



中华人民共和国国家标准

GB/T 34500.7—202X

稀土废渣、废水化学分析方法 第7部分：钍、铀含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

Chemical analysis methods for rare earth waste residue and waste water

Part 7: Determination of thorium and uranium contents

Inductively coupled plasma mass spectrometry

(送审稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

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 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 34500《稀土废渣、废水化学分析方法》的第7部分。GB/T 34500 已经发布了以下部分：

- 第1部分：氟离子量的测定 离子选择电极法；
- 第2部分：化学需氧量(COD)的测定；
- 第3部分：弱放射性(α 和 β 总活度)的测定；
- 第4部分：铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第5部分：氨氮量的测定。

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(江西省钨与稀土研究院)、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)、包头稀土研究院、福建省金龙稀土股份有限公司、江阴加华新材料资源有限公司、湖南稀土金属材料研究院有限责任公司、四川省乐山锐丰冶金有限公司。

本文件主要起草人：孙娜、杨相庚、徐娜、王芳、温斌、刘春、陈燕、于亚辉、王宝华、赵萍红、黄晓日、苏婷婷、江媛

引 言

稀土废渣、废水主要指在稀土矿产资源开发利用全流程中产生的各类废弃物质，具体涵盖稀土矿山开采作业阶段、矿石选矿加工环节、金属冶炼提纯过程以及后续深加工工序所排放的废渣和废水。本文着重针对废渣浸出液及废水中含有的、可能对环境质量和人体健康造成潜在危害的重金属元素及其他有害成分，开展标准检测方法研究。

GB/T 34500 通过系统的实验研究和大量的实践验证，建立一套科学完整、操作性强、符合实际环保需求的技术方法标准体系，指导企业在稀土资源开发利用过程中贯彻节能降耗和环境保护的理念，为相关行业提供规范化的技术指导。

GB/T 34500 由 7 个部分构成：

- 第 1 部分：氟离子量的测定 离子选择电极法；
- 第 2 部分：化学需氧量 (COD) 的测定；
- 第 3 部分：弱放射性 (α 和 β 总活度) 的测定；
- 第 4 部分：铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 5 部分：氨氮量的测定；
- 第 6 部分：铈、钷量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第 7 部分：钍、铀含量的测定 电感耦合等离子体质谱法。

上述各个部分标准按稀土废渣废水相关环保监管要求依次设立，各部分包括一种或多种检测方法，分别明确适用范围、试剂材料与试验设备的选择，规范试验步骤，并经过多家实验室多次试验和验证给出精密度数据，为稀土废渣废水的排放要求建立严谨、规范的标准化工作基础。

我国稀土资源丰富，伴生矿种类繁多，特别是放射性核素钍、铀含量高的氟碳铈-独居石混合稀土矿总储量居世界首位。稀土在冶炼与加工过程中，放射性物质被迁移、富集和重新分布。从稀土矿石到成品，天然放射性核素含量降低极大，由此可推断放射性核素在生产过程中转移到废水、废渣中。为保证样品的代表性，本文选取了氟碳铈矿渣、离子型稀土矿渣、湿法冶炼废水、二次回收料废水、火法冶炼废水作为统一进行方法验证，利用电感耦合等离子体质谱法，通过大量条件实验、规范检测过程中的各个细节，建立了规范、易操作、准确性高的检测标准。

稀土废渣、废水化学分析方法

第7部分：钍、铀含量的测定

电感耦合等离子体质谱法

警示——本文件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

本文件描述了采矿、选矿、冶炼产生的稀土废渣浸取液及稀土废水中钍、铀含量的测定方法。

本文件适用于采矿、选矿、冶炼产生的稀土废渣浸取液及稀土废水中钍、铀含量的测定。检出限：钍含量：0.024 μg/L；铀含量：0.0021 μg/L。测定范围：钍含量：0.001mg/L~2.0 mg/L；铀含量：0.0001mg/L~2.0 mg/L。

2 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
JJG 1159 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范
HJ/T 29 工业固体废物采样制样技术规范
HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法提要

试料经硝酸分解，在稀硝酸介质中，以氩等离子体为离子源，直接进行质谱测定，以内标法校正仪器漂移和基体效应等影响测定的因素。

5 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯及以上的试剂和符合GB/T 6682规定的二级水及以上蒸馏水或相当纯度的水。液体试剂均保存于塑料瓶中。

5.1 硫酸（ $\rho=1.84$ g/mL）。

5.2 硝酸（ $\rho=1.42$ g/mL）。

- 5.3 硝酸（5+95）。
- 5.4 硫酸硝酸混合液：准确移取 4mL 硝酸（5.2）于 100 mL 玻璃烧杯中，搅拌下沿烧杯内壁缓慢加入 6mL 硫酸（5.1），搅拌均匀冷却待用。
- 5.5 浸提剂：移取 46.0 uL 硫酸硝酸混合液（5.4）加入 2 L 水中，搅拌均匀，溶液 pH 为 3.20 ± 0.05 。
- 5.6 钍标准溶液（ $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ ），有证标准溶液。
- 5.7 铀标准溶液（ $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ ），有证标准溶液。
- 5.8 铯标准溶液（ $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ ），有证标准溶液。
- 5.9 铷标准溶液（ $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ ），有证标准溶液。
- 5.10 铪标准溶液（ $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ ），有证标准溶液。
- 5.11 铟标准溶液（ $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ ），有证标准溶液。
- 5.12 混合标准溶液 A：分别移取钍标准溶液（5.6）和铀标准溶液（5.7）各 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 分别含钍、铀 10 μg ，移取 10.00 mL 此溶液于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 分别含钍、铀 1 μg 。
- 5.13 混合标准溶液 B：移取 10.00 mL 混合标准溶液 A(5.12) 于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸(5.2)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 分别含钍、铀 100 ng。
- 5.14 混合内标溶液：分别移取铯标准贮存溶液（5.8）、铷标准贮存溶液（5.9）、铪标准贮存溶液（5.10）、铟标准贮存溶液（5.11）各 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 分别含铯、铷、铪、铟 10 μg 。
- 5.15 氩气（体积分数 $\geq 99.99\%$ ）。

6 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

- 应符合 JJF 1159 中要求的四极杆等离子体质谱仪校准项目和技术指标；
- 测定元素的推荐分析质量数见表 1。

表 1 推荐分析质量数

元素	质量数
Th	232
U	238
Bi	209
Rh	103
Cs	133
Re	185
In	115

- 6.2 酸度计（精度 0.01）。
- 6.3 提取瓶（容积 2L）：玻璃瓶或者聚乙烯（PE）瓶。
- 6.4 振荡装置：转速为 $30 \text{ r/min} \pm 2 \text{ r/min}$ 的翻转式振荡器。

7 样品

7.1 稀土废水

水样采集于聚乙烯瓶中，体积不少于 250mL，立即分析。如不能尽快分析，1L 水中加入 10mL 硝酸

(5.2), 0-4℃环境下可保存 14 天, 分析前应充分混合水样, 具体规定按照 HJ 493 的规定进行。若样品含大量有机物或有浑浊沉淀, 应先干过滤后检测。

7.2 稀土废渣浸取液

称取 150 g 至 200 g 稀土废渣于提取瓶内, 按液固比 10:1 加入浸提剂 (5.5), 将提取瓶固定在翻转式振荡器上, 调节转速为 30 r/min±2 r/min, 于室温下震荡 18 h±2 h, 过滤, 收集滤液于玻璃瓶中, 4℃下密封保存, 具体按照 HJ/T 299 的规定进行。

8 试验步骤

8.1 试料

准确移取 5.00 mL 稀土废水 (7.1) 或稀土废渣浸取液 (7.2) 于 150 mL 烧杯中;

8.2 平行试验

平行做两份试验。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 标准系列溶液的配制

按表 3 移取相应标准储备液及对应体积于 8 个 100 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 混合内标溶液 (5.14), 以硝酸 (5.3) 定容至刻度, 混匀, 待测。此标准系列溶液浓度见表 3。

表 3 标准系列溶液浓度

标准溶液编号	1	2	3	4	5	6	7	8
Th、U (ug/L)	0	0.50	2.00	5.00	10.00	20.00	50.00	100.00
标准储备液序号	-	5.13	5.13	5.13	5.13	5.12	5.12	5.12
移取体积 (mL)	-	0.50	2.00	5.00	10.00	2.00	5.00	10.00

注: 使用具有在线加入内标溶液装置的仪器, 应根据装置的加入比例, 控制在线测定溶液的混合内标溶液的浓度为 100 ng/mL。

8.5 分析试液的制备

在装有试料 (8.1) 的烧杯中, 加入 2.5 mL 硝酸 (5.2) 于可控温电热板上低温加热, 消解至无明显反应 (无大量气泡产生), 取下冷却后, 转入 50 mL 容量瓶中, 加入 0.5 mL 混合内标标准储备溶液 (5.14), 用水定容至刻度线, 摇匀, 待测。若测试结果超出标准曲线, 根据表 2 中待测溶液中目标元素含量进行适当稀释再次测试。

注: 使用具有在线加入内标溶液装置的仪器, 应根据装置的加入比例, 控制在线测定溶液的混合内标溶液的浓度为 100 ng/mL。

表 2 待测溶液中目标元素含量和分取体积

待测溶液中目标元素含量 C (ng/mL)	取样体积 mL	定容体积 mL
C < 100	-	-
100 ≤ C < 500	20	100
500 ≤ C < 1000	10	100
1000 ≤ C	5	100

8.6 测定

8.6.1 标准曲线的绘制

待电感耦合等离子体质谱仪运行稳定后, 在选定的仪器工作条件下, 于待测元素和内标元素质量数处, 依次测定标准系列溶液 (8.4) 中待测元素和内标元素的离子流信号强度。以标准溶液中待测元素的质量浓度为横坐标, 待测元素与内标元素的离子流信号强度比值为纵坐标, 绘制标准曲线。各元素标准曲线相关系数应在 0.999 5 以上, 否则需重新进行标准化或重新配制标准系列溶液进行标准化。

8.6.2 分析试液和空白试验液的测定

在标准曲线(8.5.1)符合测定的要求后,测定空白试验液和分析试液中测定元素的离子流信号强度,仪器根据标准曲线(8.5.1)自动进行数据处理,计算并输出各元素含量。

9 试验数据处理

待测元素的含量以质量浓度 w_x 计,单位为 mg/L,按公式(1)计算:

$$w_x = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{V_1} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_1 ——分析试液(8.1)中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

ρ_0 ——空白试验液(8.3)中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——分析试液体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分析试液取样量,单位为毫升(mL);

两次平行测定结果的绝对差值不大于表4中相应重复性限时,取其平均值作为测定结果,所得结果保留三位有效数字,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4数据采用线性内插法求得。

表4 重复性限

元素	质量浓度 mg/L	重复性限 r mg/L
钍	0.00143	0.00042
	0.00421	0.00098
	0.0247	0.0024
	0.0812	0.0068
	0.192	0.011
	0.414	0.017
	2.078	0.097
铀	0.00149	0.00009
	0.00594	0.00099
	0.0432	0.0052
	0.0820	0.0064
	0.189	0.013
	0.230	0.011
	1.917	0.089

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果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)按表5数据采用线性内插法求得。

表 5 再现性限

元素	质量浓度 mg/L	再现性限 <i>R</i> mg/L
钍	0.00143	0.00146
	0.00421	0.00232
	0.0247	0.0054
	0.0812	0.0153
	0.192	0.045
	0.414	0.042
	2.078	0.157
铀	0.00149	0.00026
	0.00594	0.00316
	0.0432	0.0073
	0.0820	0.0139
	0.189	0.033
	0.230	0.091
	1.917	0.251