



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX. 2—202X

稀土锆基化合物化学分析方法 第2部分：氧化锆和氧化铪含量的测定 苦杏仁酸重量法

Chemical analysis methods for rare earth zirconium based compounds—
Part 2: Determination of zirconium oxide and hafnium oxide total
content—Mandelic acid gravimetric method

(讨论稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 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。

本文件是 GB/T XXXXX-202X《稀土锆基化合物化学分析方法》的第2部分。GB/T XXX 已经发布了以下部分：

- 第1部分：稀土总量的测定；
- 第2部分：氧化锆和氧化钪含量的测定 苦杏仁酸重量法；
- 第3部分：主成分含量的测定；
- 第4部分：稀土杂质含量的测定；
- 第5部分：氧化铁、氧化硅、氧化锌、氧化铝、氧化钠、氧化铅、氧化铜、氧化钛和硫酸根含量的测定；
- 第6部分：氧化钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第7部分：氯量的测定 氯化银比浊法；

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。

本部分起草单位：

本部分主要起草人：

引 言

稀土锆基化合物指稀土与锆元素形成的多元化合物，包括氧化钇稳定氧化锆（含复合钇锆陶瓷粉）、铈锆复合氧化物、锆酸钇镱和铈稳定氧化锆复合粉。氧化钇稳定氧化锆(YSZ)具有良好的综合性能，是一种优良的氧离子导体材料，在固体氧化物燃料电池(SOFC)、氧气传感器以及甲烷部分氧化膜反应器等方面已获得广泛的应用。铈锆复合氧化物产品具有良好的储放氧性能，在某种程度上决定着机动车尾气净化催化剂的性能和使用寿命。热障涂层对提高发动机性能和延长服役寿命至关重要。

以上稀土锆基化合物材料的产品标准或已发布或正在制订中，均对材料化学成分提出了详细的指标要求。因此，在以上材料的研究、生产和应用过程中，需要通过分析测试对其中各类成分进行有效控制。重量法是测定主量元素的常用方法，准确度高。其中苦杏仁酸重量法是测定氧化锆和氧化钆含量的一种经典方法，技术上具有可行性。

本标准在稀土分析行业内规范了钇锆、铈锆、锆酸钇镱、铈稳定氧化锆复合粉等稀土锆基化合物中氧化锆和氧化钆含量的分析方法、增强了检测数据可比性，对于相关产业的发展有着十分重要的意义。

稀土锆基化合物化学分析方法

第2部分：氧化锆和氧化钪含量的测定

苦杏仁酸重量法

1 范围

本文件规定了稀土锆基化合物中氧化锆和氧化钪含量的测定方法。

本文件苦杏仁酸重量法适用于稀土锆基化合物中氧化锆和氧化钪含量的测定。测定范围：10.00 %～96.00 %。

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
JJG 768	发射光谱仪

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

试样经酸溶解，氨分后在 2.4 mol/L～3 mol/L 的热盐酸溶液中，加入苦杏仁酸使之生成难溶性的苦杏仁酸锆钪白色絮状沉淀，将沉淀过滤、洗净，于 900℃灼烧，以氧化物形式称量，计算得到不纯的氧化锆和氧化钪含量的质量。灼烧后的沉淀经酸溶解后，于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测定稀土元素的质量浓度，从不纯的氧化锆和氧化钪含量的质量中减去稀土元素的质量，即得到氧化锆和氧化钪含量。

5 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯及以上试剂和符合GB/T 6682规定的二级及以上蒸馏水或去离子水或相当。优先使用有证标准溶液。

- 5.1 硫酸铵。
- 5.2 氢氟酸($\rho=1.15\text{ g/mL}$)。
- 5.3 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。
- 5.4 盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)。

- 5.5 过氧化氢 ($\rho = 1.11 \text{ g/mL}$)。
- 5.6 氨水 ($\rho = 0.89 \text{ g/mL}$)。
- 5.7 硫酸 (1+1)。
- 5.8 盐酸 (1+1)。
- 5.9 硫酸洗液 (1+99)。
- 5.10 氨水洗液 (1+99)。
- 5.11 苦杏仁酸溶液 (150g/L)。
- 5.12 苦杏仁酸洗液: 将50 mL苦杏仁酸溶液 (5.11) 和10 mL盐酸 (5.4) 溶于500 mL水中, 混匀。
- 5.13 氧化镧标准贮存溶液: 称取0.1000 g经950 °C灼烧1 h的氧化镧 [$w(\text{REO}) \geq 99.5\%$, $w(\text{La}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.99\%$] 置于100 mL烧杯中, 加入10 mL盐酸 (5.8), 低温加热分解至清亮, 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。或使用有证标准溶液。
- 5.14 氧化铈标准贮存溶液: 称取0.1000 g经950 °C灼烧1 h的氧化铈 [$w(\text{REO}) \geq 99.5\%$, $w(\text{CeO}_2/\text{REO}) \geq 99.99\%$] 置于100 mL烧杯中, 加入10 mL硝酸 (5.3) 和2 mL过氧化氢 (5.5), 低温加热分解至清亮, 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。或使用有证标准溶液。
- 5.15 氧化镨标准贮存溶液: 称取0.1000 g经950 °C灼烧1 h的氧化镨 [$w(\text{REO}) \geq 99.5\%$, $w(\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{REO}) \geq 99.99\%$] 置于100 mL烧杯中, 加入10 mL盐酸 (5.8), 低温加热分解至清亮, 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。或使用有证标准溶液。
- 5.16 氧化钕标准贮存溶液: 称取0.1000 g经950 °C灼烧1 h的氧化钕 [$w(\text{REO}) \geq 99.5\%$, $w(\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.99\%$] 置于100 mL烧杯中, 加入10 mL盐酸 (5.8), 低温加热分解至清亮, 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。或使用有证标准溶液。
- 5.17 氧化钐标准贮存溶液: 称取0.1000 g经950 °C灼烧1 h的氧化钐 [$w(\text{REO}) \geq 99.5\%$, $w(\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.99\%$] 置于100 mL烧杯中, 加入10 mL盐酸 (5.8), 低温加热分解至清亮, 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。或使用有证标准溶液。
- 5.18 氧化铽标准贮存溶液: 称取0.1000 g经950 °C灼烧1 h的氧化铽 [$w(\text{REO}) \geq 99.5\%$, $w(\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.99\%$] 置于100 mL烧杯中, 加入10 mL盐酸 (5.8), 低温加热分解至清亮, 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。或使用有证标准溶液。
- 5.19 氧化铈标准贮存溶液: 称取0.1000 g经950 °C灼烧1 h的氧化铈 [$w(\text{REO}) \geq 99.5\%$, $w(\text{Y}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.99\%$] 置于100 mL烧杯中, 加入10 mL盐酸 (5.8), 低温加热分解至清亮, 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。或使用有证标准溶液。
- 5.20 氧化铪标准贮存溶液: 称取0.1000 g经950 °C灼烧1 h的氧化铪 [$w(\text{REO}) \geq 99.5\%$, $w(\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.99\%$] 置于100 mL烧杯中, 加入10 mL盐酸 (5.8), 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氧化铪。或使用有证标准溶液。或使用有证标准溶液。
- 5.21 混合稀土氧化物标准溶液: 分别移取标准贮存溶液 (5.13~5.20) 各25.00 mL于250 mL容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液1 mL含镧、铈、镨、钕、钐、铽和铪各单一稀土氧化物分别为100 μg 。或使用有证标准溶液。或使用有证标准溶液。
- 5.22 氧化锆标准贮存溶液: 称取7.4030 g金属锆 [$w(\text{Zr}) \geq 99.99\%$] 置于300 mL聚四氟乙烯烧杯中, 加入10 mL硝酸 (5.3), 5 mL氢氟酸 (5.2), 低温溶解, 驱除氮的氧化物, 取下, 冷却至室温。加入20 mL硫酸 (5.7), 加热至冒浓硫酸白烟, 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澄清, 取下, 冷却至室温。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10 mg氧化锆。或使用有证标准溶液。

6 仪器设备

- 6.1 分析天平，分度值 0.1 mg。
- 6.2 高温马弗炉（温度>900 ℃）。
- 6.3 烘箱（温度>110 ℃）。
- 6.4 铂坩锅或瓷坩埚，30 mL。
- 6.5 电感耦合等离子发射光谱仪(分辨率<0.006nm(200nm 处))

7 样品

- 7.1 试样应制备成粉末状。
- 7.2 试样于 105℃烘 1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

8 试验步骤

8.1 试料

按表 1 称取试样，精确至 0.0001 g。

表 1 试料称样量

氧化锆和氧化钨含量/%	试料/g
10.00 ～ 30.00	0.30
> 30.00 ～ 60.00	0.20
> 60.00 ～ 96.00	0.10

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 测定

8.4.1 试料的溶解

- 8.4.1.1 钨钨、钨钨、钨酸钨样品：将试料（8.1）置于 400 mL 烧杯中，加入少量水，缓慢加入约 4 g 硫酸铵（5.1）、20 mL 硫酸(5.7)[若含钨，则还需加入 2 mL 过氧化氢（5.5）]。于电热板上低温加热至刚冒硫酸烟，将烧杯置于 350 ℃电热板上加热，让硫酸烟回流至试样溶解清亮后，取下，冷却至室温。吹水至溶液体积为 100 mL，摇动至盐类溶清。[若样品有不溶残渣，用慢速定量滤纸过滤，滤液接收于 400 mL 烧杯中，用硫酸洗液（5.9）洗涤烧杯 3 次，滤纸 10 次]。
- 8.4.1.2 钨钨样品：将试料（8.1）置于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入少量水，缓慢加入 10 mL 氢氟酸（5.2）和 20 mL 硫酸(5.7)，盖上盖子。低温加热 30 min 后，将烧杯置于 250 ℃电热板加热冒烟至近干，加入 2 mL 硫酸(5.7)、2 mL 过氧化氢（5.5）溶解盐类，转移至 400 mL 烧杯中。[若样品有不溶残渣，用慢速定量滤纸过滤，滤液接收于 400 mL 烧杯中，用硫酸洗液（5.9）洗涤烧杯 3 次，滤纸 10 次]。

8.4.2 沉淀分离

8.4.2.1 将试液（8.4.1.1）和（8.4.1.2）以水稀释至约 100 mL，缓慢滴加氨水至沉淀不再增多，过量加入 10 mL 氨水（5.6），加入 1 mL 过氧化氢（5.5），煮沸。取下，用中速定量滤纸过滤。用热氨水洗液（5.10）洗涤烧杯 2 次～3 次，洗涤滤纸及沉淀 6 次～7 次，弃去滤液。

8.4.2.2 将沉淀及滤纸放入原烧杯中，加入 30 mL 盐酸（5.4），加热溶解沉淀并捣碎滤纸，用水稀释至 100 mL，加热至沸，取下。加入 50 mL 苦杏仁酸溶液（5.11），继续加热至沸，水浴保温 2 小时或室温放置过夜。

8.4.3 过滤灼烧

8.4.3.1 将沉淀经慢速定量滤纸过滤，用苦杏仁酸洗液（5.12）洗涤烧杯 3 次～4 次，洗涤沉淀和滤纸 8 次～10 次。弃去滤液。

8.4.3.2 将沉淀连同滤纸置于已恒重的铂坩埚或瓷坩埚中，灰化后于 900 ℃ 的高温炉中灼烧 1 h 取出，置于干燥器中，冷却至室温，称量。反复灼烧至恒重。

8.4.4 沉淀减杂

8.4.4.1 减杂试液的准备：将沉淀（8.4.3.2）转移至 400 mL 玻璃烧杯中，按照 8.4.1 进行溶解，澄清后定容于 100 mL 容量瓶中。

8.4.4.2 减杂用系列标准溶液的配制：移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 混合稀土氧化物标准溶液（5.21）于一组 100 mL 容量瓶中，根据试液中氧化锆含量，移取适量的氧化锆标准贮存溶液（5.22），使标准溶液中的氧化锆量与测试试液中的氧化锆量基本一致，加入 20 mL 硫酸（5.7），用水稀释至刻度，混匀。

8.4.4.3 工作曲线的绘制：在选定的仪器工作条件下，将系列标准溶液（8.4.4.2）引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行测定。以待测元素发射强度为纵坐标，系列标准溶液质量浓度为横坐标，绘制工作曲线，线性相关系数应 ≥ 0.9995 。

8.4.4.4 减杂试液的测定：在相同的仪器工作条件下，依次测定空白试液（8.3）和分析试液（8.4.4.1）中待测元素的发射强度，从工作曲线上查得待测元素的质量浓度。

8.4.4.5 减杂试液中稀土氧化物含量的计算：

减杂试液中稀土氧化物含量以质量分数 B_x 计，按式（1）计算：

$$B_x = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V \times 10^{-6}}{m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

ρ_1 ——从工作曲线上查得减杂试液中稀土氧化物的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

ρ_0 ——从工作曲线上查得空白试液中稀土氧化物的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——减杂试液的测试体积，单位为毫升（mL）；

m_0 ——试料的质量，单位为克（g）；

计算结果表示到小数点后 3 位。数值修约按照 GB/T 8170 规定执行。

9 试验数据处理

氧化锆和氧化钪含量以氧化锆和氧化钪含量的质量分数 w 计，数值以质量百分数表示，按式（2）计算：

$$w = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}{m_0} \times 100\% - \sum B_x \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m_1 ——氧化锆和氧化钪沉淀与坩埚的质量，单位为克（g）；

m_2 ——空坩埚的质量，单位为克（g）；

m_3 ——随同试料空白和坩埚的质量，单位为克（g）；

m_4 ——随同试料空白的空坩埚的质量，单位为克（g）；

m_0 ——试料的质量，单位为克（g）；

$\sum B_x$ ——减杂试液中各稀土氧化物减杂含量之和，单位为百分之（%）。

计算结果保留 2 位有效数字，数值修约按照 GB/T 8170 规定执行。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立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 2 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 2 重复性限

质量分数 %	重复性限（ r ） %

10.2 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 3 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 3 再现性限

质量分数 %	再现性限（ R ） %
