

单一稀土氧化物中非稀土杂质化学分析方法 电感耦合等离子体质谱法测定氧化铝、氧化铬、氧化锰、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌、氧化铅、氧化镉和氧化砷含量

Chemical analysis methods for non-RE impurities of individual rare earth oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry - Determination of aluminum, chromium, manganese, cobalt, nickel, copper, zinc, lead, cadmium, arsenic contents

(报批稿)

2015-11-30 发布

2016-02-28 实施

内蒙古自治区质量技术监督局 发布

前 言

本标准按照GB/T1.1-2009给出的规则起草。

本标准由内蒙古稀土标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司、国家稀土产品质量监督检验中心、包头稀土研究院、包头出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：庞颂东、贺云芳、周晓东、张桂梅、孙磐、冯中泽、何中、王新萍、张玉龙、杨春红、董三力、张晓东、郝茜、旭仁花。

单一稀土氧化物中非稀土杂质化学分析方法 电感耦合等离子体质谱法测定氧化铝、氧化铬、氧化锰、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌、氧化铅、氧化镉和氧化砷含量

1 范围

本标准规定了单一稀土氧化物中氧化铝、氧化铬、氧化锰、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌、氧化铅、氧化镉和氧化砷含量的测定方法。

本标准适用于单一稀土氧化物中氧化铝、氧化铬、氧化锰、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌、氧化铅、氧化镉和氧化砷含量的测定。测定范围：氧化铝、氧化铬、氧化锌、氧化砷 0.0005%~0.050%，氧化锰、氧化钴、氧化镉 0.0001%~0.050%，氧化镍、氧化铜、氧化铅 0.0002%~0.050%。

单一稀土化合物中氧化铝、氧化铬、氧化锰、氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌、氧化铅、氧化镉和氧化砷含量的测定也可以参照本标准执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期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。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定。

3 方法原理

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，直接以氩等离子光源激发，进行质谱测定。

4 试剂与材料

使用水符合GB/T 6682中一级水标准。

4.1 氯化铯，优级纯。

4.2 过氧化氢（30%），优级纯。

4.3 硝酸（ $\rho=1.42\text{g/mL}$ ），优级纯。

4.4 铝、铬、锰、钴、镍、铜、锌、铅、镉、砷均为国家标准溶液（1000ug/mL）。

4.5 硝酸（1+1）。

4.6 硝酸（1+49）。

4.7 铯内标溶液：称取0.1270g氯化铯（4.1），加10mL水，溶解完全，加10mL硝酸（4.5），移入100mL容量瓶中，用水稀至刻度，混匀。此溶液浓度为1mg/mL。移取此溶液5.00mL至100mL容量瓶中，定容摇匀，移取上述溶液2.00mL至100mL容量瓶中，定容摇匀，此溶液浓度为1ug/mL。

4.8 移取溶液（4.7）5.00mL至100mL容量瓶中，定容摇匀，此溶液浓度为0.05ug/mL。

4.9 混和标准溶液配制：分别移取标准溶液（4.4）5.00mL至100mL容量瓶中，定容摇匀，移取上述溶液2.00mL至100mL容量瓶中，定容摇匀，此溶液浓度为1ug/mL。

4.10 移取标准溶液（4.9）10.00mL至100mL容量瓶中，定容摇匀，此溶液浓度为0.1ug/mL。

4.11 氙气（纯度>99.99%）。

5 仪器

电感耦合等离子体质谱仪：质量分辨率不低于 (0.8 ± 0.1) Nor。

6 试样

氧化物试样于900℃灼烧1h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

7 分析步骤

7.1 试料

准确称取0.50g试样（6），精确至0.0001g。

7.2 空白试验

随同试料做空白试验。

7.3 分析试液的制备

7.3.1 将称取的试料（7.1）于100mL烧杯中，加入5mL硝酸（4.6）[氧化铈和氧化铽的溶解需加入过氧化氢（4.2）1.5mL]，低温加热溶解至清亮，冷却至室温。移入50mL容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。分取2.5mL于50mL容量瓶中，加入5mL铈内标溶液（4.8），以水稀释至刻度，摇匀，待测。

7.3.2 标准溶液的制备

准确移取0 mL、1.00mL、5.00mL、10.00mL混合标准贮存溶液1 ug/mL（4.9）于4个100mL容量瓶中，加入10.0mL铈内标溶液（4.8），以水稀释至刻度，混匀，得1#、5#、6#、7#标准溶液，见表1。准确移取0.50mL、1.00mL、5.00mL混合标准贮存溶液0.1 ug/mL（4.10）于3个100mL容量瓶中，加入10.0mL铈内标溶液（4.8），以水稀释至刻度，混匀，得2#、3#、4#标准溶液，见表1。

表1 标准溶液系列

标准溶液编号	内标 Cs 浓度 ng/mL	各非稀土杂质元素浓度 ng/mL
1#	5.0	0.0
2#	5.0	0.5
3#	5.0	1.0
4#	5.0	5.0
5#	5.0	10.0
6#	5.0	50.0
7#	5.0	100.0

7.4 测定

7.4.1 测量元素同位素质量数见表 2。

表 2 测量元素同位素质量数

元素	测定同位素 质量数	校对方程	元素	测定同位素 质量数
Al	27	$I_{75As}=I_{75\text{测}}-0.326\cdot I_{73\text{测}}+0.212\cdot I_{74\text{测}}$	Cu	63
Cr	52		Zn	64, 66
Mn	55		Pb	209
Co	59		Cd	114
As	75		Ni	58, 60
Cs	133			
As 受 Nd150 二价离子的干扰。采用校正的方法予以扣除。如果试样中 Nd 含量超过 10%，则 As 不可测。				

7.4.2 将空白试验(7.2)溶液、分析试液(7.3.1)与标准系列溶液(7.3.2)同时进行氦等离子体质谱测定。

8 分析结果的计算

将标准系列溶液(7.3.2)的浓度直接输入计算机，用内标法进行校正，由计算机计算并输出空白试验(7.1)溶液、分析试液(7.3.1)中待测元素的浓度。

按式(1)计算被测稀土元素的质量分数(%)，数值修约按GB/T 8170规定进行：

$$\omega(X) = \frac{k(c-c_0)V_2V_0 \times 10^{-9}}{mV_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

k ——各元素单质与其氧化物的换算系数，见表 3。计算氧化物含量时， $k=1$ ；

c ——计算机输出的分析试液(7.2.1)中待测元素的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

c_0 ——计算机输出的空白试验(7.1)溶液中待测元素的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

V_2 ——分析试液(7.2.1)的体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——试液总体积，单位为毫升(mL)；

m ——试料的质量，单位为克(g)；

V_1 ——分取试液的体积，单位为毫升(mL)。

表 3 单质与其氧化物的换算系数

元素	k	元素	k
Al	0.5292	Cu	0.7988
Cr	0.6842	Zn	0.8034
Mn	0.6391	Pb	0.9283
Co	0.7106	Cd	0.8241
Ni	0.7858	As	0.7573

9 精密度

9.1 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4数据采用线性内插法求得。

表 4 重复性限

氧化物	质量分数 %	重复性限（r） %	氧化物	质量分数 %	重复性限（r） %
氧化铝	0.00053	0.0009	氧化铜	0.0003	0.0001
	0.016	0.0011		0.0044	0.0003
	0.025	0.0031		0.019	0.0011
氧化铬	0.0002	0.0001	氧化锌	0.0005	0.0002
	0.0019	0.0002		0.013	0.0010
	0.0095	0.0010		0.020	0.0013
氧化锰	0.0004	0.0001	氧化铅	0.0012	0.0002
	0.011	0.0009		0.010	0.0006
	0.018	0.0009		0.047	0.0040
氧化钴	0.0005	0.0001	氧化镉	0.0002	0.0001
	0.014	0.0006		0.0022	0.0002
	0.032	0.0017		0.0092	0.0010
氧化镍	0.0004	0.0001	氧化砷	0.0022	0.0006
	0.014	0.0010		0.015	0.0010
	0.027	0.0031		0.025	0.0034
注：重复性限（r）为 2.8×Sr，Sr 为重复性标准差。					

9.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表5所列允许差。

表 5 允许差

氧化物	质量分数 %	允许差 %	氧化物	质量分数 %	允许差 %
氧化铝	0.0005~0.0020	0.0004	氧化锰	0.0001~0.0005	0.0002
氧化铬	>0.0020~0.0040	0.0005	氧化钴	>0.0005~0.0020	0.0003
氧化锌	>0.0040~0.0080	0.0015	氧化镍	>0.0020~0.0040	0.0004
氧化砷	>0.0080~0.016	0.0030	氧化铜	>0.0040~0.0080	0.0008
	>0.016~0.050	0.0060	氧化镉	>0.016~0.050	0.0040
			氧化铅		

10 质量保证和控制

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。
