



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 18115.2—2020  
代替 GB/T 18115.2—2006

## 稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 第2部分：铈中镧、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟和铪量的测定

Chemical analysis methods of rare earth impurities  
in rare earth metals and their oxides—

Part 2: Determination of lanthanum, praseodymium, neodymium, samarium,  
europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium,  
ytterbium, lutetium and yttrium content in cerium metal and oxide

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布  
国家标准化管理委员会



- 修改了方法 2 中基体的分离方式(见 3.5.4.3.2,2006 年版的 15.4.3.2);
- 修改了方法 2 中测定钆和铽用试液的制备方式(见 3.5.4.3.3,2006 年版的 15.4.3.3);
- 增加了方法 2 中基体分离后(钆和铽)测定用分析试液的制备(见 3.5.4.4);
- 修改了方法 2 中重复性和允许差(见 3.7.1、3.7.2,2006 年版的 17.1、17.2);
- 增加了方法 3 电感耦合等离子体串联质谱法(见第 4 章)。

本部分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:淄博加华新材料资源有限公司、中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司、江西理工大学、包头稀土研究院、江阴加华新材料资源有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、包头华美稀土高科有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所、广东珠江稀土有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、赣县红金稀土有限公司、湖南稀土金属材料研究院、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、中国工程物理研究院化工材料研究所、钢研纳克检测技术股份有限公司。

本部分主要起草人:刘延谟、曹俊杰、吴伟明、张秀艳、王森、张莉、都业俭、刘和连、常诚、李淑萍、黄智敏、于亚辉、倪菊华、单丽娟、董丽洁、姚京璧、张鑫、田佳、包香春、鲍叶琳、张术杰、薛建萍、刘志宏、温斌、刘竹英、范素珍、梁斌、刘荣丽、宋伟新、蒙文飞、王金凤、王宝华、徐娜、宋立军、张衍、汤英、袁晓红、张其凯、蔡华强、居佳、肖石妹、王贵超、陆翌欣、张玉龙、曾石发、童迎东。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 18115.2—2000、GB/T 18115.2—2006。



# 稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法

## 第 2 部分：铈中镧、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟和铪量的测定

### 1 范围

GB/T 18115 的本部分规定了氧化铈中氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镱、氧化铟和氧化铪含量的测定方法。

本部分适用于氧化铈中氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镱、氧化铟和氧化铪含量的测定。

本部分也适用于金属铈中镧、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟和铪含量的测定。

本部分共包含三个方法：方法 1 电感耦合等离子体发射光谱法，方法 2 电感耦合等离子体质谱法，方法 3 电感耦合等离子体串联质谱法。方法 1 测定范围见表 1，方法 2 测定范围见表 2，方法 3 测定范围见表 3。

表 1 方法 1 测量范围

测定元素	质量分数 %	测定元素	质量分数 %
氧化镧	0.003 0~0.10	氧化铽	0.002 0~0.10
氧化镨	0.005 0~0.10	氧化铟	0.002 5~0.050
氧化钕	0.005 0~0.10	氧化铪	0.002 0~0.050
氧化钐	0.002 0~0.10	氧化铟	0.002 0~0.050
氧化铕	0.002 0~0.050	氧化铽	0.001 0~0.020
氧化钆	0.002 5~0.10	氧化镱	0.001 0~0.020
氧化铽	0.005 0~0.10	氧化铟	0.002 0~0.050

表 2 方法 2 测量范围

测定元素	质量分数 %	测定元素	质量分数 %
氧化镧	0.000 05~0.020	氧化铽	0.000 02~0.020
氧化镨	0.000 05~0.020	氧化铟	0.000 02~0.020
氧化钕	0.000 02~0.020	氧化铪	0.000 02~0.020
氧化钐	0.000 02~0.020	氧化铟	0.000 02~0.020
氧化铕	0.000 02~0.020	氧化铽	0.000 02~0.020
氧化钆	0.000 05~0.020	氧化镱	0.000 02~0.020
氧化铽	0.000 05~0.020	氧化铟	0.000 02~0.020

表 3 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	0.000 02~0.020	氧化镱	0.000 02~0.020
氧化镨	0.000 05~0.020	氧化钪	0.000 02~0.020
氧化钕	0.000 02~0.020	氧化铪	0.000 02~0.020
氧化钐	0.000 02~0.020	氧化铈	0.000 02~0.020
氧化铈	0.000 02~0.020	氧化镱	0.000 02~0.020
氧化钇	0.000 05~0.020	氧化镱	0.000 02~0.020
氧化铽	0.000 05~0.020	氧化铈	0.000 02~0.020

## 2 方法 1:电感耦合等离子体发射光谱法

### 2.1 方法原理

试样以硝酸溶解,在稀硝酸介质中,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。

### 2.2 试剂

2.2.1 过氧化氢(30%),优级纯。

2.2.2 盐酸(1+1),优级纯。

2.2.3 硝酸(1+1),优级纯。

2.2.4 氧化铈基体溶液:称取 5.000 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铈 [ $w(\text{CeO}_2/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 200 mL 烧杯中,加 50 mL 硝酸(2.2.3),加 10 mL 过氧化氢(2.2.1),低温加热溶清后冷却至室温,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 25 mg 氧化铈。

2.2.5 氧化镧标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镧 [ $w(\text{La}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.6 氧化镨标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镨 [ $w(\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.7 氧化钕标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钕 [ $w(\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.8 氧化钐标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钐 [ $w(\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.9 氧化铈标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铈 [ $w(\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移

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。

2.2.10 氧化钪标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钪 [ $w(\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化钪。

2.2.11 氧化铽标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铽 [ $w(\text{Tb}_4\text{O}_7/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(2.2.3),加 10 mL 过氧化氢(2.2.1),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.12 氧化镨标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镨 [ $w(\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.13 氧化钬标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钬 [ $w(\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.14 氧化铒标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铒 [ $w(\text{Er}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.15 氧化铥标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铥 [ $w(\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.16 氧化镱标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镱 [ $w(\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.17 氧化镱标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镱 [ $w(\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.18 氧化钇标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钇 [ $w(\text{Y}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(2.2.2),低温加热溶清后冷却至室温,溶液移入 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。

2.2.19 氩气 [ $\varphi(\text{Ar}) \geq 99.99\%$ ]。

## 2.3 仪器

2.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪,分辨率小于 0.006 nm(200 nm 处)。

2.3.2 光源:氩等离子体光源。

## 2.4 试样

2.4.1 氧化物试样于 105 °C 烘 1 h,置于干燥器中,冷却至室温,立即称量。

2.4.2 金属试样应去掉表面氧化层,取样后立即称量。

## 2.5 分析步骤

### 2.5.1 试料

称取氧化物试样(2.4.1)0.500 g,精确至 0.000 1 g。

称取金属试样(2.4.2)0.407 g,精确至 0.000 1 g。

2.5.2 测定次数

独立进行两次平行测定,取其平均值。

2.5.3 试样溶液的制备

将试料(2.5.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 水,加入 10 mL 硝酸(2.2.3),滴加 5 mL 过氧化氢(2.2.1),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,待测。

2.5.4 空白实验

随同试料做空白试验。

2.5.5 标准系列溶液的配制

将氧化铈基体溶液(2.2.4)和各稀土氧化物标准溶液(2.2.5~2.2.18)按表 4 分别移入 5 个 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸(2.2.3),以水稀释至刻度,混匀,制得标准系列溶液待测。

表 4 标准系列溶液浓度

标液标号	各稀土元素质量浓度 μg/mL				
	氧化铈	氧化镧	氧化镨	氧化钹	氧化钆
1	5 000	0	0	0	0
2	5 000	0.15	0.25	0.25	0.10
3	5 000	0.50	0.50	0.50	0.25
4	5 000	2.00	2.00	2.00	1.00
5	5 000	5.00	5.00	5.00	2.50
标液标号	氧化铈	氧化钪	氧化铽	氧化镱	氧化铈
1	0	0	0	0	0
2	0.10	0.10	0.25	0.10	0.125
3	0.25	0.50	0.50	0.50	0.25
4	1.00	2.00	2.00	2.00	1.00
5	2.50	5.00	5.00	5.00	2.50
标液标号	氧化铈	氧化铽	氧化镱	氧化镨	氧化钆
1	0	0	0	0	0
2	0.10	0.10	0.050	0.050	0.10
3	0.25	0.25	0.10	0.10	0.25
4	1.00	1.00	0.40	0.40	1.00
5	2.50	2.50	1.00	1.00	2.50
注:仪器输入各标准系列浓度值时,分别加上氧化铈纯基体值。					

2.5.6 空白试验系列溶液的配制

空白试验系列溶液的配制见表 5。

表 5 空白试验

标液标号	各稀土元素质量浓度 μg/mL				
	氧化铈	氧化镧	氧化镨	氧化钹	氧化钆
1	0	0	0	0	0
2	0	0.020	0.020	0.020	0.020
3	0	0.025	0.025	0.025	0.025
标液标号	氧化铈	氧化钪	氧化铽	氧化镱	氧化铈
1	0	0	0	0	0
2	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
3	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
标液标号	氧化铈	氧化钪	氧化铽	氧化镱	氧化铈
1	0	0	0	0	0
2	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
3	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025

2.6 测定

2.6.1 推荐分析线见表 6。

表 6 推荐分析线

元素	分析线 nm	元素	分析线 nm
La	333.749,399.575	Tb	332.440,367.636
Pr	410.072,422.532	Ho	345.600
Nd	406.108,430.357	Er	326.478337,275
Dy	340.780	Tm	313.125,346.220
Sm	359.260	Yb	328.937,369.419
Eu	281.393,381.967,412.972	Lu	219.556,261.541
Gd	310.050	Y	371.029,377.433,437.494

2.6.2 将分析试液(2.5.3)、空白试液(2.5.4)与标准系列溶液(2.5.5)、空白试验系列溶液(2.5.6)同时进行氦等离子体光谱测定。

2.7 分析结果的表述

待测稀土元素以质量分数  $w_1(X)$  计,其中(X)指不同的稀土元素,按公式(1)计算:



$$w_1(X) = \frac{k(\rho_1 - \rho_0)V_0 \times 10^{-6}}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$k$  ——各元素单质与其氧化物的换算系数，见表 7，计算氧化物含量时  $k=1$ ；

$\rho_1$  ——自空白工作曲线上查得被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ )；

$\rho_0$  ——自工作曲线上查得被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ )；

$V_0$  ——试液总体积，单位为毫升( $\text{mL}$ )；

$m_0$  ——试料的质量，单位为克( $\text{g}$ )。

表 7 单质与氧化物换算系数

元素	$k$	元素	$k$
La	0.852 6	Dy	0.871 3
Pr	0.827 7	Ho	0.873 0
Nd	0.857 3	Er	0.874 5
Sm	0.862 4	Tm	0.875 6
Eu	0.863 6	Yb	0.878 2
Gd	0.867 6	Lu	0.879 4
Tb	0.850 2	Y	0.787 4

## 2.8 精密度

### 2.8.1 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求得。

表 8 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	0.003 0	0.000 1	氧化镨	0.002 1	0.000 2
	0.009 2	0.000 3		0.009 6	0.001 0
	0.032	0.001		0.039	0.002
	0.083	0.001		0.093	0.001
氧化铈	0.005 2	0.001 0	氧化钪	0.002 7	0.000 3
	0.008 5	0.002 2		0.006 6	0.000 5
	0.035	0.002		0.020	0.001
	0.093	0.002		0.047	0.001

表 8 (续)

被测元素	质量分数 %	重复性限( <i>r</i> ) %	被测元素	质量分数 %	重复性限( <i>r</i> ) %
氧化钹	0.004 9	0.000 5	氧化铈	0.002 2	0.000 2
	0.009 8	0.001 8		0.005 2	0.000 4
	0.035	0.002		0.020	0.001
	0.094	0.002		0.047	0.001
氧化钐	0.002 1	0.000 3	氧化铈	0.002 3	0.000 1
	0.004 0	0.000 3		0.005 0	0.000 2
	0.019	0.001		0.020	0.001
	0.047	0.001		0.047	0.001
氧化铈	0.002 2	0.000 1	氧化铈	0.001 2	0.000 1
	0.005 9	0.000 3		0.002 6	0.000 2
	0.020	0.001		0.008	0.001
	0.046	0.001		0.019	0.001
氧化钪	0.002 2	0.000 1	氧化镨	0.001 2	0.000 1
	0.010	0.000 7		0.002 3	0.000 3
	0.035	0.001		0.008 5	0.000 3
	0.093	0.001		0.018	0.001
氧化铈	0.005 4	0.000 7	氧化钇	0.002 1	0.000 1
	0.010 0	0.000 8		0.004 4	0.000 2
	0.034	0.001		0.019	0.001
	0.092	0.001		0.046	0.001
注：重复性限( <i>r</i> )为 2.8× <i>s<sub>r</sub></i> , <i>s<sub>r</sub></i> 为重复性标准差。					

## 2.8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 9 所列允许差。

表 9 允许差

被测元素	质量分数 %	允许差 %	被测元素	质量分数 %	允许差 %
氧化镧	0.003 0~0.005 0	0.000 8	氧化镧 氧化铈 氧化钐 氧化钪 氧化铈 氧化铈	0.002 0~0.003 5	0.001 0
	>0.005 0~0.008 0	0.001 0		>0.003 5~0.005 5	0.001 2
	>0.008 0~0.010	0.001 5		>0.005 5~0.007 5	0.002 0
	>0.010~0.040	0.003		>0.007 5~0.010	0.002 5
	>0.040~0.070	0.005		>0.010~0.025	0.003
	>0.070~0.10	0.01		>0.025~0.050	0.005

表 9 (续)

被测元素	质量分数 %	允许差 %	被测元素	质量分数 %	允许差 %
氧化镨 氧化钆 氧化铽 氧化铈	0.005 0~0.006 0	0.001 0	氧化钪	0.002 5~0.003 5	0.001 0
	>0.006 0~0.008 0	0.001 5		>0.003 5~0.005 5	0.001 2
	>0.008 0~0.010	0.002 5		>0.005 5~0.007 5	0.002 0
	>0.010~0.050	0.003		>0.007 5~0.010	0.002 5
	>0.050~0.070	0.005		>0.010~0.025	0.003
	>0.070~0.10	0.010		>0.025~0.050	0.005
氧化钪 氧化镱	0.002 0~0.006 0	0.001 0	氧化铈 氧化镨	0.001 0~0.002 0	0.000 5
	>0.006 0~0.008 0	0.001 5		>0.002 0~0.003 0	0.001 0
	>0.008 0~0.010	0.002 0		>0.003 0~0.004 0	0.001 2
	>0.010~0.050	0.003		>0.004 0~0.006 0	0.001 5
	>0.050~0.070	0.005		>0.006 0~0.010	0.001 8
	>0.070~0.10	0.010		>0.010~0.020	0.002

3 方法 2:电感耦合等离子体质谱法

3.1 方法原理

试样以硝酸或盐酸溶解,在稀酸介质中,以氩等离子体为离子化源,用质谱法直接测定除钪和铈以外的稀土杂质元素;钪和铈经 C272 微型柱分离或 TODGA 分离铈基体后,进行质谱测定。测定时均以内标法进行校正。

当本部分 3 个方法的分析范围出现重叠时,通常首选准确度较高的方法 2 作为仲裁方法。

3.2 试剂和材料

- 3.2.1 无水碳酸钠,基准物质。
- 3.2.2 氯化铯,优级纯。
- 3.2.3 过氧化氢(30%),优级纯。
- 3.2.4 盐酸( $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ),优级纯。
- 3.2.5 盐酸(1+99),优级纯。
- 3.2.6 硝酸(1+1),优级纯。
- 3.2.7 硝酸(1+49),优级纯。
- 3.2.8 硝酸(2+998),优级纯。
- 3.2.9 硝酸银溶液(5 g/L)。
- 3.2.10 甲基红-溴甲酚绿指示剂:10 mL 甲基红乙醇溶液(2 g/L)与 30 mL 溴甲酚绿乙醇溶液(1 g/L)混合。
- 3.2.11 盐酸标准溶液[ $c(\text{HCl})\approx 2\text{ mol/L}$ ]:
  - a) 配制:移取 350 mL 盐酸(3.2.4)置于 2 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。
  - b) 标定:称取 3 份 2.300 0 g 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(3.2.1),分别置于 3 个 250 mL 锥形瓶中,各加入 50 mL~60 mL 水、2 滴~3 滴甲基红-溴甲酚绿指示剂(3.2.10),用盐酸标准溶液(3.2.11)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(3.2.11)体积的极差不应超过 0.1 mL。盐酸标准溶液(3.2.11)的浓度以物质的量浓度  $c$  (mol/L)计,按式(2)计算:

$$c = \frac{m_1}{0.052\ 99 \times (V_2 - V_1)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- $m_1$  ——碳酸钠的质量,单位为克(g);  
 0.052 99 ——与 1.00 mmol 盐酸相当的碳酸钠的质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);  
 $V_2$  ——滴定碳酸钠消耗盐酸标准溶液(3.2.11)的体积,单位为毫升(mL);  
 $V_1$  ——滴定空白溶液消耗盐酸标准溶液(3.2.11)的体积,单位为毫升(mL)。

c) 空白试验:随同标定做空白试验。

3.2.12 盐酸淋洗液(0.007 5 mol/L):用盐酸标准溶液(3.2.11)稀释。

3.2.13 盐酸洗脱液(0.50 mol/L):用盐酸标准溶液(3.2.11)稀释。

3.2.14 氧化镧标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镧 [ $w(\text{La}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.15 氧化镨标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镨 [ $w(\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.16 氧化钕标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钕 [ $w(\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.17 氧化钐标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钐 [ $w(\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.18 氧化铕标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铕 [ $w(\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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 氧化铕。

3.2.19 氧化钆标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钆 [ $w(\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.20 氧化铽标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铽 [ $w(\text{Tb}_4\text{O}_7/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),加 2 mL 过氧化氢(3.2.3),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.21 氧化镝标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镝 [ $w(\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.22 氧化铥标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铥 [ $w(\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.23 氧化铒标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铒 [ $w(\text{Er}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6)。低温加热至溶解完全,取

下冷却至室温,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 氧化铟。

3.2.24 氧化铟标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铟 [ $w(\text{In}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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 氧化铟。

3.2.25 氧化铪标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铪 [ $w(\text{Hf}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.26 氧化镨标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镨 [ $w(\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.27 氧化铈标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铈 [ $w(\text{Y}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

3.2.28 混合稀土标准溶液 I:分别移取 2.00 mL 稀土氧化物标准贮存溶液(3.2.14~3.2.27)于同一 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含各单一稀土氧化物分别为 20  $\mu\text{g}$ 。再将此溶液用硝酸(3.2.6)稀释成 1 mL 含各单一稀土氧化物分别为 1  $\mu\text{g}$  的标准溶液。

3.2.29 混合稀土标准溶液 II:移取 10.00 mL 混合稀土标准溶液 I(3.2.28)于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 硝酸(3.2.6),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含各单一稀土氧化物分别为 100 ng。

3.2.30 铈内标溶液:称取 0.127 0 g 氯化铈(3.2.2),加 10 mL 水,溶解完全,加 10 mL 硝酸(3.2.6),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 铈。再将此溶液用硝酸(3.2.7)逐步稀释成 1 mL 含 1  $\mu\text{g}$  铈的内标溶液。

3.2.31 氩气 [ $\varphi(\text{Ar}) \geq 99.99\%$ ]。

### 3.3 仪器

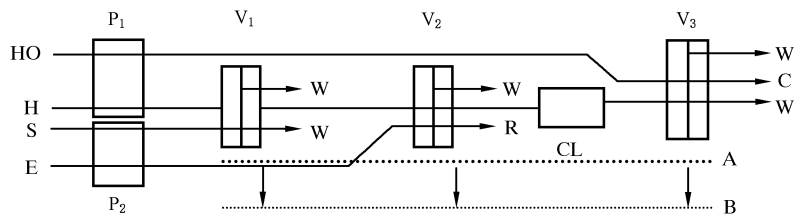
#### 3.3.1 电感耦合等离子体质谱仪

质量分辨率优于  $(0.8 \pm 0.1)\text{amu}$ 。

#### 3.3.2 C272 微柱分离装置

3.3.2.1 C272 微型分离柱:柱床(23 mm×9 mm,ID);填料为含 20% Cyanex272 的负载硅球(50  $\mu\text{m}$ ~70  $\mu\text{m}$ )。

3.3.2.2 流路见图 1:将 C272 微型分离柱(3.3.2.1)用内径 0.8 mm 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：

$P_1$ 、 $P_2$  —— 蠕动泵(两通道,可调速)；

$V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$  —— 旋转阀；

CL —— C272 微型分离柱；

R —— 返回；

H —— 淋洗液管路；

S —— 取样管；

E —— 洗脱液管路；

C —— 收集液；

W —— 废液；

A、B —— 阀位。

注：主要工艺过程为平衡( $V_1 A \sim V_2 A \sim V_3 A$ )、进样( $V_1 B \sim V_2 A \sim V_3 A$ )、淋洗(分离基体)( $V_1 A \sim V_2 A \sim V_3 A$ )、洗脱( $V_1 A \sim V_2 B \sim V_3 A$ )、收集待测组分( $V_1 A \sim V_2 B \sim V_3 B$ )、平衡(再生)( $V_1 A \sim V_2 B \sim V_3 A$ )。

图 1 微型柱分离富集装置流路图

3.3.3 TODGA 基体分离装置

3.3.3.1 负载 TODGA 硅藻土的制备:硅藻土经去离子水洗 3 次,无水乙醇洗 2 次,置于烘箱中 60 ℃ 烘干 6 h,冷却备用。于三角瓶中加入 100 g 制备好的硅藻土,再加入 50 mL TODGA 与丙酮(1 : 10)的混合物,加塞震荡 3 h,转移至 250 mL 烧杯,每 30 min 搅拌一次,搅拌 10 次~12 次,待丙酮挥发近干后,置于烘箱中,于 40 ℃~50 ℃ 烘干,备用。

3.3.3.2 分离柱填装:取处理好的硅藻土填料(3.3.3.1),用硝酸(3.2.8)湿法装柱,色谱柱(内径 1 cm)的有效高度为 20 cm,装好后上加脱脂棉固定,装置见图 2。

3.3.3.3 分离柱再生:用硝酸(3.2.8)淋洗分离柱至无氯离子,用硝酸银(3.2.9)检验。

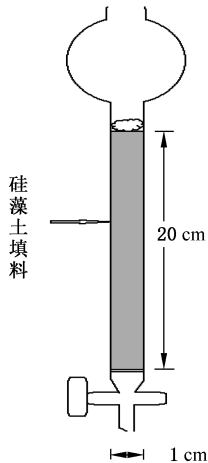


图 2 TODGA 基体分离装置

### 3.4 试样

3.4.1 氧化物试样于 105 °C 烘干 1 h, 置于干燥器中, 冷却至室温, 立即称量。

3.4.2 金属试样应去掉表面氧化层, 取样后, 立即称量。

### 3.5 分析步骤

#### 3.5.1 试料

按表 10 称取试样(3.4), 精确至 0.000 1 g。

表 10 称样量

被测元素质量分数 %	试样量 g
0.000 02~0.005 0	0.25
>0.005 0~0.020	0.10

#### 3.5.2 测定次数

独立进行两次平行测定, 取其平均值。

#### 3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

#### 3.5.4 分析试液的制备

##### 3.5.4.1 试料溶液的制备

将试料(3.5.1)置于 50 mL 烧杯中, 加入 5 mL 水, 5 mL 硝酸(3.2.6), 1 mL 过氧化氢(3.2.3), 低温加热至溶解完全, 低温加热蒸干后, 立即取下, 稍冷, 用少量盐酸淋洗液(3.2.12)溶解盐类, 移入 50 mL 容量瓶中, 以盐酸淋洗液(3.2.12)稀释至刻度, 混匀。

##### 3.5.4.2 直接测定用分析试液的制备

分取 5.00 mL 试液(3.5.4.1)于 50 mL 容量瓶中, 加入 2.50 mL 铯内标溶液(3.2.30), 用硝酸(3.2.7)稀释至刻度, 混匀。

##### 3.5.4.3 C272 微柱分离后(钆和铯)测定用分析试液的制备

###### 3.5.4.3.1 分离柱的准备

将微型分离柱(3.3.2.1)充水去气, 预先以盐酸洗脱液(3.2.13)洗涤 30 min, 再以盐酸淋洗液(3.2.12)平衡后, 备用。将微型分离柱用内径为 0.8 mm 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  $(1.0 \pm 0.1)$  mL/min, 洗脱液管路流速均为  $(1.0 \pm 0.1)$  mL/min。分离柱使用若干次后, 柱内有明显的气泡, 应去气后再使用。

###### 3.5.4.3.2 基体的分离

将淋洗液管路和洗脱液管路分别插入淋洗液(3.2.12)和洗脱液(3.2.13)中, 用淋洗液(3.2.12)平衡

分离柱 6 min,将试液管路插入试液(3.5.4.1)中,待试液(3.5.4.1)充满管路后,切换旋转阀 1,准确采集 1.00 mL 试液(3.5.4.1)。将阀 1 切换至原位,用淋洗液(3.2.12)淋洗分离柱 20 min,将基体铈洗出,排至废液中。切换旋转阀 2,用洗脱液(3.2.13)洗脱 1 min 后,切换旋转阀 3,继续用洗脱液(3.2.13)洗脱一定时间,将富集在分离柱上的钆和铽洗脱出来,分离液收集于 10 mL 或 25 mL 比色管中,阀 3 切换至原位。10min 后,将阀 2 切换至原位。因分离柱性能有差异,C272 微柱分离洗脱液采集时间的条件试验操作按附录 A。

3.5.4.3.3 测定钆和铽用试液的制备

于收集分离液的 10 mL 或 25 mL 比色管中,加入 0.50 mL 或 1.25 mL 铈内标溶液(3.2.30),以水稀释至刻度,混匀。

3.5.4.4 TODGA 分离基体后(钆和铽)测定用分析试液的制备

3.5.4.4.1 分离柱的准备

用 20 mL 硝酸(3.2.8)平衡分离柱,备用。

3.5.4.4.2 基体的分离

将试料(3.5.1)置于 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 水,5 mL 硝酸(3.2.6),1 mL 过氧化氢(3.2.3)低温加热至溶解完全,移入 50 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。准确移取 5.00 mL 分析试液,加入分离柱。打开阀口用 150 mL~200 mL 硝酸(3.2.8)淋洗分离柱(流速不大于 0.5 mL/min),分离基体铈,淋洗液排至废液杯中,直至淋洗液中铈的含量小于 1 μg/mL。然后用 20 mL 盐酸(3.2.5)洗脱,洗脱液排至废液杯中,继续用盐酸(3.2.5)洗脱待测元素,收集 40 mL 分离液于 50 mL 比色管中,加入 2.50 mL 铈内标溶液(3.2.30),以水稀释至刻度,混匀,待测。

3.5.5 标准系列溶液的配制

按表 11 准确移取相应的混合稀土标准溶液I(3.2.28)和混合稀土标准溶液II(3.2.29)于 6 个 100 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 铈内标溶液(3.2.30),以水稀释至刻度,混匀,待测。

表 11 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	0.1
3	0	1.00	1.0
4	1.00	0	10.0
5	2.00	0	20.0
6	5.00	0	50.0

3.5.6 测定

3.5.6.1 测量元素同位素质量数见表 12。



表 12 测量元素同位素质量数

元素	测定同位素质量数	元素	测定同位素质量数
La	139	Ho	165
Pr	141	Er	166
Nd	146,144	Tm	169
Sm	147,149	Yb	171
Eu	151	Lu	175
Gd <sup>a</sup>	160	Y	89
Tb <sup>a</sup>	159	Cs	133
Dy	163,164		
<sup>a</sup> 元素用于分离试液的测定。			

3.5.6.2 将空白试验(3.5.3)溶液,分析试液(3.5.4.2)、(3.5.4.3.3)或分析试液(3.5.4.4.2)与标准系列溶液(3.5.5)同时进行氦等离子体质谱测定。

### 3.6 分析结果的计算

待测稀土元素以质量分数  $w_2(X)$  计,其中(X)指不同的稀土元素,按公式(3)计算:

$$w_2(X) = \frac{k \cdot (\rho_3 - \rho_2) \cdot V_5 \cdot V_3 \times 10^{-9}}{m_2 \cdot V_4} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$k$  ——各元素单质与其氧化物的换算系数,见表 7,计算氧化物含量时, $k=1$ ;

$\rho_3$  ——分析试液(3.5.4.2)、(3.5.4.3.3)或分析试液(3.5.4.4.2)中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升( $\text{ng/mL}$ );

$\rho_2$  ——空白试验(3.5.3)溶液中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升( $\text{ng/mL}$ );

$V_5$  ——分析试液(3.5.4.2)、(3.5.4.3.3)或分析试液(3.5.4.4.2)中的体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$V_3$  ——试液总体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$m_2$  ——试料的质量,单位为克( $\text{g}$ );

$V_4$  ——分取试液体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )。

### 3.7 精密度

#### 3.7.1 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 13 数据采用线性内插法求得。

表 13 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	0.000 07	0.000 05	氧化镨	0.000 03	0.000 01
	0.000 13	0.000 03		0.000 12	0.000 01
	0.002 1	0.000 3		0.001 0	0.000 1
	0.011	0.001		0.009 4	0.000 8
	0.024	0.003		0.017	0.002
氧化铈	0.000 09	0.000 02	氧化钕	0.000 02	0.000 01
	0.004 0	0.000 3		0.000 11	0.000 02
	0.010	0.002		0.001 0	0.000 1
	0.018	0.002		0.009 5	0.000 7
氧化钐	0.000 05	0.000 02	氧化钐	0.000 02	0.000 01
	0.000 08	0.000 02		0.000 11	0.000 02
	0.001 5	0.000 2		0.001 0	0.000 1
	0.008 7	0.000 6		0.009 4	0.000 7
	0.019	0.002		0.016	0.002
氧化铈	0.000 03	0.000 02	氧化铈	0.000 02	0.000 01
	0.000 12	0.000 01		0.000 11	0.000 01
	0.001 0	0.000 1		0.001 0	0.000 1
	0.009 7	0.000 7		0.009 5	0.000 7
	0.019	0.002		0.018	0.002
氧化铈	0.000 05	0.000 05	氧化铈	0.000 02	0.000 01
	0.000 12	0.000 02		0.000 11	0.000 01
	0.001 0	0.000 1		0.001 0	0.000 1
	0.009 6	0.000 9		0.009 7	0.000 7
	0.018	0.002		0.016	0.002
氧化钕	0.000 12	0.000 02	氧化铈	0.000 12	0.000 02
	0.000 9	0.000 1		0.001 0	0.000 1
	0.009 6	0.002 0		0.010	0.002
	0.016	0.002		0.016	0.002
氧化铈	0.000 03	0.000 01	氧化铈	0.000 02	0.000 01
	0.000 12	0.000 01		0.000 10	0.000 01
	0.001 0	0.000 1		0.000 8	0.000 1
	0.009 5	0.000 7		0.008 7	0.000 5
	0.017	0.002		0.016	0.002

注：重复性限( $r$ )为  $2.8 \times s_r$ ,  $s_r$  为重复性标准差。



入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氧化钹。

4.2.9 氧化钆标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钆 [ $w(\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),低温加热至溶解完全,取下冷却,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。

4.2.10 氧化铈标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铈 [ $w(\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),低温加热至溶解完全,取下冷却,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。

4.2.11 氧化钪标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钪 [ $w(\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),低温加热至溶解完全,取下冷却,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 氧化钪。

4.2.12 氧化铽标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铽 [ $w(\text{Tb}_4\text{O}_7/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),加 2 mL 过氧化氢(4.2.3),低温加热至溶解完全,取下冷却至室温,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。

4.2.13 氧化镱标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镱 [ $w(\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.5),加 2 mL 过氧化氢(4.2.3),低温加热至溶解完全,取下冷却,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。

4.2.14 氧化铥标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铥 [ $w(\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),低温加热至溶解完全,取下冷却,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。

4.2.15 氧化铒标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铒 [ $w(\text{Er}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ]置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),低温加热至溶解完全,取下冷却,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。

4.2.16 氧化镱标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镱 [ $w(\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),低温加热至溶解完全,取下冷却,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。

4.2.17 氧化镱标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镱 [ $w(\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),低温加热至溶解完全,取下冷却,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。

4.2.18 氧化镱标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镱 [ $w(\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),低温加热至溶解完全,取下冷却,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。

4.2.19 氧化钇标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钇 [ $w(\text{Y}_2\text{O}_3/\text{REO}) \geq 99.999\%$ ,  $w(\text{REO}) \geq 99.5\%$ ],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),低温加热至溶解完全,取下冷却,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。

4.2.20 混合稀土标准溶液 I:分别移取 2.00 mL 各稀土氧化物标准贮存溶液(4.2.6~4.2.19)置于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1 mL 含各单一稀土氧化物分别为 20.0  $\mu\text{g}$ 。再将此溶液用硝酸(4.2.5)稀释成 1 mL 含各单一稀土氧化物分别为 1.00  $\mu\text{g}$  的标准溶液。

4.2.21 混合稀土标准溶液 II:移取 10.00 mL 混合稀土标准溶液 I(4.2.20)于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含各单一稀土氧化物分别为 100 ng。

4.2.22 铯内标溶液:称取 0.127 0 g 氯化铯(4.2.1),加 10 mL 水,溶解完全,加 10 mL 硝酸(4.2.4),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 铯。

4.2.23 铈内标溶液:称取 0.117 3 g 氯化铈(4.2.2),加 10 mL 水,溶解完全,加 10 mL 硝酸(4.2.4),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 铈。

4.2.24 混合内标溶液:分别移取铈内标溶液(4.2.22)和铈内标溶液(4.2.23)各 1.00 mL 于同一 1 000 mL 容量瓶中,加 10 mL 硝酸(4.2.4),用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1 mL 含铈和铈各 1  $\mu$ g。

4.2.25 氩气[ $\varphi(\text{Ar})\geq 99.99\%$ ]。

4.2.26 氦气[ $\varphi(\text{He})\geq 99.99\%$ ]。

4.2.27 氧气[ $\varphi(\text{O}_2)\geq 99.99\%$ ]。

4.2.28 氮气:氮气(V/V)=1:9。

### 4.3 仪器

电感耦合等离子体串联质谱仪,质量分辨率优于 $(0.8\pm 0.1)\text{amu}$ 。

### 4.4 试样

4.4.1 将氧化物试样在烘箱内于 105  $^{\circ}\text{C}$  烘 1 h,置于干燥器中,冷却至室温,立即称量。

4.4.2 金属试样去掉表面氧化层,取样后,立即称量。

### 4.5 分析步骤

#### 4.5.1 试料

按表 15 称取试样(4.4),精确至 0.000 1 g。

表 15 称样量

被测元素质量分数 %	试样量 g
0.000 02~0.005 0	0.25
>0.005 0~0.020	0.10

#### 4.5.2 测定次数

独立进行两次平行测定,取其平均值。

#### 4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

#### 4.5.4 分析试液的制备

将试料(4.5.1)置于 50 mL 烧杯中,加 5 mL 水、5 mL 硝酸(4.2.4)、2 mL 过氧化氢(4.2.3),低温加热至溶解完全,煮沸 2 min~3 min,取下,冷却至室温,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。分取 5.00 mL 试液于 50 mL 容量瓶中,加入 2.50 mL 混合内标溶液(4.2.24),用硝酸(4.2.5)稀释至刻度,混匀,待测。



#### 4.5.5 标准系列溶液的配制

按表 16 准确移取相应的混合稀土标准溶液I(4.2.20)和混合稀土标准溶液II(4.2.21)于 6 个 100 mL 容量瓶中,加入 2.50 mL 混合内标溶液(4.2.24),用硝酸(4.2.5)稀释至刻度,混匀,待测。

表 16 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	0.1
3	0	1.00	1.0
4	1.00	0	10.0
5	2.00	0	20.0
6	5.00	0	50.0

## 4.5.6 测定

## 4.5.6.1 测量元素同位素质量数、测定模式和内标元素选择

测量各元素时,仪器测定时选择的离子质量数见表 17。

表 17 测量元素同位素质量数

元素	同位素质量数 $Q_1$	测定质量数 $Q_2$	碰撞/反应气	内标元素
La	139	155	氧气	Cs
Pr	141	157	氧气	Cs
Nd	146	—	无	Cs
Sm	147	—	无	Cs
Eu	151	—	无	Cs
Gd	160	176	氧气	Tl
Tb	159	174	氨气	Tl
Dy	163	—	无	Tl
Ho	165	—	无	Tl
Er	166	—	无	Tl
Tm	169	—	无	Tl
Yb	171	—	无	Tl
Lu	175	191	氧气	Tl
Y	89	105	氧气	Cs

注:  $Q_1$  为仪器的第一级质谱的质量数,  $Q_2$  为仪器的第二级质谱的质量数。

## 4.5.6.2 测定

将空白试验(4.5.3)溶液、分析试液(4.5.4)与标准系列溶液(4.5.5)同时用电感耦合等离子体串联质谱仪,以 1 mL 含铈 50.0 ng 和铈 50.0 ng 的混合内标溶液做内标进行测定。

## 4.6 分析结果的计算

待测稀土元素以质量分数  $w_3(X)$  计,其中(X)指不同的稀土元素,按式(4)计算:

$$w_3(X) = \frac{k \cdot (\rho_5 - \rho_4) \cdot V_8 \cdot V_6 \times 10^{-9}}{m_3 \cdot V_7} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$k$  ——各元素单质与其氧化物的换算系数,见表 7,计算氧化物含量时, $k=1$ ;

$\rho_5$  ——待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升( $\text{ng/mL}$ );

$\rho_4$  ——空白试验(4.5.3)溶液中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升( $\text{ng/mL}$ );

$V_8$  ——分析试液(4.5.4)的体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$V_6$  ——试液总体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$m_3$  ——试料的质量,单位为克( $\text{g}$ );

$V_7$  ——分取试液的体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )。

## 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 18 数据采用线性内插法求得。

表 18 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	0.000 02	0.000 01	氧化镨	0.000 02	0.000 01
	0.000 2	0.000 1		0.000 2	0.000 1
	0.004 9	0.000 1		0.005 1	0.000 1
	0.020	0.001		0.016	0.001
氧化铈	0.000 05	0.000 01	氧化钪	0.000 02	0.000 01
	0.000 3	0.000 1		0.000 2	0.000 1
	0.005 1	0.000 1		0.005 3	0.000 1
	0.014	0.001		0.016	0.001
氧化钕	0.000 02	0.000 01	氧化铪	0.000 02	0.000 01
	0.000 3	0.000 1		0.000 2	0.000 1
	0.005 4	0.000 1		0.005 1	0.000 1
	0.018	0.001		0.016	0.001
氧化钐	0.000 02	0.000 01	氧化铈	0.000 02	0.000 01
	0.000 2	0.000 1		0.000 2	0.000 1
	0.005 4	0.000 1		0.005 3	0.000 1
	0.017	0.001		0.016	0.001

表 18 (续)

被测元素	质量分数 %	重复性限( <i>r</i> ) %	被测元素	质量分数 %	重复性限( <i>r</i> ) %
氧化铈	0.000 02	0.000 01	氧化镱	0.000 03	0.000 01
	0.000 2	0.000 1		0.000 2	0.000 1
	0.005 4	0.000 1		0.005 1	0.000 1
	0.016	0.001		0.016	0.001
氧化钪	0.000 05	0.000 01	氧化镨	0.000 02	0.000 01
	0.000 2	0.000 1		0.000 2	0.000 1
	0.005 1	0.000 2		0.005 0	0.000 2
	0.015	0.001		0.015	0.001
氧化铽	0.000 05	0.000 01	氧化钇	0.000 02	0.000 01
	0.000 2	0.000 1		0.000 2	0.000 1
	0.005 2	0.000 2		0.005 1	0.000 1
	0.016	0.001		0.014	0.001
注：重复性限( <i>r</i> )为 $2.8\times s_r$ , $s_r$ 为重复性标准差。					

## 4.7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表 19 所列允许差。

表 19 允许差

被测元素	质量分数 %	允许差 %	被测元素	质量分数 %	允许差 %
氧化镨 氧化钪 氧化钇 氧化铽	0.000 05~0.000 2	0.000 1	氧化镧	0.000 02~0.000 1	0.000 1
		0.000 2	氧化铈	>0.000 1~0.000 3	0.000 1
	>0.000 2~0.000 5	0.000 4	氧化钕	>0.000 3~0.001 0	0.000 2
	>0.000 5~0.002 0	0.001 0	氧化铪	>0.001 0~0.003 0	0.000 5
	>0.002 0~0.005 0	0.002 0	氧化铈	>0.003 0~0.008 0	0.001 0
	>0.005 0~0.02 0		氧化铈	>0.008 0~0.020	0.002 0
			氧化镨		
			氧化钪		



## 5 质量保证和控制

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)校核一次本部分分析方法的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误,重新进行校核。



附 录 A  
(规范性附录)

C272 微柱分离洗脱液采集时间的条件试验操作

A.1 试剂

- A.1.1 氧化钆标准溶液:移取 2.00 mL 氧化钆标准贮存溶液(3.2.19)于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 硝酸(3.2.7),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含氧化钆为 20  $\mu\text{g}$ 。
- A.1.2 氧化铽标准溶液:移取 2.00 mL 氧化铽标准贮存溶液(3.2.20)于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 硝酸(3.2.7),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含氧化铽为 20  $\mu\text{g}$ 。
- A.1.3 氧化钆、氧化铽混合标准溶液:分别移取 5.00 mL 氧化钆标准溶液(A.1.1)和氧化铽标准溶液(A.1.2)于 200 mL 容量瓶中,用盐酸洗脱液(3.2.13)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 各含氧化钆、氧化铽为 500 ng。

A.2 仪器

见 3.3.2.1。

A.3 操作步骤

A.3.1 将氧化钆、氧化铽混合标准溶液(A.1.3)作为试验溶液,以下按照 3.5.4.3 操作,并分别设置不同的采集时间,计算氧化钆、氧化铽的回收率,记录在表 A.1 中。

表 A.1 不同采集时间的氧化钆、氧化铽回收率

采集时间 min	分离柱			
	Gd		Tb	
	测定值 ng	回收率 %	测定值 ng	回收率 %
5				
6				
7				
8				
9				
10				
12				
14				
16				
18				
20				

A.3.2 采集时间的确定:根据不同采集时间条件下,氧化钆、氧化铽的回收率情况,确定最佳采集时间,要求钆、铽的回收率在 95% 以上。