ICS 77.120.99
CCS H 14

中华人民共和国国家标准

GB/T 26416.1—2022
代替 GB/T 26416.1—2010

稀土铁合金化学分析方法 第1部分:稀土总量的测定

Chemical analysis methods for rare earth ferroalloy—Part 1:Determination of total rare earth content

2022-12-30 发布　　2023-07-01 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 26416《稀土铁合金化学分析方法》的第1部分。GB/T 26416已经发布了以下部分：

——第1部分：稀土总量的测定；

——第2部分：稀土杂质含量的测定　电感耦合等离子体发射光谱法；

——第3部分：钙、镁、铝、镍、锰量的测定　电感耦合等离子体发射光谱法；

——第4部分：铁量的测定　重铬酸钾滴定法；

——第5部分：氧含量的测定　脉冲-红外吸收法。

本文件代替GB/T 26416.1—2010《镝铁合金化学分析方法　第1部分：稀土总量的测定　重量法》，与GB/T 26416.1—2010相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 更改了适用范围，由“镝铁合金”更改为“稀土铁合金”，方法1草酸盐重量法的测定范围(质量分数)从“70.00%～90.00%”更改为“10.00%～90.00%”(见第1章，2010年版的第1章)；

b) 更改了方法1坩埚的材质(见4.3.3，2010年版的4.3)；

c) 更改了方法1的试料称样量(见4.5.1，2010年版的6.1)；

d) 更改了方法1的过氧化氢和草酸溶液的用量(见4.5.4.2，2010年版的6.4.2)；

e) 更改了方法1的草酸沉淀和烧杯的洗涤次数(见4.5.4.3，2010年版的6.4.3)；

f) 增加了方法1的草沉滤液中稀土含量的测定(见4.5.5)；

g) 更改了方法1的计算公式(见4.6.1，2010年版的第7章)，增加了钬铁合金和钇铁合金测定结果的补正计算(见4.6.2)；

h) 增加了方法2　(乙二胺四乙酸二钠)EDTA滴定法(见第5章)；

i) 增加了方法3　电感耦合等离子体发射光谱法(见第6章)；

j) 更改了“精密度”，并将“允许差”更改为“再现性”(见4.7、5.7、6.8，2010年版的第8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：包头稀土研究院、赣州晨光稀土新材料有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、内蒙古自治区稀土产品质量监督检验研究院、福建省长汀金龙稀土有限公司、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、赣州湛海新材料科技有限公司、包头华美稀土高科有限责任公司、山东南稀金石新材料有限公司、内蒙古希捷环保科技有限责任公司、包头天和磁材科技股份有限公司、中化地质矿山总局浙江地质勘察院。

本文件主要起草人：王东杰、高立红、王素梅、杨学正、赵文怡、张秀艳、李欣欣、邢嵘嵘、刘丹娜、陈燕、田佳、曹俊杰、凌乐玖、修迎、李淑萍、韩颖、王贵超、王可、温世薇、刘荣丽、宋毅程、王金凤、崔春燕、徐静、林英、薛建萍、刘志勇、张晓虹、董义、王现利、吴英昕、罗威、胡改霞、王春水、周红梅、李明来。

本文件于2010年首次发布，本次为第一次修订。

引　言

本文件所指稀土铁合金为铁与一种或多种稀土元素组成的中间合金，一般采用熔盐电解法或熔配法制得，主要作为添加剂用于钕铁硼永磁材料、磁致伸缩材料、光磁记录材料等磁性材料或作为脱氧剂、添加剂等用于钢铁冶炼。化学成分是稀土铁合金的重要考核指标。GB/T 26416 整合了行业标准XB/T 616—2012《钆铁合金化学分析方法》、XB/T 621—2016《钬铁合金化学分析方法》、XB/T 623—2018《铈铁合金化学分析方法》、XB/T 624—2018《钇铁合金化学分析方法》，建立针对目前所有实现规模化生产的稀土铁合金（包括镧铁、铈铁、镧铈铁、钕铁、镝铁、钆铁、钬铁和钇铁等）生产、应用中需要考核的指标的化学分析方法标准，包括稀土总量、稀土杂质含量、非稀土杂质含量的检测等。根据检测对象和检测手段的不同以及基体的差异等，GB/T 26416 拟由 9 个部分构成：

——第 1 部分：稀土总量的测定；

——第 2 部分：稀土杂质含量的测定　电感耦合等离子体发射光谱法；

——第 3 部分：钙、镁、铝、镍、锰量的测定　电感耦合等离子体发射光谱法；

——第 4 部分：铁量的测定　重铬酸钾滴定法；

——第 5 部分：氧含量的测定　脉冲-红外吸收法；

——第 6 部分：钼、钨、钛量的测定　电感耦合等离子体发射光谱法；

——第 7 部分：碳、硫量的测定　高频-红外吸收法；

——第 8 部分：硅量的测定　光度法；

——第 9 部分：磷量的测定　铋磷钼蓝分光光度法。

上述各个部分标准通过明确适用范围、规范试剂、材料、试验设备和步骤，并经过多家实验室反复的试验和验证给出精密度数据，增强了不同试验室间数据的一致性和可比性，为稀土铁合金的品质核查建立严谨、规范的标准化工作基础。

本次对 GB/T 26416.1 的修订增加了 EDTA 滴定法测定稀土总量（方法 2）和电感耦合等离子体发射光谱法（方法 3）测定主要稀土元素含量，不仅为用户提供了更多的测试方法的选择，还提供了稀土总量与各主要稀土元素量不同测试对象的选择。3 个方法的精密度数据均是在 2020 年由 6 家试验室对 6 个不同含量的水平样品进行共同试验确定的，每个实验室对每个水平的稀土总量在重复性条件下独立测定 11 次，共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

稀土铁合金化学分析方法 第1部分:稀土总量的测定

1 范围

本文件规定了稀土铁合金中稀土总量的测定方法,包括3个方法:草酸盐重量法(方法1)、EDTA滴定法(方法2)、电感耦合等离子体发射光谱法(方法3)。

本文件适用于稀土铁合金中稀土总量的测定,方法1和方法2适用于稀土铁合金中稀土总量的测定,测定范围(质量分数):10.00%~90.00%;方法3适用于镧铁合金、铈铁合金、镧铈铁合金中主稀土元素量的测定,测定范围(质量分数):1.00%~20.00%。测定范围重叠部分以方法1作为仲裁方法。

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 草酸盐重量法(方法1)

4.1 方法提要

试料用盐酸溶解,用过氧化氢氧化二价铁,pH在1.8~2.0范围的条件下,以草酸溶液沉淀稀土,分离铁,在950 ℃的条件下将草酸稀土灼烧成氧化物,称其质量。对于钬铁合金和钇铁合金滤液中钬和钇用电感耦合等离子体发射光谱法测定,补正结果。

4.2 试剂或材料

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实验室GB/T 6682规定的二级及以上蒸馏水或去离子水或相当纯度的水,液体试剂均保存于塑料瓶中。优先使用有证标准溶液。

4.2.1 盐酸(ρ=1.19 g/mL)。

4.2.2 硝酸(ρ=1.42 g/mL)。

4.2.3 高氯酸(ρ=1.67 g/mL)。

4.2.4 草酸溶液(ρ=100 g/L)。

4.2.5 过氧化氢[$w(H_2O_2)\geqslant30\%$]。

4.2.6 草酸洗液(ρ=2 g/L)。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

4.2.7　氨水(1+1)。

4.2.8　盐酸(1+1)。

4.2.9　间甲酚紫指示剂(ρ=1 g/L,乙醇溶液)。

4.2.10　精密 pH 试纸(0.5～5.0)。

4.2.11　氧化钇标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 ℃灼烧 1 h 的氧化钇[$w(Y_2O_3/REO)\geqslant$99.99%),w(REO)≥99.5%],置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(4.2.1),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,再将此溶液移取 5.00 mL 于预先加入 5 mL 盐酸(4.2.1)的 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 50 μg 氧化钇。

4.2.12　氧化钬标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 经 950 ℃灼烧 1 h 的氧化钬[$w(Ho_2O_3/REO)\geqslant$99.99%),w(REO)≥99.5%],置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(4.2.1),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,再将此溶液移取 5.00 mL 于预先加入 5 mL 盐酸(4.2.1)的 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含 50 μg 氧化钬。

4.2.13　氩气(体积分数≥99.99%)。

4.3　仪器设备

4.3.1　电子天平:分度值 0.1 mg。

4.3.2　高温炉:温度上限不低于 100 0 ℃。

4.3.3　坩埚(铂坩埚或瓷坩埚)。

4.3.4　电感耦合等离子体发射光谱仪。

在仪器正常的工作状态下,凡达到下列指标均可使用:

——分辨率:小于 0.008 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%。

4.4　样品

块状样品去掉表面氧化层,制成 2 mm～4 mm 的屑状或粒状;屑状或粒状样品应密封保存。每种样品取样量不少于 10 g。制备好的样品应及时检测,避免氧化。

4.5　试验步骤

4.5.1　试料

按表 1 称取样品,精确至 0.000 1 g。

表 1　称样量与分取体积

稀土总量测定范围(质量分数) %	称样量 g	试液总体积 mL	分取试液体积 mL
10.00～50.00	2.0	100	20.00
>50.00～90.00	2.0	100	10.00

4.5.2　平行试验

平行做两份试验。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 草酸盐重量法测定

4.5.4.1 将试料(4.5.1)置于 300 mL 烧杯中,用水润湿,缓慢加入 30 mL 盐酸(4.2.1),2 滴过氧化氢(4.2.5)助溶,盖上表面皿加热至试料(4.5.1)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。

4.5.4.2 按表 1 移取试液(4.5.4.1)于 300 mL 烧杯中,用水稀释至约 150 mL,加热至沸,加入 2 mL 过氧化氢(4.2.5),在不断搅拌下加入 60 mL 近沸的草酸溶液(4.2.4),加入 4 滴～6 滴间甲酚紫指示剂(4.2.9),用氨水(4.2.7)和盐酸(4.2.8)调至溶液呈橘黄色(pH 为 1.8～2.0);或用氨水(4.2.7)、盐酸(4.2.8)和精密 pH 试纸(4.2.10)调节 pH 为 2.0。于 80 ℃～90 ℃水浴保温 40 min,冷却至室温,放置 2 h。

4.5.4.3 用慢速定量滤纸过滤,将沉淀全部转移至滤纸上,用草酸洗液(4.2.6)洗涤烧杯 2 次～3 次并用小块滤纸擦净烧杯,洗涤沉淀 8 次～10 次。滤纸(包括擦洗烧杯的滤纸)和沉淀置于已恒重的坩埚中,烘干,灰化,于 950 ℃的高温炉(4.3.2)中灼烧 40 min,取出。将坩锅及烧成的氧化稀土置于干燥器中,冷却至室温,称其质量。重复此操作,直至质量恒定。

4.5.5 ICP-OES 测定草沉滤液中稀土含量(仅适用于钬铁合金、钇铁合金样品)

4.5.5.1 分析试液的制备

将 4.5.4.3 所得滤液定容于 250 mL 容量瓶中,移取 50.00 mL 试液于 300 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(4.2.2)和 10 mL 高氯酸(4.2.3),蒸发至冒尽白烟,取下冷却。加入 10 mL 盐酸(4.2.8),用水吹洗杯壁,加热至沸腾,使盐类完全溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,待测。

4.5.5.2 系列标准溶液的配制

移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 氧化钇标准贮存溶液(4.2.11)或氧化钬标准贮存溶液(4.2.12)于一组 50 mL 容量瓶中,各加入 2 mL 盐酸(4.2.1),用水稀释至刻度,混匀,待测。

4.5.5.3 空白试验

随同 4.5.5.1 做空白试验。

4.5.5.4 工作曲线的绘制与测定

4.5.5.4.1 推荐分析谱线波长

推荐分析谱线波长见表 2。

表 2 推荐分析谱线波长

单位为纳米

元素	分析谱线波长	元素	分析谱线波长
钇	377.433	钬	345.600

4.5.5.4.2 工作曲线的绘制

在选定仪器工作条件下,将系列标准溶液(4.5.5.2)用选定的分析谱线进行氩等离子体光谱测定。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

以待测元素光信号强度为纵坐标，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≥0.999 5。

4.5.5.4.3 空白试液的测定

在工作曲线(4.5.5.4.2)符合测定的要求后，将空白试验用溶液(4.5.5.1)用选定的分析谱线进行氩等离子体光谱测定。仪器根据工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出空白试液中待测元素的质量浓度。

4.5.5.4.4 分析试液的测定

在工作曲线(4.5.5.4.2)符合测定的要求后，将分析试液(4.5.5.3)用选定的分析谱线进行氩等离子体光谱测定。仪器根据工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出分析试液中待测元素的质量浓度。

4.6 试验数据处理

4.6.1 草酸盐重量法测定

稀土总量以质量分数(w_1)计，按式(1)计算：

$$w_1=\frac{(m_2-m_1-m_0)Vk}{V_0m}\times 100\% \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

m_2——稀土氧化物与坩埚的质量，单位为克(g)；

m_1——空坩埚的质量，单位为克(g)；

m_0——空白的质量，单位为克(g)；

V——试液总体积，单位为毫升(mL)；

k——稀土氧化物换算成稀土金属的换算系数；

V_0——移取试液体积，单位为毫升(mL)；

m——试料的质量，单位为克(g)。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表3中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果，所得结果保留两位有效数字，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

4.6.2 ICP-OES测定草沉滤液中稀土含量补正测定(仅适用于钬铁合金、钇铁合金样品)

稀土总量以质量分数(w_2)计，按式(2)计算：

$$w_2=w_1+\frac{k(\rho-\rho_0)V_1V_2\times 10^{-6}}{V_3m}\times 100\% \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：

w_1——草酸盐重量法测定的稀土总量；

k——稀土氧化物换算成稀土金属的换算系数；

m——试料的质量，单位为克(g)；

ρ——计算机输出的试样溶液中钬或钇的量，单位为微克每毫升(μg/mL)；

ρ_0——计算机输出的空白溶液中钬或钇的量，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V_1——滤液分析试液体积，单位为毫升(mL)；

V_2——滤液总体积，单位为毫升(mL)；

V_3——移取滤液体积，单位为毫升(mL)。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表3中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果，所得结果保留两位有效数字，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

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3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3 重复性

试料	质量分数 %	重复性限(r) %
镧铈铁合金	9.84	0.25
钕铁合金	21.91	0.26
钕铁合金	43.65	0.38
钇铁合金	59.62	0.41
镝铁合金	79.58	0.45
镧铁合金	84.46	0.46

4.7.2 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4数据采用线性内插法或外延法求得。

表4 再现性限

试料	质量分数 %	再现性限(R) %
镧铈铁合金	9.84	0.27
钕铁合金	21.91	0.32
钕铁合金	43.65	0.39
钇铁合金	59.62	0.60
镝铁合金	79.58	0.68
镧铁合金	84.46	0.76

5 EDTA滴定法(方法2)

5.1 方法提要

试料用硝酸溶解,氢氟酸沉淀稀土,分离大量的铁及微量的硅、镍等共存元素。随后用硝酸-高氯酸溶解沉淀稀土,盐酸提取。采用乙酰丙酮掩蔽铁等离子,在pH 5.5条件下,以二甲酚橙为指示剂,用EDTA标准溶液滴定稀土,计算得出试料中的稀土含量。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

5.2 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 规定的二级及以上蒸馏水或去离子水或纯度相当的水，液体试剂均保存于塑料瓶中。优先使用有证标准溶液。

5.2.1 抗坏血酸。

5.2.2 硝酸(ρ=1.42 g/mL)。

5.2.3 氢氟酸(ρ=1.13 g/mL)。

5.2.4 高氯酸(ρ=1.67 g/mL)。

5.2.5 过氧化氢[$w(H_2O_2)\geqslant30\%$]。

5.2.6 盐酸溶液(1+1)。

5.2.7 氨水溶液(1+1)。

5.2.8 硝酸-氢氟酸溶液(2+2+96)。

5.2.9 乙酰丙酮溶液(5+95)。

5.2.10 二甲酚橙指示剂(ρ=2 g/L)。

5.2.11 甲基橙指示剂(ρ=2 g/L)。

5.2.12 对硝基酚指示剂(ρ=2 g/L)。

5.2.13 六次甲基四胺溶液(pH=5.5)：称取 200 g 六次甲基四胺于 500 mL 烧杯中，加入 200 mL 水溶解，加入 70 mL 盐酸溶液(5.2.6)，用水定容至 1 L 容量瓶中，混匀。

5.2.14 锌标准溶液(1.000 g/L)：称取 0.200 0 g 纯锌(Zn>99.99%)于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 水，10 mL 盐酸溶液(5.2.6)，加热至完全溶解，冷却后移入 200 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸溶液(5.2.6)，用水稀释至刻度，混匀。

5.2.15 EDTA 标准滴定溶液($c\approx0.01$ mol/L)：称取约 15 g EDTA 于 250 mL 烧杯中，加入 100 mL～200 mL 水溶解，用水定容于 2 L 容量瓶中，混匀。移取 25.00 mL 锌标准溶液(5.2.14)于 250 mL 三角瓶中，加入 50 mL 水，1 滴甲基橙指示剂(5.2.11)，用盐酸溶液(5.2.6)和氨水溶液(5.2.7)调节溶液刚变为黄色，加入 5 mL 六次甲基四胺溶液(5.2.13)，2 滴二甲酚橙指示剂(5.2.10)，用 EDTA 标准滴定溶液(5.2.15)滴定至溶液由红色刚变为黄色即为终点。平行标定 3 份，所消耗的 EDTA 标准滴定溶液(5.2.15)体积的极差值不应超过 0.10 mL，取其平均值。

EDTA 标准滴定溶液的实际浓度以 c 计，单位为摩尔每升(mol/L)，按式(3)计算：

$$c=\frac{\rho_1\times V_4}{V_5\times 65.39} \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中：

ρ_1 ——锌标准溶液的浓度，单位为克每升(g/L)；

V_4 ——分取锌标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_5 ——滴定锌消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

65.39——锌的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.3 仪器设备

电子天平：分度值 0.1 mg。

5.4 样品

块状样品去掉表面氧化层，制成 2 mm～4 mm 的屑状或粒状；屑状或粒状样品应密封保存。每种样品取样量不少于 10 g。制备好的样品应及时检测，避免氧化。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

按表5称取样品(5.4),精确至0.000 1 g。

表5 称样量与分取体积

稀土总量测定范围(质量分数) %	称样量 g	移取试液体积 mL	
		除钇铁外的稀土铁合金	钇铁合金
10.00～30.00	1.0	20.00	10.00
＞30.00～60.00	1.0	10.00	5.00
＞60.00～90.00	0.5	10.00	5.00

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 测定

5.5.4.1 将试料(5.5.1)置于300 mL烧杯中,用水润湿,缓慢加入20 mL硝酸(5.2.2),盖上表面皿加热溶解,样品溶解不完全时,加入过氧化氢(5.2.5)助溶,至试料溶解完全,冷却至室温,移入250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.5.4.2 按表5移取适量试液于聚四氟乙烯烧杯中,加入少许纸浆,15 mL硝酸(5.2.2),在不断搅拌下加入15 mL氢氟酸(5.2.3),用水冲洗杯壁,室温放置15 min。用慢速包角滤纸过滤,用小块滤纸擦拭烧杯内壁,用硝酸-氢氟酸洗液(5.2.8)洗涤烧杯3次,沉淀(连同小块擦拭滤纸)6次～8次。

5.5.4.3 将沉淀连同滤纸置于300 mL玻璃烧杯中,加入15 mL～20 mL硝酸(5.2.2)、10 mL高氯酸(5.2.4),盖上表面皿,加热破坏滤纸,溶解沉淀。继续加热至冒高氯酸白烟,并蒸至近干。取下,稍冷后,用水冲洗表面皿及杯壁,加入水至100 mL,加热溶解盐类,冷却至室温,待用。

5.5.4.4 加入100 mL水,加入2滴对硝基酚指示剂(5.2.12),0.2 g抗坏血酸(5.2.1),用氨水溶液(5.2.7)调节溶液刚变为黄色,盐酸溶液(5.2.6)调为无色,加入5 mL乙酰丙酮溶液(5.2.9),5 mL六次甲基四胺溶液(5.2.13),2滴二甲酚橙指示剂(5.2.10),用EDTA标准滴定溶液(5.2.15)滴定至溶液由红色刚变为黄色即为终点。

5.6 试验数据处理

5.6.1 稀土总量的计算

稀土总量以质量分数(w_1)计,按式(4)计算:

$$w_1=\frac{(V_6-V_7)\cdot c\times M\times 10^{-3}\times V_8}{V_9 m_3}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(4)$$

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

式中：

c ——EDTA 标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_6 ——滴定试液时消耗 EDTA 标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_7 ——空白试液时消耗 EDTA 标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m_3 ——试料的质量，单位为克(g)；

V_8 ——试液总体积，单位为毫升(mL)；

V_9 ——移取试液体积，单位为毫升(mL)；

M ——稀土元素的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表 6 中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果，所得结果保留两位有效数字，数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

注：当测定镧铈铁合金样品中稀土总量时，式(3)中 M 为镧铈的平均摩尔质量。

5.6.2 镧铈的平均摩尔质量的计算

镧铈的平均摩尔质量以 M 计，按式(5)计算：

$$M=\frac{m_{La}+m_{Ce}}{m_{La}/M_{La}+m_{Ce}/M_{Ce}} \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：

m_{La} ——镧铈中镧的质量，单位为克(g)；

m_{Ce} ——镧铈中铈的质量，单位为克(g)；

M_{La} ——镧的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

M_{Ce} ——铈的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.7 精密度

5.7.1 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 6 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 6 重复性

试料	质量分数 %	重复性限(r) %
镧铈铁合金	10.16	0.23
钕铁合金	29.25	0.27
钕铁合金	43.59	0.29
钇铁合金	59.77	0.42
镝铁合金	79.37	0.50
镧铁合金	84.41	0.51

5.7.2 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 7 数据采用线性内插法或外延法求得。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

表 7　再现性限

试料	质量分数 %	再现性限(R) %
镧铈铁合金	10.16	0.35
钕铁合金	29.25	0.43
钕铁合金	43.59	0.45
钇铁合金	59.77	0.54
镝铁合金	79.37	0.64
镧铁合金	84.41	0.65

6　电感耦合等离子体发射光谱法(方法 3)

6.1　方法提要

试料经盐酸溶解,在稀盐酸介质中,直接以氩等离子体光源激发,用标准曲线法进行光谱测定。

6.2　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 规定的二级及以上蒸馏水或去离子水或纯度相当的水,液体试剂均保存于塑料瓶中。优先使用有证标准溶液。

6.2.1　过氧化氢[$w(H_2O_2)\geqslant30\%$]。

6.2.2　硝酸(1+1)。

6.2.3　盐酸(1+1)。

6.2.4　盐酸(1+19)。

6.2.5　镧标准贮存溶液:准确称取 1.172 8 g 经 950 ℃灼烧 1 h 的氧化镧[$w(La_2O_3/REO)\geqslant99.99\%$,$w(REO)\geqslant99.5\%$],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(6.2.3),加热至溶解完全,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 镧。再将此溶液用盐酸(6.2.4)稀释成 1 mL 含 100 μg 镧的标准溶液。

6.2.6　铈标准贮存溶液:准确称取 1.228 4 g 经 950 ℃灼烧 1 h 的氧化铈[$w(CeO_2/REO)\geqslant99.99\%$,$w(REO)\geqslant99.5\%$],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(6.2.2),低温加热,并滴加过氧化氢(6.2.1)至溶解完全,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铈。再将此溶液用盐酸(6.2.4)稀释成 1 mL 含 100 μg 铈的标准溶液。

6.2.7　氩气(体积分数≥99.99%)。

6.3　仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪。

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 0.008 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 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

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

溶液，计算 6 次测量值的 RSD≤2.0%。

6.4 样品

块状样品去掉表面氧化层，制成 2 mm～4 mm 屑状或粒状；屑状或粒状样品应密封保存。每种样品取样量不少于 10 g。制备好的样品应及时检测，避免氧化。

6.5 试验步骤

6.5.1 试料

称取 0.50 g 样品(6.4)，精确至 0.000 1 g。

6.5.2 平行测定

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 分析试液的制备

6.5.4.1 将试料(6.5.1)置于 100 mL 烧杯中，加少量水润湿，缓慢加入 20 mL 盐酸(6.2.3)，待剧烈反应停止后，加入 1 mL 过氧化氢(6.2.1)加热至溶解完全，取下，冷却至室温，将溶液移入 250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

6.5.4.2 分取 5.00 mL 试液(6.5.4.1)于 100 mL 容量瓶中，用盐酸(6.2.4)稀释至刻度，混匀，待测。

6.5.5 系列标准溶液的配制

移取 0 mL、0.50 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL 镧标准贮存溶液(6.2.5)或铈标准贮存溶液(6.2.6)于一组 50 mL 容量瓶中，各加入盐酸(6.2.4)稀释至刻度，混匀，待测。

6.6 工作曲线绘制与测定

6.6.1 推荐分析谱线波长

推荐分析谱线波长见表 8。

表 8 推荐分析谱线波长

单位为纳米

元素	分析谱线波长
镧	492.098、398.852
铈	447.124、413.380

6.6.2 工作曲线的绘制

在选定仪器工作条件下，将系列标准溶液(6.5.5)用选定的分析谱线进行氩等离子体光谱测定。以待测元素光信号强度为纵坐标，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≥0.999 5。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

6.6.3 空白试液的测定

在工作曲线(6.6.2)符合测定的要求后,将空白试验用溶液(6.5.3)用选定的分析谱线进行氩等离子体光谱测定。仪器根据工作曲线,自动进行数据处理,计算并输出空白试液中待测元素的质量浓度。

6.6.4 分析试液的测定

在工作曲线(6.6.2)符合测定的要求后,将分析试液(6.5.4.2)用选定的分析谱线进行氩等离子体光谱测定。仪器根据工作曲线(6.6.2),自动进行数据处理,计算并输出分析试液中待测元素的质量浓度。

6.7 试验数据处理

稀土元素量以质量分数(w)计,按式(6)计算:

$$w=\frac{(\rho_2-\rho_3)V_{10}V_{11}\times10^{-6}}{V_{12}m_4}\times100\% \qquad \cdots\cdots(6)$$

式中:

ρ_2 ——计算机输出的分析试液(6.5.4.2)中待测稀土元素的质量浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

ρ_3 ——计算机输出的空白试液(6.5.3)中待测稀土元素的质量浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V_{10}——分析试液体积,单位为毫升(mL);

V_{11}——试液总体积,单位为毫升(mL);

m_4 ——试料的质量,单位为克(g);

V_{12}——移取试液体积,单位为毫升(mL)。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表 9 中相应重复性限时,取其平均值作为测定结果,所得结果保留两位有效数字,数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

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或外延法求得。

表 9 重复性限

试料	元素	质量分数 %	重复性限(r) %
镧铈铁合金	镧	1.24	0.09
		3.52	0.19
		7.24	0.23
	铈	2.32	0.16
		6.27	0.22
		12.88	0.40
镧铁合金	镧	4.59	0.20
		9.45	0.36
		18.75	0.63

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

表 9　重复性限（续）

试料	元素	质量分数 %	重复性限(r) %
铈铁合金	铈	10.51	0.39
		20.31	0.69

6.8.2　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 10 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 10　再现性

试料	元素	质量分数 %	重复性限(r) %
镧铈铁合金	镧	1.24	0.09
		3.52	0.19
		7.24	0.25
	铈	2.32	0.17
		6.27	0.23
		12.88	0.43
镧铁合金	镧	4.59	0.22
		9.45	0.37
		18.75	0.64
铈铁合金	铈	10.51	0.41
		20.31	0.70

粉体圈 www.360powder.com 标准下载