T/GXAS

团 体 标 准

T/GXAS 720—2024

离子吸附型稀土矿 离子相稀土总量的测定 电感耦合等离子体质谱法

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

2024 - 05 - 24 发布

2024 - 05 - 30 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 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品制备	2
8 试验步骤	2
9 试验数据处理	3
10 精密度	4
11 质量控制	4
附录 A（资料性） 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件	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并宣贯。

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、广东省地质调查院、中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心、广东省地质局第五地质大队、广东省地质实验测试中心、广州广核分析测试技术服务有限公司、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：武明丽、伍先国、阳国运、郭敏、何平、石友昌、田凤、蔡春雨、黄金伟、秦亚平、汪实、聂晓艳、黄华谷、王娥、刘辉庭、胡振隆、杨晓艳、程佩、黄东、张文捷、李立、段文、曾艳、胡启锋、朱勤华、黄浩、廖政、唐裴颖、唐帅帅、孙社良、解原、黄玲玲、覃盛、曾庆招、向靖、陈俊锋、贺强翔、晏晟、肖新星、徐晓凤。

离子吸附型稀土矿 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

本文件界定了离子吸附型稀土矿的术语和定义，描述了电感耦合等离子体质谱法测定离子吸附型稀土矿中离子相稀土总量的方法。

本文件适用于离子吸附型稀土矿中离子相稀土总量的电感耦合等离子体质谱法测定。方法检出限为 $3.4\ \mu\text{g/g}$ ，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
- GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定
- DZ/T 0130（所有部分）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

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

离子吸附型稀土矿 ion-adsorbing type rare earths ore

稀土元素主要以水合阳离子或羟基水合阳离子的形式吸附于高岭土和云母等黏土矿物表面，赋存于风化壳的工业富集体，又称风化壳淋积型稀土矿。

4 原理

样品经混合浸取溶液浸出并定量加入内标后，离子相稀土元素经离子交换进入溶液。稀释后的样品溶液经雾化、蒸发、解离、原子化和离子化等过程，转化为带正电荷的离子进入质谱仪。根据质荷比进行分离，以内标法校正后待测元素质谱信号与待测元素的浓度成正比关系进行定量分析。

5 试剂和材料

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规定的二级水。

- 5.1 氩气（Ar）：纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 5.2 硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 。
- 5.3 柠檬酸铵 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3]$ 。
- 5.4 柠檬酸 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ 。
- 5.5 无水乙酸钠 $(\text{CH}_3\text{COONa})$ 。
- 5.6 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 。
- 5.7 硫酸 (H_2SO_4) ： $\rho=1.84\ \text{g/mL}$ 。
- 5.8 硝酸 (HNO_3) ： $\rho=1.40\ \text{g/mL}$ 。

- 5.9 冰乙酸 (CH_3COOH) : $\rho=1.05 \text{ g/mL}$ 。
- 5.10 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) : $\rho=0.90 \text{ g/mL}$ 。
- 5.11 硫酸溶液 (1+4) : 取 1 体积硫酸 (5.7) 慢慢加入 4 体积水中, 混匀。
- 5.12 硝酸溶液 (5+95) : 取 5 体积的硝酸 (5.8) 置于烧杯中, 加入 95 体积水, 混匀。
- 5.13 混合浸取溶液: 分别称取 100 g 硫酸铵 (5.2)、12.5 g 柠檬酸铵 (5.3)、7.5 g 无水乙酸钠 (5.5) 置于 2 000 mL 烧杯中, 依次加入 1 500 mL 水, 8.5 mL 冰乙酸 (5.9), 用水稀释至 2 000 mL, 搅匀。
- 5.14 钼 (Mo)、铼 (Re) 混合内标溶液 [ρ (钼酸铵) =30 g/L; ρ (Re) =0.5 g/L] : 称取 0.500 0 g 铼 (纯度大于 99.9%) 置于 250 mL 烧杯中, 加入 10 mL 硝酸 (5.8), 置于控温电热板上微沸至溶解完全, 冷却后用适量水冲洗杯壁, 再缓慢加入 30 mL 氨水 (5.10), 移入 1 000 mL 容量瓶中; 称取 30.000 0 g 钼酸铵 (5.6) 置于 500 mL 烧杯中, 加入 300 mL 水溶解, 移入盛有铼溶液的 1 000 mL 容量瓶中, 冷却后用水稀释至刻度, 摇匀, 转移至塑料瓶中。
- 5.15 钼、铼混合内标工作溶液 [ρ (钼酸铵) =60 $\mu\text{g/mL}$; ρ (Re) =1 $\mu\text{g/mL}$] : 移取 10.00 mL 钼、铼混合内标溶液 (5.14) 置于 1 000 mL 烧杯中, 依次加入 0.5 g 柠檬酸 (5.4), 800 mL 水, 用硫酸溶液 (5.11) 调节 pH 值至 2 ± 0.5 , 移入 5 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。
- 5.16 单元素标准储备溶液 ($\rho=1.0 \text{ mg/mL}$) : 使用市售有证的钇 (Y)、镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镱 (Lu) 及铍 (Be)、钴 (Co)、铟 (In)、铀 (U) 单元素标准储备溶液。
- 5.17 仪器调谐溶液: 分别取 Be、Co、In、Ce、U 的标准储备溶液 (5.16), 用硝酸溶液 (5.12) 逐级稀释至质量浓度为 1 ng/mL 的混合溶液, 用于分析前仪器调谐和质量校准。

6 仪器和设备

- 6.1 电感耦合等离子体质谱仪: 仪器能在 5 u~250 u 质量范围内进行扫描, 最小分辨率为 10% 峰高处具有 0.8 u 峰宽, 配置碰撞池模块, 符合 JJF 1159 的校准要求。
- 6.2 分析天平: 感量为 0.1 mg。
- 6.3 控温电热板: 最高温度不低于 250 $^{\circ}\text{C}$, 控温精度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.4 调速多用振荡器: 最高转速为 250 r/min, 振幅 20 mm。

7 样品制备

- 7.1 样品按照 GB/T 14505 的规定制备, 且过 160 目筛 (97 μm)。
- 7.2 样品在 105 $^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 2 h~3 h, 至恒重, 置于干燥器中, 冷却至室温, 装入磨口玻璃瓶中备用。

8 试验步骤

8.1 空白试验

除不加入样品外, 随同样品做双份空白试验。

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 待测样品溶液制备

8.3.1 称取 2.5 g (精确到 0.001 g) 样品 (7.2) 置于 100 mL 离心管中, 依次加入 40 mL 混合浸取溶液 (5.13), 10.00 mL 钼、铼混合内标工作溶液 (5.15), 混匀后用调速多用振荡器 (6.4) 在室温下水平振荡 2 h, 放置澄清、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) 置于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 加入 5 mL 硝酸溶液 (5.12), 摇匀, 待测。

8.4 校准系列溶液配制

8.4.1 按照表1的质量,分取适当体积的稀土单元素标准储备溶液(5.16)或中间稀释液置于250 mL烧杯中,在控温电热板上低温蒸发至约2 mL,取下冷却,加入40 mL混合浸取溶液(5.13)、10.00 mL钼、铼混合内标工作溶液(5.15),摇匀,制得稀土多元素混合校准溶液。

表1 稀土元素标准系列表

标准系列	质量 (μg)														
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
标准空白	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
系列 1	1 000	1 000	10	500	1 000	10	5	10	5	10	5	5	2.5	5	2.5
系列 2	500	500	25	250	500	25	12.5	25	12.5	25	12.5	12.5	6.25	12.5	6.25
系列 3	250	250	50	125	250	50	25	50	25	50	25	25	12.5	25	12.5
系列 4	100	100	100	62.5	125	100	50	100	50	100	50	50	25	50	25
系列 5	50	50	250	25	50	250	125	250	125	250	125	125	62.5	125	62.5
系列 6	4 000	4 000	1 000	2 000	4 000	600	500	1 000	500	600	500	500	250	500	250

8.4.2 分取0.05 mL稀土多元素混合校准溶液(8.4.1)置于30 mL聚四氟乙烯坩埚中,加入5 mL硝酸溶液(5.12),摇匀,制得校准系列工作溶液。

8.5 校准曲线的绘制

8.5.1 仪器调谐

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后,用含1 ng/mL的仪器调谐溶液(5.17)进行仪器参数最佳化调试。选择⁹⁹Mo、¹⁸⁵Re作为内标测定同位素,仪器参考工作条件见附录A。

注:基体效应、体积及稀释的误差通过离线内标校正消除。

8.5.2 校准曲线绘制

按仪器参考工作条件(见附录A)进行校准系列工作溶液(8.4.2)的测定,以校准系列溶液(8.4.1)中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。

8.6 样品测定

按仪器参考工作条件(见附录A)测定空白试验溶液(8.1)、验证试验溶液(8.2)和样品待测溶液(8.3.2),进行两次测定,读取质量平均值。

9 试验数据处理

9.1 各离子相稀土元素分量的含量以质量分数计,数值以微克每克(μg/g)表示,按公式(1)计算:

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

式中:

- $w(B)$ ——样品中各离子相稀土元素分量的质量分数,单位为微克每克(μg/g);
- m_1 ——从校准曲线上查得样品溶液(8.3.1)中的稀土元素质量平均值,单位为微克(μg);
- m_0 ——从校准曲线上查出空白试验溶液(8.1)中的稀土元素质量平均值,单位为微克(μg);
- m ——样品质量,单位为克(g)。

9.2 按公式(2)计算离子相稀土总量的含量。

$$w(fREO) = \sum_{i=1}^n w_i \cdot k_i \dots \dots \dots (2)$$

式中:

w ($fREO$) ——样品中离子相稀土总量的质量分数, 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的质量分数, 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 计算结果按 GB/T 14505 表示为: $\times\times\times\times\mu\text{g/g}$, $\times\times\times\mu\text{g/g}$, $\times\times\times\mu\text{g/g}$, $\times\times.\times\mu\text{g/g}$, $\times.\times\times\mu\text{g/g}$ 。

表2 稀土元素单质与氧化物的换算系数

元素(i)	k_i	元素(i)	k_i
⁸⁹ Y	1.269 9	¹⁵⁹ Tb	1.176 4
¹³⁹ La	1.172 8	¹⁶³ Dy	1.147 7
¹⁴⁰ Ce	1.228 4	¹⁶⁵ Ho	1.145 5
¹⁴¹ Pr	1.208 2	¹⁶⁶ Er	1.143 5
¹⁴⁶ Nd	1.166 4	¹⁶⁹ Tm	1.142 1
¹⁴⁷ Sm	1.159 6	¹⁷² Yb	1.138 7
¹⁵³ Eu	1.157 9	¹⁷⁵ Lu	1.137 2
¹⁵⁷ Gd	1.152 6	/	/

10 精密度

在重复条件下, 获得的两次独立测试结果的相对偏差符合DZ/T 0130 (所有部分) 的质量控制要求。

11 质量控制

11.1 每批样品分析时, 应按照 DZ/T 0130 (所有部分) 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控制。

11.2 空白试验结果不应高于方法的测定下限, 含量超出线性范围时可加配高含量标准系列后重新测定。

11.3 每测定 20 个样品或每批次 (少于 20 个) 后, 应分析 1 个校准曲线中间浓度点, 其测定结果与该点浓度值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内, 否则应重新绘制校准曲线。

附录 A

(资料性)

电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件

表A.1给出了电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件。

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	0.9	进样冲洗时间 s	20
∅ 采样锥 mm	1.1	单个元素积分时间 s	6
∅ 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

GXAS
广西标准化协会

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] GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法
- [3] XB/T 619 离子型稀土原矿化学分析方法 离子相稀土总量的测定
- [4] 黄礼煌. 稀土提取技术[M]. 冶金工业出版社: 2006. 69.
-

中华人民共和国团体标准

离子吸附型稀土矿 离子相稀土总量的测定

电感耦合等离子体质谱法

T/GXAS 720—2024

广西标准化协会统一印制

版权专有 侵权必究