

T/GXAS

团 体 标 准

T/GXAS XXXX—XXXX

离子型稀土矿 离子相稀土总量的测定
电感耦合等离子体质谱法

Ion type rare ore—Determination of total rare earth ion phase—
Inductively coupled plasma mass spectrometry

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

广西标准化协会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 1

5 试剂或材料 1

6 仪器和设备 2

7 样品 2

8 验步骤 2

9 结果计算 3

10 精密度和正确度 4

11 质量保证和控制 4

附录 A（资料性） 仪器参考工作条件..... 5

参考文献 6

前 言

本文件参照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。

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。

本文件由广西壮族自治区地质矿产测试研究中心提出、宣贯。

本文件由广西标准化协会归口。

本文件起草单位：广西壮族自治区地质矿产测试研究中心、广东省矿产应用研究所、中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心、广西壮族自治区第四地质队、广西壮族自治区第六地质队。

本文件主要起草人：阳国运、武明丽、郭敏、石友昌、蔡春雨、田凤、黄金伟、汪实、聂晓艳、杨晓艳、张文捷、刘辉庭、黄华谷、李立、段文、曾艳、胡启锋、曾庆招、唐裴颖、唐帅帅、孙社良、黄玲玲、覃盛、胡振隆、陈俊锋、贺强翔、肖新星。

离子型稀土矿 离子相稀土总量的测定 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仪测定离子型稀土矿中离子相稀土总量的方法。

本文件适用于全风化花岗岩、高岭土、粘土类结构松散的矿体中离子型稀土总量的电感耦合等离子体质谱法测定。

本方法测定离子相稀土总量的检出限为 $3.4 \mu\text{g/g}$ 。测定范围为 $12 \mu\text{g/g} \sim 8\,000 \mu\text{g/g}$ 。

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
DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范
JJF 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

向样品加入硫酸铵、柠檬酸铵、醋酸、醋酸钠混合浸取溶液, 然后定量加入内标溶液进行振荡浸取, 制备成样品溶液。稀释的样品溶液经雾化器雾化, 然后由氦载气引入等离子体炬焰中, 经过蒸发、解离、原子化和离子化等过程, 转化为带正电荷的离子, 经离子采集系统进入质谱仪, 质谱仪根据质荷比进行分离, 以元素特定质量数(质荷比)定性, 根据待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比关系进行定量分析。

5 试剂或材料

本文件除非另有说明, 在分析中所用试剂均为分析纯, 水为GB/T 6682规定的一级水。

- 5.1 铼(Re), 金属粉, 纯度大于99.9%。
- 5.2 硝酸(HNO_3): $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ 。
- 5.3 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 5.4 无水乙酸(CH_3COOH): $\rho=1.05 \text{ g/mL}$ 。
- 5.5 柠檬酸。
- 5.6 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ 。
- 5.7 氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$): $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 5.8 硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 。
- 5.9 柠檬酸铵 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3]$ 。
- 5.10 无水乙酸钠(CH_3COONa)。
- 5.11 硫酸溶液(1+1): 取1体积硫酸(5.3)慢慢加入1体积水中, 混匀。
- 5.12 硝酸溶液(5+95): 取5体积的硝酸(5.2)于玻璃杯中, 加入95体积水, 混匀。

8.2 验证试验

随同样品同时分析相同类型、含量相近的内部监控样。

8.3 样品分解

8.3.1 称取样品 $2.500\text{ g} \pm 0.001\text{ g}$ 于 100 mL 离心管中，加入 40 mL 硫酸铵混合溶液（5.13），加入 10.00 mL 钼、铼混合内标工作溶液（5.15），轻轻摇匀后于振荡器上浸取 2 h，放置过夜，摇匀，放置 30 min，干过滤或离心制得澄清溶液。

8.3.2 分取 0.05 mL 清液（8.3.1）于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中，加入 5 mL 硝酸溶液（5.12），摇匀，制得待测样品溶液。

8.4 系列标准溶液配制

分取 0.05 mL 稀土多元素混合校准溶液（5.17）于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中，加入 5 mL 硝酸溶液（5.12），摇匀，制得标准曲线系列溶液。

8.5 标准曲线的绘制与测定

8.5.1 按仪器操作说明书规定条件启动仪器，进行初始化调试，仪器点燃后至少稳定 30 min，期间用含 1 ng/mL 的 Be、Co、In、Ce、U 的调谐溶液（5.18）进行仪器参数最佳化调试。本方法所采用的仪器参考工作条件参见附录 A 表 A.1。

8.5.2 本文件采用内标校正法，内标在样品处理过程中加入，基体效应、体积及稀释的误差通过内标法校正消除，选择 ^{98}Mo 、 ^{185}Re 作为内标测定同位素。

8.5.3 按测定条件进行标准系列工作溶液（8.4）的测定，以标准系列溶液中待测稀土元素的质量为横坐标，校正后稀土元素的质谱信号强度为纵坐标，绘制校准曲线。同时参照表 A.1 的工作条件测定空白试验（8.1）溶液、验证试验（8.2）溶液和样品待测溶液（8.3.2），计算样品中稀土元素的含量。

9 结果计算

9.1 按公式（1）计算样品中各待测元素的含量以质量分数计，数值以微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）表示。

$$w(B) = \frac{m_1 - m_0}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $w(B)$ ——样品中各离子相稀土元素分量含量，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；
 m_1 ——从标准曲线上查得样品溶液中的稀土元素质量，单位为微克（ μg ）；
 m_0 ——从工作曲线上查出空白试验溶液中的稀土元素质量，单位为微克（ μg ）；
 m ——样品质量，单位为克（g）。

9.2 按公式（2）计算稀土总量的含量。

$$w(fREO) = \sum w_i \cdot k_i \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $w(fREO)$ ——样品中离子相稀土总量含量，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；
 w_i ——样品中各离子相稀土元素分量含量，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；
 k_i ——各离子吸附型稀土元素氧化物与其单质的换算系数，见表2。

9.3 测定结果小于 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 时，保留小数点后两位；测定结果大于或等于 $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 、小于 $100\text{ }\mu\text{g/g}$ 时，保留小数点后一位；测定结果大于或等于 $100\text{ }\mu\text{g/g}$ 时，保留整数位。

表2 稀土元素与氧化物的换算系数

元素	<i>k</i>	元素	<i>k</i>
⁸⁹ Y	1.2699	¹⁵⁹ Tb	1.1764
¹³⁹ La	1.1728	¹⁶³ Dy	1.1477
¹⁴⁰ Ce	1.2284	¹⁶⁵ Ho	1.1455
¹⁴¹ Pr	1.2082	¹⁶⁶ Er	1.1435
¹⁴⁶ Nd	1.1664	¹⁶⁹ Tm	1.1421
¹⁴⁷ Sm	1.1596	¹⁷² Yb	1.1387
¹⁵³ Eu	1.1579	¹⁷⁵ Lu	1.1372
¹⁵⁷ Gd	1.1526	/	/

10 精密度和正确度

- 10.1 在重复条件下获得的两次独立测试结果的相对偏差值符合 DZ/T 0130 的质量控制要求。
- 10.2 可通过加标回收及方法比对等方式验证结果的正确度，相应的验证结果符合 DZ/T 0130 的质量控制要求。

11 质量保证和控制

- 11.1 每批样品分析时，应同时采用空白试验、重复样分析、不同仪器方法比对或加标回收等方法进行质量保证和控制。
- 11.2 空白试验结果不应高于方法的测定下限。
- 11.3 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。
- 11.4 每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个）后，应分析 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度值的相对误差应在±10%以内，否则应重新绘制标准曲线。

附 录 A
(资料性)
仪器参考工作条件

以某电感耦合等离子体质谱仪为例，仪器参考操作条件见表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	设定值	工作参数	设定值
功率 W	1550	雾化气流量 L/min	1.1
冷却气流量 L/min	14	进样泵速 rpm	40
辅助气 (Ar) L/min	0.87	进样冲洗时间 s	20
Ø 采样锥 mm	1.1	单个元素积分时间 s	6
Ø 截取锥 mm	0.7	氦气流量 mL/min	7
扫描方式	跳峰	碰撞气类别	He

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] 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
-