

中华人民共和国国家市场监督管理总局

中国国家标准化管理委员会

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质

化学分析方法 第12部分：钍、铀量的测定

Chemical analysis methods for non-rare earth impurities of rare earth metals and their oxides—Part 12: Determination of thorium and uranium contents

(预审稿)

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

H 14

CCSc

GB/T 12690.12—202X

代替GB/T 12690.12-2003

发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是GB/T 12690《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》的第12部分。GB/T 12690已经发布了以下部分：

――第1部分：碳、硫量的测定 高频-红外吸收法；

――第2部分：稀土氧化物中灼减量的测定 重量法；

――第3部分：稀土氧化物中水分量的测定 重量法；

――第4部分：氧、氮量的测定 脉冲-红外吸收法和脉冲-热导法；

――第5部分：钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬、镁、镉、钒、铁量的测定

――第6部分：铁量的测定 硫氰酸钾、1，10-二氮杂菲分光光度法；

――第7部分：硅量的测定 钼蓝分光光度法；

――第8部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法；

――第9部分：氯量的测定 硝酸银比浊法；

――第10部分：磷量的测定 钼蓝分光光度法；

――第11部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；

――第12部分：钍、铀量的测定；

――第13部分：钼、钨量的测定；

――第14部分：钛量的测定；

――第15部分：钙量的测定；

――第16部分：氟量的测定 离子选择性电极法；

――第17部分：稀土金属中铌、钽量的测定；

――第18部分：锆量的测定；

――第19部分：砷、汞量的测定。

本部分代替GB/T 12690.12-2003《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第12部分：钍量的测定》

本部分与GB/T 12690.12-2003相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

――扩大了适用范围，增加了铀（U）含量的测定；

――删除了方法1：偶氮胂Ⅲ分光光度法，近用电感耦合等离子体质谱法测定钍、铀量；

――修改了钍量的测定范围下限，由0.0001%改为0.00005%。

请注意本文件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。

本文件由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本文件起草单位：江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、福建省长汀金龙稀土有限公司、湖南稀土金属材料研究院、定南大华新材料资源有限公司、虔东稀土集团股份有限公司、包头稀土研究院、赣州晨光稀土新材料有限公司

本文件主要起草人：

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法

第12部分：钍、铀量的测定

1. 范围

本文件描述了稀土金属及其氧化物中钍、铀量的测定方法。

本部分适用于稀土金属及其氧化物中钍、铀量的测定。测定范围（质量分数）：钍量 0.00005%～0.020%；铀量 0.00005%～0.020%。

1. 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 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

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 方法提要

试样经硝酸分解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子化源，利用标准模式，直接进行质谱测定，以内标法校正仪器漂移和基体干扰。

5　试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上试剂和符合实验室GB/T6682规定的三级水。液体试剂均保存于塑料瓶中。

5.1　过氧化氢[*w*（H2O2）≥30%]

5.2 氢氟酸（1+9）

5.3　硝酸（1+1）

5.4　硝酸（2+98）

5.5 钍标准贮存溶液：准确称取0.1138 g经110℃烘干并置于干燥器中冷却至室温的二氧化钍，置于100 mL烧杯中，加入10 ml硝酸（5.3），1滴氢氟酸（5.2），低温加热至溶解完全并蒸发至1 ml左右，加入10 ml硝酸（5.3），蒸发至1 ml左右，重复操作一次以赶尽氟离子，冷却。移入1000 mL容量瓶中，加入10 ml硝酸（5.3），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100µg钍。

5.6　铀标准贮存溶液：准确称取0.1179 g经110℃烘干并置于干燥器中冷却至室温的八氧化三铀，置于100 mL烧杯中，加入10 ml硝酸（5.3），低温加热至溶解完全，冷却。移入1000 mL容量瓶中，继续用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 µg铀。

5.7　铯内标溶液：准确称取0.1267 g经110℃烘干并置于干燥器中冷却至室温的氯化铯，置于100 mL烧杯中，加入10ml硝酸（5.3），低温加热至溶解完全，冷却。移入1000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100µg铯。再将此溶液稀释至1 mL含10 µg铯的标准溶液。

5.8　钍、铀标准混合标准溶液：分别移取钍、铀标准贮存溶液（5.5～5.6）各1 mL于100 mL容量瓶中，加入10 mL硝酸（5.3），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL分别含钍、铀1 µg。

* 1. 氩气（体积分数≥99.99%）。

6　仪器设备

电感耦合等离子体质谱仪：质量分辨率优于（0.8±0.1）amu。

7　样品

7.1 氧化物试样于105℃烘1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称样。

7.2 金属试样应去掉表面氧化层，取样后立即称样。

8　试验步骤

8.1　试料

称取0.25 g样品（7），精确至0.0001 g。

8.2　平行试验

称取两份试样，进行平行测定，取其平均值。

8.3　空白试验

随同试料做空白试验。

8.4　分析试液的制备

8.4.1 将除二氧化铈外的试料（8.1）置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸(5.3),低温加热至溶解完全。冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8.4.2 将二氧化铈试料（8.1）置于100 mL烧杯中，加10 mL硝酸(5.3),滴加0.5 mL过氧化氢（5.1），低温加热至溶解完全。冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8.4.3 移取10 mL试液（8.4.1,8.4.2）于50 mL容量瓶中，加入0.5 mL铯内标溶液（5.7）,以硝酸（5.4）定容至刻度，混匀，待测。

8.5　标准系列溶液的配制

移取适量标准溶液（5.8）于7个100 mL容量瓶中，加入1mL铯内标溶液（5.7），以硝酸（5.4）定容至刻度，混匀，待测。此标准系列溶液浓度见表1。

表1

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准溶液编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Th、U (ng/mL) | 0 | 2.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 50.00 | 100.00 |
| Cs (ng/mL) | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

8.6 工作曲线的绘制与测定

8.6.1 推荐分析质量数

推荐分析质量数见表2。

表2 推荐分析质量数

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 质量数 |
| Th | 232 |
| U | 238 |
| Cs | 133 |

8.6.2 将空白试液、分析溶液、标准系列溶液同时进行氩等离子体质谱测定。

9　试验数据处理

9.1 如待测元素为金属，按公式（1）计算样品中待测元素的质量分数：

…………………（1）

式中：

*ρ*1*——*自工作曲线上查得分析试液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*ρ*0*——*自工作曲线上查得空白溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V*2*——*被测试液体积，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*——*分取试液体积，单位为毫升（mL)。

9.2 如待测元素为氧化物，按公式（2）计算样品中待测元素的质量分数：

**…………………（2）

式中：

*ρ*1*——*自工作曲线上查得分析试液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*ρ*0*——*自工作曲线上查得空白溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V*2*——*被测试液体积，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*——*分取试液体积，单位为毫升（mL)。

*k——*各元素氧化物与其单质的换算系数，见表3。

表3

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | Th | U |
| k | 1.1379 | 1.1793 |

两次平行测定结果的绝对差值不大于表3中相应重复性限时，取其平均值作为测定结果，所得结果保留两位有效数字，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

10　精密度

10.1　重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的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3数据采用线性内插法或外延法求得。

表4　重复性限(*r*)

|  |  |
| --- | --- |
| 质量分数/% | 重复性限(*r*)/% |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

10.2　再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的的绝对差值不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按4数据采用线性内插法或外延法求得。

表5　再现性限（*R*）

|  |  |
| --- | --- |
| 质量分数/% | 再现性限(R)/% |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |