

团体标准

T/CSTM XXXXX-201X

钒钛磁铁矿 镧、铈等 15 项稀土元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

Vanadium Titanium Magnetite ore—Determination of 15 rare earth elements including lanthanum, cerium etc—Inductively coupled plasma mass spectrometry

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX

实施

中关村材料试验技术联盟

发布

前 言

本标准参照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部份：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第 4 部份：实验方法标准》给出的规则起草。

请注意本文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。

本文件由中国材料与试验团体标准化委员会钒钛综合利用标准化领域委员会(CSTM/FC20)提出。

本文件由中国材料与试验团体标准化委员会钒钛综合利用标准化领域委员会(CSTM/FC20)归口。

本文件为首次发布。

钒钛磁铁矿 镧、铈等 15 项稀土元素的测定—电感耦合等离子体质谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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钒钛磁铁矿中 15 项稀土元素含量的方法。

本文件适用于天然钒钛磁铁矿中镧、铈、镨、钆、钇、铈、钐、钕、钐、钐、钐、钐、钐、钐和钐等 15 项元素含量的测定，测定范围见表 1。

表 1 各元素测定范围

元素	测定范围/ (μg/g)	元素	测定范围/ (μg/g)
Y ₂ O ₃	0.06~500	Tb ₄ O ₇	0.01~50
La ₂ O ₃	0.04~500	Dy ₂ O ₃	0.01~100
CeO ₂	0.09~1 000	Ho ₂ O ₃	0.01~50
Pr ₆ O ₁₁	0.03~500	Er ₂ O ₃	0.01~50
Nd ₂ O ₃	0.05~500	Tm ₂ O ₃	0.01~50
Sm ₂ O ₃	0.01~200	Yb ₂ O ₃	0.01~50
Eu ₂ O ₃	0.008~100	Lu ₂ O ₃	0.008~50
Gd ₂ O ₃	0.01~100	—	—

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 6379.2 测定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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

GB/T 6730.1 铁矿石分析用预干燥试样的制备

GB/T 10322.1 铁矿石取样和制样方法

GB/T 12806 实验室玻璃仪器单标线的容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器单标线吸量管

GB/T 14505 岩石和矿物化学分析方法总则及一般规定

GB/T 37837-2019 四级杆电感耦合等离子体质谱方法通则

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试料用盐酸、氢氟酸、硝酸、硫酸消解，硫酸冒烟至小体积（约黄豆粒大小），取下，冷却，王水提取，用硝酸稀释定容。以电感耦合等离子体作为离子源，试料溶液由载气引入雾化系统进行雾化，以气溶胶形式进入等离子体中心区，在高温和惰性气氛中被去溶剂化、汽化解离和电离，转化成带正电荷的正离子，产生的样品离子经质量分析器和检测器得到质谱。根据元素离子质荷比的计数，采用校准曲线法定量测定试料溶液中的稀土浓度，根据稀释倍数计算出试料中稀土的量。

5 试剂和材料

5.1 除非另有规定，在分析中均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，所用纯水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

5.2 硫酸溶液（1+1）：取 50 mL 硫酸（ $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 1.84 \text{ g/mL}$ ）（优级纯）缓慢加到 50 mL 水中，混匀。**危险——硫酸（1+1）稀释时操作不当容易引起烧伤！**

5.3 盐酸 优级纯。

5.4 氢氟酸 优级纯。

5.5 硝酸优级纯。

5.6 王水：量取 3 份盐酸（5.3）和 1 份硝酸（5.5）混匀，现用现配。

5.7 硝酸溶液（5+95）：量取 5 mL 硝酸（5.5），缓慢倒入 95 mL 水中，混匀。

5.8 单元素标准储备溶液：具体配制见附录 B，也可直接购买市售单元素标准溶液。

5.9 多元素混合标准储备溶液：直接分取单元素标准储备溶液（5.8）或购买的单元素标准溶液，进行稀释得到多元素混合标准储备溶液，各稀土氧化物的浓度见表 2。

表 2 多元素混合标准储备溶液

元素	浓度/($\mu\text{g/mL}$)	元素	浓度/($\mu\text{g/mL}$)
Y_2O_3	20	Tb_4O_7	10
La_2O_3	50	Dy_2O_3	10
CeO_2	100	Ho_2O_3	10
Pr_6O_{11}	40	Er_2O_3	10
Nd_2O_3	40	Tm_2O_3	10
Sm_2O_3	20	Yb_2O_3	10
Eu_2O_3	10	Lu_2O_3	10
Gd_2O_3	10	—	—

5.10 校准标准溶液系列配置

将多元素混合标准储备溶液（5.9）稀释10倍后，依次移取0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL置于一组100 mL容量瓶中，用硝酸（5.7）稀释至刻度，摇匀。

5.11 内标元素混合溶液

移取铈和镱单元素标准储备溶液（5.8）配制内标元素混合溶液，铈和镱含量各为25 ng/mL，介质为硝酸溶液（5.7）。

5.12 仪器调试溶液

分取锂、铍、钴、铟、铀单元素标准储备溶液（5.8）配制仪器调试溶液，各元素含量为10 ng/mL
注：根据仪器灵敏度需要，可将此溶液稀释10倍。

5.13 清洗溶液：硝酸溶液（5.7）。

5.14 单元素干扰溶液

分别移取钡、铈、镨、钆单元素标准储备溶液（5.8）配制单元素干扰溶液，浓度各为 0.5 μg/mL，以求干扰系数k。

5.15 氩气,纯度≥99.99 %。

6 仪器和设备

6.1 分析中除另有说明，使用常用实验室仪器。单标线容量瓶、分度吸量管及单标线移液管应分别符合 GB/T 12806、GB/T 12807 和 GB/T 12808 的规定，所用玻璃仪器均用硝酸溶液（5.7）浸泡 12 h 以上，用去离子水冲洗、晾干，备用。

6.2 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）：按 GB/T 37837-2019 规程操作，工作参数见附录 C。

6.3 控温电热板：最高温度不低于 300 °C。

6.4 干燥箱：最高温度不低于 200 °C。

6.5 分析天平：感量 0.1 mg。

7 样品

7.1 实验室试样

按照GB/T 10322.1进行取制样，试样粒度应不大于74 μm。

7.2 预干燥试样制备

将实验室试样（7.1）充分混匀，采用份样缩分法取样。按照GB/T 6730.1的规定，在105 °C±2 °C下干燥试样，于干燥器中冷却至室温备用。

8 实验步骤

8.1 试料

根据样品含量称取0.1 g（精确至0.000 1 g）预干燥试样（7.2）。

8.2 测定次数

对同一预干燥试样，至少独立测定两次，取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料进行双份空白试验，所用试剂需取自同一试剂瓶。

8.4 验证试验

随同试料加标回收验证或随同试料同时分析相同类型、含量相近的国家标准物质。

8.5 试料分解

将试料（8.1）置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中，用少量水润湿，摇匀。依次加入5 mL盐酸（5.3），4 mL氢氟酸（5.4），3 mL硝酸（5.5），2 mL硫酸溶液（5.2）后，置于控温电热板（6.3）上加热消解至小体积（约黄豆粒大小），取下稍冷，加入4 mL王水（5.6），置于控温电热板（6.3）上加热至溶液体积剩余约1~2 mL，用约10 mL去离子水冲洗杯壁，微热至溶液清亮，取下冷却，将溶液移入100 mL容量瓶中，用硝酸（5.7）稀释至刻度，摇匀，备ICP-MS测定。

8.6 测定

按照仪器操作说明启动仪器，采用清洗溶液（5.13）清洗仪器及管路，预热30 min后，使用仪器调试液（5.12）调整仪器各项参数，使灵敏度、分辨率等各项指数达到测定要求后，按照附录A中的规定选择同位素和内标元素，在线引入内标混合溶液（5.11），分别测定校准标准溶液（5.10）、分析溶液

(8.5)、空白试验溶液(8.3)、验证试验溶液(8.4)及单元素干扰溶液(5.14)中各元素的计数值。获得干扰溶液元素的计数值后,应根据干扰校正方程式(9.2)计算干扰数据k。

8.7 标准曲线的绘制

以校准系列溶液中各元素的质量浓度为横坐标,标准溶液系列测定计数值为纵坐标(校准数据应至少采集3次,取平均值),绘制标准曲线。从标准曲线上查得分析溶液、空白试验溶液、验证试验溶液及干扰溶液中各元素的计数值。

9 实验数据处理

9.1 分析结果的计算

按式(1)计算试料中待测物的质量分数:

$$w(\text{B}) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0 \times V}{m \times V_1 \times 1000} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $w(\text{B})$ ——试料中待测物 B 的质量分数,单位为微克每克(ug/g);
- ρ ——测量试料溶液中待测物真实浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- ρ_0 ——溶剂空白溶液中待测物浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V_0 ——试料溶液定容体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——分取试料溶液体积,单位为毫升(mL);
- V ——测量溶液体积,单位为毫升(mL);
- M ——称取试料的质量,单位为克(g)。

9.2 干扰校正

干扰系数 k 由式(2)计算:

$$k = \rho_{eq} / \rho_{in} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- ρ_{eq} ——干扰物标准溶液测得的相当分析物的等效浓度,单位为微克每毫升(ug/mL)
 - ρ_{in} ——)干扰物标准溶液浓度,单位为微克每毫升(ug/mL);
- 被分析物的真实浓度 ρ 由式(3)求出:

$$\rho = \rho_{gr} - k\rho_{in} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- ρ ——扣除干扰后的真实浓度,单位为微克每毫升(ug/mL);
- ρ_{gr} ——被分析物存在干扰时测得的表观浓度,单位为微克每毫升(ug/mL);
- k——干扰系数;
- ρ_{in} ——被测量试料溶液中干扰物的实测浓度,单位为微克每毫升(ug/mL)。

10 精密度

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的绝对差值不超过重复性限(r);超过重复性限(r)的情况不大于5%,重复性限(r)按表3所列方程式计算。用于试验的试样见附录D。

表 3 方法精密度

单位为微克每克

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Y ₂ O ₃	18.58~36.99	$r = 0.050\ 9m + 0.881\ 2$	$R=0.224\ 7\ m-1.211\ 9$
La ₂ O ₃	19.34~33.65	$r = 0.033\ 3m + 1.376\ 5$	$R=0.262\ 9\ m-1.113\ 5$
CeO ₂	43.45~83.15	$r = 0.057\ 3m+1.118$	$R=0.049\ 1m+2.430\ 5$
Pr ₆ O ₁₁	5.97~11.74	$r = 0.071\ 1m + 0.387\ 1$	$R=0.058\ 1m+0.699\ 2$
Nd ₂ O ₃	24.65~52.49	$r = 0.061\ 7m + 0.452\ 2$	$R=0.108\ 4m+1.183\ 9$
Sm ₂ O ₃	4.94~11.20	$r = 0.215\ 1m -0.830\ 1$	$R=0.189\ 5m-0.314\ 8$
Eu ₂ O ₃	2.14~4.80	$r = 0.082\ 5m+0.027\ 9$	$R=0.096\ 9m+0.116\ 1$
Gd ₂ O ₃	4.57~10.36	$r = 0.027\ 1m +0.375\ 2$	$R=0.264\ 1m+0.023\ 3$
Tb ₄ O ₇	0.73~1.49	$r = 0.115\ 7m -0.006\ 1$	$R=0.065m+0.197\ 9$
Dy ₂ O ₃	3.55~7.38	$r = 0.101\ 3m -0.101\ 7$	$R=0.336\ 1m-0.637\ 8$
Ho ₂ O ₃	0.65~1.32	$r = 0.069m+0.013\ 8$	$R=0.2637m-0.079\ 1$
Er ₂ O ₃	1.63~3.12	$r = 0.030\ 9m +0.158$	$R=0.333\ 5m-0.287\ 6$
Tm ₂ O ₃	0.23~0.42	$r = 0.066\ 3m +0.013\ 1$	$R=0.224\ 6m-0.003\ 1$
Yb ₂ O ₃	1.26~2.28	$r = 0.113\ 6m - 0.001\ 3$	$R=0.263m-0.149\ 2$
Lu ₂ O ₃	0.18~0.33	$r = 0.006\ 3m +0.027\ 9$	$R=0.309\ 3m-0.001\ 1$

注：表中 m 为 n 次测定含量平均值。

11 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料；
- b) 引用文件编号；
- c) 结果及其表示；
- d) 使用的分析线；
- e) 测定中发现的异常现象；
- f) 对结果可能已产生影响的本文件中未作规定的各种操作或任选操作。

附录 A
(资料性)
分析同位素、内标及干扰校正

选用的元素的分析同位素、内标及干扰校正见表 A.1。

表 A.1 分析同位素、内标及干扰校正

Analyte	IntStd	Corrections	Potential Tnterferengces
^{89}Y	^{103}Rh		
^{139}La	^{185}Re		
^{140}Ce	^{185}Re		
^{141}Pr	^{185}Re		
^{143}Nd	^{185}Re		
^{147}Sm	^{185}Re		Gd,CeO, BaO
^{153}Eu	^{185}Re		BaO
^{157}Gd	^{185}Re		PrO,NdO,CeO
^{159}Tb	^{185}Re		PrO,NdO,
^{163}Dy	^{185}Re		SmO,NdO
^{165}Ho	^{185}Re		SmO
^{166}Er	^{185}Re		SmO,NdO
^{169}Tm	^{185}Re		EuO
^{172}Yb	^{185}Re		Dy,SmO,NdO
^{175}Lu	^{185}Re		

注：干扰校正公式根据仪器型号及测定时的仪器条件会有不同。

附录 B
(资料性)
单元素标准储备溶液的配制

警示——本文件所用高纯八氧化三铀具有放射性。每个实验室都有责任维护有关法则中关于本文件所提及的化学物质安全处理规定。参与化学分析的所有人员都应有化学实验室安全常识。

C.1 氧化钇标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二钇 (Y_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.2 氧化镧标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二镧 (La_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，用水润湿，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

C.3 氧化铈标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯二氧化铈 (CeO_2)，置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，并加 2 mL 过氧化氢，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.4 氧化镨标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯氧化镨 (Pr_6O_{11}) 于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1) 低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.5 氧化钕标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二钕 (Nd_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.6 氧化钐标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二钐 (Sm_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.7 氧化铕标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的光谱纯三氧化二铕 (Eu_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.8 氧化钆标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的光谱纯三氧化二钆 (Gd_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.9 氧化铽标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯氧化铽 (Tb_4O_7)，置于 150 mL 烧杯中，10 mL 硝酸 (1+1)，并加 5 mL 过氧化氢低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.10 氧化镝标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的光谱纯三氧化二镝 (Dy_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.12 氧化铥标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二铥 (Ho_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.13 氧化铒标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二铒 (Er_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.14 氧化铥标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的光谱纯三氧化二铥 (Tm_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.15 氧化镱标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二镱 (Yb_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.16 氧化镱标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 经 850 °C 灼烧过的高纯三氧化二镱 (Lu_2O_3)，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.17 铼标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.144 1 g 高纯铼酸铵 (NH_4ReO_4)，置于烧杯中，用水溶解。移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

C.18 铼标准溶液 (0.1 mg/mL)

准确称取 0.038 6 g 光谱纯氯铼酸铵 [$(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$]，置于烧杯中，加入 10 mL 盐酸和少量氯化钠溶解。移入 100 mL 容量瓶中，用盐酸 (1+9) 稀释至刻度，摇匀。

附录 C
(资料性)
仪器参考工作条件

电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件见表C.1。

表 C.1 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件

项目	工作参数	项目	工作参数
射频功率 / (W)	1 400	扫描方式	跳峰
雾化器流量 / (L/min)	1.0	测量点/峰	3
冷却气流量/(L/min)	16	重复测定次数	3
辅助气流量/(L/min)	1.2	停留时间	10 ms/点
采样深度 (步)	88	扫描次数	40
采样锥/截取锥 / (mm)	1.1/0.7	测量时间	60 s
碰撞气流 (He)	5.0 L/min		

附录 D
(资料性)
精密度试验用试样

精密度试验用试样见表D.1。

表 D.1 精密度试验用试样 $\mu\text{g/g}$

元素	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
La_2O_3	19.69	33.65	23.79	19.34	25.13
CeO_2	49.88	83.15	54.77	43.45	63.24
Pr_6O_{11}	7.48	11.74	7.22	5.97	8.98
Nd_2O_3	36.87	52.49	30.48	24.65	39.26
Sm_2O_3	7.70	11.20	6.20	4.94	9.29
Eu_2O_3	2.53	4.80	2.55	2.14	2.94
Gd_2O_3	6.88	10.36	5.51	4.57	8.05
Tb_4O_7	1.02	1.49	0.88	0.73	1.28
Dy_2O_3	4.73	7.38	4.38	3.55	6.33
Ho_2O_3	0.81	1.32	0.80	0.65	1.09
Er_2O_3	1.90	3.12	1.93	1.63	2.58
Tm_2O_3	0.24	0.42	0.28	0.23	0.34
Yb_2O_3	1.26	2.28	1.60	1.29	1.85
Lu_2O_3	0.18	0.33	0.22	0.19	0.26
Y_2O_3	21.77	36.99	22.94	18.58	29.78

注：水平A1~水平A5号样品，分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花海堡、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚等地有代表性的矿区。

附录 E
(资料性)
起草单位和主要起草人

本标准主要起草单位：中国地质科学院矿产综合利用研究所、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司、四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心、青海省地质矿产测试应用中心、四川西冶检测科技有限公司、四川省冶金地质勘查局六〇五大队。

本标准主要起草人：刘淑君、雷勇、绍坤、李刚、张裕书、易建春、赵朝辉、肖颖、余滔、潘钢、刘力维、裴玲芳、石华、张明、杨劲松、钟郑飞、罗贵玉。
