



中华人民共和国国家标准

GB/T 17417.1—2010
代替 GB/T 17417.1—1998

稀土矿石化学分析方法 第 1 部分：稀土分量测定

Method for chemical analysis of rare earth ores—
Part 1: Determination of rare earths

2010-11-10 发布

2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 17417《稀土矿石化学分析方法》分为两部分：

——第1部分：稀土分量测定；

——第2部分：钪量测定。

本部分为 GB/T 17417 的第1部分。

本部分代替 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 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土分量》。

本部分与 GB/T 17417.1—1998 相比，主要变化如下：

——修改了标准的中文名称；

——修改了标准的英文名称；

——增加了警示、警告的内容；



——增加了对所用试剂纯度及实验用水的要求；

——增加了对试样粒径及其干燥的要求；

——增加了验证试验内容。

本部分的附录 A 是资料性附录。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分起草单位：湖北省地质实验研究所。

本部分主要起草人：赵志飞、方金东、唐兴敏。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 17417.1—1998。

稀土矿石化学分析方法

第 1 部分：稀土分量测定

警示：使用本部分的人员应该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

GB/T 17417 的本部分规定了稀土矿石中 15 个稀土元素分量含量的测定方法。

本部分适用于稀土矿石，也适用于铍矿石，锂、铷、铯矿石，锆矿石和岩石中 15 个稀土元素分量的测定。

稀土氧化物的测定范围为： $0.1 \mu\text{g/g} \sim 2 \times 10^5 \mu\text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 17417 本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

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，洗提液蒸发定容后，用电感耦合等离子体发射光谱仪快速测定 15 个稀土氧化物含量。

4 试剂

除非另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

- 4.1 过氧化钠。
- 4.2 抗坏血酸。
- 4.3 盐酸(0.6 mol/L)。
- 4.4 盐酸(1.25 mol/L)。
- 4.5 盐酸(3.5 mol/L)。
- 4.6 硝酸(1.25 mol/L)。
- 4.7 氢氧化钠溶液(10 g/L)。
- 4.8 三乙醇胺溶液(5%)。
- 4.9 EGTA 溶液(0.1 mol/L)。
- 4.10 盐酸-过氧化氢溶液：溶液中 $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ ， $\phi(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.2\%$ 。
- 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 mL 硝酸(4.6)的烧杯中，搅匀溶解备用。
- 4.12 酒石酸溶液(30 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 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液 MgCl_2 的质量浓度为 4.0 mg/mL。

4.14 稀土氧化物标准溶液:

- a) 稀土氧化物标准储备溶液:称取预先于 850 °C 灼烧并在干燥器中冷却至室温的单一稀土氧化物 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y 各 0.100 0 g 置于一系列的 100 mL 烧杯中,分别加入 20 mL 盐酸(1+1),几滴过氧化氢,盖上表面皿,置电热板上加热溶解(溶解 CeO_2 须反复滴加过氧化氢),冷却,用少量水吹洗表面皿,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。这些溶液中各稀土氧化物的质量浓度为 1.0 mg/mL。
- b) 稀土氧化物标准溶液 I:吸取 10.00 mL 各稀土氧化物标准储备溶液[4.14a)]分别置于 100 mL 容量瓶中,用盐酸(1+9)稀释至刻度,摇匀。这些溶液中各稀土氧化物的质量浓度为 100.00 $\mu\text{g/mL}$ 。
- c) 稀土氧化物标准溶液 II:吸取 10.00 mL 各稀土氧化物标准溶液 I [4.14b)]分别置于 100 mL 容量瓶中,用盐酸(1+9)稀释至刻度,摇匀。这些溶液中各稀土氧化物的质量浓度为 10.00 $\mu\text{g/mL}$ 。
- d) 稀土氧化物标准溶液 III:吸取 10.00 mL 各稀土氧化物标准溶液 II [4.14c)]分别置于 100 mL 容量瓶中,用盐酸(1+9)稀释至刻度,摇匀。这些溶液中各稀土氧化物的质量浓度为 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

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 μm ~149 μm , H^+ 型。

- a) 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;
- b) 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(50 g/L)淋洗,然后用 10 mL 水洗,再用 10 mL 草酸铵溶液(20 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[4.15a)]装入 ϕ 0.8 cm×11 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发射光谱仪,带液体进样雾化装置,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 nm~540 nm
光电倍增管波长范围	180 nm~540 nm
一级色散率倒数	<0.3 nm/mm
实际分辨率	<11 pm

5.3 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

6 试样

6.1 试样粒径应小于 74 μm 。

6.2 试样在 105 °C 烘箱中烘 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

7 分析步骤

7.1 试料

根据试样中稀土氧化物总量的含量按表 2 称取试料,精确至 0.1 mg。

表 2 称取试料量

稀土氧化物含量/(μg/g)	试料量/g	定容体积/mL
< 20	2.0	5.00
20~100	1.5	5.00
100~500	1.0	10.00
>500	0.5	10.00~100.0

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。

7.2 空白试验

随同试料进行不少于两份的空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

7.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

7.4 试料分解

7.4.1 将试料(7.1)置于刚玉坩埚中,加 3 g~6 g 过氧化钠(4.1),搅匀,再覆盖一薄层过氧化钠(4.1),加盖,置于 700 ℃ 高温炉中熔融片刻(刚全熔),取出冷却。

7.4.2 将熔融物(7.4.1)置于预先盛有 100 mL 水的 300 mL 烧杯中,加入 5 mL~15 mL 三乙醇胺溶液(4.8),加 5 mL~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(4 mg/mL)作收集剂],参见附录 A,用水稀释至约 200 mL,冷却。

7.4.3 将 7.4.2 烧杯中的沉淀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 次~8 次,再用水洗 1 次~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)分次冲洗滤纸,加少许抗坏血酸(4.2),搅匀。

7.4.4 将溶液(7.4.3)移入交换柱上进行交换,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,然后用 20 mL 盐酸(4.4)洗提 Al、Ca、Mg、U、Ti 等杂质元素,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 烧杯承接。

7.4.5 将试液(7.4.4)置于低温控温电热板上加热浓缩至适当体积,(使定容后的溶液中的盐酸体积分数为 10%),取下,用水定容至合适的体积(见表 2)。

7.5 测定

7.5.1 校准溶液

按表 3 所示浓度进行配制,吸取各单一稀土氧化物标准溶液[4.14a),4.14b),4.14c)],组合配制成 1 和 2 两个校准溶液,调节溶液中盐酸体积分数为 10%。

表 3 校准溶液的配制含量 单位为微克每毫升

校准 溶液	CeO ₂	La ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃ Dy ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃ Tb ₄ O ₇	Eu ₂ O ₃ Tm ₂ O ₃ Er ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃	Ho 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

7.5.2 调试好等离子发射光谱仪及其附件的各项参数后,用两个校准溶液(7.5.1)绘制 15 个元素曲线,并在相同条件下对空白溶液(7.2)和试料溶液(7.4.5)进行测量,由测量程序记录或打印出读数和浓度。

8 结果计算

稀土氧化物的量以质量分数 $w(\text{RE}_x\text{O}_y)$ 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按下式(1)计算:

$$w(\text{RE}_x\text{O}_y) = \frac{(\rho_1 - \rho_0)V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_1 ——工作曲线上查得试料溶液中各稀土氧化物的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——工作曲线上查得空白溶液中各稀土氧化物的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——试料溶液体积,单位为毫升(mL);

m ——试料质量,单位为克(g)。

9 精密度

稀土氧化物测定结果精密度见表 4。

表 4 精密度

元 素	水平范围 $m/(\mu\text{g/g})$	重复性限 $r/(\mu\text{g/g})$	再现性限 $R/(\mu\text{g/g})$
La_2O_3	7.00~2 710	$r=0.382\ 6+0.090m$	$R=0.244\ 9m^{0.95}$
CeO_2	14.4~234	$r=0.269\ 1+0.121m$	$R=-1.682+0.364m$
Pr_6O_{11}	1.85~549	$r=0.266\ 5m^{0.71}$	$R=0.188\ 6+0.198m$
Nd_2O_3	6.56~1 840	$r=-0.075\ 6+0.096m$	$R=-0.248\ 6+0.125m$
Sm_2O_3	1.46~331	$r=0.171\ 9+0.078m$	$R=0.257\ 6+0.170m$
Eu_2O_3	0.13~75.2	$r=0.198\ 6m^{0.69}$	$R=0.046\ 8+0.366m$
Gd_2O_3	1.21~491	$r=-0.064\ 7+0.093m$	$R=-0.162\ 4+0.221m$
Tb_4O_7	0.24~103	$r=0.089\ 8+0.048m$	$R=0.099\ 5+0.144m$
Dy_2O_3	1.14~650	$r=0.321\ 8m^{0.70}$	$R=0.302\ 3+0.172m$
Ho_2O_3	0.21~140	$r=0.119\ 1+0.057m$	$R=0.132\ 1+0.155\ 5m$
Er_2O_3	0.66~376	$r=0.246\ 3+0.047m$	$R=0.379\ 3+0.187m$
Tm_2O_3	0.12~61.0	$r=0.151\ 7m^{0.71}$	$R=0.326\ 5m^{0.81}$
Yb_2O_3	0.99~356	$r=0.186\ 3m^{0.80}$	$R=0.061\ 4+0.201m$
Lu_2O_3	0.17~56.4	$r=0.152\ 2m^{0.73}$	$R=0.061\ 2+0.173m$
Y_2O_3	5.35~4 870	$r=0.323\ 6m^{0.73}$	$R=-0.729\ 6+0.306m$
注:本精密度数据由 5 个实验室对 8 个水平的试样所作的试验中确定的。			



附 录 A
(资料性附录)
有 关 说 明

A. 1 根据试样中钙、镁、铁的大致含量,参考表 A. 1 确定 EGTA、氯化镁溶液和三乙醇胺的加入量。

表 A. 1 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(质量分数: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

A. 2 使用单道扫描等离子光谱仪的参考工作条件参见表 A. 2。

表 A. 2 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	氩气纯度>99. 99%
载气压强	17. 6 Pa
冷却气流量	1. 2 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 μ s~1 000 μ s
观察高度	铜管线圈上方 16 mm
使用多道 ICP 仪器测试时应注意含量 $\leq 2 \times 10^{-6}$ 的各元素的测试精度与准确度。	

A. 3 被测稀土元素波长选择见表 A. 3。

表 A. 3 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		



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
稀土矿石化学分析方法
第 1 部分：稀土分量测定
GB/T 17417.1—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 11 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷

*

书号：155066·1-41067

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68533533



GB/T 17417.1—2010