中华人民共和国国家标准

稀土金属及其氧化物化学分析方法 X射线荧光光谱法测定金属钕和氧化钕中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钐、氧化钇量

GB/T 12690.7—90

Neodymium and neodymium oxide—Determination of lanthanum oxide, cerium oxide, praseodymium oxide, samarium oxide, yttrium oxide contents—X-ray fluorescence spectrometic method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了金属钕和氧化钕中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钐、氧化钇含量的测定方法。

本标准适用于金属钕和氧化钕(80%～98%)中氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钐、氧化钇含量的同时测定。测定范围均为0.30%～10.00%。

2 引用标准

GB 1.4 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB 1467 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

3 方法原理

试样经处理,制成薄样,采用内标法测出分析线和内标线的X射线荧光强度比。根据该比值与待测元素含量之间的线性关系,选择相应的数学模型,计算出待测元素的含量。

4 试剂和材料

4.1 氧化钕,>99.99%。

4.2 氧化铈,>99.99%。

4.3 氧化镧,>99.99%。

4.4 氧化镨,>99.99%。

4.5 氧化钐,>99.99%。

4.6 氧化钇,>99.99%。

4.7 五氧化二钒,光谱纯。

4.8 盐酸羟胺。

4.9 盐酸(ρ1.19 g/mL)。

4.10 盐酸(1+1)。

4.11 硝酸(1+1)。

4.12 过氧化氢(1+1)。

国家技术监督局1990-12-30批准 1992-01-01实施

4.13 稀土氧化物标准贮存溶液：将各稀土氧化物(4.3～4.6)于850℃灼烧1 h后，放入干燥器中冷却至室温。分别称取1.000 0 g，置于4个100 mL烧杯中，用水润湿，加入10 mL盐酸(4.10)，低温加热溶解。冷却后，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含氧化镧、氧化镨、氧化钐、氧化钇各10 mg。

4.14 氧化铈标准贮存溶液：将氧化铈(4.2)于850℃灼烧1 h后，放入干燥器中冷却至室温。称取1.000 0 g，置于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸(4.11)和10 mL过氧化氢(4.12)溶解，冷却后，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含10mg氧化铈。

4.15 稀土氧化物标准溶液：分别移取10.0 mL稀土氧化物标准贮存溶液(4.13)和氧化铈标准贮存溶液(4.14)，于5个100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL分别含1 mg氧化镧、氧化铈、氧化镨、氧化钐、氧化钇。

4.16 氧化钕标准贮存溶液：将氧化钕(4.1)于850℃灼烧1 h后，放入干燥器中冷却至室温。称取5.000 0 g，置于250 mL烧杯中，用水润湿，加入30 mL盐酸(4.10)，低温溶解，冷却后，移入50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 mg氧化钕。

4.17 五氧化二钒内标溶液：称取1.000 0 g五氧化二钒(4.7)，置于250 mL烧杯中，加入20 mL盐酸(4.10)，分次滴加过氧化氢(4.12)低温溶解。再分数次顺杯壁加入18 mL盐酸(4.9)，待溶解完全，煮沸驱尽过氧化氢。冷却后，移入预先盛有4 g盐酸羟胺(4.8)的200 mL容量瓶中，摇动使其溶解，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含5 mg五氧化二钒。

4.18 P_{10}氩-甲烷气体：10%甲烷，90%氩气。

5 仪器

5.1 X射线荧光光谱仪：X射线管功率3 kW。带专用计算机。

5.2 晶体：LiF200。

6 试样

氧化钕试样经850℃灼烧1 h后，保存于干燥器中。

7 分析步骤

7.1 试料

称取0.100 0 g金属钕或氧化钕试样(6)。

7.1.1 薄样片制备

将试料(7.1)置于25 mL小烧杯中，加入1 mL盐酸(4.10)，低温溶解后，蒸干。趁热加2.00 mL五氧化二钒内标溶液(4.17)，溶解盐类，摇匀。移取0.10 mL试液，围绕滤纸片中心向外滴加，在70℃烘箱中烘干，保存于干燥器中，待测。

7.1.2 标样制备

按表1计算量，分别移取稀土氧化物标准贮存溶液(4.13～4.16)，置于25 mL小烧杯中。蒸干后，按7.1.1条方法制片。

表 1

编号	含量，%					
	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	Y_2O_3	Nd_2O_3
NDI-1	1.00	5.00	9.00	3.00	2.00	80.00
NDI-2	5.00	3.00	7.00	2.00	1.00	82.00

续表 1

编　号	含　量,%					
	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Sm_2O_3	Y_2O_3	Nd_2O_3
NDI-3	7.00	1.00	5.00	4.00	0.50	82.50
NDI-4	3.00	2.00	1.00	7.00	3.00	84.00
NDI-5	2.00	4.00	3.00	1.00	9.00	81.00
NDI-6	9.00	0.50	10.00	0.30	0.20	80.00
NDI-7	0.50	10.00	2.00	0.50	1.50	85.50
NDI-8	1.50	7.00	0.50	1.50	5.00	84.50
NDI-9	4.00	6.00	1.50	0.50	7.00	81.00
NDI-10	10.00	0.30	4.00	0.40	0.30	85.00
NDI-11	0.60	0.10	0.30	9.00	2.50	87.50
NDI-12	0.10	0.70	0.70	5.00	10.00	83.50
NDI-13	0.20	9.00	0.10	0.10	0.60	90.00
NDI-14	0.50	0.20	0.20	10.00	0.10	89.00
NDI-15	0.30	0.60	0.60	0.60	0.40	97.50
NDI-16	0.25	1.50	0.80	0.70	0.25	96.50
NDI-17	0.20	0.40	0.35	0.35	0.20	98.50
NDI-18	0.10	0.25	0.25	0.25	0.15	99.00
NDI-19	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	94.00
NDI-20	0	0	0	0	0	100.00

7.1.3　监控样制备

称取5 mg 氧化镧(4.3),10 mg 氧化铈(4.2),15 mg 氧化镨(4.4),15 mg 氧化钐(4.5),5 mg 氧化钇(4.6),350 mg 氧化钕(4.1),10 mg 五氧化二钒(4.7)。一并置于5%Au-Pt 坩埚中,加4 g$Li_2B_4O_7$、1.5 g 无水 $Na_2B_4O_7$和0.1 gLiBr,用玻璃棒轻轻搅匀。在1 050℃马弗炉中熔融至清亮无气泡,取出,冷至室温,自然剥落。制成玻璃片监控样,保存于干燥器中。

7.2　分析条件

激发电压50 kV,激发电流50 mA,细准直器(150 μm),分析晶体 LiF200,真空光路,峰位测量时间50 s,背景测量时间20 s,其他条件见表2。

表 2

元　素		La	Ce	V	Pr	Nd	Sm	Y
分　析　线		L_α	L_α	K_α	L_{β_1}	L_{β_1}	L_{β_1}	K_α
探　测　器		F	F	F	F	F	F	FS
背景(2θ)	正偏角	—	+1.80°	—	—	—	—	+1.00°
	负偏角	-		−2.30°	—	—	—	−1.00°

7.3　背景及谱线干扰校正因子的计算

7.3.1　背景校正

7.3.1.1　采用背景系数法按式(1)计算,扣除背景。按式(2)计算背景系数。

$$I_N = I_P - L_B \cdot I_B \quad \cdots\cdots(1)$$

$$L_B = \frac{I_i}{I_c} \quad \cdots\cdots(2)$$

式(1)、(2)中：I_N ——扣除背景后的净强度；

I_P ——峰位上的总强度；

L_B ——背景系数；

I_i ——空白薄样片在分析线峰位的强度；

I_c ——空白薄样片在公共背景道的强度；

I_B ——薄样片在公共背景道的强度。

注：CeL_{α_1}、PrL_{β_1}的公共背景道为 CeL_α 正偏角1.8°；LaL_{α_1}、NdL_{β_1}、SmL_{β_1}的公共背景道为 VK_α 负偏角2.3°。

7.3.1.2 氧化钇用两点法按式(3)计算，扣除背景。

$$I_N = I_P - 0.5I_1 - 0.5I_2 \quad \cdots\cdots(3)$$

式(3)中：I_1 ——氧化钇正偏角位置的强度；

I_2 ——氧化钇负偏角位置的强度。

7.3.2 谱线干扰按式(4)计算扣除。

$$I'_N = I_N - I_{ij} \cdot I_j \quad \cdots\cdots(4)$$

式(4)中：I'_N ——分析线的净强度；

I_N ——扣除背景后分析线的强度；

I_{ij} ——元素 j 对元素 i 的干扰系数；

I_j ——元素 j 分析线的净强度。

7.4 回归分析

将测得标样(7.1.2)各元素分析线的强度比，选用数学模型进行回归分析，将回归系数（$D_{(i)}$、$E_{(i)}$）存入计算机中。

7.5 测定

先测量监控样(7.1.3)，后测定薄样片(7.1.1)。

8 分析结果的计算及表述

8.1 按式(5)计算氧化钕中各待测元素的含量：

$$C_{(i)} = D_{(i)} + E_{(i)} \cdot [R_{(i)}/R_{(iR)}] \quad \cdots\cdots(5)$$

式(5)中：$C_{(i)}$ ——分析元素 i 的含量；

$D_{(i)}$ ——分析元素 i 曲线的截距；

$E_{(i)}$ ——分析元素 i 曲线的斜率；

$R_{(i)}/R_{(iR)}$ ——分析元素与内标元素的强度比。

8.2 金属钕待测试样结果的计算：

由氧化钕试料分析结果(8.1)，换算成金属钕试料的结果。

9 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表3所列允许相对差。

表 3

氧　化　物	含量范围，%	允许相对差，%
La_2O_3、CeO_2、Pr_6O_{11}、Sm_2O_3、Y_2O_3	0.30～0.50	15
	>0.50～1.00	8
	>1.00～3.00	6
	>3.00～10.00	4

附加说明：

本标准由中国有色金属工业总公司提出。

本标准由包头稀土研究院和有色金属研究总院负责起草。

本标准由包头稀土研究院起草。

本标准主要起草人李献忠、鲁俭。