 0.001 | 0.021 | 0.001 |
| 氧化铽 | 0.00007 | 0.00001 | 氧化钇 | 0.00006 | 0.00001 |
| 0.0010 | 0.0001 | 0.00099 | 0.00005 |
| 0.013 | 0.001 | 0.013 | 0.001 |
| 0.021 | 0.001 | 0.021 | 0.001 |
| 注：重复性限(R)为2.8×Sr，Sr为重复性标准差。 |

6.8.2 再现性限

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限(R)，超过再现性限(R)的情况不超过5%，再现性限(R)按表20数据采用线性内插法求得。

表20再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 被测元素 | 质量分数% | 再现性限（*r*）% | 被测元素 | 质量分数% | 再现性限（*r*）% |
| 氧化镧 | 0.00006 | 0.00001  | 氧化镝 | 0.00005 | 0.00001  |
| 0.0010 | 0.0001  | 0.00098 | 0.00010  |
| 0.013 | 0.001  | 0.012 | 0.001  |
| 0.020 | 0.002  | 0.021 | 0.002  |
| 氧化铈 | 0.00006 | 0.00001  | 氧化钬 | 0.00005 | 0.00001  |
| 0.0010 | 0.0001  | 0.00097 | 0.00007  |
| 0.013 | 0.001  | 0.013 | 0.001  |
| 0.020 | 0.002  | 0.021 | 0.001  |
| 氧化镨 | 0.00005 | 0.00001  | 氧化铒 | 0.00006 | 0.00001  |
| 0.0010 | 0.0001  | 0.00099 | 0.00008  |
| 0.013 | 0.001  | 0.013 | 0.001  |
| 0.020 | 0.001  | 0.021 | 0.002  |
| 氧化钕 | 0.00006 | 0.00001  | 氧化铥 | 0.00005 | 0.00001  |
| 0.0011 | 0.0001  | 0.0010 | 0.0001  |
| 0.013 | 0.001  | 0.013 | 0.001  |
| 0.020 | 0.002  | 0.019 | 0.003  |
| 氧化钐 | 0.00006 | 0.00001  | 氧化镱 | 0.00006 | 0.00001  |
| 0.0011 | 0.0001  | 0.00098 | 0.00010  |
| 0.013 | 0.001  | 0.013 | 0.001  |
| 0.020 | 0.001  | 0.020 | 0.001  |
| 氧化钆 | 0.00005 | 0.00001  | 氧化镥 | 0.00005 | 0.00001  |
| 0.0010 | 0.0001  | 0.00099 | 0.00009  |
| 0.013 | 0.001  | 0.013 | 0.001  |
| 0.020 | 0.002  | 0.021 | 0.001  |
| 氧化铽 | 0.00007 | 0.00001  | 氧化钇 | 0.00006 | 0.00001  |
| 0.0010 | 0.0001  | 0.00099 | 0.00012  |
| 0.013 | 0.001  | 0.013 | 0.001  |
| 0.021 | 0.001  | 0.021 | 0.003  |
| 注：再现性限(R)为2.8×SR，SR为再现性标准差。 |