



中华人民共和国国家标准

GB/T 17417.1~17417.2—1998

稀土矿石化学分析方法

Methods for chemical analysis of rare-earth ores

1998-06-17 发布

1999-01-01 实施

国家质量技术监督局 发布

GB/T 17417.1~17417.2—1998

目 次

GB/T 17417.1—1998	稀土矿石化学分析方法 阳离子交换树脂分离富集电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土分量	1
GB/T 17417.2—1998	稀土矿石化学分析方法 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钪量	7

前 言

近年来,地质矿产部实验系统对稀有、稀土元素的测试,做了大量工作,积累了极其丰富的经验,不少方法的质量水平已达到标准要求。

本标准在现有分析方法中,按准确、先进、简便、实用原则筛选制订。

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部沈阳综合岩矿测试中心技术归口。

本标准起草单位:地矿部武汉综合岩矿测试中心。

本标准主要起草人:熊采华、舒朝滨、方金东、邹骏城。

中华人民共和国国家标准

稀土矿石化学分析方法 阳离子交换树脂分离富集 电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定稀土分量

GB/T 17417.1—1998

Method for chemical analysis of rare earth ores

—Determination of separated rare earth content

—Preconcentration and separation by cation exchange resin, ICP-AES method

1 范围

本标准规定了稀土矿石中 15 个稀土元素含量的测定方法。

本标准适用于稀土矿石,也适用于铍矿石,锂、铷、铯矿石,锆矿石,钽、铌矿石和岩石中 15 个稀土氧化物含量的测定。测定范围: $0.1 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-2}$ 。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成的本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效,所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准的编写规定

GB/T 14505—93 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定

3 方法提要

试料经过氧化钠熔融后,用水提取,稀土元素形成氢氧化物沉淀,加三乙醇胺掩蔽铁、铝,加 EGTA 络合钙、钡,过滤。稀土元素氢氧化物沉淀溶于 2 mol/L 盐酸,经强酸性阳离子交换树脂分离富集后,再用 3.5 mol/L 盐酸洗提。蒸发定容后,用电感耦合等离子体原子发射光谱仪快速测定 15 个稀土氧化物含量。

4 试剂

4.1 过氧化钠。

4.2 抗坏血酸。

4.3 盐酸 $c(\text{HCl})=0.6 \text{ mol/L}$ 。

4.4 盐酸 $c(\text{HCl})=1.25 \text{ mol/L}$ 。

4.5 盐酸 $c(\text{HCl})=3.5 \text{ mol/L}$ 。

4.6 硝酸 $c(\text{HNO}_3)=1.25 \text{ mol/L}$ 。

4.7 氢氧化钠溶液 $\rho(\text{NaOH})=10 \text{ g/L}$ 。

4.8 三乙醇胺溶液 $\varphi[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]=5\%$ 。

国家质量技术监督局 1998-06-17 批准

1999-01-01 实施

- 4.9 EGTA 溶液 $c(\text{EGTA})=0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.10 盐酸-过氧化氢溶液 2 mol/L 盐酸中含 $0.2\%(V/V)$ 过氧化氢。
- 4.11 硝酸洗提液 称取 1 g 抗坏血酸(4.2)、 20 g 酒石酸,加入至盛有 $1\,000 \text{ mL}$ 硝酸(4.6)的烧杯中,搅匀溶解备用。
- 4.12 酒石酸溶液 $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=30 \text{ g/L}$ 。
- 4.13 氯化镁溶液 称取 8.547 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 水中,移入 $1\,000 \text{ mL}$ 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液每毫升含 4.00 mg MgCl_2 。
- 4.14 稀土氧化物标准溶液
- 4.14.1 预先于 850°C 灼烧并在干燥器中冷却至室温的各稀土氧化物。称取 La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu,Y 单一稀土氧化物各 0.1000 g 置于一系列的 100 mL 烧杯中,均加 20 mL 盐酸(1+1),几滴过氧化氢,盖上表皿,置电热板上加热溶解(溶解 CeO_2 须反复滴加过氧化氢),冷却,用少量水洗去表皿,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。这些溶液 1.00 mL 各含 1.00 mg 不同的稀土氧化物。
- 4.14.2 吸取 10.00 mL 各稀土氧化物溶液(4.14.1)分别置于 100 mL 容量瓶中,均用盐酸(1+9)稀释至刻度,摇匀。这些溶液 1.00 mL 各含 $100 \mu\text{g}$ 不同的稀土氧化物。
- 4.14.3 吸取 10.00 mL 各稀土氧化物溶液(4.14.2)分别置于 100 mL 容量瓶中,均用盐酸(1+9)稀释至刻度,摇匀。这些溶液 1.00 mL 各含 $10 \mu\text{g}$ 不同的稀土氧化物。
- 4.14.4 吸取 10.00 mL 各稀土氧化物溶液(4.14.3)分别置于 100 mL 容量瓶中,均用盐酸(1+9)稀释至刻度,摇匀。这些溶液 1.00 mL 各含 $1 \mu\text{g}$ 不同的稀土氧化物。
- 4.15 阳离子交换树脂 强酸性阳 1×8 聚苯乙烯-二乙烯苯磺酸型, $(74\sim 149) \mu\text{m}$, H^+ 型。
- 4.15.1 树脂的处理 先用水浸泡树脂,然后用 4 mol/L 氢氧化钠溶液浸泡过夜,用水洗涤树脂至中性,然后用 4 mol/L 盐酸浸泡过夜,用水洗涤树脂至中性,再用无水乙醇浸泡过夜后,用水洗至中性备用。
- 4.15.2 树脂的再生 已装柱使用过的树脂再生后才能再使用。先用 10 mL 氯化铵溶液 [$\rho(\text{NH}_4\text{Cl})=50 \text{ g/L}$] 淋洗,然后用 10 mL 水洗,再用 10 mL 草酸铵溶液 [$\rho(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4=20 \text{ g/L}$] 淋洗, 10 mL 水洗后用盐酸(4.3)平衡备用。
- 4.16 离子交换柱 将已处理好的阳离子交换树脂(4.15.1)装入 $\phi 0.8\times 11 \text{ cm}$ 玻璃交换柱中,柱底塞有玻璃纤维,控制流速 0.5 mL/min 。用前加 10 mL 盐酸(4.3)平衡。

5 仪器

- 5.1 顺序扫描型电感耦合等离子体原子发射光谱仪,带 ICP 激发源及液体进样雾化装置,计算机控制及数据处理系统。
- 5.2 凡达到下列指标的电感耦合等离子体原子发射光谱仪在仪器最佳工作条件下均可选用。

表 1 仪器指标

波长扫描范围	160~540 nm
光电倍增管波长范围	180~540 nm
一级色散率倒数	$<0.3 \text{ nm/mm}$
实际分辨率	$<11 \text{ pm}$

6 分析步骤

6.1 试料

试样粒度应小于 $74 \mu\text{m}$,并于 105°C 预干燥 $2\sim 4 \text{ h}$,置于干燥器中,冷却至室温。

根据试样中稀土总量的含量按表 2 称取不同重量的试样。

测量痕量稀土元素采取多取样、缩小定容体积(5.00 mL)的方法,为保证 5 mL 试液足够用于 15 个稀土氧化物的测定,要选择提升量小,雾化效率高的喷雾器,确保测定灵敏度。也可采用多份取样,分别进离子交换柱分离,然后合并试液进行测量。

表 2 称取试样量

稀土氧化物含量 $\times 10^{-6}$	试料 g	定容体积 mL
<20	2.000 ± 0.002	5.00
20~100	1.500 ± 0.0015	5.00
100~500	1.0000 ± 0.0010	10.00
>500	0.5000 ± 0.0005	10.00~100.0
	0.0100 ± 0.0002	

6.2 空白试验

随同试料进行不少于 2 份空白试验,所用试剂须取自同一瓶试剂。

6.3 校正试验

随同试料进行同类型标准试样的分析。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于刚玉坩埚中,加(3~6) g 过氧化钠(4.1),搅匀,再覆盖一薄层,加盖,置于 700℃ 高温炉中熔融片刻(刚全熔),取出冷却。

6.4.2 将熔融物(6.4.1)置于预先盛有 100 mL 水的 300 mL 烧杯中,加入(5~15) mL 三乙醇胺溶液(4.8),加(5~10) mL EGTA 溶液(4.9),置电炉上加热煮沸,使融块脱落,洗出坩埚(若沉淀少,可加 10 mL 氯化镁溶液[$\rho(\text{MgCl}_2)=4 \text{ mg/mL}$]作收集剂),用水稀释至约 200 mL,冷却。

6.4.3 将稀土的氢氧化物(6.4.2)用中速定量滤纸过滤,用氢氧化钠溶液(4.7)洗烧杯及沉淀(7~8)次,再用水洗(1~2)次,滤液弃去。用 20 mL 热盐酸-过氧化氢溶液(4.10)分次溶解滤纸上的沉淀于原烧杯中,再用 40 mL 酒石酸溶液(4.12)分次洗滤纸,加少许抗坏血酸(4.2),搅匀。

6.4.4 将溶液(6.4.3)移至交换柱上进行交换,用酒石酸溶液(4.12)洗烧杯 3 次,倒入交换柱内,流完后,用 50 mL 硝酸洗提液(4.11)淋洗,继用 20 mL 盐酸(4.4)洗提杂质 Al, Ca, Mg, U, Ti 等元素,流出液弃去。最后用 50 mL 盐酸(4.5)洗提稀土元素,流出液用 50 mL 高型烧杯承接。

6.4.5 将试液(6.4.4)置于低温控温电热板上加热浓缩至适当体积,(使稀释定容后溶液酸度为 10%),取下,用水定容至测量体积(见表 2)。

6.4.6 调试好等离子发射光谱仪及其附件的各种测量条件后,对 15 个稀土元素进行测量,记录或打印出读数,浓度和含量。

6.5 工作曲线的绘制

按表 3 配分,吸取各单一稀土氧化物标准溶液,组合配制成 2 个标准工作溶液,浓度为 $\mu\text{g/mL}$,调节盐酸浓度为 10%(V/V),按(6.4.6)手续同试样溶液在相同条件下测量。

表 3 标准工作溶液

稀土氧化物 $\mu\text{g/mL}$ 标准	CeO ₂	La ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ Dy ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃ Tb ₄ O ₇ Er ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃ Tm ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
1	20	10	5	4	2.5	1	0.5	0.25	0.1
2	2	1	0.5	0.4	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01

7 分析结果的计算

按下式计算各稀土氧化物的含量：

$$w(\text{RE}_x\text{O}_y)/10^{-6} = \frac{(m_1 - m_0) \times V}{m}$$

式中： m_1 ——测得试料溶液中各稀土氧化物的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

m_0 ——测得空白试验(6.2)各稀土氧化物的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V ——试料溶液体积， mL ；

m ——试料量， g 。

8 精密度

表 4 精密度

单位： $\times 10^{-6}$

组 分	含量范围	重复性 r	再现性 R
La_2O_3	7.00~2 710	$r=0.382\ 6+0.090\ m$	$R=0.244\ 9\ m^{0.95}$
CeO_2	14.4~234	$r=0.269\ 1+0.121\ m$	$R=-1.682+0.364\ m$
Pr_6O_{11}	1.85~549	$r=0.266\ 5\ m^{0.71}$	$R=0.188\ 6+0.198\ m$
Nd_2O_3	6.56~184 0	$r=-0.075\ 6+0.096\ m$	$R=-0.248\ 6+0.125\ m$
Sm_2O_3	1.46~331	$r=0.171\ 9+0.078\ m$	$R=0.257\ 6+0.170\ m$
Eu_2O_3	0.13~75.2	$r=0.198\ 6\ m^{0.69}$	$R=0.046\ 8+0.366\ m$
Gd_2O_3	1.21~491	$r=-0.064\ 7+0.093\ m$	$R=-0.162\ 4+0.221\ m$
Tb_4O_7	0.24~103	$r=0.089\ 8+0.048\ m$	$R=0.099\ 5+0.144\ m$
Dy_2O_3	1.14~650	$r=0.321\ 8\ m^{0.70}$	$R=0.302\ 3+0.172\ m$
HO_2O_3	0.21~140	$r=0.119\ 1+0.057\ m$	$R=0.132\ 1+0.155\ m$
Er_2O_3	0.66~376	$r=0.246\ 3+0.047\ m$	$R=0.379\ 3+0.187\ m$
Tm_2O_3	0.12~61.0	$r=0.151\ 7\ m^{0.71}$	$R=0.326\ 5\ m^{0.81}$
Yb_2O_3	0.99~356	$r=0.186\ 3\ m^{0.80}$	$R=0.061\ 4+0.201\ m$
Lu_2O_3	0.17~56.4	$r=0.152\ 2\ m^{0.73}$	$R=0.061\ 2+0.173\ m$
Y_2O_3	5.35~487 0	$r=0.323\ 6\ m^{0.73}$	$R=-0.729\ 6+0.306\ m$
注：本精密度数据是在 1995~1996 年，由五个实验室对八个水平的试样所作的试验中确定的			

附 录 A
(提示的附录)
标准的有关说明

A1 根据试样中钙、镁、铁的大致含量,参考下表确定三乙醇胺、EGTA 和氯化镁溶液的加入量。

表 A1 络合剂、收集剂加入量

元 素	大致含量 $\times 10^{-2}$	EGTA (0.1 mol/L) mL	MgCl ₂ (4 g/L) mL	三乙醇胺 (5%) mL
CaO+MgO	0~3	0	10~20	—
CaO+MgO	3~20	5	—	—
CaO+MgO	>20	10	—	—
Fe ₂ O ₃	0~10	—	10~20	5
Fe ₂ O ₃	10~30	—	10~20	10
Fe ₂ O ₃	>30	—	10~20	15

A2 使用 JY38 型单道扫描等离子光谱仪的参考工作条件见表 A2*。

表 A2 参考工作条件

高频发生器输出功率	0.9 kW
反射功率	<3 W
高频感应线圈	3 匝
炬型	石英、可拆式、三轴同心
气体	99.99%氩气
载气压强	17.6 Pa
冷却气流量	12 L/min
雾化气流量	0.4 L/min
屏蔽气流量	0.5 L/min
试液提升量	1.0 mL/min
积分时间	400~1 000 μ s
观察高度	铜管线圈上方 16 mm
* 使用多道 ICP 仪器测试时,应注意 $\leq 2 \times 10^{-6}$ 含量各元素的测试精度与准确度。	

A3 被测稀土元素波长选择见表 A3。

表 A3 稀土元素波长选择

元 素	波长,nm	元 素	波长,nm
Ce	418.66	Nd	406.11
Dy	353.17	Pr	440.88
Er	369.27	Sm	442.43
Eu	412.97	Tb	350.92
Gd	342.25	Tm	346.22
Ho	345.60	Y	437.49
La	408.67	Yb	369.42
Lu	261.54		

前 言

近年来,地质矿产部实验系统对稀有、稀土元素的测试,做了大量工作,积累了极其丰富的经验,不少方法的质量水平已达到标准要求。

本标准在现有分析方法中,按准确、先进、简便、实用原则筛选制订。

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部沈阳综合岩矿测试中心技术归口。

本标准起草单位:地矿部武汉综合岩矿测试中心。

本标准主要起草人:舒朝滨、方金东。

中华人民共和国国家标准

稀土矿石化学分析方法 电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定 钪 量

GB/T 17417.2—1998

Method for chemical analysis of rare earth ores
——Determination of scandium content
——ICP-AES method

1 范围

本标准规定了稀土矿石中钪含量的测定方法。

本标准适用于稀土矿石,也适用于铍矿石,锂、铷、铯矿石,锆矿石,钽、铌矿石和岩石中钪含量的测定。测定范围: $(0.2\sim 500)\times 10^{-6}$ 三氧化二钪。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成的本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效,所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 1.4—88 标准化工作导则 化学分析方法标准的编写规定

GB/T 14505—93 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定

3 方法提要

试样经过氧化钠熔融,水提取,澄清后过滤,沉淀用盐酸溶解,在10%盐酸溶液中,用电感耦合等离子体发射光谱法测定钪量。

4 试剂

4.1 过氧化钠。

4.2 氢氧化钠洗液 $\rho(\text{NaOH})=20\text{ g/L}$ 。

4.3 盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)。

4.4 盐酸(1+1)。

4.5 盐酸 $\varphi(\text{HCl})=2\%$ 。

4.6 钪标准溶液。

4.6.1 称取50.0 mg Sc_2O_3 (99.99%)于100 mL烧杯中,加10 mL盐酸(4.3),加热溶解,冷后移入250 mL容量瓶中,补加20 mL盐酸(4.3),冷至室温。用水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含200 μg 三氧化二钪。

4.6.2 吸取钪标准溶液(4.6.1)25.0 mL,置于250 mL容量瓶中,加盐酸(4.3)25 mL,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含20 μg 三氧化二钪。

国家质量技术监督局1998-06-17批准

1999-01-01实施

4.6.3 吸取钪标准溶液(4.6.2)25.0 mL,置于250 mL容量瓶中,加盐酸(4.3)25 mL,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含 $2\mu\text{g}$ 三氧化二钪。

5 仪器

电感耦合等离子体光电直读光谱仪:型号JY 38,Czerny 旋转器,焦距1 m,全息光栅2400条/mm,一级色散率倒数0.4 nm/mm,波长范围190~730 nm,日本滨松R106光电倍增管。

计算机PDP11/03,32K,MOS存贮装置。

RF发生器Plasma-Therm公司(Kresson. N. J.),HFP-1 500D型射频发生器,27.12 MHz,正向功率0.9 kW,反向功率小于3 W,工作线圈三圈,内径2.5 cm,水冷却。

等离子体炬管:三根同轴石英管;

雾化室:双层雾化室;

雾化器:玻璃同轴雾化器;

雾化器压力:26 Pa;

雾化器流量:0.48 L/min;

冷却气流量:12 L/min;

提升量:1.2 mL/min;

观察高度:铜管线圈上方17 mm;

输出打印:La36-HJ打印机;

其他型号仪器,可参考此工作条件。

6 分析步骤

6.1 试料

试样粒度应小于 $74\mu\text{m}$,并于105℃预干燥2~4 h,置于干燥器中冷却至室温。

按表1称取试样。

表1 称取试样量

三氧化二钪含量 $\times 10^{-6}$	试料 g
<100	1.0000 ± 0.001
>100	0.1000 ± 0.0003

6.2 空白试验

随同试料进行2份以上空白试验,所用试剂须取自同一瓶试剂。

6.3 校正试验

随同试料进行同类型标准试样的分析。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于10 mL刚玉坩埚中,加入(3~5) g过氧化钠(4.1),搅匀,再覆盖1 g过氧化钠(4.1),置于已升温至(680~700)℃高温炉中,并在此温度下保持(3~5) min,使熔融物成为流体,取出冷后,置于已盛有60 mL水的250 mL烧杯中,加热使融块脱落,煮沸(5~10) min使熔块溶解,取下洗出坩埚,用水稀释至200 mL左右,澄清。

6.4.2 用定性滤纸过滤,用氢氧化钠洗液(4.2)洗烧杯及沉淀(8~10)次,滤液弃去。沉淀用10 mL热盐酸(4.4)溶解于原烧杯中,再通过滤斗用50 mL容量瓶承接,用热盐酸(4.5)洗漏斗(8~10)次,用水稀释至刻度,摇匀。

[注] 溶液制好后,不宜久放,防止硅酸析出,影响结果。

6.4.3 按仪器工作条件,选用 361.384 nm 波长,分别对氧化钪标准溶液和试液进行测量。

6.5 工作曲线的绘制

取 2 个标准溶液(4.6.2)和(4.6.3),含 Sc_2O_3 分别为 20 $\mu\text{g/mL}$ 和 2 $\mu\text{g/mL}$,按(6.4.3)手续同试样溶液在相同条件下测量。

7 分析结果的计算

按下式计算氧化钪的含量。

$$w(\text{Sc}_2\text{O}_3)/10^{-6} = \frac{(m_1 - m_0) \times V}{m}$$

式中: m_1 ——测得试料溶液中三氧化二钪的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m_0 ——测得空白试验(6.2)的三氧化二钪浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——试料溶液体积, mL ;

m ——试料量, g 。

8 精密度

表 2 精密度

单位: $\times 10^{-6}$

含量范围	重复性 r	再现性 R
6.1~13.5	$r = -0.588\ 0 + 0.139\ m$	$R = -1.190 + 0.280\ m$
注: 本精密度数据是在 1995~1996 年,由五个实验室对六个水平的试样所作的试验中确定的		

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
稀土矿石化学分析方法

GB/T 17417.1~17417.2—1998

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 16 千字
1999年1月第一版 1999年1月第一次印刷
印数 1—600

*

书号: 155066·1-15416 定价 12.00 元

*

标 目 360—31



GB/T 17417.1-1998 H