

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4025—2014

稀土硅铁合金及镁硅铁合金中 稀土总量的测定 电感耦合等离子体质谱法

Determination of total rare earth content in rare earth
ferrosilicon alloy and rare earth ferrosilicon magnesium alloy—
Inductively coupled plasma mass spectrometry method (ICP-MS)

2014-11-19 发布

2015-05-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准负责起草单位：中华人民共和国内蒙古出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：谢东滨、旭仁花、纪元、康菁。

稀土硅铁合金及镁硅铁合金中 稀土总量的测定 电感耦合等离子体质谱法

1 范围

本标准规定了稀土硅铁和镁硅铁合金中稀土(镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟、铪、铌、钼、锆、铯、钡、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟、铪、铌、钼、锆、铯、钡)总量的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定方法。

本标准适用于稀土硅铁和镁硅铁合金中稀土(镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟、铪、铌、钼、锆、铯、钡)总量的测定。测定范围为:0.005%~6.00%

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 4010 铁合金化学分析用试样和制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法提要

试样经硝酸和氢氟酸分解,高氯酸驱氟,在稀硝酸介质中,以氩等离子体为离子化源,直接进行质谱测定,测定时以内标法进行校正。

4 试剂

除非另有规定,在分析中所用的试剂均为优级纯,试验用水应符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。

4.2 氢氟酸($\rho=1.15\text{ g/mL}$)。

4.3 高氯酸($\rho=1.66\text{ g/mL}$)。

4.4 硝酸溶液(1+1)。

4.5 硝酸溶液(98+2)。

4.6 过氧化氢(30%)。

4.7 镧标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.117 3 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镧[$w(\text{REO})>99.5\%$, $w(\text{La}_2\text{O}_3/\text{REO})>99.99\%$],置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。

4.8 铈标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.122 9 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铈[$w(\text{REO})>99.5\%$, $w(\text{CeO}_2/\text{REO})>99.99\%$],置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),滴加过氧化氢(4.6),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。

- 4.9 镨标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.120 8 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镨 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.10 钕标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.116 7 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钕 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.11 钐标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.116 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钐 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.12 铕标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.115 8 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铕 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.13 钆标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.115 3 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钆 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.14 铽标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.117 6 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铽 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Tb}_4\text{O}_7/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),滴加过氧化氢(4.6),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.15 镝标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.114 8 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镝 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.16 钬标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.114 6 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化钬 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.17 铒标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.114 4 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铒 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Er}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.18 铥标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.114 2 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铥 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.19 镱标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.113 9 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镱 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.20 镱标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.113 7 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化镱 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.21 铈标准贮存溶液(1 mg/mL):准确称取 0.127 0 g 经 950 °C 灼烧 1 h 的氧化铈 $[w(\text{REO}) > 99.5\%, w(\text{Y}_2\text{O}_3/\text{REO}) > 99.99\%]$,置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。
- 4.22 镧、铈、镨、钕、钐混合标准溶液配制(各 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):分别准确移取 1.0 mL 单一稀土标准贮存溶液(4.7~4.11)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸溶液(4.4),用水稀释至刻度,混匀。
- 4.23 铈、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镱混合标准溶液配制(各 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$):分别准确移取 1.0 mL 单

一稀土标准贮存溶液(4.12~4.21)于1 000 mL 容量瓶中,加入100 mL 硝酸溶液(4.4),用水稀释至刻度,混匀。

4.24 铈内标贮存溶液(1 mg/mL):准确称取192.800 0 g 氯铈酸铵(优级纯),置于100 mL 烧杯中,加入10 mL 硝酸溶液(4.4),低温加热至溶解完全,冷却至室温,移入50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀或直接使用有证书标准溶液。

4.25 铈内标溶液(1.0 μg/mL):准确移取1.0 mL 内标贮存溶液(4.24)于1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.5)稀释至刻度,混匀。

4.26 高纯氩气:纯度大于99.99%。

5 仪器和设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪:仪器参数和工作条件参考附录 A。

5.2 分析天平:感量0.1 mg。

5.3 标准试样筛:120 目。

5.4 聚四氟乙烯烧杯:100 mL。

6 试样制备

按照 GB/T 4010 将试样制成粉状,过120 目标准试样筛后,备用。

7 分析步骤

7.1 试料

称取0.1 g 试样(6),精确至0.000 1 g。

7.2 测定次数

称取两份试料(7.1)进行平行测定,取其平均值。

7.3 空白试验

随同试料(7.1)做空白试验。

7.4 分析试液的制备

7.4.1 将试料(7.1)置于干燥的聚四氟乙烯烧杯(5.4)中,加入5 mL 硝酸(4.1)将试料润湿,缓慢滴加3 mL 氢氟酸(4.2)边加边摇,待剧烈反应过后,边加热边摇动加入1 mL 高氯酸(4.3),加热至高氯酸烟冒尽,再加1 mL 高氯酸(4.3)赶尽氢氟酸至白烟冒尽(尽干)冷却后加入5 mL 硝酸溶液(4.4),2 滴过氧化氢(4.6)加热完全溶解,冷却至室温,移入50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

7.4.2 根据含量,按表1 分取试料(7.4.1)于250 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.5)稀释至刻度,混匀,待测定。

表 1 分取试料体积

含量/%	>0.005~1.500	>1.500~3.000	>3.000~6.000
分取试料体积/mL	5.000	2.000	1.250

SN/T 4025—2014

7.4.3 分取 5 mL 试料(7.4.1)于 25 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.5)稀释至刻度,混匀,待测定。

7.5 标准系列溶液的配制

7.5.1 分别移取 0 mL,0.5 mL,1.0 mL,5.0 mL 镧、铈、镨、钕、钆混合标准溶液(4.22)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.5)稀释至刻度,混匀得标准溶液系列 1 号、4 号、5 号、6 号。再将把 6 号标准溶液(标准溶液系列最高标)分别移取 1.0 mL,2.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.5)稀释至刻度,混匀得标准溶液系列 2 号、3 号。标准系列见表 2。

表 2 镧、铈、镨、钕和钆标准溶液系列配制 单位为纳克每毫升

编号	1	2	3	4	5	6
浓度	0.00	5.00	10.00	50.00	100.00	500.00

7.5.2 分别移取 0 mL,0.5 mL,2.0 mL,5.0 mL 铈、钐、铽、镱、铟、铪、铌、钼、铯、钇混合标准溶液(4.23)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.5)稀释至刻度,混匀得标准溶液系列 1 号、4 号、5 号、6 号。再将把 6 号标准溶液(标准溶液系列最高标)分别移取 0.1 mL,1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.5)稀释至刻度,混匀得标准溶液系列 2 号、3 号。标准系列见表 3。

表 3 铈、钐、铽、镱、铟、铪、铌、钼、铯和钇标准溶液系列配制 单位为纳克每毫升

编号	1	2	3	4	5	6
浓度	0.00	0.05	0.50	5.00	20.00	50.00

7.6 测定

7.6.1 参照附录 A 调整仪器工作条件,参照附录 B 选择被测元素的同位素质量数,待仪器稳定后,在线加入内标(4.25),按顺序依次对标准溶液系列(7.5.1)、空白溶液(7.3)和试样溶液(7.4.2)进行测定。

7.6.2 参照附录 A 调整仪器工作条件,参照附录 B 选择被测元素的同位素质量数,待仪器稳定后,在线加入内标(4.25)按顺序依次对标准溶液系列(7.5.2)、空白溶液(7.3)和试样溶液(7.4.3)进行测定。

8 结果计算

按式(1)计算稀土总量,以质量分数(%)表示:

$$\omega = \frac{\sum (c_i - c_0) \times V \times V_1 \times 10^{-9}}{m \times V_2} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω ——被测试样中的稀土总量;
- c_i ——被测试液中 15 种稀土元素的浓度之和,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- c_0 ——被测空白试液中 15 种稀土元素的浓度之和,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V_1 ——被测试液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);
- V ——试液的总体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样的质量,单位为克(g)。

9 精密度

由 8 个实验室对 5 个水平的试样进行方法精密度试验,按 GB/T 6379.2 计算重复性限 r 和再现性限 R ,结果见表 4。

表 4 方法的精密度 %

水平范围(质量分数)	重复性限(r)	再现性限(R)
0.005~1.500	$r=0.015\ 4\ m+0.043\ 3$	$R=0.022\ 0\ m+0.029\ 7$
1.500~4.000	$r=0.027\ 7\ m+0.000\ 9$	$R=0.060\ 5\ m-0.055\ 1$
4.000~6.000	$r=0.048\ 2\ m-0.078\ 8$	$R=0.041\ 7\ m+0.018\ 1$

附 录 A
(资料性附录)
仪器参数和工作条件

A.1 仪器参数和工作条件见表 A.1。

表 A.1 仪器参数和工作条件

电感耦合等离子体参数		测定参数	
RF 功率	1 450 W	分辨率(10%峰高)	0.65 amu~0.80 amu
等离子气流量(Ar)	15 L/min	积分时间	0.3 s
补偿气流量(Ar)	0.21 L/min	重复次数	3
雾化气流量(Ar)	0.82 L/min	样品提升量	0.4 mL/min
分析室真空	1×10^{-6} torr	分析模式	全定量
雾化室温度	2 ± 0.1 °C	氧化物	$\leq 1.5\%$
采样深度	8.0 mm	—	—
接口参数		双电荷	$< 3\%$
采样锥孔径(Ni)	1.0 mm	内标加入方式	在线加入
截取锥孔径(Ni)	0.4 mm	—	—
炬管中心通道	2.5 mm	—	—

附 录 B
(资料性附录)
推荐的同位素质量数

B.1 推荐的同位素质量数见表 B.1。

表 B.1 推荐的同位素质量数

元素	同位素质量数	元素	同位素质量数
Y	89	Tb	159
La	139	Dy	161 163
Ce	140	Ho	165
Pr	141	Er	166
Nd	146	Tm	169
Sm	147	Yb	172 174
Eu	151 153	Lu	175
Gd	160	Rh	103
