

**发布**

**中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局**

**中国国家标准化管理委员会**

**201X-XX-XX 实施**

**201X-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5部分：钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬、镁、镉、钒、铁量的测定

Chemical analysis methods for non-rare earth impurities of rare earth metals and their oxides- Part 5:Determination of cobalt, manganese, lead, nickel, copper, zinc, aluminum, chromium, magnesium, cadmium, vanadiumand ironcontents

（送审稿）

**GB/T12960.5—201X**

代替GB/T 12690.5-2003

**中华人民共和国国家标准**

ICS 77.120.99

H 65

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

GB/T 12690《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法》共分为18个部分：

――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。

本部分为第5部分。

本部分代替GB/T 12690.5-2003《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法铝、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铅的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬的测定 电感耦合等离子体质谱法》。本部分包含两个分析方法，方法1为电感耦合等离子体原子发射光谱法，方法2为电感耦合等离子体质谱法。当两个方法的分析范围出现重叠时，以方法2作为仲裁方法。

本部分与GB/T 12690.5-2003 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

——扩大了方法1的适用范围，新增了非稀土杂质镁、镉、钒含量的测定（见表1）；

——对方法1中非稀土杂质铝、铬、铁、钴、镍、铜、铅含量的测定范围进行了调整（见表1）；

——方法1中新增了Pr、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中的非稀土杂质分析谱线（见表5）；

——方法1中根据被测元素的含量范围调整了相应的进样浓度（见2.5.4）；

——方法2增加了镁、镉、钒的测定（见表2）；

——方法2铅、镍的测定范围下限由0.0002%改为0.0001%，锌、铝的测定范围下限由0.0005%改为0.0003%，铬的测定范围下限由0.0005%改为0.0001%（见表2）。

本部分由全国稀土标准化技术委员会（SAC/TC 229）提出并归口。

本部分负责起草单位：虔东稀土集团股份有限公司、赣州艾科锐检测技术有限公司、北京有色金属研究总院 、中国有色金属工业标准计量质量研究所。

本部分参加起草单位：江阴加华新材料资源有限公司、宜兴新威利成稀土有限公司、定南大华新材料资源有限公司、包头稀土研究院、国家钨与稀土质量监督检验中心。

本部分主要起草人：温斌、姚南红、祁生平、鲍叶琳、刘鹏宇、刘兵、倪菊花、李小军、单丽娟、朱许磊、黄南生、王寿虹、张志鑫、包香春、刘竹英、徐娜、陈文。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 8762.4-1998；GB/T 8762.6-1988；

——GB/T 11074.4-1989；

——GB/T 12690.14-1990、GB/T 12690.19-1990；GB/T 12690.24-1990；

——GB/T 12690.5-2003。

稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第5部分：钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬、 镁、镉、钒、铁量的测定

1 范围

本方法规定了稀土金属中钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬、钙、镁、镉、钒、铁含量及其氧化物中氧化钴、氧化锰、氧化铅、氧化镍、氧化铜、氧化锌、氧化铝、氧化铬、氧化钙、氧化镁、氧化镉、氧化钒、氧化铁含量的测定方法。

本方法适用于稀土金属中钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬、钙、镁、镉、钒、铁含量及其氧化物中氧化钴、氧化锰、氧化铅、氧化镍、氧化铜、氧化锌、氧化铝、氧化铬、氧化钙、氧化镁、氧化镉、氧化钒、氧化铁含量的测定。共包含两个方法：方法1电感耦合等离子体发射光谱法，方法2电感耦合等离子体质谱法。方法1测定范围见表1，方法2测定范围见表2。

表1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 测定范围（质量分数）/% | 氧化物 | 测定范围（质量分数）/% |
| 氧化钴 | 0.0010～0.1000 | 氧化铝 | 0.0010～0.1000 |
| 氧化锰 | 0.0010～0.1000 | 氧化铬 | 0.0010～0.1000 |
| 氧化铅 | 0.0010～0.1000 | 氧化镁 | 0.0002～0.1000 |
| 氧化镍 | 0.0010～0.1000 | 氧化镉 | 0.0010～0.1000 |
| 氧化铜 | 0.0010～0.1000 | 氧化钒 | 0.0010～0.1000 |
| 氧化锌 | 0.0010～0.1000 | 氧化铁 | 0.0010～0.5000 |

表2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化物 | 测定范围（质量分数）/% | 氧化物 | 测定范围（质量分数）/% |
| 氧化钴 | 0.0001～0.050 | 氧化铝 | 0.0003～0.050 |
| 氧化锰 | 0.0001～0.050 | 氧化铬 | 0.0001～0.050 |
| 氧化铅 | 0.0001～0.050 | 氧化镁 | 0.0001～0.050 |
| 氧化镍 | 0.0001～0.050 | 氧化镉 | 0.0001～0.050 |
| 氧化铜 | 0.0001～0.050 | 氧化钒 | 0.0001～0.050 |
| 氧化锌 | 0.0003～0.050 | - | - |

2 方法1：电感耦合等离子体发射光谱法

2.1 方法原理

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

2.2 试剂和材料

2.2.1 过氧化氢（30%），优级纯。

2.2.2 盐酸（1+1），优级纯。

2.2.3 硝酸（1+1），mos纯。

2.2.4 钴标准贮存溶液：准确称取0.2000g金属钴（纯度≥99.9%），置于200mL烧杯，加20mL硝酸（2.2.3），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1.0mg钴。

2.2.5锰标准贮存溶液：准确称取0.2000g金属锰（纯度≥99.9%），置于200mL烧杯，加10ml水，加20mL盐酸（2.2.2），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg锰。

2.2.6 镍标准贮存溶液：准确称取0.2000 g金属镍粉（纯度≥99.9%），置于200 mL烧杯，加20 mL硝酸（2.2.3），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1mg镍。

2.2.7 铜标准贮存溶液：准确称取0.2000 g金属铜（纯度≥99.9%），置于200 mL烧杯，加20 mL硝酸（2.2.3），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg铜。

2.2.8 铁标准贮存溶液：准确称取0.2000 g金属铁粉（纯度≥99.9%），置于200 mL烧杯，加20 mL盐酸（2.2.2），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1mg铁。

2.2.9 铝标准贮存溶液：准确称取0.2000 g金属铝箔（纯度≥99.9%）（预先用稀盐酸浸泡，经无水乙醇清洗，用红外灯烘干），置于200 mL烧杯中，加20 mL盐酸（2.2.2），滴加2 mL硝酸（2.2.3），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg铝。

2.2.10 锌标准贮存溶液：准确称取0.2000 g 金属锌粒（纯度≥99.9%），置于200 mL烧杯，加20 mL盐酸（2.2.2），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg锌。

2.2.11 铬标准贮存溶液：准确称取0.2000 g金属铬（纯度≥99.9%），置于200 mL烧杯中，加20 mL盐酸（2.2.2），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1mg铬。

2.2.12 铅标准贮存溶液：准确称取0.2000 g金属铅(纯度≥99.9%),置于200 mL烧杯，分次加入20 mL硝酸（2.2.3），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1mg铅。

2.2.13 镁标准贮存溶液: 称取0.3317 g经800 ℃灼烧的氧化镁，置于200 mL烧杯中，加10 mL盐酸(2.2.2)，加热至溶解完全，冷却至室温。移入200 mL容量瓶中， 用水稀释至刻度，摇匀。 此溶液1 mL含1 mg镁。

2.2.14 镉标准贮存溶液：准确称取0.2000 g金属镉(纯度﹥99.9%),置于200 mL烧杯，加20 mL硝酸（2.2.3），低温溶解，冷却至室温，溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg镉。

2.2.15 钒标准贮存溶液：称取0.4592 g偏钒酸铵（优级纯），溶于适量水中，用硝酸（2.2.3）中和至酸性，移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg钒。

2.2.16 稀土基体溶液：称取10.0000g经950℃灼烧1h的单一稀土氧化物[*w*（REO/∑REO）≥99.999%，*w*（∑REO）≥99.5%，*w*（Co）＜0.0001%，*w*（Mn）＜0.0001%，*w*（Pb）＜0.0001%，*w*（Ni）＜0.0001%，*w*（Cu）＜0.0001%，*w*（Zn）＜0.0001%，*w*（Al）＜0.0001%，*w*（Cr）＜0.0001%，*w*（Mg）＜0.0001%，*w*（Cd）＜0.0001%，*w*（V）＜0.0001%，*w*（Fe）＜0.0001%]，置于200mL烧杯中，加50mL硝酸(2.2.3)，低温加热至溶解完全，取下冷却。移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100mg单一稀土氧化物。

2.2.17 混合标准溶液1#：分别移取钴标准贮存溶液（2.2.4）、锰标准贮存溶液（2.2.5）、镍标准贮存溶液（2.2.6）、铜标准贮存溶液（2.2.7）、铝标准贮存溶液（2.2.9）、锌标准贮存溶液（2.2.10）、铬标准贮存溶液（2.2.11）、铅标准贮存溶液（2.2.12）、镁标准贮存溶液（2.2.13）、镉标准贮存溶液（2.2.14）、钒

标准贮存溶液（2.2.15）各10.00 mL溶液移入200 mL容量瓶中，用（5+95）硝酸稀释至刻度，摇匀。此溶液为混合标准溶液1#，1 mL含钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬、镁、镉、钒各50 μg。

2.2.18 混合标准溶液2#：移取混合标准溶液1# 20.00 mL至100 mL容量瓶中，用（5+95）硝酸稀释至刻度，摇匀。此溶液为混合标准溶液2#，1 mL含钴、锰、铅、镍、铜、锌、铝、铬、镁、镉、钒各10ug。

2.2.19 铁标准溶液1#：移取铁标准贮存溶液(2.2.8) 20.00 mL至 200 mL容量瓶中，用（5+95）硝酸稀释至刻度，摇匀。此溶液为铁标准溶液1#，1 mL含铁100μg。

2.2.20 铁标准溶液2#：移取1#铁标准溶液10.00 mL至100 mL容量瓶中，用（5+95）硝酸稀释至刻度，摇匀。此溶液为铁标准溶液2#，1 mL含铁10 μg。

2.3 仪器设备

2.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪，分辨率<0.006nm（200nm处）。

2.3.2 氩等离子体光源，使用功率不大于2kw。

2.4 试样

2.4.1 氧化物试样于105 ℃烘干1 h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称样。

2.4.2 金属试样应去掉表面氧化层，取样后立即称样。

注：加工、处理试样时，确保试样清洁，防止污染。

2.5 分析步骤

2.5.1 试料

称取0.5g试样（试样2.4），精确到0.0001g。

2.5.2 测定次数

称取两份试料（2.5.1）进行平行测定，取其平均值。

2.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.4 分析试液的制备

2.5.4.1 将试料（2.5.1）（除氧化铈外）置于100mL烧杯中，加水润湿，加入5mL硝酸（2.2.3），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。待测。

2.5.4.2 将试料（2.5.1）（氧化铈）置于100mL烧杯中，加水润湿，加入5mL硝酸（2.2.3），滴加过氧化氢（2.2.1）低温加热至溶解完全并蒸至溶液呈黄色，不再有小气泡出现，冷却至室温，移入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。待测。

2.5.4.3 被测元素质量分数>0.0050%时，准确移取10.00mL（2.5.4.1或2.5.4.2）溶液于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

2.5.5 系列标准溶液的配制

将混合标准溶液1#（2.2.30）、2#（2.2.31）和铁标准溶液1#（2.2.32）、2#（2.2.33）及各稀土氧化物基体（2.2.16～2.2.29）按表3、表4分别移入100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（2.2.3），用水稀释至刻度，混匀，制得各标准溶液，待测。

表3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液  标号 | 基体浓度/（μg/mL） | 各被测元素浓度/（μg/mL） | | | | | | | | | | | |
| Fe | Co | Mn | Pb | Ni | Cu | Zn | Al | Cr | Mg | Cd | V |
| 1 | 10000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 10000 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 3 | 10000 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 4 | 10000 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 5 | 10000 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 6 | 10000 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |

当被测元素质量分数>0.0050%时，使用按表4配制的标准曲线系列。

表4

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液  标号 | 基体浓度/（μg/mL） | 各被测元素浓度/（μg/mL） | | | | | | | | | | | |
| Fe | Co | Mn | Pb | Ni | Cu | Zn | Al | Cr | Mg | Cd | V |
| 1 | 1000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 1000 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 3 | 1000 | 0.2 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 4 | 1000 | 0.5 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 5 | 1000 | 1.0 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 6 | 1000 | 5.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |

注：基体浓度/（μg/mL）

2.5.6 测定

推荐分析线见表5。

表5

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | La | Ce | Pr | Nd | Sm |
| 分析线/nm | 分析线/nm | 分析线/nm | 分析线/nm | 分析线/nm |
| Co | 237.862 | 228.616、238.892 | 238.892、228.616 | 237.862、228.616 | 238.892 |
| Mn | 259.373 | 259.373、257.610 | 257.610、259.373 | 293.930、257.610 | 257.610、260.569 |
| Pb | 280.200 | 280.200 | 280.200、283.306 | 280.200、283.306 | 261.418 |
| Ni | 222.547 | 222.547、232.504 | 232.504、222.547 | 232.504 | 232.504、222.547 |
| Cu | 324.754 | 213.598、224.700 | 224.700、213.598 | 224.700、204.379 | 324.754、204.379 |
| Zn | 213.856 | 213.856 | 206.200、213.856 | 213.856 | 213.856 |
| Al | 309.271、396.152 | 237.312、257.510 | 226.909 | 308.215、226.909 | 237.312、308.215 |
| Cr | 205.552 | 206.149、276.716 | 267.716、206.149 | 205.552、267.716 | 206.149、205.552 |
| Mg | 279.553、280.270 | 280.270 | 279.553、280.270 | 279.553、280.270 | 279.553、280.270 |
| Cd | 226.502、214.438 | 214.438 | 214.438、226.502 | 214.438、228.802 | 214.438、226.502 |
| V | 311.071、292.402 | 292.402 | 292.402 | 292.402、311.071 | 292.402 |
| Fe | 259.940 | 240.488 | 259.940、240.488 | 259.940、238.204 | 259.940、238.204 |

表5（续1）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho |
| 分析线/nm | 分析线/nm | 分析线/nm | 分析线/nm | 分析线/nm |
| Co | 228.616、238.892 | 228.616、238.892 | 237.862 | 238.892、237.862 | 237.862、228.616 |
| Mn | 259.373、260.569 | 259.373、257.610 | 259.373 | 257.610、260.569 | 257.610、260.569 |
| Pb | 220.353、280.200 | 220.353 | 280.200 | 280.200 | 283.306、405.783 |
| Ni | 232.504、222.547 | 222.547、232.504 | 232.504 | 232.504 | 216.556 |
| Cu | 204.379、199.969、327.396 | 324.754、224.700 | 324.754 | 224.700、324.754 | 224.700、213.589 |
| Zn | 206.200、213.856 | 206.200、213.856 | 213.856 | 213.856 | 213.856 |
| Al | 237.312、396.125 | 237.312、396.125 | 237.312 | 237.312、257.510 | 396.125、237.312 |
| Cr | 205.552 | 206.149、267.716 | 205.552、267.716 | 267.716、206.149 | 206.149、205.552 |
| Mg | 279.553、280.270 | 279.553、280.270 | 279.553 | 279.553、280.270 | 279.553、280.270 |
| Cd | 226.502、214.438 | 226.502、228.802 | 226.502 | 214.438、228.802 | 226.502、228.802 |
| V | 311.071 | 311.071、292.402 | 292.402 | 292.402 | 311.071、292.402 |
| Fe | 259.940 | 240.488、259.940 | 238.204、259.940 | 259.940 | 259.940、238.204 |

表5（续2）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Er | Tm | Yb | Lu | Y |
| 分析线/nm | 分析线/nm | 分析线/nm | 分析线/nm | 分析线/nm |
| Co | 237.862、238.892 | 238.892、237.862 | 238.892、237.862 | 237.862、228.616 | 238.892、237.862 |
| Mn | 257.610、260.569 | 259.373、257.610 | 259.373、260.569 | 259.373、257.610 | 259.373、257.610 |
| Pb | 280.200 | 220.353 | 220.353 | 405.783、283.306 | 280.200、283.306 |
| Ni | 232.504、216.556 | 222.547、232.504 | 232.504、222.547 | 232.504、216.556 | 232.504、222.547 |
| Cu | 224.700 | 213.598、204.379 | 324.754、213.598 | 324.754、213.598 | 213.598、224.700 |
| Zn | 206.200 | 206.200、213.856 | 206.200、213.856 | 206.200、213.856 | 206.200、213.856 |
| Al | 237.312、396.125 | 396.125、226.909 | 226.909、396.152 | 237.312、226.909 | 396.152、237.336 |
| Cr | 267.716、205.552 | 206.149、205.552 | 267.716、205.552 | 206.149、205.552 | 205.552、267.716 |
| Mg | 280.270 | 279.553、280.270 | 279.553、280.270 | 279.553、280.270 | 279.553、280.270 |
| Cd | 226.502、228.802 | 214.438、226.502 | 214.438、226.502 | 228.802、214.438 | 228.802、214.438 |
| V | 292.402 | 311.071 | 311.071 | 292.402、311.071 | 292.402、311.071 |
| Fe | 238.204、259.940 | 238.204、240.488 | 259.940、238.204 | 259.940、238.204 | 259.940、238.204 |

2.6 分析结果的计算

按式（1）计算待测元素的质量分数w（%）：

………………………………（1）



式中：

*w(X)*——试料中被测元素的质量分数（%）；

*p*——计算机输出的分析试液（6.1）中被测元素的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*p0*——自工作曲线上查得空白溶液中锆的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V0*——试液的总体积，单位为毫升（mL）；

*V1*——试液的分取体积，单位为毫升（mL）；

*V2*——试液的测定体积，单位为毫升（mL）；

*m0*——试料的质量，单位为克（g）；

——各元素氧化物与其单质的质量比（计算氧化物含量时k=1），见表6。



表6

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Co2O3  （Co） | MnO2  （Mn） | PbO  （Pb） | NiO  （Ni） | CuO  （Cu） | ZnO  （Zn） | Al2O3  （Al） | Cr2O3  （Cr） | MgO  （Mg） | CdO  （Cd） | V2O5  （V） | Fe2O3  （Fe） |
| k | 0.7105 | 0.6319 | 0.9283 | 0.7858 | 0.7988 | 0.8034 | 0.5292 | 0.6842 | 0.6031 | 0.8754 | 0.4355 | 0.6992 |

2.7 精密度

2.7.1 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的范围内，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）的情况下不超过5%，重复性限（r）按表7数据采用线性内插法求得。

表7

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限（r）/% | 元素 | 质量分数/% | 重复性限（r）/% |
| 氧化钴 | 0.0009 | 0.0001 | 氧化铝 | 0.0008 | 0.0002 |
| 0.0045 | 0.0003 | 0.0041 | 0.0007 |
| 0.0089 | 0.0006 | 0.0084 | 0.0011 |
| 0.054 | 0.0070 | 0.053 | 0.0048 |
| 0.080 | 0.0078 | 0.081 | 0.0068 |
| 氧化锰 | 0.0011 | 0.0003 | 氧化铬 | 0.0006 | 0.0003 |
| 0.0057 | 0.0007 | 0.0035 | 0.0003 |
| 0.0114 | 0.0019 | 0.0068 | 0.0011 |
| 0.055 | 0.0038 | 0.056 | 0.0075 |
| 0.098 | 0.0073 | 0.085 | 0.0136 |
| 氧化铅 | 0.0011 | 0.0004 | 氧化镁 | 0.0010 | 0.0004 |
| 0.0046 | 0.0007 | 0.0045 | 0.0005 |
| 0.0094 | 0.0008 | 0.0088 | 0.0009 |
| 0.044 | 0.0117 | 0.043 | 0.0047 |
| 0.080 | 0.0152 | 0.074 | 0.0053 |

表7（续）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限（r）/% | 元素 | 质量分数/% | 重复性限（r）/% |
| 氧化镍 | 0.0009 | 0.0001 | 氧化镉 | 0.0005 | 0.0001 |
| 0.0049 | 0.0004 | 0.0025 | 0.0002 |
| 0.0098 | 0.0009 | 0.0050 | 0.0005 |
| 0.050 | 0.0068 | 0.024 | 0.0034 |
| 0.082 | 0.0080 | 0.063 | 0.0047 |
| 氧化铜 | 0.0009 | 0.0002 | 氧化钒 | 0.0008 | 0.0001 |
| 0.0048 | 0.0008 | 0.0044 | 0.0003 |
| 0.0099 | 0.0017 | 0.0091 | 0.0006 |
| 0.048 | 0.0059 | 0.042 | 0.0056 |
| 0.083 | 0.0087 | 0.078 | 0.0073 |
| 氧化锌 | 0.0008 | 0.0004 | 氧化铁 | 0.0011 | 0.0003 |
| 0.0047 | 0.0007 | 0.0056 | 0.0009 |
| 0.0096 | 0.0010 | 0.011 | 0.0023 |
| 0.049 | 0.0051 | 0.20 | 0.0261 |
| 0.079 | 0.0070 | 0.33 | 0.0368 |

2.7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表8所列的允许差。

表8

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 氧化物质量分数/% | 允许差/% | 元素 | 氧化物质量分数/% | 允许差/% |
| 氧化钴 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 | 氧化铝 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 |
| >0.0050~0.010 | 0.0020 | >0.0050~0.010 | 0.0020 |
| >0.010~0.050 | 0.0070 | >0.010~0.050 | 0.0070 |
| >0.050~0.10 | 0.0090 | >0.050~0.10 | 0.0090 |
| 氧化锰 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 | 氧化铬 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 |
| >0.0050~0.010 | 0.0020 | >0.0050~0.010 | 0.0020 |
| >0.010~0.050 | 0.0070 | >0.010~0.050 | 0.0070 |
| >0.050~0.10 | 0.0090 | >0.050~0.10 | 0.0090 |
| 氧化铅 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 | 氧化镁 | 0.0002~0.0010 | 0.0002 |
| >0.0050~0.010 | 0.0020 | >0.0010~0.0050 | 0.0008 |
| >0.010~0.050 | 0.0070 | >0.0050~0.010 | 0.0020 |
| >0.050~0.10 | 0.0090 | >0.010~0.050 | 0.0070 |
| - | - | >0.050~0.10 | 0.0090 |
| 氧化镍 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 | 氧化镉 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 |
| >0.0050~0.010 | 0.0020 | >0.0050~0.010 | 0.0020 |
| >0.010~0.050 | 0.0070 | >0.010~0.050 | 0.0070 |
| >0.050~0.10 | 0.0090 | >0.050~0.10 | 0.0090 |

表8（续）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 氧化物质量分数/% | 允许差/% | 元素 | 氧化物质量分数/% | 允许差/% |
| 氧化铜 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 | 氧化钒 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 |
| >0.0050~0.010 | 0.0020 | >0.0050~0.010 | 0.0020 |
| >0.010~0.050 | 0.0070 | >0.010~0.050 | 0.0070 |
| >0.050~0.10 | 0.0090 | >0.050~0.10 | 0.0090 |
| 氧化锌 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 | 氧化铁 | 0.0010~0.0050 | 0.0008 |
| >0.0050~0.010 | 0.0020 | >0.0050~0.010 | 0.0020 |
| >0.010~0.050 | 0.0070 | >0.010~0.050 | 0.0070 |
| >0.050~0.10 | 0.0090 | >0.050~0.50 | 0.0400 |

3 方法2：电感耦合等离子体质谱法

3.1 方法原理

试样以硝酸溶解，在稀硝酸介质中，直接以氩等离子体光源激发，进行质谱测定。采用内标法校正基体效应。

3.2 试剂和材料

3.2.1过氧化氢（30%）。

3.2.2硝酸（1+1）。

3.2.3 钴标准贮存溶液：准确称取1.0000g金属钴[w（Co）≥99.9％]于烧杯中，加入50mL硝酸（3.2.2），在水浴上加热溶解，冷却后加入少量水并煮沸，冷却后将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg钴。

3.2.4 锰标准贮存溶液：准确称取1.0000g金属锰[w（Mn）≥99.9％，预先用稀硫酸洗涤除去表面上的氧化物，再用水洗涤除酸，烘干冷却后使用]，加入20mL硫酸（1+4）溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg锰。

3.2.5铅标准贮存溶液：准确称取1.0000g金属铅[w（Pb）≥99.9％]于烧杯中，加30mL硝酸（3.2.2）溶解，待完全溶解后，加热除去二氧化氮，取下冷却，移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg铅。

3.2.6镍标准贮存溶液：准确称取1.0000g金属镍[w（Ni）≥99.9％]于烧杯中，加入15mL硝酸（3.2.2），在水浴上加热溶解，然后加入2mL硫酸（1+1），继续加热蒸干直至硫酸白烟冒尽，取下冷却，加入150mL水和5mL硫酸（1+1）浸出，加热使盐类溶解，冷却后将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg镍。

3.2.7铜标准贮存溶液：准确称取1.0000g金属铜[w（Cu）≥99.9％]，加入20mL硝酸（3.2.2），低温加热溶解并蒸发至近干，再加入10mL硫酸（1+1），小心继续蒸发至冒白烟，冷却后加水浸取，待盐类全部溶解，冷却后将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg铜。

3.2.8锌标准贮存溶液：准确称取1.0000g金属锌[w（Zn）≥99.9％]于300mL烧杯中，加入30~40mL盐酸（1+1），待其溶解完全后，加热煮沸几分钟，冷却后将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg锌。

3.2.9铝标准贮存溶液：准确称取1.0000g金属铝[w（Al）≥99.9％]于300mL烧杯中，加入20mL水，加入3g氢氧化钠，待其溶解完全后用盐酸（1+1）慢慢中和至出现沉淀，并过量20mL，加热使其溶解

并不断搅拌，冷却后将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg铝。

3.2.10铬标准贮存溶液：准确称取3.7349g铬酸钾（优级纯，预先在105℃烘烤至约1h，经冷却后使用），溶于少量水后，将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg铬。

3.2.11镁标准贮存溶液：称取1.0000g金属镁[w（Mg）≥99.9％]或1.6583g氧化镁[w（MgO）≥99.9％]于200mL烧杯中，加入20mL水，缓慢加入20mL盐酸（1+1），待溶解完全后，加热煮沸，冷却后移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg镁。

3.2.12镉标准贮存溶液：称取1.0000g金属镉[w（Cd）≥99.9％]于200mL烧杯中，加入20mL盐酸（1+1），待溶解完全后，加热煮沸，冷却后移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg镉。

3.2.13钒标准贮存溶液：称取2.2957g钒酸铵[w（NH4 VO3）≥99.9％]于200mL烧杯中，加入几粒氢氧化钠，加入100mL水，溶解完全后，以硫酸（1+1）中和至溶液呈酸性，冷却后移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg钒。

3.2.14混合标准贮存溶液：分别移取标准贮存溶液（3.2.3~3.2.13）各5.00mL于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.2.2）以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含50μg各元素。再将其稀释成1mL含1μg各元素的标准溶液。

3.2.15铯内标贮存溶液：准确称取1.26675g氯化铯（优级纯，在110℃烘干过），溶于少量水后，将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg铯。再将此溶液稀释成1mL含1μg铯的内标溶液，酸度为5%。

3.2.16铟内标贮存溶液：准确称取1.0000g金属铟[w（In）≥99.9％]于300mL烧杯中，加入20~30mL盐酸（1+1），置于水浴上加热，至样品完全溶解。将溶液移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含有1mg铟。再将此溶液稀释成1mL含1μg铟的内标溶液，酸度为5%。

3.2.17氩气[φ（Ar）≥99.99％]。

3.3 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（amu）。

3.4 试样

3.4.1 氧化物试样于105℃烘1h，置于干燥器中，冷却至室温，立即称量。

3.4.2 金属试样去掉氧化层，取样后，立即称量。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

称取0.25g试样（3.4），精确至0.0001g。

3.5.2测定次数

称取两份试料进行平行测定，取其平均值。

3.5.3 空白试验

随试料做空白试验。

3.5.4 分析试液的制备

3.5.4.1将除二氧化铈外的试料（3.5.1）置于100mL聚四氟乙烯烧杯中，加入5mL硝酸（3.2.2），加热溶解至清亮［若有不溶物，则应过滤，残渣经灰化，在铂坩埚中于900℃用200mg无水碳酸钠熔融，

浸出后与原滤液合并，蒸至小体积］，冷却至室温。按照表9进行溶液转移、内标加入、分取及定容操作。

3.5.4.2将二氧化铈试料（3.5.1）置于100mL聚四氟乙烯烧杯中，加入5mL硝酸（3.2.2）和1.5mL过氧化氢（3.2.1），加热溶至清亮并赶尽气泡［若有不溶物，则应过滤，残渣经灰化，在铂坩埚中于900℃用200mg无水碳酸钠熔融，浸出后与原滤液合并，蒸至小体积］，冷却至室温。按照表9进行溶液转移、内标加入、分取及定容操作。

表9

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素质量分数/% | 第一次定容体积/mL | 分取试液（3.5.4.1,3.5.4.2）体积/mL | 第二次定容体积/mL | 加内标溶液（3.2.15或3.2.16）体积，mL | 补加硝酸溶液() 体积，mL |
| 0.0001~0.010 | 100 | 10.00 | 50.00 | 0.50 | 2 |
| >0.010~0.050 | 100 | 5.00 | 50 | 0.50 | 2 |

3.5.5 标样溶液的配制

移取适量标准溶液（3.2.14）于7个100mL容量瓶中，加入1.00mL内标溶液（3.2.15），加入4mL硝酸溶液（3.2.2），以水稀释至刻度，混匀，待测。此标样系列溶液浓度见表10。

表10

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标液编号 | 各被测元素质量浓度， ng/mL | | | | | | | | | | |
| 钴 | 锰 | 铅 | 镍 | 铜 | 锌 | 铝 | 铬 | 镁 | 镉 | 钒 |
| 1  2  3  4  5  6  7 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 | 0  2.00  5.00  10.00  20.00  50.00  150.00 |

3.5.6 测定

3.5.6.1 推荐测量同位素见表11。

表11

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测量同位素 | 元素 | 测量同位素 |
| Co  Mn  Pb  Ni  Cu  Zn  Al | 59  55  208  60  63  64、 66  27 | Cr  Mg  Cd  V  Cs  In | 52  24  114  51  133  115 |

3.5.6.2将分析试液（3.5.4）与标样溶液（3.5.5）同时进行等离子体质谱测定。

3.6 分析结果的计算

按式（2）计算样品中待测元素的质量分数（%）：

………………………………（2）



式中：

*p——*自工作曲线上查得分析试液(3.5.4)中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*p0——*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）；

*V0——*第一次定容体积，单位为毫升（mL）；

*V1——*分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V2——*第一次定容体积，单位为毫升（mL）；

*m——*试料的质量，单位为克（g）。

*k* ——各元素氧化物与其单质的换算系数（计算金属含量时，*k*=1），见表12。

表12

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Co  (Co2O3) | Mn  (MnO2) | Pb  (PbO) | Ni  (NiO) | Cu  (CuO) | Zn  (ZnO) | Al  (Al2O3) | Cr  (Cr2O3) | Mg  (MgO) | Cd  (CdO) | V  (V2O5) |
| *k* | 1.4072 | 1.5825 | 1.0772 | 1.2726 | 1.2518 | 1.2447 | 1.8895 | 1.4616 | 1.6583 | 1.1423 | 1.7852 |

3.7 精密度

3.7.1 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13数据采用线性内插法求得；超过表13中含量的测定值，其重复性限（*r*）用外推法计算求得。

表13

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限（*r*）/% | 元素 | 质量分数/% | 重复性限（*r*）/% |
| 氧化钴 | 0.0004 | 0.0001 | 氧化铝 | 0.0004 | 0.0004 |
| 0.0028 | 0.0002 | 0.0045 | 0.0006 |
| 0.0085 | 0.0009 | 0.015 | 0.001 |
| 0.019 | 0.001 | - | - |
| 0.035 | 0.002 | - | - |
| 氧化锰 | 0.0004 | 0.0001 | 氧化铬 | 0.0004 | 0.0001 |
| 0.0028 | 0.0002 | 0.0006 | 0.0002 |
| 0.0085 | 0.0009 | 0.0071 | 0.0006 |
| 0.019 | 0.001 | 0.019 | 0.002 |
| 0.036 | 0.002 | 0.035 | 0.003 |
| 氧化铅 | 0.0005 | 0.0001 | 氧化镁 | 0.0005 | 0.0001 |
| 0.0023 | 0.0002 | 0.0025 | 0.0005 |
| 0.010 | 0.001 | 0.0064 | 0.0006 |
| 0.014 | 0.001 | 0.010 | 0.001 |
| 0.033 | 0.002 | 0.032 | 0.003 |

表13（续）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数/% | 重复性限（*r*）/% | 元素 | 质量分数/% | 重复性限（*r*）/% |
| 氧化镍 | 0.0003 | 0.0002 | 氧化镉 | 0.0004 | 0.0002 |
| 0.0026 | 0.0003 | 0.0016 | 0.0003 |
| 0.0080 | 0.0006 | 0.0044 | 0.0006 |
| 0.019 | 0.001 | 0.011 | 0.001 |
| 0.035 | 0.002 | 0.061 | 0.003 |
| 氧化铜 | 0.0004 | 0.0002 | 氧化钒 | 0.0008 | 0.0001 |
| 0.0026 | 0.0003 | 0.0016 | 0.0002 |
| 0.0052 | 0.0005 | 0.0077 | 0.0003 |
| 0.0095 | 0.0009 | 0.015 | 0.001 |
| 0.041 | 0.002 | - | - |
| 氧化锌 | 0.0018 | 0.0003 |  |  |  |
| 0.0045 | 0.0005 |  |  |
| 0.0065 | 0.0006 |  |  |
| 0.016 | 0.001 |  |  |
| 0.034 | 0.002 |  |  |
| 注：重复性限（*r*）为2.8×S*r*，S*r*为重复性标准差。 | | | | | |

3.7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表14所列允许差。

表14

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 含量范围/% | 允许差/% | 元素 | 含量范围/% | 允许差/% |
| 氧化钴 | 0.0001～0.0003 | 0.0001 | 氧化铜 | 0.0001～0.0003 | 0.0001 |
| >0.0003~0.0010 | 0.0002 | >0.0003~0.0010 | 0.0002 |
| >0.0010~0.0030 | 0.0003 | >0.0010~0.0030 | 0.0003 |
| >0.0030~0.010 | 0.0009 | >0.0030~0.010 | 0.0008 |
| >0.010~0.025 | 0.002 | >0.010~0.025 | 0.002 |
| >0.025~0.050 | 0.003 | >0.025~0.050 | 0.003 |
| 氧化锰 | 0.0001～0.0003 | 0.0001 | 氧化锌 | 0.0003～0.0010 | 0.0003 |
| >0.0003~0.0010 | 0.0002 | >0.0010~0.0030 | 0.0004 |
| >0.0010~0.0030 | 0.0003 | >0.0030~0.010 | 0.0010 |
| >0.0030~0.010 | 0.0009 | >0.010~0.025 | 0.002 |
| >0.010~0.025 | 0.002 | >0.025~0.050 | 0.003 |
| >0.025~0.050 | 0.003 | - | - |
| 氧化铅 | 0.0001～0.0003 | 0.0001 | 氧化铝 | 0.0003～0.0010 | 0.0004 |
| >0.0003~0.0010 | 0.0002 | >0.0010~0.0030 | 0.0008 |
| >0.0010~0.0030 | 0.0003 | >0.0030~0.010 | 0.0010 |
| >0.0030~0.010 | 0.0010 | >0.010~0.025 | 0.002 |
| >0.010~0.025 | 0.002 | >0.025~0.050 | 0.003 |
| >0.025~0.050 | 0.003 | - | - |

表14（续）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 含量范围/% | 允许差/% | 元素 | 含量范围/% | 允许差/% |
| 氧化镍 | 0.0001～0.0003 | 0.0001 | 氧化铬 | 0.0001～0.0003 | 0.0001 |
| >0.0003~0.0010 | 0.0002 | >0.0003~0.0010 | 0.0002 |
| >0.0010~0.0030 | 0.0003 | >0.0010~0.0030 | 0.0003 |
| >0.0030~0.010 | 0.0006 | >0.0030~0.010 | 0.0006 |
| >0.010~0.025 | 0.002 | >0.010~0.025 | 0.002 |
| >0.025~0.050 | 0.003 | >0.025~0.050 | 0.003 |
| 氧化镁 | 0.0001～0.0003 | 0.0001 | 氧化钒 | 0.0001～0.0003 | 0.0001 |
| >0.0003~0.0010 | 0.0002 | >0.0003~0.0010 | 0.0002 |
| >0.0010~0.0030 | 0.0008 | >0.0010~0.0030 | 0.0003 |
| >0.0030~0.010 | 0.0010 | >0.0030~0.010 | 0.0009 |
| >0.010~0.025 | 0.002 | >0.010~0.025 | 0.002 |
| >0.025~0.050 | 0.003 | >0.025~0.050 | 0.003 |
| 氧化镉 | 0.0001～0.0003 | 0.0001 |  |  |  |
| >0.0003~0.0010 | 0.0002 |  |  |
| >0.0010~0.0030 | 0.0003 |  |  |
| >0.0030~0.010 | 0.0006 |  |  |
| >0.010~0.025 | 0.002 |  |  |
| >0.025~0.050 | 0.004 |  |  |

3.8 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。