ICS 77.120.99
CCS H 14

中华人民共和国国家标准

GB/T 16477.1—2024
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、十五个稀土元素含量的测定

Chemical analysis methods of silicon-based composite rare earth ferroalloy and RE-Mg ferro-silicon alloy—Part 1: Determination of total rare earth and fifteen rare earth elements contents

2024-04-25 发布　　2024-04-25 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 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：氧化镁含量的测定　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：

a) 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）；

b) 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）；

c) 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）；

d) 更改了方法一的仪器设备、试验步骤、测定、试验数据处理、精密度的要求（见第4章，2010年版的第4章、第6章、第7章、第8章）；

e) 更改了方法二的仪器设备、试验步骤、测定、试验数据处理、精密度的要求（见第5章，2010年版的第14章、第15章、第16章）；

f) 删除了质量保证和控制（见2010年版的第9章、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、国合通用测试评价认证股份公司、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、薛建萍、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、孙二凤、吕楠楠、王新。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1996年首次发布为GB/T 16477.1—1996，2010年第一次修订；

——本次为第二次修订。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

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，可以增强不同实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。

GB/T 16477《稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法》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：氧化镁含量的测定　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。

稀土硅铁合金和稀土镁硅铁合金产品中稀土总量以及相关稀土元素的含量在交易中是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。本文件精密度数据是在 2023 年，由 8 家实验室对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 22 个不同水平样品进行协同试验确定的。每家实验室对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。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

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

警告——使用本文件的人员应具备正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者应具有一定的专业知识和技能并充分认识到不当的操作可能引起的气体泄漏、电流泄漏、火灾或其他严重后果。

1　范围

本文件描述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原子发射光谱法(方法一)和EDTA滴定法(方法二)。方法一测定范围见表1。方法二测定范围见表2。

表1　方法一测定范围

测定元素	质量分数 %	测定元素	质量分数 %
镧	0.030～10.00	镝	0.030～0.50
铈	0.030～10.00	钬	0.030～0.50
镨	0.030～0.50	铒	0.030～0.50
钕	0.030～0.50	铥	0.030～0.50
钐	0.030～0.50	镱	0.030～0.50
钪	0.030～0.50	镥	0.030～0.50
钆	0.030～0.50	钇	0.030～10.00
铽	0.030～0.50	稀土总量	0.50～10.00

表2　方法二测定范围

测定元素	质量分数 %	测定元素	质量分数 %
镧	0.050～40.00	镝	0.050～2.00
铈	0.050～40.00	钬	0.050～2.00
镨	0.050～2.00	铒	0.050～2.00
钕	0.050～2.00	铥	0.050～2.00
钐	0.050～2.00	镱	0.050～2.00
钪	0.050～2.00	镥	0.050～2.00
钆	0.050～2.00	钇	0.050～40.00
铽	0.050～2.00	稀土总量	10.00～40.00

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

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 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

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 电感耦合等离子体发射光谱法(方法一)

4.1 方法提要

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，稀土在氨水中沉淀分离镁、钙等杂质元素。在稀盐酸介质中，以电感耦合等离子体发射光谱仪直接测定十五个稀土元素的质量浓度，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

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上的试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。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 氧化镧 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(La_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.2 氧化铈 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(CeO_2/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.3 氧化镨 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Pr_6O_{11}/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.4 氧化钕 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Nd_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.5 氧化钐 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Sm_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.6 氧化铕 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Eu_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.7 氧化钆 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Gd_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至室温。

4.2.8 氧化铽 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Tb_4O_7/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧1 h后在干燥器中冷却至

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

室温。

4.2.9 氧化镝 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Dy_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

4.2.10 氧化钬 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Ho_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

4.2.11 氧化铒 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Er_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

4.2.12 氧化铥 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Tm_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

4.2.13 氧化镱 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Yb_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

4.2.14 氧化镥 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Lu_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

4.2.15 氧化钇 $w(REO)\geqslant 99.5\%$，$w(Y_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$，950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

4.2.16 过氧化氢[$w(H_2O_2)\geqslant 30\%$]。

4.2.17 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

4.2.18 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL)。

4.2.19 高氯酸($\rho=1.66$ g/mL)。

4.2.20 氨水($\rho=0.90$ g/mL)

4.2.21 硝酸(1+1)。

4.2.22 盐酸(1+1)。

4.2.23 氢氟酸洗液：100 mL 水中含 2 mL 氢氟酸(4.2.18)。

4.2.24 氯化铵-氨水洗液：100 mL 水中含 2 g 氯化铵和 2 mL 氨水(4.2.20)。

4.2.25 盐酸洗液：100 mL 水中含 4 mL 盐酸(4.2.22)。

4.2.26 镧标准贮存溶液：称取 0.234 6 g 氧化镧(4.2.1)，置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸(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 1 mg 镧。

4.2.27 铈标准贮存溶液：称取 0.245 7 g 氧化铈(4.2.2)，置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸(4.2.21)，少量过氧化氢(4.2.16)，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。

4.2.28 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(4.2.3)、0.233 3 g 氧化钕(4.2.4)、0.231 9 g 氧化钐(4.2.5)、0.231 6 g 氧化铕(4.2.6)、0.230 5 g 氧化钆(4.2.7)、0.235 3 g 氧化铽(4.2.8)、0.229 6 g 氧化镝(4.2.9)、0.229 1 g 氧化钬(4.2.10)、0.228 7 g 氧化铒(4.2.11)、0.228 4 g 氧化铥(4.2.12)、0.227 8 g 氧化镱(4.2.13)、0.227 5 g 氧化镥(4.2.14)，置于 200 mL 烧杯中，加入 60 mL 硝酸(4.2.21)，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 含镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥各 1 mg。

4.2.29 钇标准贮存溶液：称取 0.254 0 g 氧化钇(4.2.15)，置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸(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 1 mg 钇。

4.2.30 空白试验用标准贮存溶液：分别移取 2.00 mL 镧标准贮存溶液(4.2.26)、2.00 mL 铈标准贮存

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

溶液(4.2.27)、2.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液(4.2.28)、2.00 mL 钇标准贮存溶液(4.2.29)于 200 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸(4.2.22),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含十五种单一稀土各 10.00 μg。

4.2.31 标准贮存溶液Ⅰ:称取 1.154 0 g 氧化镧(4.2.1),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(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,分别移取 2.00 mL 铈标准贮存溶液(4.2.27)、1.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液(4.2.28)、2.00 mL 钇标准贮存溶液(4.2.29)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,各单一稀土质量浓度见表 3。

4.2.32 标准贮存溶液Ⅱ:称取 1.208 8 g 氧化铈(4.2.2),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(4.2.21),低温加热至溶解完全,取下冷却,溶液移入 200 mL 容量瓶中,分别移取 2.00 mL 镧标准贮存溶液(4.2.26)、1.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液(4.2.28)、2.00 mL 钇标准贮存溶液(4.2.29)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,各单一稀土质量浓度见表 3。

4.2.33 标准贮存溶液Ⅲ:称取 1.249 7 g 氧化钇(4.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(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,分别移取 2.00 mL 镧标准贮存溶液(4.2.26)、2.00 mL 铈标准贮存溶液(4.2.27)、1.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液(4.2.28)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,各单一稀土质量浓度见表 3。

4.2.34 标准贮存溶液Ⅳ:称取 0.851 4 g 氧化镧(4.2.1)、0.184 3 g 氧化铈(4.2.2)、0.184 3 g 氧化钇(4.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(4.2.21),低温加热至溶解完全,取下冷却,溶液移入 200 mL 容量瓶中,移取 2.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液(4.2.28)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,各单一稀土质量浓度见表 3。

4.2.35 标准贮存溶液Ⅴ:称取 0.527 8 g 氧化镧(4.2.1)、0.061 5 g 氧化铈(4.2.2)、0.558 9 g 氧化钇(4.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(4.2.21),低温加热至溶解完全,取下冷却,溶液移入 200 mL 容量瓶中,移取 5.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液(4.2.28)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,各单一稀土质量浓度见表 3。

4.2.36 标准贮存溶液Ⅵ:称取 0.058 7 g 氧化镧(4.2.1)、1.041 5 g 氧化钇(4.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(4.2.21),低温加热至溶解完全,取下冷却,溶液移入 200 mL 容量瓶中,分别移取 10.00 mL 铈标准贮存溶液(4.2.27)、10.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液(4.2.28)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,各单一稀土质量浓度见表 3。

4.2.37 标准贮存溶液Ⅶ:称取 0.859 9 g 氧化铈(4.2.2)、0.063 5 g 氧化钇(4.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(4.2.21),低温加热至溶解完全,取下冷却,溶液移入 200 mL 容量瓶中,分别移取 10.00 mL 镧标准贮存溶液(4.2.26)、20.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液(4.2.28)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,各单一稀土质量浓度见表 3。

4.2.38 标准贮存溶液Ⅷ:称取 0.117 3 g 氧化镧(4.2.1)、0.503 7 g 氧化铈(4.2.2),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(4.2.21),低温加热至溶解完全,取下冷却,溶液移入 200 mL 容量瓶中,分别移取 25.00 mL 铈标准贮存溶液(4.2.27)、40.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥标准贮存溶液(4.2.28)、10.00 mL 钇标准贮存溶液(4.2.29)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,各单一稀土质量浓度见表 3。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

表 3　标准贮存溶液Ⅰ～Ⅷ各单一稀土质量浓度

单位为微克每毫升

标准贮存溶液编号	镧	铈	镨	钕	钐	铕	钆	铽
Ⅰ	492 0	10	5	5	5	5	5	5
Ⅱ	10	492 0	5	5	5	5	5	5
Ⅲ	10	10	5	5	5	5	5	5
Ⅳ	363 0	750	10	10	10	10	10	10
Ⅴ	225 0	250	25	25	25	25	25	25
Ⅵ	250	50	50	50	50	50	50	50
Ⅶ	50	350 0	100	100	100	100	100	100
Ⅷ	500	205 0	200	200	200	200	200	200
标准贮存溶液编号	镝	钬	铒	铥	镱	镥	钇	—
Ⅰ	5	5	5	5	5	5	10	—
Ⅱ	5	5	5	5	5	5	10	—
Ⅲ	5	5	5	5	5	5	492 0	—
Ⅳ	10	10	10	10	10	10	500	—
Ⅴ	25	25	25	25	25	25	220 0	—
Ⅵ	50	50	50	50	50	50	410 0	—
Ⅶ	100	100	100	100	100	100	250	—
Ⅷ	200	200	200	200	200	200	50	—

4.2.39　氩气(体积分数大于 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(160 nm～450 nm),波长范围 160 nm～500 nm;

——应符合 JJG 768 中要求的发射光谱仪检定规程和技术指标。

4.3.2　各元素推荐分析线见表 4。

表 4　分析线

单位为纳米

测定元素	分析线	测定元素	分析线
镧	408.671、398.852	镝	353.170
铈	418.660、446.021	钬	345.600
镨	405.654、422.532	铒	369.265
钕	410.946	铥	313.125
钐	359.259	镱	328.937
铕	381.965	镥	261.542
钆	310.050	钇	377.433
铽	350.914	—	—

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

4.4 样品

合金样品制成粉末样，过 0.125 mm 筛。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

按表 5 称取样品(4.4)，精确至 0.000 1 g。

表 5 样品称取量

稀土质量分数 %	试料质量 g	定容体积 mL	加入盐酸(4.2.22)体积 mL
0.50～1.00	1.00	100	10
＞1.00～2.00	0.50	100	10
＞2.00～4.00	0.25	100	10
＞4.00～8.00	0.25	200	20
＞8.00～10.00	0.25	250	25

4.5.2 平行测定

平行做两份试验，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料(4.5.1)做空白试验。

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，缓慢滴加 5 mL 硝酸(4.2.17)，缓慢滴加 5 mL 氢氟酸(4.2.18)，0.5 mL 过氧化氢(4.2.16)，用约 10 mL 水吹洗杯壁，130 ℃～190 ℃加热 30 min。取下，加入 5 mL 硝酸(4.2.17)，5 mL 氢氟酸(4.2.18)，0.5 mL 过氧化氢(4.2.16)，加热 30 min。取下，加入 5 mL 氢氟酸(4.2.18)，加热 30 min。取下，加入 15 mL 氢氟酸(4.2.18)，约 30 mL 水，煮沸后，80 ℃～90 ℃下水浴保温 60 min。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(4.2.23)分别洗烧杯 3 次～4 次、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(4.2.17)，5 mL 高氯酸(4.2.19)，盖上表面皿，加热破坏滤纸并溶解沉淀，蒸发至冒浓烟，溶液蒸至体积约 2 mL～3 mL，取下稍冷。加入 5 mL 盐酸(4.2.22)，2 滴过氧化氢(4.2.16)，加热至溶解完全。取下，加入约 50 mL 水，加热至近沸，边搅拌边滴加氨水(4.2.20)至刚出现沉淀，加入 0.1 mL 过氧化氢(4.2.16)，边搅拌边缓慢加入 20 mL 氨水(4.2.20)，用少量水吹洗杯壁，煮沸。取下，用中速定量滤纸趁热过滤。用氯化铵-氨水洗液(4.2.24)洗涤烧杯 2 次～3 次，沉淀 6 次～7 次。

4.5.4.3 用烧杯接滤液，用热盐酸(4.2.22)将沉淀洗于烧杯中，盐酸洗液(4.2.25)洗涤烧杯及滤纸至无黄色，将烧杯中溶液蒸至近干，取下烧杯，按表 5 加入盐酸(4.2.22)，冷却至室温，移至相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，待测。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

4.5.5 系列标准溶液的制备

4.5.5.1 空白试验的系列标准溶液的制备

分别移取空白试验用标准贮存溶液(4.2.30)0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 4 个 100 mL 容量瓶中,分别加入 10 mL 盐酸(4.2.22),用水稀释至刻度,混匀。此空白试验用系列标准质量浓度分别为:0 μg/mL、0.10 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL。

4.5.5.2 分析试验用系列标准溶液的制备

分别移取标准贮存溶液Ⅰ~Ⅷ(4.2.31~4.2.38)各 2.00 mL 于 8 个 100 mL 容量瓶中,分别加入 10 mL 盐酸(4.2.22),用水稀释至刻度,混匀。该系列标准质量浓度见表 6。根据样品稀土主体分别选择其中 6 个标准点作为系列标准溶液。

表 6 系列标准各单一稀土质量浓度

单位为微克每毫升

标准序列	镧	铈	镨	钕	钐	铕	钆	铽
1	98.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
2	0.2	98.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
4	72.6	15	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
5	45	5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
6	5	1	1	1	1	1	1	1
7	1	70	2	2	2	2	2	2
8	10	41	4	4	4	4	4	4
标准序列	镝	钬	铒	铥	镱	镥	钇	—
1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	—
2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	—
3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	98.4	—
4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	10	—
5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	44	—
6	1	1	1	1	1	1	82	—
7	2	2	2	2	2	2	5	—
8	4	4	4	4	4	4	1	—

4.6 测定

4.6.1 分析试验用标准曲线的绘制

待电感耦合等离子体发射光谱仪运行稳定后,在选定的仪器工作条件下,依次测定系列标准溶液

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

(4.5.5.2)中各稀土元素的发射强度，由仪器软件绘制标准工作曲线，各元素标准曲线的相关系数应在0.999以上。

4.6.2 分析试液的测定

在标准曲线符合测定的要求后，立即测定分析试液(4.5.4)中各稀土元素的发射强度，仪器根据标准曲线，自动进行数据处理，计算并输出分析试液中各稀土元素的质量浓度。

4.6.3 空白试验的标准曲线的绘制

待电感耦合等离子体发射光谱仪运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，依次测定空白试验的系列标准溶液(4.5.5.1)中各稀土元素的发射强度，由仪器软件绘制标准工作曲线，各元素标准曲线的相关系数应在0.999以上，否则需重新进行标准化或重新配制标准溶液进行标准化。

4.6.4 空白试液的测定

在空白试验的标准曲线(4.6.3)符合测定的要求后，立即测定空白试液(4.5.3)中各稀土元素的发射强度，仪器根据标准曲线(4.6.3)，自动进行数据处理，计算并输出空白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，按公式(1)计算：

$$w_x = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V_2 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_1 \cdot V_1} \times 100\% \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

ρ_1 ——自标准曲线上查得分析试液中单一稀土质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

ρ_0 ——自标准曲线上查得空白试液中单一稀土质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V_2 ——被测试液体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——试液总体积，单位为毫升(mL)；

m_1 ——试料的质量，单位为克(g)；

V_1 ——分取试液体积，单位为毫升(mL)。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表8中相应重复性限时，取其平均值为测定结果，当结果小于1.00%时，计算结果保留两位有效数字，当结果大于或等于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，按公式(2)计算：

$$w(\mathrm{RE}) = \sum w_x \quad \cdots\cdots(2)$$

两次平行测定结果的绝对差值不大于表7中相应重复性限时，取其平均值为测定结果，当结果小于1.00%时，计算结果保留两位有效数字，当结果大于或等于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。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

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 7 和表 8 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 7 和表 8 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 7 稀土总量重复性限(方法一)

质量分数/%	0.50	1.00	1.04	2.11	5.39	9.37
重复性限(r)/%	0.02	0.04	0.05	0.08	0.10	0.12
基体	钇	钇	镧	铈	铈	铈
注：重复性限(r)为 $2.8\times S_r$，S_r 为重复性限标准偏差。						

表 8 十五个稀土元素含量重复性限(方法一)

测定元素	质量分数 %	重复性限(r) %	测定元素	质量分数 %	重复性限(r) %
钇	0.48	0.03	铽	0.040	0.003
	0.83	0.03		0.12	0.02
	8.46	0.10		0.40	0.02
镧	0.20	0.02	镝	0.041	0.003
	1.42	0.05		0.12	0.02
	8.21	0.12		0.41	0.02
铈	0.35	0.03	钬	0.044	0.003
	3.13	0.07		0.12	0.02
	7.12	0.07		0.41	0.02
镨	0.043	0.003	铒	0.043	0.003
	0.13	0.02		0.12	0.02
	0.42	0.03		0.41	0.02
钕	0.046	0.003	铥	0.041	0.002
	0.13	0.02		0.12	0.02
	0.40	0.03		0.40	0.03
钐	0.041	0.003	镱	0.041	0.003
	0.12	0.02		0.12	0.02
	0.40	0.02		0.40	0.02
钷	0.041	0.003	镥	0.041	0.003
	0.12	0.02		0.12	0.02
	0.40	0.02		0.42	0.03
钆	0.041	0.003	—		
	0.12	0.02			
	0.41	0.02			
注：重复性限(r)为 $2.8\times S_r$，S_r 为重复性限标准偏差。					

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

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 9 和表 10 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 9 和表 10 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 9 稀土总量再现性限（方法一）

质量分数/%	0.50	1.00	1.04	2.11	5.39	9.37
再现性限（R）/%	0.05	0.04	0.09	0.15	0.17	0.27
基体	钇	钇	镧	铈	铈	铈
注：再现性限（R）为 $2.8\times S_R$，S_R 为再现性限标准偏差。						

表 10 十五个稀土元素含量再现性限（方法一）

测定元素	质量分数 %	再现性限（R） %	测定元素	质量分数 %	再现性限（R） %
钇	0.48	0.03	钕	0.040	0.003
	0.83	0.04		0.12	0.02
	8.46	0.12		0.40	0.04
镧	0.20	0.02	钬	0.041	0.004
	1.42	0.06		0.12	0.02
	8.21	0.14		0.41	0.03
铈	0.35	0.09	钬	0.044	0.006
	3.13	0.11		0.12	0.02
	7.12	0.17		0.41	0.03
镨	0.043	0.009	铒	0.043	0.004
	0.13	0.02		0.12	0.02
	0.42	0.04		0.41	0.04
钕	0.046	0.006	铥	0.041	0.005
	0.13	0.02		0.12	0.02
	0.40	0.05		0.40	0.04
钐	0.041	0.005	镱	0.041	0.004
	0.12	0.02		0.12	0.02
	0.40	0.04		0.40	0.04
钷	0.041	0.005	镥	0.041	0.004
	0.12	0.02		0.12	0.02
	0.40	0.03		0.42	0.04
钆	0.041	0.003	—		
	0.12	0.02			
	0.41	0.05			
注：再现性限（R）为 $2.8\times S_R$，S_R 为再现性限标准偏差。					

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

5 EDTA 滴定法(方法二)

5.1 方法提要

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 pH 值至 5.5,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 标准溶液滴定稀土总量。稀土总量乘以十五个稀土元素配分量为十五个稀土元素绝对含量。

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的试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级水,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 氧化镧 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(La_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.2 氧化铈 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(CeO_2/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.3 氧化镨 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Pr_6O_{11}/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.4 氧化钕 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Nd_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.5 氧化钐 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Sm_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.6 氧化铕 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Eu_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.7 氧化钆 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Gd_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.8 氧化铽 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Tb_4O_7/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.9 氧化镝 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Dy_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.10 氧化钬 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Ho_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.11 氧化铒 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Er_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.12 氧化铥 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Tm_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.13 氧化镱 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Yb_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.14 氧化镥 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Lu_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

5.2.15 氧化钇 $w(REO)\geqslant 99.5\%$,$w(Y_2O_3/REO)\geqslant 99.99\%$,950 ℃灼烧 1 h 后在干燥器中冷却至室温。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

5.2.16 抗坏血酸。

5.2.17 硝酸(ρ=1.42 g/mL)。

5.2.18 氢氟酸(ρ=1.15 g/mL)。

5.2.19 高氯酸(ρ=1.66 g/mL)。

5.2.20 过氧化氢[$w(H_2O_2)\geqslant30\%$]。

5.2.21 盐酸(1+1)。

5.2.22 硝酸(1+1)。

5.2.23 氨水(1+1)。

5.2.24 混酸洗液:在 100 mL 溶液中加入硝酸(5.2.17)及氢氟酸(5.2.18)各 5 mL,贮存于塑料瓶中。

5.2.25 六次甲基四胺溶液(ρ=200 g/L)。

5.2.26 乙酰丙酮溶液(1+19)。

5.2.27 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。

5.2.28 二甲酚橙指示剂溶液(0.1%)。

5.2.29 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(5.2.21),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(5.2.21),用水稀释至刻度 ,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锌。

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

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。

标定:分取 20.00 mL 锌标准溶液(5.2.29)于 250 mL 三角瓶中,加 50 mL 水,用盐酸(5.2.21)或氨水(5.2.23)调节溶液 pH 值至 5.5,加 5 mL 六次甲基四胺(5.2.25),2 滴二甲酚橙指示剂溶液(5.2.28),用 EDTA 标准滴定溶液(5.2.30)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(5.2.30)体积的极差值应不超过 0.10 mL,取其平均值。EDTA 标准滴定溶液(5.2.30)的浓度 c 按公式(3)计算,计算结果保留五位有效数字,以摩尔每升(mol/L)计。

$$c=\frac{\rho_2\cdot V_3}{V_4\cdot M_1} \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中:

ρ_2 ——锌标准溶液(5.2.29)的质量浓度,单位为克每升(g/L);

V_3 ——移取锌标准溶液(5.2.29)的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——滴定锌消耗 EDTA 标准滴定溶液(5.2.30)的体积,单位为毫升(mL);

M_1 ——锌的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/moL)。

5.2.31 镧标准贮存溶液:称取 0.234 6 g 氧化镧(5.2.1),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(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 镧。

5.2.32 铈标准贮存溶液:称取 0.245 7 g 氧化铈(5.2.2),置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(5.2.22),少量过氧化氢(5.2.20),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。

5.2.33 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(5.2.3)、0.233 3 g 氧化钕(5.2.4)、0.231 9 g 氧化钐(5.2.5)、0.231 6 g 氧化铕(5.2.6)、0.230 5 g 氧化钆(5.2.7)、0.235 3 g 氧化铽(5.2.8)、0.229 6 g 氧化镝(5.2.9)、0.229 1 g 氧化钬(5.2.10)、0.228 7 g 氧化铒(5.2.11)、0.228 4 g 氧化铥

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

(5.2.12)、0.227 8 g 氧化镱(5.2.13)、0.227 5 g 氧化镥(5.2.14),置于 200 mL 烧杯中,加入 60 mL 硝酸(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 含镧、铈、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥各 1 mg。

5.2.34 钇标准贮存溶液:称取 0.254 0 g 氧化钇(5.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(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 钇。

5.2.35 空白试验用标准贮存溶液:分别移取 2.00 mL 镧标准贮存溶液(5.2.31)、2.00 mL 铈标准贮存溶液(5.2.32)、2.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥镨标准贮存溶液(5.2.33)、2.00 mL 钇标准贮存溶液(5.2.34)于 200 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸(5.2.21),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含十五种单一稀土各 10.00 μg。

5.2.36 标准贮存溶液Ⅰ:称取 1.154 0 g 氧化镧(5.2.1),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(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,分别移取 2.00 mL 铈标准贮存溶液(5.2.32)、1.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥镨标准贮存溶液(5.2.33)、2.00 mL 钇标准贮存溶液(5.2.34)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,各单一稀土质量浓度见表 11。

5.2.37 标准贮存溶液Ⅱ:称取 1.208 8 g 氧化铈(5.2.2),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(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,分别移取 2.00 mL 镧标准贮存溶液(5.2.31)、1.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥镨标准贮存溶液(5.2.33)、2.00 mL 钇标准贮存溶液(5.2.34)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,各单一稀土质量浓度见表 11。

5.2.38 标准贮存溶液Ⅲ:称取 1.249 7 g 氧化钇(5.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(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,分别移取 2.00 mL 镧标准贮存溶液(5.2.31)、2.00 mL 铈标准贮存溶液(5.2.32)、1.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥镨标准贮存溶液(5.2.33)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,各单一稀土质量浓度见表 11。

5.2.39 标准贮存溶液Ⅳ:称取 0.851 4 g 氧化镧(5.2.1)、0.184 3 g 氧化铈(5.2.2)、0.184 3 g 氧化钇(4.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(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,移取 2.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥镨标准贮存溶液(5.2.33)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,各单一稀土质量浓度见表 11。

5.2.40 标准贮存溶液Ⅴ:称取 0.527 8 g 氧化镧(5.2.1)、0.061 5 g 氧化铈(5.2.2)、0.558 9 g 氧化钇(5.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(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,移取 5.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥镨标准贮存溶液(5.2.33)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,各单一稀土质量浓度见表 11。

5.2.41 标准贮存溶液Ⅵ:称取 0.058 7 g 氧化镧(5.2.1)、1.041 5 g 氧化钇(5.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(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,分别移取 10.00 mL 铈标准贮存溶液(5.2.32)、10.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥镨标准贮存溶液(5.2.33)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,各单一稀土质量浓度见表 11。

5.2.42 标准贮存溶液Ⅶ:称取 0.859 9 g 氧化铈(5.2.2)、0.063 5 g 氧化钇(5.2.15),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(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,分别移取 10.00 mL 镧标准贮存溶液(5.2.31)、20.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥镨标准贮存溶液(5.2.33)于

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

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，各单一稀土质量浓度见表 11。

5.2.43 标准贮存溶液Ⅷ：称取 0.117 3 g 氧化镧(5.2.1)、0.503 7 g 氧化铈(5.2.2)，置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸(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，分别移取 25.00 mL 铈标准贮存溶液(5.2.32)、40.00 mL 镨钕钐铕钆铽镝钬铒铥镱镥镓标准贮存溶液(5.2.33)、10.00 mL 钇标准贮存溶液(5.2.34)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，各单一稀土质量浓度见表 11。

表 11 标准贮存溶液Ⅰ～Ⅷ各单一稀土质量浓度

单位为微克每毫升

标准贮存溶液编号	镧	铈	镨	钕	钐	铕	钆	铽
Ⅰ	4 920	10	5	5	5	5	5	5
Ⅱ	10	4 920	5	5	5	5	5	5
Ⅲ	10	10	5	5	5	5	5	5
Ⅳ	3 630	750	10	10	10	10	10	10
Ⅴ	2 250	250	25	25	25	25	25	25
Ⅵ	250	50	50	50	50	50	50	50
Ⅶ	50	3 500	100	100	100	100	100	100
Ⅷ	500	2 050	200	200	200	200	200	200

标准贮存溶液编号	镝	钬	铒	铥	镱	镥	钇	—
Ⅰ	5	5	5	5	5	5	10	—
Ⅱ	5	5	5	5	5	5	10	—
Ⅲ	5	5	5	5	5	5	4 920	—
Ⅳ	10	10	10	10	10	10	500	—
Ⅴ	25	25	25	25	25	25	2 200	—
Ⅵ	50	50	50	50	50	50	4 100	—
Ⅶ	100	100	100	100	100	100	250	—
Ⅷ	200	200	200	200	200	200	50	—

5.2.44 氩气(体积分数大于 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(160 nm～450 nm)，波长范围 160 nm～500 nm；

——应符合 JJG 768 中要求的发射光谱仪检定规程和技术指标。

5.3.2 推荐分析线见表 12。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

表 12　分析线

单位为纳米

测定元素	分析线	测定元素	分析线
镧	408.671、398.852	镝	353.170
铈	418.660、446.021	钬	345.600
镨	405.654、422.532	铒	369.265
钕	410.946	铥	313.125
钐	359.259	镱	328.937
钪	381.965	镥	261.542
钆	310.050	钇	377.433
铽	350.914	—	—

5.4　样品

合金样品制成粉末样，过 0.125 mm 筛。

5.5　试验步骤

5.5.1　试料

按表 13 称取样品(5.4)，精确至 0.000 1 g。

表 13　样品称取量

稀土总量质量分数 %	试料质量 g
10.00～20.00	0.50
＞20.00～40.00	0.25

5.5.2　平行测定

平行做两份试验，取其平均值。

5.5.3　空白试验

随同试料(5.5.1)做空白试验。

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，缓慢滴加 5 mL 硝酸(5.2.17)，缓慢滴加 5 mL 氢氟酸(5.2.18)，0.5 mL 过氧化氢(5.2.20)，用约 10 mL 水吹洗杯壁，130 ℃～190 ℃加热 30 min。取下，加入 5 mL 硝酸(5.2.17)，5 mL 氢氟酸(5.2.18)，0.5 mL 过氧化氢(5.2.20)，加热 30 min。取下，加入 5 mL 氢氟酸(5.2.18)，加热 30 min。取下，加水至体积为 50 mL，充分搅拌 1 min，静置 15 min，用慢速

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

滤纸包角过滤，用混酸洗液(5.2.24)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(5.2.17)，5 mL 高氯酸(5.2.19)，加热破坏滤纸并溶解沉淀，蒸发至冒浓烟，蒸至体积 2 mL～3 mL，取下冷却，加入 2 mL 盐酸(5.2.21)，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，混匀。干过滤。

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(5.2.27)，用六次甲基四胺溶液(5.2.25)调至溶液由黄色变为绿色并过量 2 滴，再加热煮沸 2 min，使溶液由绿色变为蓝色，流水冷却至室温。加入 0.5 g 抗坏血酸(5.2.16)，摇匀，加 10 mL 乙酰丙酮溶液(5.2.26)，5 mL 六次甲基四胺溶液(5.2.25)，混匀。滴入 5 滴二甲酚橙指示剂溶液(5.2.28)，用 EDTA 标准滴定溶液(5.2.30)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(5.2.21)，用水稀释至刻度，混匀。待测。

5.5.5 系列标准溶液的制备

5.5.5.1 空白试验的系列标准溶液的制备

分别移取空白试验用标准贮存溶液(5.2.35)0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 4 个 100 mL 容量瓶中，分别加入 10 mL 盐酸(5.2.21)，用水稀释至刻度，混匀。此空白试验用系列标准浓度分别为：0 μg/mL、0.10 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL。

5.5.5.2 分析试验用系列标准溶液的制备

分别移取标准贮存溶液Ⅰ～Ⅷ(5.2.36～5.2.43)各 2.00 mL 于 8 个 100 mL 容量瓶中，分别加入 10 mL 盐酸(5.2.21)，用水稀释至刻度，混匀。该系列标准质量浓度见表 14。根据样品稀土主体分别选择其中 6 个标准点作为分析试验用系列标准溶液。

表 14 系列标准各单一稀土浓度

单位为微克每毫升

标准序列	镧	铈	镨	钕	钐	铕	钆	铽
1	98.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
2	0.2	98.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
4	72.6	15	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
5	45	5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
6	5	1	1	1	1	1	1	1
7	1	70	2	2	2	2	2	2
8	10	41	4	4	4	4	4	4
标准序列	镝	钬	铒	铥	镱	镥	钇	—
1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	—
2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	—

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

表 14　系列标准各单一稀土浓度（续）

单位为微克每毫升

标准序列	镝	钬	铒	铥	镱	镥	钇	—
3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	98.4	—
4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	10	—
5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	44	—
6	1	1	1	1	1	1	82	—
7	2	2	2	2	2	2	5	—
8	4	4	4	4	4	4	1	—

5.6　测定

5.6.1　分析试验用标准曲线的绘制

待电感耦合等离子体发射光谱仪运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，依次测定系列标准溶液(5.5.5.2)中各稀土元素的发射强度，由仪器软件绘制标准工作曲线，各元素标准曲线的相关系数应在0.999以上，否则需重新进行标准化或重新配制标准溶液进行标准化。

5.6.2　分析试液的测定

在标准曲线符合测定的要求后，立即测定分析试液(5.5.4.4)中各稀土元素的发射强度，仪器根据标准曲线(5.6.1)，自动进行数据处理，计算并输出分析试液中各稀土元素的质量浓度。

5.6.3　空白试验的标准曲线的绘制

待电感耦合等离子体发射光谱仪运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，依次测定空白试验的系列标准溶液(5.5.5.1)中各稀土元素的发射强度，由仪器软件绘制标准工作曲线，各元素标准曲线的相关系数应在0.999以上，否则需重新进行标准化或重新配制标准溶液进行标准化。

5.6.4　空白试液的测定

在空白试验的标准曲线(5.6.3)符合测定的要求后，立即测定空白试液(5.5.3)中各稀土元素的发射强度，仪器根据标准曲线(5.6.3)自动进行数据处理，计算并输出空白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

待测试液中各稀土金属的质量 m_i，单位为克(g)，按公式(4)计算：

$$m_i=(\rho_4-\rho_3)\cdot V_5\times 10^{-6} \qquad \cdots\cdots(4)$$

式中：

ρ_4——自标准曲线上查得待测试液中单一稀土质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

ρ_3——自标准曲线上查得空白待测试液中单一稀土质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V_5——待测试液的体积，单位为毫升(mL)。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

合金中稀土平均摩尔质量$\overline{M}_2$，单位为克每摩尔(g/mol)，按公式(5)计算：

$$\overline{M}_2=\frac{m_{\text{total}}}{n_{\text{total}}}=\frac{\sum_{i=1}^{N}m_i}{\sum_{i=1}^{N}\frac{m_i}{M_i}}=\frac{m_1+m_2+\cdots+m_N}{\frac{m_1}{M_1}+\frac{m_2}{M_2}+\cdots+\frac{m_N}{M_N}} \quad \cdots\cdots(5)$$

式中：

m_{total}——待测试液中稀土金属的总质量，单位为克(g)；

n_{total}——待测试液中稀土金属的总物质的量，单位为摩尔(mol)；

M_i——待测试液中各稀土的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

i——$i=1,2,\cdots,N$。

稀土总量以质量分数w(RE)计，按公式(6)计算：

$$w(\text{RE})=\frac{\overline{M}_2\cdot c(V_7-V_6)\cdot V_8}{m_2\cdot V_9\times 1\,000}\times 100\% \quad \cdots\cdots(6)$$

式中：

c——EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_7——消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_6——空白消耗EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_8——试液总体积，单位为毫升(mL)；

m_2——试料的质量，单位为克(g)；

V_9——分取试液的体积，单位为毫升(mL)。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表15中相应重复性限时，取其平均值为测定结果，当结果小于1.00%时，计算结果保留两位有效数字，当结果大于或等于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，按公式(7)计算：

$$w_x=w(\text{RE})\frac{m_i}{\sum_{i}^{N}m_i}\times 100\% \quad \cdots\cdots(7)$$

式中：

w(RE)——稀土总量；

m_i——待测试液中各稀土金属的质量，单位为克(g)；

i——$i=1,2,\cdots,N$。

两次平行测定结果的绝对差值不大于表16中相应重复性限时，取其平均值为测定结果，当结果小于1.00%时，计算结果保留两位有效数字；当结果大于或等于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15和表16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15和表16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 15　稀土总量重复性限(方法二)

质量分数/%	12.45	26.79	25.99	35.95
重复性限(r)/%	0.10	0.30	0.19	0.15
基体	铈	铈	钇	钇
注：重复性限(r)为 $2.8\times S_r$，S_r 为重复性限标准偏差。				

表 16　十五个稀土元素含量重复性限(方法二)

测定元素	质量分数 %	重复性限(r) %	测定元素	质量分数 %	重复性限(r) %
钇	0.052	0.002	钆	0.041	0.002
	0.39	0.01		0.40	0.01
	1.58	0.02		1.59	0.03
	16.43	0.12	铽	0.042	0.002
	36.85	0.16		0.39	0.01
镧	0.20	0.01		1.59	0.03
	4.15	0.07	镝	0.042	0.002
	9.23	0.10		0.41	0.01
	37.19	0.12		1.61	0.02
铈	0.34	0.02	钬	0.042	0.002
	8.05	0.07		0.39	0.02
	17.64	0.10		1.60	0.03
	37.64	0.15	铒	0.042	0.002
镨	0.061	0.01		0.40	0.01
	0.43	0.02		1.60	0.03
	1.60	0.02	铥	0.042	0.002
钕	0.045	0.002		0.39	0.01
	0.42	0.01		1.59	0.04
	1.61	0.03	镱	0.042	0.002
钐	0.042	0.002		0.40	0.01
	0.40	0.02		1.60	0.03
	1.58	0.03	镥	0.040	0.002
钷	0.042	0.002		0.40	0.01
	0.40	0.02		1.60	0.04
	1.59	0.03	—		
注：重复性限(r)为 $2.8\times S_r$，S_r 为重复性限标准偏差。					

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

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 17 和表 18 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 17 和表 18 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 17 稀土总量再现性限（方法二）

质量分数/%	12.45	26.79	25.99	35.95
再现性限（R）/%	0.28	0.82	0.53	0.40
基体	铈	铈	钇	钇
注：再现性限（R）为 $2.8\times S_R$，S_R 为再现性限标准偏差。				

表 18 十五个稀土元素含量再现性限（方法二）

测定元素	质量分数 %	再现性限（R） %	测定元素	质量分数 %	再现性限（R） %
钇	0.052	0.005	钆	0.041	0.005
	0.39	0.03		0.40	0.03
	1.58	0.04		1.59	0.07
	16.43	0.33	铽	0.042	0.004
	36.85	0.45		0.39	0.03
镧	0.20	0.03		1.59	0.09
	4.15	0.20	镝	0.042	0.004
	9.23	0.34		0.41	0.03
	37.19	0.27		1.61	0.05
铈	0.34	0.04	钬	0.042	0.004
	8.05	0.18		0.39	0.04
	17.64	0.41		1.60	0.08
	37.64	0.29	铒	0.042	0.005
镨	0.061	0.007		0.40	0.03
	0.43	0.04		1.60	0.09
	1.60	0.05	铥	0.042	0.005
钕	0.045	0.004		0.39	0.03
	0.42	0.03		1.59	0.12
	1.61	0.07	镱	0.042	0.006
钐	0.042	0.004		0.40	0.03
	0.40	0.03		1.60	0.09
	1.58	0.07	镥	0.040	0.004
铕	0.042	0.004		0.40	0.03
	0.40	0.04		1.60	0.11
	1.59	0.08	—		
注：再现性限（R）为 $2.8\times S_R$，S_R 为再现性限标准偏差。					

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

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；

——使用的方法；

——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。

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

粉体圈 www.360powder.com 标准下载

粉体圈 www.360powder.com 标准下载