××××-××-××实施

××××-××-××发布

富钇富集物化学分析方法

十五个稀土元素氧化物配分量的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

Chemical analysis method of concentrates of yttrium－

Determination of fifteen rare earth oxide relative contents-

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

（送审稿）

中华人民共和国稀土行业标准

ICS 77.120.99

H65

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。

本文件起草单位：虔东稀土集团股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、江西理工大学、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、赣州湛海新材料科技有限公司、益阳鸿源稀土有限责任公司、定南大华新材料资源有限公司、赣州稀土友力科技开发有限公司。

本文件主要起草人：温斌、江媛、王秋英、李小军、刘和连、姚京璧、吴伟明、龚雪颍、董三力、罗威、刘卫、陈添连、胡巍钟。

——本文件为首次发布。

1. 引　　言

富钇富集物，作为稀土上游冶炼分离的中间产品，是单一稀土分离的原料。

本文件编制过程中，考虑了样品的均匀性、样品分解酸用量及共存离子的干扰情况，选择了合适仪器条件和分析谱线，从而确定了测定富钇富集物中十五个稀土元素氧化物配分量的最佳条件，该方法具有操作简便快捷、精密度和准确度高的优点。

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。

富钇富集物化学分析方法

十五个稀土元素氧化物配分量的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

1. 范围

本文件规定了富钇氧化物富集物、富钇碳酸盐富集物、富钇液体富集物中十五个稀土元素氧化物配分量的测定方法。

本文件适用于富钇氧化物富集物、富钇碳酸盐富集物、富钇液体富集物中十五个稀土元素氧化物配分量的测定。测定范围见表1。

表1测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 稀土氧化物 | 测定范围（配分量）/% |
| 氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、  氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝 | 0.10~2.00 |
| 氧化铥、氧化镥 | 0.10~5.00 |
| 氧化钬、氧化镱 | 0.10~10.00 |
| 氧化铒 | 0.10~15.00 |
| 氧化钇 | 55.00~90.00 |

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 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 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

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

富钇富集物 concentrates of yttrium

从稀土矿中提取的经湿法冶金制得的以镝、钬、铒、铥、镱、镥、钇稀土为主成分的稀土矿分离产品，供深加工和冶金等用。作为稀土上游冶炼分离的中间产品，是单一稀土分离的原料。

1. 方法提要

样品以盐酸溶解，在稀盐酸介质中，直接以氩等离子光源激发，进行光谱测定。

1. 试剂或材料

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规定的二级水。优先使用有证标准溶液。

5.1 过氧化氢[*w* (H2O2)≥30％]。

5.2 盐酸（1+1）。

5.3 硝酸（1+1）。

5.4 盐酸（1+19）。

5.5 氧化镧[*w*(REO)>99.50%，*w*(La2O3/REO)>99.99%]。

5.6 氧化铈[*w*(REO)>99.50%，*w*(CeO2/REO)>99.99%]。

5.7 氧化镨[*w*(REO)>99.50%，*w*(Pr6O11/REO)>99.99%]。

5.8 氧化钕[*w*(REO)>99.50%，*w*(Nd2O3/REO)>99.99%]。

5.9 氧化钐[*w*(REO)>99.50%，*w*(Sm2O3/REO)>99.99%]。

5.10 氧化铕[*w*(REO)>99.50%，*w*(Eu2O3/REO)>99.99%]。

5.11 氧化钆[*w*(REO)>99.50%，*w*(Gd2O3/REO)>99.99%]。

5.12 氧化铽[*w*(REO)>99.50%，*w*(Tb4O7/REO)>99.99%]。

5.13 氧化镝[*w*(REO)>99.50%，*w*(Dy2O3/REO)>99.99%]。

5.14 混合稀土标准贮存溶液：称取0.1000 g经950 ℃灼烧1 h的各单一稀土氧化物（5.5～5.13）于同一200 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（5.3），1 mL过氧化氢（5.1），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。准确移取此溶液10.00 mL至100 mL容量瓶中，用盐酸（5.4）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝各100 µg。

5.15 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*（REO）≥99.50%，*w*（Ho2O3/REO）≥99.99%]，置于100 mL烧杯中，加10 mL盐酸（5.2），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。准确移取此溶液20.00 mL至100 mL容量瓶中，用盐酸（5.4）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含200 µg氧化钬。

5.16 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*（REO）≥99.50%，*w*（Er2O3/REO）≥99.99%]，置于100 mL烧杯中，加10 mL盐酸（5.2），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。准确移取此溶液20.00 mL至100 mL容量瓶中，用盐酸（5.4）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含200 µg氧化铒。

5.17 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*（REO）≥99.50%，*w*（Tm2O3/REO）≥99.99%]，置于100 mL烧杯中，加10 mL盐酸（5.2），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。准确移取此溶液10.00 mL至100 mL容量瓶中，用盐酸（5.4）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 µg氧化铥。

5.18 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*（REO）≥99.50%，*w*（Yb2O3/REO）≥99.99%]，置于100 mL烧杯中，加10 mL盐酸（5.2），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。准确移取此溶液20.00 mL至100 mL容量瓶中，用盐酸（5.4）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含200 µg氧化镱。

5.19 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*（REO）≥99.50%，*w*（Lu2O3/REO）≥99.99%]，置于100 mL烧杯中，加10 mL盐酸（5.2），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。准确移取此溶液10.00 mL至100 mL容量瓶中，用盐酸（5.4）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 µg氧化镥。

5.20 氧化钇标准贮存溶液A：称取1.8850 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钇[*w*（REO）≥99.50%，*w*（Y2O3/REO）≥99.99%]，置于100 mL烧杯中，加30 mL盐酸（5.2），低温加热至溶解完全。冷却至室温，移入1000 mL容量瓶中，补加100 mL盐酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.885 mg氧化钇。

5.21 氧化钇标准贮存溶液B：称取1.6800 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钇[*w*（REO）≥99.50%，*w*（Y2O3/REO）≥99.99%]，置于100 mL烧杯中，加30 mL盐酸（5.2），低温加热至溶解完全。冷却至室温，移入1000 mL容量瓶中，补加100 mL盐酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.680 mg氧化钇。

5.22 氧化钇标准贮存溶液C：称取1.3600 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钇[*w*（REO）≥99.50%，*w*（Y2O3/REO）≥99.99%]，置于100 mL烧杯中，加30 mL盐酸（5.2），低温加热至溶解完全。冷却至室温，移入1000 mL容量瓶中，补加100 mL盐酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.360 mg氧化钇。

5.23 氧化钇标准贮存溶液D：称取1.0800 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钇[*w*（REO）≥99.50%，*w*（Y2O3/REO）≥99.99%]，置于100 mL烧杯中，加30 mL盐酸（5.2），低温加热至溶解完全。冷却至室温，移入1000 mL容量瓶中，补加100 mL盐酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.080 mg氧化钇。

5.24 氧化钇标准贮存溶液E：称取0.7400 g经950 ℃灼烧1 h的氧化钇[*w*（REO）≥99.50%，*w*（Y2O3/REO）≥99.99%]，置于100 mL烧杯中，加30 mL盐酸（5.2），低温加热至溶解完全。冷却至室温，移入1000 mL容量瓶中，补加100 mL盐酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含0.740 mg氧化钇。

5.25 氩气（体积分数≥99.99%）。

1. 仪器设备

6.1 电子天平：分度值0.1 mg。

6.2 电感耦合等离子体发射光谱仪,波长范围200 nm～500 nm。

在仪器正常工作状态下，凡达到下列指标均可使用。

——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RSD≤2.0 %。

1. 样品

7.1 固体富钇氧化物富集物的试样于950 ℃灼烧1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量；

7.2 固体富钇碳酸盐富集物的试样开封后立即称量；

7.3 液体富钇富集物试样摇匀后分取。

1. 试验步骤

8.1 试料

8.1.1固体富钇氧化物富集物的试样：称取0.20 g试样（7.1），精确至0.0001 g。

8.1.2固体富钇碳酸盐富集物的试样：称取10.00 g试样（7.2），精确至0.0001 g。

8.1.3液体富钇富集物：根据液体稀土浓度以及方法的进样浓度，移取一定体积的试液（7.3），精确至0.01 mL。

8.2 平行试验

平行做两份试验。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 分析试液的制备

8.4.1 将试料（8.1.1）置于100 mL烧杯中，加适量水润湿，加入10 mL盐酸（5.2），1 mL过氧化氢（5.1），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8.4.2 将试料（8.1.2）置于250 mL烧杯中，加适量水润湿，加入30 mL盐酸（5.2），1 mL过氧化氢（5.1），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取20.00 mL该溶液于250 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。

8.4.3 将试液（8.1.3）移入容量瓶中，加入10 mL盐酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。使试液中稀土氧化物总浓度约为2 mg/mL。

8.4.4 将试液（8.4.1、8.4.2、8.4.3）各移取10.00 mL，移入100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀，待用。

8.5系列标准溶液的配制

按表2，准确移取氧化钇标准贮存溶液A～E（5.20～5.24）与混合稀土标准贮存溶液（5.14）、氧化钬标准贮存溶液（5.15）、氧化铒标准贮存溶液（5.16）、氧化铥标准贮存溶液（5.17）、氧化镱标准贮存溶液（5.18）、氧化镥标准贮存溶液（5.19）于六个100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀，待用。系列标准溶液浓度见表3。

表2 移取标准溶液体积

单位为毫升

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液标号 | 氧化钇标准贮存溶液 | 混合稀土标准贮存溶液  （5.14） | 氧化钬标准贮存溶液  （5.15） | 氧化铒标准贮存溶液  （5.16） | 氧化铥标准贮存溶液  （5.17） | 氧化镱标准贮存溶液  （5.18） | 氧化镥标准贮存溶液  （5.19） |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 10.00  （5.20） | 0.50 | 1.00 | 1.00 | 0.50 | 1.00 | 0.50 |
| 3 | 10.00  （5.21） | 1.00 | 2.50 | 5.50 | 1.00 | 2.50 | 1.00 |
| 4 | 10.00  （5.22） | 2.00 | 6.00 | 10.00 | 2.00 | 5.00 | 2.00 |
| 5 | 10.00  （5.23） | 3.00 | 7.50 | 12.50 | 5.00 | 7.50 | 5.00 |
| 6 | 10.00  （5.24） | 4.00 | 10.00 | 15.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |

表3 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 | | | | | | | |
| 氧化钇 | 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 | 0 |
| 2 | 188.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 3 | 168.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 4 | 136.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 5 | 108.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 6 | 74.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |

表3 系列标准溶液浓度（续）

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 | | | | | | |
| 氧化铽 | 氧化镝 | 氧化钬 | 氧化铒 | 氧化铥 | 氧化镱 | 氧化镥 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 2.0 | 2.0 | 0.5 | 2.0 | 0.5 |
| 3 | 1.0 | 1.0 | 5.0 | 11.0 | 1.0 | 5.0 | 1.0 |
| 4 | 2.0 | 2.0 | 12.0 | 20.0 | 2.0 | 10.0 | 2.0 |
| 5 | 3.0 | 3.0 | 15.0 | 25.0 | 5.0 | 15.0 | 5.0 |
| 6 | 4.0 | 4.0 | 20.0 | 30.0 | 10.0 | 20.0 | 10.0 |

8.6 分析测定

将分析试液（8.4.4）与系列标准溶液（8.5）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

单位为纳米

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析线 | 元素 | 分析线 |
| La | 379.477 | Dy | 353.171 |
| Ce | 413.380 | Ho | 345.600 |
| Pr | 422.293 | Er | 369.265 |
| Nd | 401.225、406.109 | Tm | 313.126 |
| Sm | 428.078 | Yb | 289.138 |
| Eu | 412.970 | Lu | 261.542、261.340 |
| Gd | 310.050、342.246 | Y | 371.029、320.332、437.494 |
| Tb | 332.440 | / | / |

1. 试验数据处理

稀土元素的氧化物配分量以计，按公式(1)计算：

………………………………………………………（1）

式中：

——待测稀土元素的氧化物质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

——空白试液的氧化物质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

——各稀土元素的氧化物质量浓度之和, 单位为微克每毫升（µg/mL）。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表5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。

1. 精密度

10.1 精密度原始数据及统计

精密度数据是在2022年，由7家实验室对富钇富集物中十五个稀土元素氧化物配分量的6个不同水平样品进行协同试验确定的。每个实验室对富钇富集物中十五个稀土元素氧化物配分量的每个水平在重复性条件下独立测定11次。试验数据按GB/T 6379.2进行统计分析。

10.2 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或外延法求得：

表5 重复性限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 稀土氧化物 | 配分量/% | 重复性限（*r*）/% |
| 氧化镧、氧化铈、氧化镨  氧化钕、氧化钐、氧化铕  氧化钆、氧化铽、氧化镝 | 0.18 | 0.03 |
| 0.47 | 0.04 |
| 0.86 | 0.05 |
| 氧化钬 | 2.34 | 0.11 |
| 4.00 | 0.12 |
| 5.60 | 0.19 |
| 7.89 | 0.19 |
| 氧化铒 | 5.00 | 0.18 |
| 6.51 | 0.27 |
| 10.63 | 0.37 |
| 14.17 | 0.47 |
| 氧化铥 | 0.25 | 0.03 |
| 0.51 | 0.04 |
| 0.96 | 0.04 |
| 2.40 | 0.13 |
| 4.35 | 0.23 |
| 氧化镱 | 0.70 | 0.05 |
| 1.17 | 0.07 |
| 3.46 | 0.15 |
| 5.76 | 0.23 |
| 8.77 | 0.30 |
| 氧化镥 | 0.16 | 0.03 |
| 0.37 | 0.04 |
| 1.68 | 0.09 |
| 3.35 | 0.11 |
| 4.54 | 0.17 |
| 氧化钇 | 55.00~90.00 | 0.66 |

10.3 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

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 稀土氧化物 | 配分量/% | 再现性限（*R*）/% |
| 氧化镧、氧化铈、氧化镨  氧化钕、氧化钐、氧化铕  氧化钆、氧化铽、氧化镝 | 0.18 | 0.07 |
| 0.47 | 0.05 |
| 0.86 | 0.12 |
| 氧化钬 | 2.34 | 0.16 |
| 4.00 | 0.17 |
| 5.60 | 0.42 |
| 7.89 | 0.35 |
| 氧化铒 | 5.00 | 0.34 |
| 6.51 | 0.33 |
| 10.63 | 0.94 |
| 14.17 | 0.52 |
| 氧化铥 | 0.25 | 0.07 |
| 0.51 | 0.08 |
| 0.96 | 0.06 |
| 2.40 | 0.17 |
| 4.35 | 0.29 |
| 氧化镱 | 0.70 | 0.07 |
| 1.17 | 0.09 |
| 3.46 | 0.20 |
| 5.76 | 0.36 |
| 8.77 | 0.45 |
| 氧化镥 | 0.16 | 0.03 |
| 0.37 | 0.04 |
| 1.68 | 0.23 |
| 3.35 | 0.18 |
| 4.54 | 0.29 |
| 氧化钇 | 55.00~90.00 | 1.00 |