

团 体 标 准

T/CSRE 21013—2026 / T/GREIS 34027—2026

离子型稀土矿液 稀土元素含量的测定 柱后衍生-高效液相色谱法

Ionic rare earth ore liquid—Determination of rare earth
elements content—Post-column derivatization-high
performance liquid chromatography

2026-07-29 发布

2026-07-29 实施

中国稀土学会 发布
中国稀土行业协会

目 次

前 言 II

引 言..... III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 1

5 试剂和材料 1

6 仪器和设备 2

7 固定相修饰 3

8 分析步骤 3

9 结果计算与表示..... 4

10 检出限与定量限..... 4

11 精密度..... 4

12 准确度..... 4

13 再现性..... 4

14 质量保证与质量控制..... 4

附 录 A （资料性） 仪器参考工作条件 5

附 录 B （规范性） 方法的检出限与定量限 6

附 录 C （资料性） 方法的精密度与准确度 7

附 录 D （资料性） 方法的再现性汇总表..... 9

附 录 E （资料性） 谱 图 10

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。

本文件由中国稀土学会、中国稀土行业协会提出并归口。

本文件起草单位：中国科学院赣江创新研究院，中国科学院兰州化学物理研究所，南昌海关技术中心，江西中科博纯科技有限公司，赣州有色冶金研究所有限公司，江西应用技术职业学院。

本文件主要起草人：邱洪灯，王玉芳，赵宏伟，陈佳，江龙发，齐涛，罗国添，杜津铭，张文星，谢玲君。

引 言

本标准的发布机构提请注意，声明符合本标准时，可能涉及 7.2 固定相修饰和 8.2 仪器参考条件相关的专利的使用。

本标准的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利持有人已向本标准的发布机构保证，他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。该专利持有人的声明已在本标准的发布机构备案。相关信息可以通过以下联系方式获得：

专利持有人姓名：邱洪灯，赵宏伟，王文豪，齐涛。

地址：江西省赣州市赣县区科学院路 1 号。

请注意除上述专利外，本标准的某些内容仍可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。



离子型稀土矿液 稀土元素含量的测定 柱后衍生-高效液相色谱法

1 范围

本文件规定了用磺酸化硅胶离子交换色谱柱分离测定离子型稀土矿液稀土元素含量的测定方法原理、试剂材料、仪器设备、样品采集和制备、分析测试和质量控制等技术内容。

本文件适用于离子型稀土矿液稀土元素含量的测定，该方法的测定范围是 2-500 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 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 27415—2013 分析方法检出限和定量限的评估

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

试样中带电荷的稀土离子与色谱柱内固定上的可交换离子发生可逆的离子交换反应，通过调节流动相的离子强度或 pH 值，改变目标离子与固定相的亲合力，从而实现不同稀土离子的分离；稀土离子与偶氮胂 III 络合衍生，快速生成稳定有色络合物在特征波长下有强吸收，按照朗伯-比尔定律，吸光度、峰面积与稀土浓度成正比，通过标准曲线外标法定量各单一稀土含量。

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 GB/T 6682 规定的二级水。优先使用有证标准溶液。

5.1 色谱硅胶 3 μm 120Å。

- 5.2 α -羟基异丁酸。
- 5.3 尿素。
- 5.4 偶氮胂 III。
- 5.5 亚硫酸钠。
- 5.6 亚硫酸氢钠。
- 5.7 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS)。
- 5.8 甲醇：液相色谱级。
- 5.9 异丙醇：液相色谱级。
- 5.10 乙酸 (99.5%)。
- 5.11 硫酸 (98%)。
- 5.12 盐酸 (37%)。
- 5.13 氨水 (25%~28%)。
- 5.14 乙醇。
- 5.15 无水甲苯。
- 5.16 亚硫酸氢钠及亚硫酸钠混合溶液：称取 187 g 亚硫酸氢钠 (5.6) 和 151 g 亚硫酸钠 (5.5)，置于 500 mL 烧杯中，加煮沸冷却的水至溶解完全，移入 1000 mL 容量瓶中，定容混匀，现配现用。
- 5.17 稀土元素标准储备溶液 [$\rho = 1000 \mu\text{g/mL}$]：购置有证的稀土钇、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟、铊、铋、钨、钼、钽、铌、锆、铪、铌、钽、铌、钽各单元素标准溶液，介质均为 1 mol/L 硝酸。
- 5.18 钪标准储备溶液 [$\rho = 1000 \mu\text{g/mL}$]：购置有证的钪元素标准溶液，介质为 1 mol/L 硝酸。
- 5.19 柱后衍生液配制：配置 1000 mL 浓度为 1.5×10^{-4} mol/L 的偶氮胂 III、0.01 mol/L 尿素和 0.1 mol/L 乙酸的混合水溶液，作为柱后衍生液。称取偶氮胂 III (5.4) 0.117 g，尿素 (5.3) 0.601 g，置于 1000 mL 烧杯中，加水溶解，缓慢加入乙酸 (5.10) 5.7 mL，搅拌至溶解完全 (偶氮胂 III 较难溶解，可通过超声加速溶解)，移入 1000 mL 容量瓶中，定容混匀。经孔径 0.22 μm 的水系微孔滤膜过滤，超声 20 min 后方可使用。
- 5.20 流动相配制：配置 1000 mL，400 mmol/L，pH = 3.90 的 α -羟基异丁酸溶液。称取 α -羟基异丁酸 (5.2) 41.64 g，置于 1000 mL 烧杯中，加水至溶解完全，移入 1000 mL 容量瓶中，定容混匀。用氨水 (5.13) 调节 α -羟基异丁酸溶液 pH 至 3.90。经孔径 0.22 μm 的水系滤膜过滤，超声 20 min 后方可使用。

6 仪器和设备

- 6.1 高效液相色谱仪 (含柱后衍生系统)：
- 6.2 高效液相色谱柱：4.6*250 mm-3 μm 120Å。

7 固定相修饰

7.1 硅胶活化

称取 3 μm 120Å 色谱硅胶 (5.1) 6 g, 置于 500 mL 烧杯中, 加 200 mL 水充分搅匀, 缓慢加入 100 mL 盐酸 (5.12), 超声 5 min, 室温下搅拌 24 h, 用水洗涤至中性, 80 °C 烘干, 得到活化硅胶。

7.2 磺酸键合硅胶

7.2.1 称取 5 g 色谱硅胶 3 μm 120Å (7.1), 置于 500 mL 三口烧瓶中, 加 250 mL 无水甲苯 (5.15), 在氮气保护下加入 5 mL 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) (5.7), 60 °C 搅拌回流 24 h; 产物依次用无水甲苯 (5.15)、甲醇 (5.8)、乙醇 (5.14) 洗涤, 80 °C 烘干。

7.2.2 称取 4.5 g 色谱硅胶 (7.2.1), 加入 90 mL 亚硫酸氢钠及亚硫酸钠混合溶液 (5.16), 40 °C 搅拌回流 24 h; 产物用依次水、乙醇 (5.14) 洗涤, 80 °C 烘干, 密封储存; 得到磺酸功能化硅胶离子交换色谱固定相 (SiI-SO₃H)。

7.3 色谱柱填装

称取 3.5 g 磺酸功能化色谱硅胶 (7.2.2), 采用高压匀浆法装填成高效液相色谱柱 (规格: 4.6*250 mm-3 μm 120Å)。

8 分析步骤

8.1 试料

移取 2.0 mL 离子型稀土矿液 (取自矿山企业)。

8.2 测定次数

移取两份试料 (8.1) 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

用孔径 0.22 μm 的水系滤膜过滤至液相色谱样品瓶。

8.5 系列标准溶液的配制

用稀土元素标准储备溶液 (5.17)、(5.18) 配制一系列浓度梯度的稀土元素标准溶液, 分别为 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、250 mg/L、500 mg/L。

8.6 标准曲线绘制

高效液相色谱仪 (6.1) 开机预热稳定 30 min。梯度洗脱前先以预设流动相比比例运行 20 min 平衡色谱柱, 运行预设梯度程序 (附录 A), 测定标准溶液。以标准曲线溶液中待测元素的浓度为横坐标, 待测元素的峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线, 参见图 E.1。用线性回归分析方法求得其斜率, 各元素标准曲线相关系数应在 0.995 以上 (钪元素标准曲线相关系数在 0.95 以上)。

8.7 测定

按照标准曲线绘制相同条件，对（8.4）进行测定，参见图 E.2。

9 结果计算与表示

试料中各稀土元素的质量浓度按式（1）计算：

$$\rho_n = \frac{A_{ns} - A_{nb} - a_n}{b_n} \quad (1)$$

式中： ρ_n ——试料中各稀土元素的质量浓度，mg/L；

A_{ns} ——试料的峰面积，mAu*s；

A_{nb} ——空白试验的峰面积，mAu*s；

a_n ——各稀土元素标准曲线的截距；

b_n ——各稀土元素标准曲线的斜率。

10 检出限与定量限

方法的检出限和定量限参见附录 B。

11 精密度

对稀土元素溶液进行 10 次重复测定，参见图 E.3，各稀土元素浓度结果数据参见表 C.1。

12 准确度

对离子型稀土矿液分别 0.5、1.0、2.0 倍加标，进行加标测定，加标回收数据汇总参见表 C.2。

13 再现性

实验室间对离子型稀土矿液进行测定，相对标准偏差计算结果参见附录 D。

14 质量保证与质量控制

14.1 初次使用仪器或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时，须重新绘制校准曲线，进行校准。

14.2 通过对实验测试人员、样品、检测设备及耗材、检测方法以及实验记录等环节的质量控制加强实验室内部测试质量控制。

附 录 A
(资料性)
仪器参考工作条件

A.1 高效液相色谱仪（含柱后衍生系统）参考工作条件如表 A.1，梯度洗脱程序参考表 A.2。

表 A.1 仪器参考工作条件

工作参数	设定值
柱温/℃	25
进样体积/μL	5
检测器波长/nm	658
流动相总流速/（mL/min）	1.0
柱后衍生化溶液流速/（mL/min）	0.6

表 A.2 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A (α-羟基异丁酸, %)	流动相 B (水, %)
0	15	85
15	30	70
40	100	0
50	100	0

附 录 B

(规范性)

方法的检出限和定量限

表 B.1 方法的检出限与定量限汇总表

序号	元素	检测限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
1	钪 (Sc)	0.966	3.219
2	镧 (Lu)	1.555	5.184
3	镱 (Yb)	1.157	3.857
4	铥 (Tm)	1.261	4.203
5	铒 (Er)	0.912	3.040
6	钬 (Ho)	1.052	3.506
7	镝+钇 (Dy+Y)	0.505	1.685
8	铽 (Tb)	0.769	2.563
9	钆 (Gd)	0.787	2.624
10	铕 (Eu)	0.720	2.400
11	钐 (Sm)	0.654	2.179
12	钕 (Nd)	0.681	2.270
13	镨 (Pr)	0.755	2.517
14	铈 (Ce)	0.556	1.854
15	镱 (La)	0.586	1.953

附 录 C

(资料性)

方法的精密度与准确度

表 C.1 方法的精密度汇总表

序号	元素	浓度 (mg/L)										RSD
												(n=10, %)
1	钪 (Sc)	102.76	103.08	101.55	95.08	101.76	101.41	102.73	100.74	98.11	105.04	2.77
2	镧 (Lu)	111.15	111.49	110.13	110.02	109.70	111.63	113.49	115.08	110.73	112.70	1.53
3	镱 (Yb)	131.05	130.46	129.85	130.53	128.91	133.68	132.93	133.15	131.22	133.48	1.27
4	铥 (Tm)	81.57	80.10	80.78	82.26	79.94	83.39	82.76	82.34	81.01	81.29	1.39
5	铒 (Er)	105.37	104.76	103.51	106.28	103.14	107.07	106.58	107.17	105.22	106.50	1.35
6	铥 (Ho)	108.25	107.29	106.85	108.11	107.39	110.00	109.95	109.88	108.08	109.26	1.09
7	镨+钇 (Dy+Y)	120.67	119.84	118.41	121.15	118.88	123.57	122.07	122.62	119.43	122.97	1.49
8	铽 (Tb)	116.11	114.90	114.29	116.07	114.25	115.80	117.92	117.70	115.04	116.65	1.12
9	钆 (Gd)	119.29	117.37	117.57	118.32	117.39	118.09	119.53	120.11	117.71	119.29	0.85
10	铕 (Eu)	117.77	119.18	119.01	120.47	119.02	119.91	121.15	120.54	119.08	120.84	0.88
11	钐 (Sm)	121.57	122.08	122.02	122.96	121.90	122.75	123.01	123.92	121.98	124.05	0.70
12	铈 (Nd)	117.79	117.70	118.92	120.05	118.15	119.04	119.69	119.84	118.54	120.15	0.78
13	镨 (Pr)	119.21	120.08	119.85	121.57	119.71	119.86	121.55	121.25	120.01	121.56	0.75
14	铈 (Ce)	114.18	114.84	115.33	116.51	114.37	115.88	115.90	117.37	115.08	116.91	0.93
15	镧 (La)	118.42	118.92	118.79	120.34	118.91	119.90	120.71	120.39	118.67	120.18	0.72

表 C.2 方法的准确度汇总表

序号	元素	试样测量值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标测量值 (mg/L)	加标回收率 (%)
1	铒 (Er)	2.75	4	5.98	80.75
			8	10.98	102.88
			16	17.11	89.75
2	铥 (Ho)	1.45	4	4.70	81.25
			8	8.95	93.75
			16	15.88	90.19
3	钆 (Gd)	4.26	6	9.56	88.33
			12	14.44	84.83
			24	26.80	93.92
4	铕 (Eu)	1.42	4	4.54	78.00
			8	8.07	83.13
			16	15.47	87.81
5	钐 (Sm)	3.26	5	7.55	85.80
			10	11.94	86.80
			20	21.01	88.75
6	钕 (Nd)	11.06	13	23.04	92.15
			26	36.90	99.38
			52	68.97	111.37
7	镨 (Pr)	3.54	5	7.59	81.00
			10	11.80	82.60
			20	21.44	89.50
8	铈 (Ce)	1.78	4	4.66	72.00
			8	8.40	82.75
			16	15.26	84.25
9	镧 (La)	12.73	15	27.56	98.87
			30	44.68	106.50
			60	82.84	116.85

附录 D

(资料性)

方法的再现性

表 D.1 方法的再现性汇总表

序号	元素	实验室1 (mg/L)	实验室2 (mg/L)	实验室3 (mg/L)	RSD (%)
1	钪 (Sc)	/	/	/	/
2	镧 (La)	/	/	/	/
3	铈 (Ce)	5.74	5.28	5.11	6.06
4	镨 (Pr)	/	/	/	/
5	钕 (Nd)	4.56	4.59	5.01	5.33
6	钐 (Sm)	2.17	2.08	2.41	7.68
7	铕+钆 (Eu+Gd)	/	/	/	/
8	铽 (Tb)	3.34	3.00	3.28	5.66
9	镱 (Yb)	10.95	10.65	10.31	3.01
10	镱 (Yb)	4.28	4.67	3.90	8.99
11	铈 (Ce)	8.77	9.03	8.29	4.32
12	钕 (Nd)	26.59	26.59	26.68	0.20
13	镨 (Pr)	10.28	10.17	9.05	6.92
14	铈 (Ce)	5.1	6.11	5.25	9.93
15	镧 (La)	30.57	30.41	32.43	3.61

附录 E
(资料性)
谱图

图 E.1 标准曲线色谱图

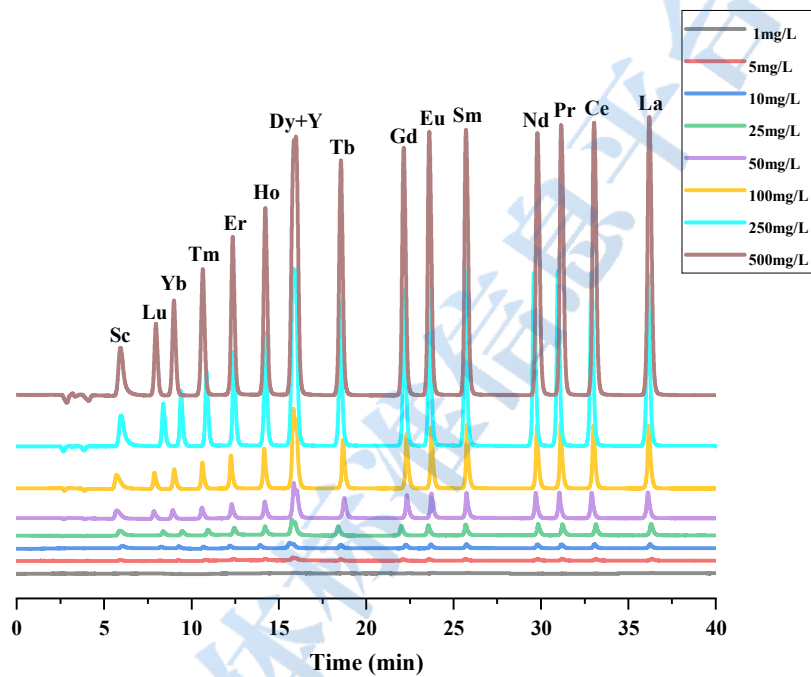


图 E.2 离子型稀土矿液色谱图

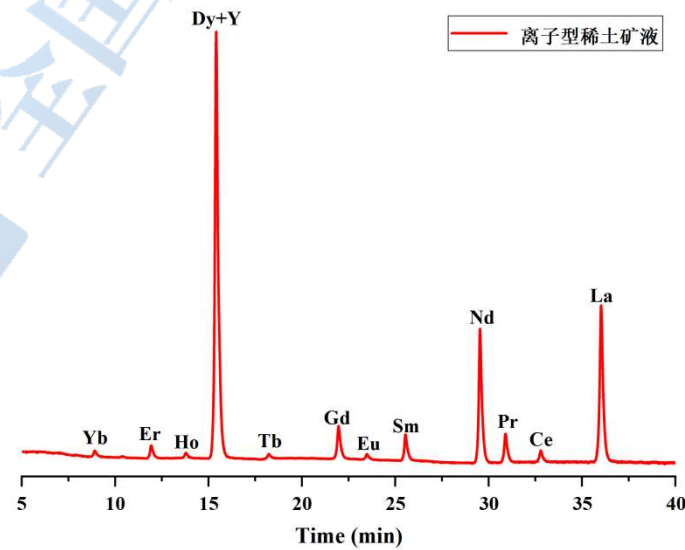


图 E.3 色谱柱重复进样图

