



中华人民共和国国家标准

GB/T 12690.17—2010

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质 化学分析方法 第 17 部分：稀土金属中铌、钽量的测定

Chemical analysis methods of non-rare earth impurities
in rare earth metals and the oxides—

Part 17: Determination of niobium and tantalum contents of rare earth metals

2011-01-14 发布

2011-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 12690《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》共分 17 个部分：

- 第 1 部分：碳、硫量的测定 高频红外法；
- 第 2 部分：灼减量的测定 重量法；
- 第 3 部分：稀土氧化物中水分量的测定 重量法；
- 第 4 部分：氧、氮量的测定 脉冲-红外吸收法和脉冲-热导法；
- 第 5 部分：铝、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铅量的测定；
- 第 6 部分：铁量的测定 硫氰酸钾、1,10-二氮杂菲分光光度法；
- 第 7 部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 8 部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 9 部分：氯量的测定 硝酸银比浊法；
- 第 10 部分：磷量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 11 部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 12 部分：钪量的测定；
- 第 13 部分：钨、钼量的测定；
- 第 14 部分：钛量的测定；
- 第 15 部分：钙量的测定；
- 第 16 部分：氟量的测定 离子选择性电极法；
- 第 17 部分：稀土金属中铈、钽量的测定。

本部分为第 17 部分。

本部分两个方法的测定范围出现重叠时，以方法 2 作为仲裁方法。

本部分由全国稀土标准化技术委员会(SAC/TC 229)归口。

本部分由北京有色金属研究总院、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分方法 1 由北京有色金属研究总院起草。

本部分方法 1 由包头稀土研究院、内蒙古包钢稀土(集团)高科技股份有限公司参加起草。

本部分方法 1 主要起草人：刘鹏宇、邵荣珍、刘兵。

本部分方法 1 参加起草人：李玉梅、金斯琴高娃、杨春红、魏小欧、曹俊杰。

本部分方法 2 由北京有色金属研究总院起草。

本部分方法 2 由包头稀土研究院、内蒙古包钢稀土(集团)高科技股份有限公司参加起草。

本部分方法 2 主要起草人：刘鹏宇、邵荣珍、刘兵。

本部分方法 2 参加起草人：杜梅、包春香、常瑞敏、张桂梅。

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质 化学分析方法

第 17 部分：稀土金属中铌、钽量的测定

方法 1 电感耦合等离子体发射光谱法

1 范围

GB/T 12690 的本部分方法 1 规定了单一稀土金属中铌、钽含量的测定方法。

本部分方法 1 适用于单一稀土金属中铌、钽含量的测定。测定范围：铌 0.010%~0.50%；钽 0.020%~0.50%。

2 方法原理

试料用硝酸、氢氟酸溶解，分离稀土基体后，进行氦等离子光谱法测定。

3 试剂和材料

3.1 氢氟酸(ρ 1.14 g/mL)。

3.2 硝酸(1+1)。

3.3 硼酸溶液(100 g/L)。

3.4 铌标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 金属铌[$w(\text{Nb})\geq 99.99\%$]于聚四氟乙烯烧杯中，加入 5 mL 氢氟酸(3.1)，加热溶解至清亮，冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中，补加 35 mL 氢氟酸(3.1)，稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铌。保存于塑料瓶中。

3.5 钽标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 金属钽[$w(\text{Ta})\geq 99.99\%$]于聚四氟乙烯烧杯中，加入 5 mL 氢氟酸(3.1)，加热溶解至清亮，冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中，补加 35 mL 氢氟酸(3.1)，稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 钽。保存于塑料瓶中。

3.6 混合标准溶液：移取 5 mL 铌标准贮存溶液(3.4)，5 mL 钽标准贮存溶液(3.5)于 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 氢氟酸(3.1)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 50 μg 铌、50 μg 钽。保存于塑料瓶中。

3.7 氦气[$w(\text{Ar})\geq 99.99\%$]。

4 仪器

4.1 电感耦合等离子体光谱仪，分辨率 $<0.006\text{ nm}$ (200 nm 处)。

4.2 光源：氦等离子体光源。

5 试样

将试样去掉表面氧化层，取样后立即称量。

6 分析步骤

6.1 试料

称取 1.0 g 试样(5),精确至 0.000 1 g。

6.2 测定次数

称取两份试料进行平行测定,取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 分析试液的制备

6.4.1 将试料(6.1)置于 200 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入少许水及 10 mL 硝酸(3.2),加热溶解至清亮。加入约 50 mL 水,加热至近沸。取下,加入 5 mL 氢氟酸(3.1),加热至微沸 2 min,并于 60 ℃~80 ℃保温 30 min,放置冷却至室温,移入 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。待沉淀下沉后,用慢速定量滤纸干过滤。

6.4.2 按表 1 分取滤液(6.4.1)于已加入 5 mL 硼酸溶液(3.3)的 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

表 1

待测元素质量分数/%	分取体积/mL
0.010~0.10	10.00
0.10~0.50	5.00

6.5 标准系列溶液的配制

分别移取 0 mL、0.50 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 混合标准溶液(3.6)于 5 个已加入 5 mL 硼酸溶液(3.3)的 50 mL 容量瓶中,加入 0.5 mL 氢氟酸(3.1),用水稀释至刻度,混匀。此标准系列溶液中铌和钽的质量浓度为 0 μg/mL、0.50 μg/mL、2.00 μg/mL、5.00 μg/mL、10.00 μg/mL。

6.6 测定

6.6.1 推荐分析线见表 2。

表 2

基体	谱线/nm		基体	谱线/nm		基体	谱线/nm	
	Nb	Ta		Nb	Ta		Nb	Ta
La	309.418	268.517	Eu	309.418	268.517	Er	316.340 309.418	263.558
Ce	309.418	263.558	Gd	309.418	263.558	Tm	309.418	263.558
Pr	316.340	263.558	Tb	316.340 309.418	263.558 268.517	Yb	309.418	263.558
Nd	309.418	263.558	Dy	309.418	263.558	Lu	309.418 316.340	263.558
Sm	309.418	263.558	Ho	309.418	263.558	Y	309.418	263.558

6.6.2 将分析试液(6.4.2)与标准系列溶液(6.5)同时进行氦等离子体光谱测定。

7 分析结果的计算与表述

按式(1)计算铌或钽的质量分数(%):

$$w(\text{Nb 或 Ta}) = \frac{(\rho - \rho_0)V_0V_2 \times 10^{-6}}{mV_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——自工作曲线上查得分析试液(6.4.2中)待测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——自工作曲线上查得空白溶液中待测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——分析试液(6.4.2)的测定体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

8 精密度

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3数据采用线性内插法求得:

表 3

元素	质量分数/%	重复性限(r)/%
Nb	0.035	0.004
	0.084	0.008
	0.42	0.04
Ta	0.036	0.009
	0.089	0.014
	0.42	0.04

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

8.2 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表4所列的允许差:

表 4

元素	质量分数/%	允许差/%
Nb	0.010~0.030	0.006
	>0.030~0.080	0.008
	>0.080~0.20	0.018
	>0.20~0.50	0.05

表 4 (续)

元素	质量分数/%	允许差/%
Ta	>0.020~0.080	0.010
	>0.080~0.20	0.020
	>0.20~0.50	0.05

9 质量保证与控制

每周用自制的控制标样(如有国家级或行业级标样时,应首先使用)校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误,重新进行校核。

方法 2 电感耦合等离子体质谱法

10 范围

本部分方法 2 规定了单一稀土金属中铈、钽含量的测定方法。

本部分方法 2 适用于单一稀土金属中铈、钽含量的测定。测定范围:铈 0.001 0%~0.050%;除金属钽外其他稀土金属中的钽 0.001 0%~0.050%;金属钽中的钽 0.002 0%~0.050%。

11 方法原理

试料用硝酸、氢氟酸溶解,分离稀土基体后,在稀氢氟酸介质中,进行铈等离子体质谱测定。对于金属钽中钽的测定,采用系数校正法校正残留钽对钽的干扰。

12 试剂

12.1 氢氟酸(ρ 1.14 g/mL)。

12.2 硝酸(1+1)。

12.3 铈标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属铈[$w(\text{Nb})\geq 99.99\%$]于聚四氟乙烯烧杯中,加入 5 mL 氢氟酸(12.1),加热溶解至清亮,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,补加 35 mL 氢氟酸(12.1),稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铈。保存于塑料瓶中。

12.4 钽标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属钽[$w(\text{Ta})\geq 99.99\%$]于聚四氟乙烯烧杯中,加入 5 mL 氢氟酸(12.1),加热溶解至清亮,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,补加 35 mL 氢氟酸(12.1),稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 钽。保存于塑料瓶中。

12.5 混合标准溶液:移取 5 mL 铈标准贮存溶液(12.3),5 mL 钽标准贮存溶液(12.4)于 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 氢氟酸(12.1),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 50 μg 铈、50 μg 钽。保存于塑料瓶中。再将此溶液稀释成 1 mL 含 1 μg 铈、1 μg 钽的标准溶液。

12.6 钽标准溶液:称取 0.114 5 g 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 的氧化钽[$w(\text{REO})>99.5\%$, $w(\text{H}_2\text{O}_3/\text{REO})>99.99\%$],置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(12.2),低温加热至溶解完全,取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 000 μg 钽。再将此溶液用硝酸(1+99)稀释成 1 mL

含 10 μg 钽的标准溶液。

12.7 铯内标溶液:称取 0.127 0 g 氯化铯,加入 10 mL 水及 2 mL 硝酸(12.2),溶解至清,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 铯。再将此溶液用硝酸(1+99)稀释成 1 mL 含 1 μg 铯的内标溶液。

12.8 氩气[$w(\text{Ar})\geq 99.99\%$]。

13 仪器

电感耦合等离子体质谱仪,质量分辨率不低于 $(0.8\pm 0.1)\text{amu}$ 。

14 试样

将试样去掉表面氧化层,取样后立即称量。

15 分析步骤

15.1 试料

称取 1.0 g 试样(14),精确至 0.000 1 g。

15.2 测定次数

称取两份试料进行平行测定,取其平均值。

15.3 空白试验

随同试料做空白试验。

15.4 分析试液的制备

15.4.1 将试料(15.1)置于 200 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入少许水及 10 mL 硝酸(12.2),加热溶解至清。加入约 50 mL 水,加热至近沸。取下,加入 5 mL 氢氟酸(12.1),加热至微沸 2 min,并于 60 ℃~80 ℃保温 30 min,放置冷却至室温。移入 100 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。待沉淀下沉后,用慢速滤纸干过滤。

15.4.2 分取 5.00 mL 滤液(15.4.1),按表 5 置于相应塑料容量瓶中,并加入铯内标溶液(12.7),用水稀释至刻度,混匀。

表 5

待测元素质量分数/%	定容体积/mL	加入铯内标溶液体积/mL
0.001 0~0.010	100	1.00
0.010~0.050	250	2.50

15.5 标准系列溶液的配制

分别移取 0 mL、0.50 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 混合标准溶液(12.5)于 5 个 100 mL 塑料容量瓶中,加入 0.2 mL 氢氟酸(12.1)、1.00 mL 铯内标溶液(12.7),用水稀释至刻度,混匀。此标准系

列溶液中铌和钽的质量浓度 0 ng/mL、5.00 ng/mL、20.00 ng/mL、50.00 ng/mL、100.00 ng/mL。

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 钽标准溶液(12.6)于 5 个 100 mL 塑料容量瓶中,加入 1.0 mL 氢氟酸(12.1)、1.00 mL 铌内标溶液(12.7),用水稀释至刻度,混匀。此标准系列溶液中钽的质量浓度为 0 ng/mL、100.00 ng/mL、200.00 ng/mL、500.00 ng/mL。

15.6 测定

测量同位素质量数: ^{93}Nb 、 ^{181}Ta 和 ^{165}Ho 。

将分析试液(15.4.2)与标准系列溶液(15.5)同时进行氦等离子质谱测定。

16 分析结果的计算与表述

按式(2)计算铌或钽的质量分数(%):

$$w(\text{Nb 或 Ta}) = \frac{(\rho - \rho_0 - k\rho_1)V_0V_2 \times 10^{-9}}{mV_1} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ ——自工作曲线上查得分析试液(15.4.2)中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

ρ_0 ——自工作曲线上查得空白溶液中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

k ——钽对铌的干扰系数(测定除钽以外的其他稀土基体时, $k=0$);

ρ_1 ——自工作曲线上查得分析试液(15.4.2)中钽的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——分析试液(15.4.2)的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

17 精密度

17.1 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 6 数据采用线性内插法求得。

表 6

元素	质量分数/%	重复性限(r)/%
Nb	0.001 8	0.000 5
	0.008 7	0.001 0
	0.035	0.004
Ta	0.001 8	0.000 5
	0.008 9	0.001 0
	0.035	0.004

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

17.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 7 所列允许差。

表 7

元素	质量分数/%	允许差/%
Nb	0.001 0~0.003 0	0.000 6
	>0.003 0~0.008 0	0.001 2
	>0.008 0~0.020	0.002 5
	>0.020~0.050	0.005
Ta	0.001 0~0.003 0	0.000 8
	>0.003 0~0.008 0	0.001 5
	>0.008 0~0.020	0.003 0
	>0.020~0.050	0.005

18 质量保证与控制

每周用自制的控制标样(如有国家级或行业级标样时,应首先使用)校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误,重新进行校核。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
稀土金属及其氧化物中非稀土杂质
化学分析方法
第 17 部分：稀土金属中铈、钽量的测定
GB/T 12690.17—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

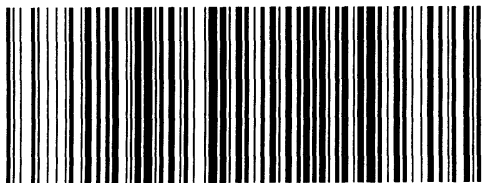
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2011 年 7 月第一版 2011 年 7 月第一次印刷

*

书号：155066·1-42491 定价 16.00 元



GB/T 12690.17—2010