

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法

第1部分：稀土总量、十五个稀土元素含量的测定

Methods for chemical analysis of silicon**-**based composite rare earth ferroalloy and RE**-**Mg ferrosilicon alloy
Part 1:Determination of total rare earth and fifteen rare earth elements contents

（送审稿）

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

GB/T 16477.1－202X

代替GB/T 16477.1-1996、GB/T 16477.1-2010

发布

1. 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 16477《稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法》的第1部分。GB/T 16477已经发布了以下部分：

——第1部分：稀土总量、十五个稀土元素含量的测定；

——第2部分：钙、镁、锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第3部分：氧化镁量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第4部分：硅量的测定；

——第5部分：钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法。

本文件代替GB/T 16477.1-2010《稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法　第1部分：稀土总量的测定》，与GB/T 16477.1-2010相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

1. 更改了方法一稀土总量测定范围，由“0.50 %～6.00 %”更改为“0.50 %～10.00 %”（见第1章，2010年版的第1章）；
2. 更改了方法二稀土总量测定范围，由“2.00 %～42.00 %”更改为“10.00 %～40.00 %”（见第1章，2010年版的第10章）；
3. 增加了方法一和方法二中十五个稀土元素含量测定范围（见第１章）；
4. 增加了“规范性引用文件”（见第2章）；
5. 增加了“术语和定义”（见第3章）；
6. 更改了方法一样品称取量（见4.5.1，2010年版的6.1）；
7. 更改了方法一分析试液制备方式（见4.5.4，2010年版的6.4）；
8. 更改了部分推荐分析谱线（见4.6.1、5.6.1，2010年版的6.6.1）
9. 增加了方法一中十五个稀土元素含量结果计算公式（见4.7.1）；
10. 更改了方法一稀土总量结果计算公式（见4.7.2，2010年版的第7章）；
11. 更改了方法二样品称取量（见5.5.1，2010年版的14.1）；
12. 更改了方法二分析试液分解方式（见5.5.4，2010年版的14.3）；
13. 更改了方法二稀土总量结果计算公式（见5.7.1，2010年版的第15章）；
14. 增加了方法二中十五个稀土元素含量结果计算公式（见5.7.2）；
15. 更改了“精密度”（见4.8、5.8，2010年版的第８章、第16章）；
16. 删除了质量保证和控制（见2010年版的第17章）.

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：赣州有色冶金研究所有限公司、国合通用评价认证股份公司、中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、虔东稀土集团股份有限公司（赣州艾科锐检测技术有限公司）、赣州稀土友力科技开发有限公司、包头市宏博特科技有限责任公司、有研稀土新材料股份有限公司、包头华美稀土高科有限公司、包头稀土研究院、内蒙古圣泉科利源新材料科技有限公司。

本文件主要起草人：谢璐、刘鸿、黎英、曾雪花、胡芳菲、田佳、董三力、徐宁、温斌、胡巍钟、江媛、李明来、崔春燕、罗燕生、于亚辉、马寒坤、艾凤革、石象、田智瑞、吴英昕、刘鹏宇、朱霓、吕楠楠、王新。

本文件1996年首次发布为GB/T 16477.1—1996，2010年第一次修订为GB/T 16477.1—2010，本次为第二次修订。

1. 引  言

稀土硅铁合金和稀土镁硅铁合金是重要的稀土合金产品，稀土硅铁合金及镁硅铁合金产品中的稀土起到精炼、脱硫、中和低熔点有害杂质的作用。稀土硅铁合金在钢铁工业中得到了广泛应用，主要用于去除钢水中的有害杂质元素（O、S、N、As等），是生产球化剂、蠕化剂、孕育剂的基础材料；在生产钢、铁中作添加剂、合金剂。稀土镁硅铁合金是一种良好的孕育剂、蠕化剂和变质剂，脱氧、脱硫的效果较强。化学成分是稀土铁合金产品的重要考核指标。科学、准确的化学成分分析方法标准，通过明确适用范围，规范试剂和材料、试验设备和步骤，并经过反复多次的试验和验证给出精密度数据，可以增强不同试验室间数据的一致性和可比性，为稀土硅铁合金和稀土镁硅铁合金产品的品质核查提供严谨、规范的技术手段，有利于促进稀土硅铁合金和稀土镁硅铁合金产品的生产与贸易。

本系列标准GB/T 16477《稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法》共由5个部分构成。

——第1部分：稀土总量、十五个稀土元素含量的测定；

——第2部分：钙、镁、锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第3部分：氧化镁量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第4部分：硅量的测定；

——第5部分：钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法。

稀土硅铁合金及镁硅铁合金产品中稀土总量在交易中是必须符合规定的化学成分，相关稀土元素的含量也是产品交易中必须符合规定的化学成分。稀土硅铁合金及镁硅铁合金产品标准于2023年进行了修订，其各项技术指标有了新的变化，在铈基和钇基稀土硅铁合金及镁硅铁合金产品的基础上增加了镧基稀土硅铁合金及镁硅铁合金产品。鉴于此，确有必要对GB/T 16477.1-2010进行修订，确保标准适应行业变化和市场需求。

本文件增加镧基稀土硅铁合金及镁硅铁合金产品检测，并对十五个稀土元素含量分别进行检测，更符合行业对产品检测的实际需求。本文件进一步提高了标准的适用性，在提升稀土硅铁合金及镁硅铁合金产品质量、促进其生产、贸易及扩大应用需求方面具有重要的意义。

稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法

第1部分：稀土总量、十五个稀土元素含量的测定

警示——使用氢氟酸硝酸溶解样品时需加小心。

1　范围

本文件规定了稀土硅铁合金及镁硅铁合金中稀土总量、十五个稀土元素含量的测定方法。

本文件适用于稀土硅铁合金及镁硅铁合金中稀土总量、十五个稀土元素含量的测定，包含电感耦合等离子体子发射光谱法（方法一）和EDTA滴定法（方法二）。方法一测定范围（质量分数）见表1。方法二测定范围（质量分数）见表2。

表1　方法一测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定参数 | 质量分数% | 测定参数 | 质量分数% |
| La | 0.03～10.00 | Dy | 0.03～0.50 |
| Ce | 0.03～10.00 | Ho | 0.03～0.50 |
| Pr | 0.03～0.50 | Er | 0.03～0.50 |
| Nd | 0.03～0.50 | Tm | 0.03～0.50 |
| Sm | 0.03～0.50 | Yb | 0.03～0.50 |
| Eu | 0.03～0.50 | Lu | 0.03～0.50 |
| Gd | 0.03～0.50 | Y | 0.03～10.00 |
| Tb | 0.03～0.50 | RE | 0.50～10.00 |

表2　方法二测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定参数 | 质量分数% | 测定参数 | 质量分数% |
| La | 0.05～40.00 | Dy | 0.05～2.00 |
| Ce | 0.05～40.00 | Ho | 0.05～2.00 |
| Pr | 0.05～2.00 | Er | 0.05～2.00 |
| Nd | 0.05～2.00 | Tm | 0.05～2.00 |
| Sm | 0.05～2.00 | Yb | 0.05～2.00 |
| Eu | 0.05～2.00 | Lu | 0.05～2.00 |
| Gd | 0.05～2.00 | Y | 0.05～40.00 |
| Tb | 0.05～2.00 | RE | 10.00～40.00 |

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 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

3　术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4　方法一：电感耦合等离子发射光谱法

4.1　原理

试料经硝酸和氢氟酸分解，氢氟酸沉淀稀土分离铁后，经高氯酸冒烟盐酸分解氟化稀土，加入少量铁与稀土在氨水中共沉淀以分离镁、钙等杂质元素。在稀盐酸介质中，于电感耦合等离子体原子发射光谱仪直接测定，按工作曲线法计算十五个稀土元素的质量浓度，以质量分数表示测定结果，十五个稀土元素质量分数加和为稀土总量。

4.2　试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.2.1　水，GB/T 6682，二级。

4.2.2　氧化镧：*w*（REO）≥99.5%，*w*（La2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.3　氧化铈:*w*（REO）≥99.5%，*w*（CeO2/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.4　氧化镨:*w*（REO）≥99.5%，*w*（Pr6O11/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.5　氧化钕：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Nd2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.6　氧化钐：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Sm2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.7　氧化铕：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Eu2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.8　氧化钆：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Gd2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.9　氧化铽：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Tb4O7/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.10　氧化镝：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Dy2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.11　氧化钬：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Ho2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.12　氧化铒：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Er2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.13　氧化铥：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Tm2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.14　氧化镱：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Yb2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.15　氧化镥：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Lu2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.16　氧化钇：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Y2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.17　过氧化氢（30%）。

4.2.18　硝酸（ρ1.42 g/mL）。

4.2.19　氢氟酸（ρ1.15 g/mL）。

4.2.20　高氯酸（ρ1.66 g/mL）。

4.2.21　氨水（ρ0.90 g/mL）

4.2.22　硝酸（1+1）。

4.2.23　盐酸（1+1）。

4.2.24　氢氟酸洗液：100mL水中含2mL氢氟酸（4.2.19）。

4.2.25　氯化铵-氨水洗液：100mL水中含2g氯化铵和2mL氨水（4.2.21）。

4.2.26　盐酸洗液：100mL水中含4mL盐酸（4.2.23）。

4.2.27　镧标准贮存溶液：称取0.234 6 g氧化镧（4.2.2），置于100  mL烧杯中，加入10 mL盐酸（4.2.23），低温加热至溶解完全，取下冷却，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度 ，混匀，此溶液1 mL含1 mg镧。

4.2.28　铈标准贮存溶液：称取0.245 7 g氧化铈（4.2.3），置于100 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（4.2.22），少量过氧化氢（4.2.17），低温加热至溶解完全，取下冷却，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度 ，混匀，此溶液1 mL含1 mg铈。

4.2.29　镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液：分别称取0.241 6 g氧化镨（4.2.4）、0.233 3 g氧化钕（4.2.5）、0.231 9 g氧化钐（4.2.6）、0.231 6 g氧化铕（4.2.7）、0.230 5 g氧化钆（4.2.8）、0.235 3 g氧化铽（4.2.9）、0.229 6 g氧化镝（4.2.10）、0.229 1 g氧化钬（4.2.11）、0.228 7 g氧化铒（4.2.12）、0.228 4 g氧化铥（4.2.13）、0.227 8 g氧化镱（4.2.14）、0.227 5 g氧化镥（4.2.15），置于200 mL烧杯中，加入60 mL硝酸（4.2.22），低温加热至溶解完全，取下冷却，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度 ，混匀，此溶液1 mL含镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥各1 mg。

4.2.30　钇标准贮存溶液：称取0.254 0 g氧化钇（4.2.16），置于100 mL烧杯中，加入10 mL盐酸（4.2.23），低温加热至溶解完全，取下冷却，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度 ，混匀，此溶液1 mL含1 mg钇。

4.2.31　标准贮存溶液Ⅰ～Ⅵ：按表3称取各单一稀土氧化物(4.2.2、4.2.3、4.2.16)于200 mL烧杯中，用水湿润，加入10 mL硝酸（4.2.18）和少量过氧化氢（4.2.17），加热分解清亮（不清亮可重复操作），冷却后移入200 mL容量瓶中，按表4移取相应标准贮存溶液(4.2.27～4.2.30)于200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含稀土5.00 mg，各单一稀土含量见表5。

**表3　标准贮存溶液Ⅰ～Ⅵ各单一稀土氧化物称样量**

单位：克

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | 氧化镧4.2.2 | 氧化铈4.2.3 | 氧化钇4.2.16 |
| Y-Ⅰ | — | — | 1.249 7 |
| La-Ⅰ | 1.154 0 | — | — |
| Ce-Ⅰ | — | 1.208 8 | — |
| Ⅱ | 0.851 4 | 0.184 3 | 0.127 0 |
| Ⅲ | 0.527 8 | 0.061 5 | 0.558 9 |
| Ⅳ | 0.058 7 | — | 1.041 5 |
| Ⅴ | — | 0.859 9 | 0.063 5 |
| Ⅵ | 0.117 3 | 0.503 7 | — |

**表4　标准贮存溶液Ⅰ～Ⅵ各单一稀土贮存溶液移取量**

单位：毫升

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | 镧标准贮存溶液4.2.27 | 铈标准贮存溶液4.2.28 | 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥混合稀土标准贮存溶液4.2.29 | 钇标准贮存溶液4.2.30 |
| Y-Ⅰ | 2.00 | 2.00 | 1.00 | — |
| La-Ⅰ | — | 2.00 | 1.00 | 2.00 |
| Ce-Ⅰ | 2.00 | — | 1.00 | 2.00 |
| Ⅱ | — | — | 2.00 | — |
| Ⅲ | — | — | 5.00 | — |
| Ⅳ | — | 10.00 | 10.00 | — |
| Ⅴ | 10.00 | — | 20.00 | — |
| Ⅵ | — | 25.00 | 40.00 | 10.00 |

**表5　标准贮存溶液Ⅰ～Ⅵ各单一稀土含量**

单位：微克每毫升

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb |
| Y-Ⅰ | 10 | 100 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| La-Ⅰ | 492 0 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Ce-Ⅰ | 10 | 492 0 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Ⅱ | 363 0 | 750 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Ⅲ | 225 0 | 250 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Ⅳ | 250 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Ⅴ | 50 | 350 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ⅵ | 500 | 205 0 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 标液编号 | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y | — |
| Y-Ⅰ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 492 0 | — |
| La-Ⅰ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | — |
| Ce-Ⅰ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | — |
| Ⅱ | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 500 | — |
| Ⅲ | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 220 0 | — |
| Ⅳ | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 410 0 | — |
| Ⅴ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 250 | — |
| Ⅵ | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 50 | — |

4.2.32　氩气：氩气[ø（Ar）>99.99 %]。

4.3　仪器设备

4.3.1电感耦合等离子体发射光谱仪。在仪器最佳工作条件下，凡达到下列指标者均可使用：

——分辨率<0.006 nm（200 nm处）；

——精密度：用1.0 μg/mL的铜标准溶液测量11次，其信号强度的相对标准偏差不超过2.5 %。

4.3.2各元素推荐分析谱线见表6。

表6分析谱线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 波长nm | 测定元素 | 波长nm |
| La | 408.671、398.852 | Dy | 353.170 |
| Ce | 418.660、446.021 | Ho | 345.600 |
| Pr | 405.654、422.532 | Er | 369.265 |
| Nd | 410.946 | Tm | 313.125 |
| Sm | 359.259 | Yb | 328.937 |
| Eu | 381.965 | Lu | 261.542 |
| Gd | 310.050 | Y | 377.433 |
| Tb | 350.914 | — | — |

4.4　样品

合金样品制成粉末样，过0.125 mm筛。

4.5　分析步骤

4.5.1　试料

按表7称取样品（4.4），精确至0.000 1 g。

表7　样品称取量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| RE质量分数% | 试料g | 定容体积mL |
| 0.50～1.00 | 0.50 | 50 |
| >1.00～2.00 | 0.50 | 100 |
| >2.00～4.00 | 0.25 | 100 |
| >4.00～8.00 | 0.25 | 200 |
| >8.00～10.00 | 0.25 | 250 |

4.5.2　测定次数

平行做两份试验。

4.5.3　空白试验

随同试料（4.5.1）进行空白试验。

4.5.4　分析试液的制备

4.5.4.1　将试料（4.5.1）置于200 mL的聚四氟乙烯烧杯中，用约10 mL水吹洗杯壁，缓慢加入5 mL硝酸（4.2.18），缓慢滴加5 mL氢氟酸（4.2.19），0.5 mL过氧化氢（4.2.17），130 ℃～190 ℃加热0.5 h。取下，加入5 mL硝酸（4.2.18），5 mL氢氟酸（4.2.19），0.5 mL过氧化氢（4.2.17），加热0.5 h。取下，加入5 mL氢氟酸（4.2.19），加热0.5 h。取下，加入15 mL氢氟酸（4.2.19），约30 mL水，煮沸后，水浴保温1h。取下稍冷，用慢速定量滤纸在塑料漏斗中过滤，用氢氟酸洗液（4.2.24）洗净烧杯和滤纸8次～10次。

4.5.4.2　取下滤纸和沉淀放入300 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（4.2.18），5 mL高氯酸（4.2.20），盖上表面皿，加热破坏滤纸并溶解沉淀，蒸发至冒浓烟，破坏至体积约2 mL～3 mL，取下稍冷。加入5 mL盐酸（4.2.23），2滴过氧化氢（4.2.17），加热至溶解完全。取下，加入约50 mL水，加热至近沸，滴加氨水（4.2.21）至刚出现沉淀，加入0.1mL过氧化氢（4.2.17），20 mL氨水（4.2.21），煮沸。取下，用中速定量滤纸过滤。用氯化铵-氨水洗液（4.2.25）洗涤烧杯2次～3次，沉淀6次～7次。

4.5.4.3　按表6用容量瓶接滤液，用热盐酸（4.2.23）将沉淀洗于容量瓶中，盐酸洗液（4.2.26）洗涤烧杯及滤纸至无黄色，取下容量瓶，冷却至室温，用盐酸洗液（4.2.26）稀释至刻度，混匀，待测。

4.5.5　标准系列溶液的制备

移取标准贮存溶液Ⅰ～Ⅵ（4.2.31）各2.00 mL于100 mL容量瓶中，并加入10 mL盐酸（4.2.23），用水稀释至刻度，混匀。该标准系列浓度见表8。标准系列均为6个标准点，RE-1表示用于主体为该元素的样品测定。

表8　标准系列各单一稀土浓度

单位：微克每毫升

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准序列 | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb |
| Y-1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| La-1 | 98.4 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Ce-1 | 0.2 | 98.4 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 2 | 72.6 | 15 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 3 | 45 | 5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 4 | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | 1 | 70 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 6 | 10 | 41 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 标准序列 | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y | — |
| Y-1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 98.4 | — |
| La-1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | — |
| Ce-1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | — |
| 2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 10 | — |
| 3 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 44 | — |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 82 | — |
| 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 5 | — |
| 6 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 1 | — |

4.6　测定

4.6.1　于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，待仪器运行稳定后，按表6推荐的谱线，测定系列标准溶液（4.5.5）。以各稀土元素的质量浓度为横坐标，各稀土元素的信号强度比值为纵坐标，绘制工作曲线，曲线相关系数应不小于0.999。

4.6.2　依次测定空白试液（4.5.3）、分析试液(4.5.4.4)。仪器根据标准工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出空白试液及分析试液中各稀土元素的质量浓度。

4.7　试验数据处理

4.7.1　十五个稀土元素含量的试验数据处理

十五个稀土元素含量以质量分数*w*x计，按式（1）计算：

……………………………………（1）

式中：

*ρ1*——自标准曲线上查得分析试液中单一稀土测定值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ0*——自标准曲线上查得空白试液中单一稀土测定值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V2*——被测试液体积，单位为毫升（mL）；

*V0*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m1*——试料的质量，单位为克（g）；

*V1*——分取试液体积，单位为毫升（mL）。

当*w*＜1.00 %时,计算结果保留两位有效数字，当*w*≥1.00%时,计算结果保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

4.7.2　稀土总量的试验数据处理

稀土总量以质量分数*w（*RE*）*计，按式（2）计算：

……………………………………（2）

当*w*＜1.00 %时,计算结果保留两位有效数字，当*w*≥1.00%时,计算结果保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

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和表10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和表10数据采用线性内插法或外延法求得。

表9 稀土总量重复性限（方法一）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wRE*/% | 0.50 | 1.00 | 1.04 | 2.11 | 5.39 | 9.37 |
| *r*/% | 0.02 | 0.04 | 0.05 | 0.08 | 0.10 | 0.12 |
| 基体 | Y | Y | La | Ce | Ce | Ce |

表10 十五个稀土元素含量重复性限（方法一）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | *wx*/% | *r*/% | 元素 | *wx*/% | *r*/% |
| Y | 0.48 | 0.03 | Tb | 0.040 | 0.003 |
| 0.83 | 0.03 | 0.12 | 0.02 |
| 8.46 | 0.10 | 0.40 | 0.02 |
| La | 0.20 | 0.02 | Dy | 0.041 | 0.003 |
| 1.42 | 0.05 | 0.12 | 0.02 |
| 8.21 | 0.12 | 0.41 | 0.02 |
| Ce | 0.35 | 0.03 | Ho | 0.044 | 0.003 |
| 3.13 | 0.07 | 0.12 | 0.02 |
| 7.12 | 0.07 | 0.41 | 0.02 |
| Pr | 0.043 | 0.003 | Er | 0.043 | 0.003 |
| 0.13 | 0.02 | 0.12 | 0.02 |
| 0.42 | 0.03 | 0.41 | 0.02 |
| Nd | 0.046 | 0.003 | Tm | 0.041 | 0.002 |
| 0.13 | 0.02 | 0.12 | 0.02 |
| 0.40 | 0.03 | 0.40 | 0.03 |
| Sm | 0.041 | 0.003 | Yb | 0.041 | 0.003 |
| 0.12 | 0.02 | 0.12 | 0.02 |
| 0.40 | 0.02 | 0.40 | 0.02 |
| Eu | 0.041 | 0.003 | Lu | 0.041 | 0.003 |
| 0.12 | 0.02 | 0.12 | 0.02 |
| 0.40 | 0.02 | 0.42 | 0.03 |
| Gd | 0.041 | 0.003 | — | — | — |
| 0.12 | 0.02 | — | — | — |
| 0.41 | 0.02 | — | — | — |

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测定值，在表11和表12给出的平均值的范围内，这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11和表12数据采用线性内插法或外延法求得。

表11 稀土总量再现性限（方法一）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wRE*/% | 0.50 | 1.00 | 1.04 | 2.11 | 5.39 | 9.37 |
| *R*/% | 0.05 | 0.04 | 0.09 | 0.15 | 0.17 | 0.27 |
| 基体 | Y | Y | La | Ce | Ce | Ce |

表12 十五个稀土元素含量再现性限（方法一）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | *wx*/% | *R*/% | 元素 | *wx*/% | *R*/% |
| Y | 0.48 | 0.03 | Tb | 0.040 | 0.003 |
| 0.83 | 0.04 | 0.12 | 0.02 |
| 8.46 | 0.12 | 0.40 | 0.04 |
| La | 0.20 | 0.02 | Dy | 0.041 | 0.004 |
| 1.42 | 0.06 | 0.12 | 0.02 |
| 8.21 | 0.14 | 0.41 | 0.03 |
| Ce | 0.35 | 0.09 | Ho | 0.044 | 0.006 |
| 3.13 | 0.11 | 0.12 | 0.02 |
| 7.12 | 0.17 | 0.41 | 0.03 |
| Pr | 0.043 | 0.009 | Er | 0.043 | 0.004 |
| 0.13 | 0.02 | 0.12 | 0.02 |
| 0.42 | 0.04 | 0.41 | 0.04 |
| Nd | 0.046 | 0.006 | Tm | 0.041 | 0.005 |
| 0.13 | 0.02 | 0.12 | 0.02 |
| 0.40 | 0.05 | 0.40 | 0.04 |
| Sm | 0.041 | 0.005 | Yb | 0.041 | 0.004 |
| 0.12 | 0.02 | 0.12 | 0.02 |
| 0.40 | 0.04 | 0.40 | 0.04 |
| Eu | 0.041 | 0.005 | Lu | 0.041 | 0.004 |
| 0.12 | 0.02 | 0.12 | 0.02 |
| 0.40 | 0.03 | 0.42 | 0.04 |
| Gd | 0.041 | 0.003 | — | — | — |
| 0.12 | 0.02 | — | — | — |
| 0.41 | 0.05 | — | — | — |

5　方法二：EDTA滴定法

5.1　原理

试料经硝酸和氢氟酸分解，以氟化物形式将稀土和钍沉淀，与铁分离，硝酸、高氯酸破坏滤纸，盐酸提取后，调节pH5.5，用六次甲基四胺沉淀钍，以抗坏血酸还原铈、铁，乙酰丙酮掩蔽钛、铝等元素，以二甲酚橙为指示剂，用EDTA标准溶液滴定稀土，稀土总量乘以十五个稀土元素配分量为十五个稀土元素含量。

5.2　试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.2.1　水，GB/T 6682，二级。

5.2.2　氧化镧：*w*（REO）≥99.5%，*w*（La2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.3　氧化铈:*w*（REO）≥99.5%，*w*（CeO2/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.4　氧化镨:*w*（REO）≥99.5%，*w*（Pr6O11/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.5　氧化钕：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Nd2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.6　氧化钐：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Sm2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.7　氧化铕：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Eu2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.8　氧化钆：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Gd2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.9　氧化铽：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Tb4O7/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.10　氧化镝：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Dy2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.11　氧化钬：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Ho2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.12　氧化铒：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Er2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.13　氧化铥：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Tm2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.14　氧化镱：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Yb2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.15　氧化镥：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Lu2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.16　氧化钇：*w*（REO）≥99.5%，*w*（Y2O3/REO）≥99.99%，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

5.2.17　抗坏血酸。

5.2.18　硝酸（ρ1.42 g/mL）。

5.2.19　氢氟酸（ρ1.15 g/mL）。

5.2.20　高氯酸（ρ1.66 g/mL）。

5.2.21　过氧化氢（30%）。

5.2.22　盐酸（1+1）。

5.2.23　硝酸（1+1）。

5.2.24　氨水（1+1）。

5.2.25　混酸洗液：在100 mL溶液中加入硝酸（5.2.18）及氢氟酸（5.2.19）各5 mL，贮存于塑料瓶中。

5.2.26　六次甲基四胺溶液（200 g/L）。

5.2.27　乙酰丙酮溶液（1+19）。

5.2.28　溴甲酚绿指示剂溶液（0.2%）：0.2 g溴甲酚绿指示剂溶解于6 mLNaOH溶液（0.05 mol/L）中，以水稀释至100 mL。

5.2.29　二甲酚橙指示剂溶液（0.1%）。

5.2.30　锌标准溶液（1 g/L）：称取2.000 0 g金属锌[*w*（Zn）>99.9%]于250 mL烧杯中，加10 mL水，10 mL盐酸（5.2.22），低温加热至完全溶解。溶液移入200 0 mL容量瓶中，加5 mL盐酸（5.2.22），用水稀释至刻度 ，混匀。此溶液1mL含1mg锌。

5.2.31　乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液[c（EDTA）≈0.015 mol/L]。

5.2.31.1　配制：称取11.2 g乙二胺四乙酸二钠（EDTA）于250 mL烧杯中，以少量水溶解，移入200 0 mL容量瓶中，用水稀释至刻度 ，混匀。

5.2.31.2　标定：分取20.00 mL锌标准溶液（5.2.30）于250 mL三角瓶中，加50 mL水，用盐酸（5.2.22）或氨水（5.2.24）调节溶液pH5.5，加5 mL六次甲基四胺（5.2.26），2滴二甲酚橙指示剂溶液（5.2.29），用EDTA标准滴定溶液（5.2.31）滴定至溶液由紫红色变为亮黄色，即为终点。平行标定3份，所消耗EDTA标准滴定溶液（5.2.31）体积的极差值应不超过0.10 mL，取其平均值。

按式（3）计算EDTA标准滴定溶液（5.2.31）的浓度c（mol/L）：

……………………………………（3）

式中：

*ρ2*——锌标准溶液（5.2.30）的浓度，单位为克每升（g/L）；

*V3*——移取锌标准溶液（5.2.30）的体积，单位为毫升（mL）；

*V4*——滴定锌消耗EDTA标准溶液（5.2.31）的体积，单位为毫升（mL）；

*M1*——锌的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/moL）。

5.2.32　镧标准贮存溶液：称取0.234 6 g氧化镧（5.2.2），置于100  mL烧杯中，加入10 mL盐酸（5.2.22），低温加热至溶解完全，取下冷却，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度 ，混匀，此溶液1 mL含1 mg镧。

5.2.33　铈标准贮存溶液：称取0.245 7 g氧化铈（5.2.3），置于100 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（5.2.23），少量过氧化氢（5.2.21），低温加热至溶解完全，取下冷却，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度 ，混匀，此溶液1 mL含1 mg铈。

5.2.34　镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液：分别称取0.241 6 g氧化镨（5.2.4）、0.233 3 g氧化钕（5.2.5）、0.231 9 g氧化钐（5.2.6）、0.231 6 g氧化铕（5.2.7）、0.230 5 g氧化钆（5.2.8）、0.235 3 g氧化铽（5.2.9）、0.229 6 g氧化镝（5.2.10）、0.229 1 g氧化钬（5.2.11）、0.228 7 g氧化铒（5.2.12）、0.228 4 g氧化铥（5.2.13）、0.227 8 g氧化镱（5.2.14）、0.227 5 g氧化镥（5.2.15），置于200 mL烧杯中，加入60 mL硝酸（5.2.23），低温加热至溶解完全，取下冷却，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度 ，混匀，此溶液1 mL含镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥各1 mg。

5.2.35　钇标准贮存溶液：称取0.254 0 g氧化钇（5.2.16），置于100 mL烧杯中，加入10 mL盐酸（5.2.22），低温加热至溶解完全，取下冷却，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含1 mg钇。

5.2.36　标准贮存溶液Ⅰ～Ⅵ：按表13称取各单一稀土氧化物(5.2.2、5.2.3、5.2.16)于200 mL烧杯中，用水湿润，加入10 mL硝酸（5.2.18）和少量过氧化氢（5.2.21），加热分解清亮（不清亮可重复操作），冷却后移入200 mL容量瓶中，按表14移取相应标准贮存溶液(5.2.32～5.2.35)于200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含稀土5.00 mg，各单一稀土含量见表15。

**表13　标准贮存溶液Ⅰ～Ⅵ各单一稀土氧化物称样量**

单位：克

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | 氧化镧5.2.2 | 氧化铈5.2.3 | 氧化钇5.2.16 |
| Y-Ⅰ | — | — | 1.249 7 |
| La-Ⅰ | 1.154 0 | — | — |
| Ce-Ⅰ | / | 1.208 8 | — |
| Ⅱ | 0.851 4 | 0.184 3 | 0.127 0 |
| Ⅲ | 0.527 8 | 0.061 5 | 0.558 9 |
| Ⅳ | 0.058 7 | — | 1.041 5 |
| Ⅴ | — | 0.859 9 | 0.063 5 |
| Ⅵ | 0.117 3 | 0.503 7 | — |

**表14　标准贮存溶液Ⅰ～Ⅵ各单一稀土贮存溶液移取量**

单位：毫升

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | 镧标准贮存溶液5.2.32 | 铈标准贮存溶液5.2.33 | 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥混合稀土标准贮存溶液5.2.34 | 钇标准贮存溶液5.2.35 |
| Y-Ⅰ | 2.00 | 2.00 | 1.00 | — |
| La-Ⅰ | — | 2.00 | 1.00 | 2.00 |
| Ce-Ⅰ | 2.00 | — | 1.00 | 2.00 |
| Ⅱ | — | — | 2.00 | — |
| Ⅲ | — | — | 5.00 | — |
| Ⅳ | — | 10.00 | 10.00 | — |
| Ⅴ | 10.00 | — | 20.00 | — |
| Ⅵ | — | 25.00 | 40.00 | 10.00 |

**表15　标准贮存溶液Ⅰ～Ⅵ各单一稀土含量**

单位：微克每毫升

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb |
| Y-Ⅰ | 10 | 100 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| La-Ⅰ | 492 0 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Ce-Ⅰ | 10 | 492 0 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Ⅱ | 363 0 | 750 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Ⅲ | 225 0 | 250 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Ⅳ | 250 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Ⅴ | 50 | 350 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ⅵ | 500 | 205 0 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 标液编号 | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y | — |
| Y-Ⅰ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 492 0 | — |
| La-Ⅰ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | — |
| Ce-Ⅰ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | — |
| Ⅱ | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 500 | — |
| Ⅲ | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 220 0 | — |
| Ⅳ | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 410 0 | — |
| Ⅴ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 250 | — |
| Ⅵ | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 50 | — |

5.2.37　氩气：氩气[ø（Ar）>99.99 %]。

5.3　仪器设备

5.3.1　电感耦合等离子体发射光谱仪。在仪器最佳工作条件下，凡达到下列指标者均可使用：

——分辨率<0.006 nm（200 nm处）；

——精密度：1.0 μg/mL的铜标准溶液测量11次，其信号强度的相对标准偏差不超过2.5 %。

5.3.2　推荐分析谱线见表16。

表16　分析谱线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 波长nm | 测定元素 | 波长nm |
| La | 408.671、398.852 | Dy | 353.170 |
| Ce | 418.660、446.021 | Ho | 345.600 |
| Pr | 405.654、422.532 | Er | 369.265 |
| Nd | 410.946 | Tm | 313.125 |
| Sm | 359.259 | Yb | 328.937 |
| Eu | 381.965 | Lu | 261.542 |
| Gd | 310.050 | Y | 377.433 |
| Tb | 350.914 | — | — |

5.4　样品

合金样品制成粉末样，过0.125 mm筛。

5.5　分析步骤

5.5.1　试料

按表17称取样品（5.4），精确至0.000 1 g。

表17　样品称取量

|  |  |
| --- | --- |
| RE质量分数% | 试料g |
| 10.00～20.00 | 0.50 |
| >20.00～40.00 | 0.25 |

5.5.2　测定次数

平行做两份试验。

5.5.3　空白试验

随同试料（5.5.1）进行空白试验。

5.5.4　分析试液的制备

5.5.4.1试料（5.5.1）置于250 mL的聚四氟乙烯烧杯中，用约10 mL水吹洗杯壁，加入5 mL硝酸（5.2.18），缓慢滴加5 mL氢氟酸（5.2.19），0.5 mL过氧化氢（5.2.21），130 ℃～190 ℃加热0.5 h。取下，加入5 mL硝酸（5.2.18），5 mL氢氟酸（5.2.19），0.5 mL过氧化氢（5.2.21），加热0.5 h。取下，加入水，使总体积为50 mL，充分搅拌1 min，静置15 min，用慢速滤纸包角过滤，用混酸洗液（5.2.25）洗烧杯3次，洗沉淀8次。

5.5.4.2　将沉淀连同滤纸移入300 mL烧杯中，加20 mL硝酸（5.2.18），5 mL高氯酸（5.2.20），加热破坏滤纸并溶解沉淀，蒸发至冒浓烟，并浓缩至体积约2 mL，取下冷却，加入2 mL盐酸（5.2.22），20 mL水，加热煮沸，取下冷却。移入50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，干滤。

5.5.4.3　移取20.00 mL试液（5.5.4.2）加入2滴溴甲酚绿指示剂（5.2.28），用六次甲基四胺溶液（5.2.26）调至溶液由黄色变为微绿色并过量2滴，再加热煮沸2 min，使溶液由绿色变为微蓝色，流水冷却至室温，加入0.5 g抗坏血酸（5.2.17），摇匀，加10 mL乙酰丙酮溶液（5.2.27），5 mL六次甲基四胺溶液（5.2.26），混匀，滴入5滴二甲酚橙指示剂溶液（5.2.29），用EDTA标准滴定溶液（5.2.31）滴定至溶液由紫红色变为黄绿色即为终点。

5.5.4.4　移取5.00 mL试液（5.5.4.2）于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（5.2.22），用水稀释至刻度，混匀，待测。

5.5.5　标准系列溶液的制备

移取标准贮存溶液Ⅰ～Ⅵ（5.2.36）各2.00 mL于100 mL容量瓶中，并加入10 mL盐酸（5.2.23），用水稀释至刻度，混匀。该标准系列浓度见表18。标准系列均为6个标准点，RE-1表示用于主体为该元素的样品测定。

表18　标准系列各单一稀土浓度

单位：微克每毫升

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准序列 | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb |
| Y-1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| La-1 | 98.4 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Ce-1 | 0.2 | 98.4 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 2 | 72.6 | 15 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 3 | 45 | 5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 4 | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | 1 | 70 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 6 | 10 | 41 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 标准序列 | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y | — |
| Y-1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 98.4 | — |
| La-1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | — |
| Ce-1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | — |
| 2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 10 | — |
| 3 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 44 | — |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 82 | — |
| 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 5 | — |
| 6 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 1 | — |

5.6　测定

5.6.1　于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，待仪器运行稳定后，按表6推荐的谱线，测定系列标准溶液（5.5.5）。以各稀土元素的质量浓度为横坐标，各稀土元素的信号强度比值为纵坐标，绘制工作曲线，曲线相关系数应不小于0.999。

5.6.2　依次测定空白试液（5.5.3）、分析试液(5.5.4.4)。仪器根据工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出空白溶液及分析试液中各稀土元素的质量浓度。

5.7　试验数据处理

5.7.1　稀土总量的试验数据处理

稀土总量以质量分数*w*(RE)计，按式（4）计算：

……………………………………（4）

式中：

*c*——EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V6*——消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V5*——空白消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V7*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m2*——试料的质量，单位为克（g）；

*V8*——分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*‾M2*——合金中稀土平均摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；按公式（5）计算：

……………………………………（5）

式中：

*mtotal*——待测试液中稀土金属的总质量，单位为克（g）；

*ntotal*——待测试液中稀土金属的总物质的量，单位为摩尔（mol）；

*Mi*——待测试液中各稀土的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

*i*——i=1,2,…，N，计算的基本单元是1/ｘ（RExBy）；

*mi*——待测试液中各稀土金属的质量，单位为克（g）；按公式（6）计算：

……………………………………（6）

式中：

*ρ4*——自标准曲线上查得待测试液中单一稀土测定值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*ρ3*——自标准曲线上查得空白待测试液中单一稀土测定值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V9*——待测试液的体积，单位为毫升（mL）；

当*w*＜1.00 %时,计算结果保留两位有效数字，当*w*≥1.00%时,计算结果保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

5.7.2　十五个稀土元素含量的试验数据处理

十五个稀土元素含量以质量分数*w*x计，按式（7）计算：

……………………………………（7）

式中：

*w(RE)*——稀土总量，%；

*mi*——待测试液中各稀土金属的质量，单位为克（g）；

*i*——i=1,2,…，N，计算的基本单元是1/ｘ（RExBy）。

当*w*＜1.00 %时,计算结果保留两位有效数字，当*w*≥1.00%时,计算结果保留至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

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19和表20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和表20数据采用线性内插法或外延法求得。

表19 稀土总量重复性限（方法二）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wRE*/% | 12.45 | 26.79 | 25.99 | 35.95 |
| *r*/% | 0.10 | 0.30 | 0.19 | 0.15 |
| 基体 | Ce | Ce | Y | Y |

表20 十五个稀土元素含量重复性限（方法二）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | *wx*/% | *r*/% | 元素 | *wx*/% | *r*/% |
| Y | 0.052 | 0.002 | Gd | 0.041 | 0.002 |
| 0.39 | 0.01 | 0.40 | 0.01 |
| 1.58 | 0.02 | 1.59 | 0.03 |
| 16.43 | 0.12 | Tb | 0.042 | 0.002 |
| 36.85 | 0.16 | 0.39 | 0.01 |
| La | 0.20 | 0.01 | 1.59 | 0.03 |
| 4.15 | 0.07 | Dy | 0.042 | 0.002 |
| 9.23 | 0.10 | 0.41 | 0.01 |
| 37.19 | 0.12 | 1.61 | 0.02 |
| Ce | 0.34 | 0.02 | Ho | 0.042 | 0.002 |
| 8.05 | 0.07 | 0.39 | 0.02 |
| 17.64 | 0.10 | 1.60 | 0.03 |
| 37.64 | 0.15 | Er | 0.042 | 0.002 |
| Pr | 0.061 | 0.01 | 0.40 | 0.01 |
| 0.43 | 0.02 | 1.60 | 0.03 |
| 1.60 | 0.02 | Tm | 0.042 | 0.002 |
| Nd | 0.045 | 0.002 | 0.39 | 0.01 |
| 0.42 | 0.01 | 1.59 | 0.04 |
| 1.61 | 0.03 | Yb | 0.042 | 0.002 |
| Sm | 0.042 | 0.002 | 0.40 | 0.01 |
| 0.40 | 0.02 | 1.60 | 0.03 |
| 1.58 | 0.03 | Lu | 0.040 | 0.002 |
| Eu | 0.042 | 0.002 | 0.40 | 0.01 |
| 0.40 | 0.02 | 1.60 | 0.04 |
| 1.59 | 0.03 | — | — | — |

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测定值，在表21和表22给出的平均值的范围内，这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21和表22数据采用线性内插法或外延法求得。

表21 稀土总量再现性限（方法二）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wRE*/% | 12.45 | 26.79 | 25.99 | 35.95 |
| *R*/% | 0.28 | 0.82 | 0.53 | 0.40 |
| 基体 | Ce | Ce | Y | Y |

表22 十五个稀土元素含量再现性限（方法二）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | *wx*/% | *R*/% | 元素 | *wx*/% | *R*/% |
| Y | 0.052 | 0.005 | Gd | 0.041 | 0.005 |
| 0.39 | 0.03 | 0.40 | 0.03 |
| 1.58 | 0.04 | 1.59 | 0.07 |
| 16.43 | 0.33 | Tb | 0.042 | 0.004 |
| 36.85 | 0.45 | 0.39 | 0.03 |
| La | 0.20 | 0.03 | 1.59 | 0.09 |
| 4.15 | 0.20 | Dy | 0.042 | 0.004 |
| 9.23 | 0.34 | 0.41 | 0.03 |
| 37.19 | 0.27 | 1.61 | 0.05 |
| Ce | 0.34 | 0.04 | Ho | 0.042 | 0.004 |
| 8.05 | 0.18 | 0.39 | 0.04 |
| 17.64 | 0.41 | 1.60 | 0.08 |
| 37.64 | 0.29 | Er | 0.042 | 0.005 |
| Pr | 0.061 | 0.007 | 0.40 | 0.03 |
| 0.43 | 0.04 | 1.60 | 0.09 |
| 1.60 | 0.05 | Tm | 0.042 | 0.005 |
| Nd | 0.045 | 0.004 | 0.39 | 0.03 |
| 0.42 | 0.03 | 1.59 | 0.12 |
| 1.61 | 0.07 | Yb | 0.042 | 0.006 |
| Sm | 0.042 | 0.004 | 0.40 | 0.03 |
| 0.40 | 0.03 | 1.60 | 0.09 |
| 1.58 | 0.07 | Lu | 0.040 | 0.004 |
| Eu | 0.042 | 0.004 | 0.40 | 0.03 |
| 0.40 | 0.04 | 1.60 | 0.11 |
| 1.59 | 0.08 | — | — | — |

6　试验报告

试验报告应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——本文件编号；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——观察到的异常现象；

——试验日期。

