

稀土矿石化学分析方法 第 5 部分：15 个稀土元素的测定 过氧化钠-碳酸钠熔融-电感耦合等离子体质谱法

警示——使用本文件的人员应有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。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了电感耦合等离子体质谱法测定稀土矿石中 15 项稀土含量的方法。

本文件适用于稀土矿石中 15 项稀土含量的测定。

以称样量为 0.25 g，定容体积 250 mL 换算，方法检出限和测定范围见表 1。含量高于测定范围上限应稀释或减少称样量后测定。

表 1 方法检出限

单位为：μg/g

成分	检出限	测定范围	成分	检出限	测定范围
Y	0.16	0.64~133	Tb	0.003	0.012~14.07
La	0.36	1.44~15200	Dy	0.017	0.068~71
Ce	0.21	0.84~20600	Ho	0.005	0.02~9.34
Pr	0.04	0.16~1610	Er	0.018	0.072~14.6
Nd	0.10	0.4~4710	Tm	0.004	0.016~2.1
Sm	0.02	0.08~353	Yb	0.027	0.108~14.16
Eu	0.005	0.02~50.9	Lu	0.005	0.02~1.96
Gd	0.021	0.084~115	/	/	

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，凡是注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件。凡是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

DZ/T 0130.3 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分：岩石矿物样品化学成分分析

JF 1159 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经过过氧化钠-碳酸钠熔融分解，熔融物用三乙醇胺溶液提取，过滤去除硅、铁、锰、铝等大量基体元素，而稀土元素与钡、锶、钙等留存于沉淀中，沉淀经盐酸溶解后再用氨水进行二次沉淀，将稀土元素与伴生的高含量钡、锶、钙等元素分离。使用阴离子交换树脂将稀土元素分为轻稀土组和重稀土组，轻稀土元素对中重稀土元素的干扰则通过树脂分离与干扰校正系数，对干扰量进行扣除校正。将样品溶液适当定容后，溶液经雾化、蒸发、解离、原子化和离子化等过程进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。对于特定的质荷比，在一定浓度范围内，样品中待测元素浓度与质谱信号强度成正比。通过校准曲线，计算样品中 15 项稀土含量。

5 试剂或材料

警示——本文件试验中所用到的试剂过氧化钠(5.1)、氢氧化钠(5.5)、盐酸(5.7)、硝酸(5.12)、氨水(5.9)和王水(5.16)具有强腐蚀性，操作时应戴防腐手套，防止与皮肤接触。

注：除非另有说明，在分析中仅使用符合国家标准的分析纯试剂，符合 GB/T 6682 的分析实验室用水二级水及以上。

5.1 过氧化钠。

5.2 碳酸钠。

5.3 三乙醇胺：

5.4 三乙醇胺溶液（2%）：分取标准工作溶液（5.3） 2 mL 于 100mL 容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀即得浓度为 2% 的三乙醇胺溶液。

5.5 氢氧化钠。

5.6 氢氧化钠溶液（10 g/L）。

5.7 盐酸： $\rho=1.19$ g/mL。

5.8 盐酸溶液（1+4）。

5.9 盐酸溶液（5+95）。

5.10 氨水： $\rho=0.90$ g/mL。

5.11 氨水溶液（1+1）。

5.12 氨水溶液（1+9）。

5.13 硝酸： $\rho=1.42$ g/mL。

5.14 硝酸溶液（3.4 mol/L）

5.15 硝酸溶液（0.2 mol/L）。

5.16 甲醇： $\rho=0.791$ g/mL。。

5.17 王水：分别移取 50 mL 硝酸（5.13），150 mL 盐酸（5.7）于 500mL 烧杯中，混匀后得到王水。

5.18 王水溶液（1+1）：分别移取 100 mL 王水（5.17），100 mL 水于 500mL 烧杯中，混匀后得到王水溶液（1+1）。

5.19 王水溶液（1+4）：分别移取 100 mL 王水（5.17），300 mL 水于 500mL 烧杯中，混匀后得到王水溶液（1+4）。

5.20 稀土元素标准储备溶液（ $\rho=1000$ $\mu\text{g/mL}$ ）：可直接购有证稀土钷、铽、镝、钕、铟、铪、铪、铪、铪、铪、铪、铪、铪、铪、铪、铪各单元素标准储备溶液，介质均为 1 mol/L 硝酸。

5.21 淋洗液：甲醇（5.16）和 3.4 mol/L 硝酸（5.14）比例 7：3 的混合溶液。

5.22 717 型阴离子交换树脂：

将开袋后的树脂先于 40 °C 的烘箱中烘干。再于行星球磨机中稍微粉碎，让其粒度约为 30~50 目。使用盐酸溶液（1+4）（5.8）浸泡约 24 h，弃去浮渣和上清液，用蒸馏水清洗树脂至中性。再用盐酸溶液（5+95）（5.9）浸泡 1 h，再用蒸馏水清洗至中性。再用 4 % 的氢氧化钠（5.6）溶

液浸泡 1 h，再用蒸馏水清洗至中性。用盐酸溶液（5+95）（5.9）浸泡 1 h，再用蒸馏水清洗至中性。浸泡在蒸馏水中，留待装柱处理。

5.23 离子交换柱（直径 2.0 cm，高度 20 cm）

将交换柱清洗干净，并使用少量干净的脱脂棉垫在交换柱底的小孔处。将处理好的树脂均匀的装在处理好的交换柱中，使树脂高度约为 12 cm。用蒸馏水冲洗 1 次~2 次。在管中看不到水柱后加入约 20 mL 淋洗液（5.21）以平衡离子交换柱。等待上样、过柱处理。

5.24 重稀土组：钐、铽、镝、钕、钐、铕、铈、镨、钆、铈、铈、铈。

5.25 轻稀土组：镧、铈、镨、钕、钐。

6 仪器设备

注：试验所用仪器设备应经过检验、检定或校准确认合格，并在有效期内。

6.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

6.2 电子天平：感重 0.1 mg。

6.3 马弗炉：最高温度 1 000 °C，控温精度±10 °C。

6.4 刚玉坩埚：15 mL。

6.5 烘箱：最高温不低于 110 °C。

6.6 氩气：纯度≥99.99%。

6.7 慢速滤纸。

6.8 电热板。

6.9 电炉。

7 样品

7.1 样品粒径应小于 0.074 mm。

7.2 样品在 105 °C 条件下干燥 2~3h，置于干燥器中，冷却至室温，装入磨口玻璃瓶中备用。

7.3 称取 0.25 g 样品（7.2），精确至 0.1 mg，此为试验用样品。

8 试验步骤

8.1 样品溶液制备

8.1.1 将样品（7.3）置于刚玉坩埚（6.4）中，加入 3 g 过氧化钠（5.1），1 g 碳酸钠（5.2），搅拌均匀，再覆盖一薄层碳酸钠（5.2），放入已从室温逐步升至 700 °C 马弗炉（6.3）熔融 8 min ~ 10 min。取出坩埚，冷却。

8.1.2 将熔融物连同坩埚（8.1.1）置于盛有 100 mL 三乙醇胺溶液（5.4）的烧杯中，洗出坩埚后，电炉（6.9）上加热煮沸除去过氧化氢，用水稀释至约 200 mL，搅匀后静置沉淀。

8.1.3 将 8.1.2 烧杯中沉淀用慢速滤纸（6.7）加纸浆过滤，用氢氧化钠溶液（5.7）洗涤烧杯及沉淀 6~8 次，弃去滤液。沉淀用 40 mL 热的盐酸溶液（5.8）分次溶解至原烧杯中，溶液在电炉（6.9）上加热煮沸后，用氨水溶液（5.11）调节溶液 pH 至 7~8 后，再加入过量浓氨水（5.10）10 mL。趁热用慢速滤纸（6.7）过滤，弃去滤液，沉淀及烧杯用氨水溶液（5.12）洗涤 6~8 次，再用水洗 3 次。沉淀用温热的 8.5 mL 3.4 mol/L 硝酸（5.14）分次溶解于烧杯（滤纸上如有黄色沉淀，则加几滴过氧化氢，滤纸留待以后再用淋洗液洗净）。

8.1.4 过柱：将处理好的样品溶液缓慢倒入处理好的离子交换柱（5.23）中，以约每分钟 1 mL ~ 1.5 mL 的流速通过阴离子交换树脂，用淋洗液（5.21）160 mL，以同样的流速淋洗离子交换树脂。

最初的 20 mL 分 5~6 次洗涤原烧杯并加入离子交换柱中。所得洗出液用 200 mL 烧杯承接，在 150 °C 的电热板（6.8）上蒸干，再用 20 mL 的 1:1 王水（5.18）提取，移入 250 mL 容量瓶中，冷却后用蒸馏水稀释至刻线，摇匀，备作重稀土组（5.25）测定用。待管中几乎看不到液柱之后，换用硝酸（5.15）溶液 100 mL，以每分钟 1~1.5 mL 的流速清洗离子交换柱，洗出液用 200 mL 烧杯承接，在 150 °C 的电热板（6.8）上蒸干，再用 20 mL 的 1:1 王水（5.18）提取，移入 250 mL 容量瓶中，冷却后用蒸馏水稀释至刻线，摇匀，备作轻稀土组（5.26）测定用。

重稀土组（5.25）测定 15 项稀土元素含量，轻稀土组（5.26）测定镧、铈、镨、钕和钐 5 项稀土元素含量。将轻稀土组（5.26）和重稀土组（5.25）的镧、铈、镨、钕和钐 5 项稀土元素含量加和，得到镧、铈、镨、钕和钐 5 项稀土元素含量，重稀土组（5.25）测定结果为钷、铽、镝、钕、铪、铥、镱、镱、铈和钐 10 项稀土元素含量。

8.2 标准曲线的绘制

用稀土元素标准储备溶液（5.20）稀释成表 2~表 3 中的标准溶液系列，分别置于预先加入 8 mL 的 1:1 王水（5.18）的 100 mL 容量中，用水稀释至刻度，摇匀。标准溶液系列单位为： $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 稀土混合标准系列 1

元素	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
钇	0	20	50	100	200	500	1000
镧	0	20	50	100	200	500	1000
铈	0	20	50	100	200	500	1000
镨	0	20	50	100	200	500	1000
钕	0	20	50	100	200	500	1000

表 3 稀土混合标准系列 2

元素	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
钐	0	20	50	100	200	500	1000
铈	0	20	50	100	200	500	1000
钷	0	0.2	2	20	50	100	200
铽	0	0.2	2	20	50	100	200
镝	0	0.2	2	20	50	100	200
钕	0	0.2	2	20	50	100	200
铪	0	0.2	2	20	50	100	200
铥	0	0.2	2	20	50	100	200
镱	0	0.2	2	20	50	100	200
铈	0	0.2	2	20	50	100	200
钐	0	0.2	2	20	50	100	200

8.3 测量

启动仪器（6.1）并调至最佳工作状态（参见附录 A 表 A.1），仪器点火后至少稳定 30min。

8.4 空白试验

随同样品进行双份空白试验，空白试验应与样品试验平行进行，并采用相同的试验步骤，所用试剂应取自同一试剂瓶。

8.5 平行试验

随同样品进行平行试验。平行试验与样品测定同时进行,采用相同的试验步骤。

8.6 验证试验

随同样品同时分析相同类型、含量相近的国家标准物质。

9 结果计算与表示

试样中稀土分量含量以 w 计,以“ $\mu\text{g/g}$ ”表示,按式(1)计算:

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{1000 \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——试样测定的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——试样空白测定的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——试样定容总体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

所得结果按 GB/T 14505 表示为: XXXX $\mu\text{g/g}$ 、XXX $\mu\text{g/g}$ 、XX.X $\mu\text{g/g}$ 、X.XX $\mu\text{g/g}$ 、0.XX $\mu\text{g/g}$ 、0.0XX $\mu\text{g/g}$ 。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法,得到的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 4。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 1 给出的水平范围内,其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 1 所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 1 给出的水平范围内,其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 1 所列方程式计算。

表 4 方法精密度

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
La	1.04 % ~ 5.11 %	$r=0.0313m+0.0199$	$R=-0.1258m-0.0448$
Ce	1.46 % ~ 6.75 %	$r=0.0381m+0.0126$	$R=-0.0725m+0.0416$
Pr	0.12 % ~ 0.57 %	$r=0.0335m+0.0058$	$R=-0.0973m+0.0013$
Nd	0.34 % ~ 1.51 %	$r=0.0547m+0.0094$	$R=-0.0803m+0.00297$
Sm	307 $\mu\text{g/g}$ ~ 1145 $\mu\text{g/g}$	$r=0.0547m+0.0094$	$R=-0.0803m+0.00297$
Eu	52.2 $\mu\text{g/g}$ ~ 184 $\mu\text{g/g}$	$r=0.0436m+0.3828$	$R=-0.1432m-2.7998$
Gd	115 $\mu\text{g/g}$ ~ 370 $\mu\text{g/g}$	$r=0.070m-1.697$	$R=0.281m-20.47$
Tb	6.18 $\mu\text{g/g}$ ~ 16.2 $\mu\text{g/g}$	$r=0.073m-0.070$	$R=0.465m-2.471$
Dy	30.28 $\mu\text{g/g}$ ~ 70.71 $\mu\text{g/g}$	$r=0.085m-0.841$	$R=0.156m-1.604$
Ho	4.29 $\mu\text{g/g}$ ~ 9.30 $\mu\text{g/g}$	$r=0.035m-0.067$	$R=0.094m-0.027$
Er	8.19 $\mu\text{g/g}$ ~ 15.2 $\mu\text{g/g}$	$r=0.110m-0.619$	$R=0.357m-2.721$
Tm	1.02 $\mu\text{g/g}$ ~ 2.09 $\mu\text{g/g}$	$r=0.079m-0.030$	$R=0.154m-0.088$
Yb	6.08 $\mu\text{g/g}$ ~ 13.8 $\mu\text{g/g}$	$r=0.078m-0.031$	$R=0.104m-0.081$
Lu	0.95 $\mu\text{g/g}$ ~ 1.91 $\mu\text{g/g}$	$r=0.053m+0.018$	$R=0.124m-0.009$
Y	128 $\mu\text{g/g}$ ~ 243 $\mu\text{g/g}$	$r=0.057m+1.779$	$R=0.094m+4.795$

注：精密度数据是依据 GB/T6379.2，由 8 家实验室对 3 个含量水平样品分别在重复性条件下测定 4 次，对数据统计剔除离群值后计算得到。

11 正确度

按照 GB/T 6379.4 的要求，得到的方法正确度数据参见附录 B 相关部分。

12 质量保证和控制

12.1 每批样品分析时，应同时采用空白试验、标准物质验证试验、重复样分析等方法进行质量保证和控制。

12.2 20%~30%的平行试验，当样品数量少于5个时，应进行100%的平行试验。

12.3 空白试验结果不得高于方法测定范围的下限。

12.4 正确度和精密度通过标准物质验证试验控制，标准物质中待测元素的分析结果按DZ/T0130.3控制限要求计算。

13 注意事项

13.1 操作者能熟练操作电感耦合等离子体质谱仪，仪器调谐时调节到氧化物产率在 2.5%左右，双电荷产率在 3.5%左右方可进行样品测定。

13.2 试料烧结时须逐步升温，高温应控制温度在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，温度偏高或者偏低都会对结果产生影响。

附录 A
(资料性)
仪器参考工作条件

电感耦合等离子体质谱仪在最佳工作条件下达到下列指标均可使用，参考工作条件见表 A.1

表 A.1 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件

工作参数	条件设定值
RF 发射功率/W	1350
雾化器	玻璃同心雾化器
元素强度 (1 μg/L)	Be>4500cps; In>80000cps; U>60000cps
采样锥/截取锥	1.0/0.4 mm 镍锥
辅助气 (氩气) 流量/(L·min ⁻¹)	1.2
等离子体气 (氩气) 流量/(L·min ⁻¹)	18.00
载气 (氩气) 流量/(L·min ⁻¹)	0.89
重复次数/次	3 次
双电荷/%	Ce ⁺⁺ /Ce ⁺ <0.03
氧化物/%	CeO ⁺ /Ce ⁺ <0.025
采样深度/mm	10.00

表 A.2 稀土元素及内标同位素

分析元素	同位素	内标元素	同位素	分析元素	同位素	内标元素	同位素
钇	89	Rh	103	铽	159	Rh	103
镧	139	Rh	103	镨	163	Rh	103
铈	140	Rh	103	钕	165	Rh	103
镨	141	Rh	103	铈	166	Rh	103
钕	146	Rh	103	铈	169	Rh	103
钐	175	Rh	103	铈	172	Rh	103
铈	153	Rh	103	铈	175	Rh	103
钆	157	Rh	103	/	/	/	

附录 B
(资料性)

实验室间准确度协作试验数据统计结果

通过准确度协作试验得到的方法与结果的准确度（正确度和精密度）统计参数结果见表B.1～B.15。

表 B.1 镉量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计量	水平		
	WHXT-1	WHXT-2	WHXT-3
水平次数 (n)	4	4	4
参加实验室数 (p)	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) (%)	1.49	1.04	5.11
标准值 (μ) (%)	1.52±0.03	1.04±0.04	/
重复性标准差 (S_r) (%)	0.022	0.020	0.064
重复性变异系数 (%)	1.50	1.93	1.26
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.062	0.056	0.180
再现性标准差 (S_R) (%)	0.037	0.043	0.215
再现性变异系数 (%)	2.46	4.18	4.21
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.10	0.12	0.60
再现性标准差与重复性标准差比值 (γ)	1.65	2.17	3.34
估值计算不确定性系数 (A)	0.59	0.64	0.67
测量方法偏倚 (δ) (%)	-0.03	0.00	/
AsR	0.022	0.028	0.144
$\delta - AsR$ (%)	-0.05	-0.03	/
$\delta + AsR$ (%)	-0.01	0.03	/
相对误差 (RE) (%)	-2.03	0.00	/

^a AsR 为测量方法偏倚的 95%置信区间

表 B.2 铈量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计量	水平		
	WHXT-1	WHXT-2	WHXT-3
水平次数 (n)	4	4	4
参加实验室数 (p)	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) (%)	1.99	1.46	6.75
标准值 (μ) (%)	2.06±0.07	1.5±0.05	/
重复性标准差 (S_r) (%)	0.026	0.029	0.097
重复性变异系数 (%)	1.33	1.99	1.44
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.074	0.082	0.271
再现性标准差 (S_R) (%)	0.060	0.059	0.190
再现性变异系数 (%)	3.01	4.01	2.82
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.17	0.16	0.53
再现性标准差与重复性标准差比值 (γ)	2.27	2.01	1.96
估值计算不确定性系数 (A)	0.64	0.63	0.62
测量方法偏倚 (δ) (%)	-0.07	-0.04	/
AsR	0.038	0.037	0.118
$\delta - AsR$ (%)	-0.11	-0.07	/
$\delta + AsR$ (%)	-0.04	0.00	/
相对误差 (RE) (%)	-3.62	-2.53	/

^a AsR 为测量方法偏倚的 95%置信区间

表 B.3 镉量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计量	水平		
	WHXT-1	WHXT-2	WHXT-3
水平次数 (n)	4	4	4
参加实验室数 (p)	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) (%)	0.166	0.123	0.57
标准值 (μ) (%)	0.161±0.006	0.122±0.006	/
重复性标准差 (S_r) (%)	0.0038	0.0038	0.0089
重复性变异系数 (%)	2.29	3.05	1.57
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.011	0.011	0.025
再现性标准差 (S_R) (%)	0.0066	0.0044	0.0201
再现性变异系数 (%)	3.97	3.59	3.55
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.02	0.01	0.06
再现性标准差与重复性标准差比值 (γ)	1.73	1.18	2.27
估值计算不确定性系数 (A)	0.60	0.47	0.64
测量方法偏倚 (δ) (%)	0.00	0.00	/
AsR	0.004	0.002	0.013
$\delta - AsR$ (%)	0.00	0.00	/
$\delta + AsR$ (%)	0.01	0.00	/
相对误差 (RE) (%)	2.83	0.97	/

^a AsR 为测量方法偏倚的 95%置信区间

表 B.4 铍量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计量	水平		
	WHXT-1	WHXT-2	WHXT-3
水平次数 (n)	4	4	4
参加实验室数 (p)	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) (%)	0.464	0.339	1.51
标准值 (μ) (%)	0.471±0.12	0.339±0.07	/
重复性标准差 (S_r) (%)	0.011	0.011	0.033
重复性变异系数 (%)	2.43	3.26	2.19
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) (%)	0.032	0.031	0.092
再现性标准差 (S_R) (%)	0.025	0.019	0.054
再现性变异系数 (%)	5.49	5.60	3.56
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) (%)	0.07	0.05	0.15
再现性标准差与重复性标准差比值 (γ)	2.26	1.72	1.63
估值计算不确定性系数 (A)	0.64	0.60	0.59
测量方法偏倚 (δ) (%)	-0.01	0.00	/
AsR	0.016	0.011	0.032
$\delta - AsR$ (%)	-0.02	-0.01	/
$\delta + AsR$ (%)	0.01	0.01	/
相对误差 (RE) (%)	-1.57	0.07	/

^a AsR 为测量方法偏倚的 95%置信区间

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/817034015110006030>