

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—202X

铌钽矿石化学分析方法
第1部分：铌、钽和钨含量的测定
封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱
法

Method for chemical analysis of niobium and tantalum ores
Part 1: Determination of niobium tantalum and tungsten - inductively coupled
plasma atomic emission spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(报批稿)

202X - XX - XX 发布

202X - XX - XX 实施

中华人民共和国自然资源部

发布

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 原理	1
5 试剂或材料	2
6 仪器设备	2
7 样品	2
8 试验步骤	3
9 试验数据处理	3
10 精密度	3
11 正确度	4
12 质量保证和控制	4
附录 A (资料性) 仪器参考工作条件	5
附录 B (资料性) 元素标准储备溶液的配制	6
附录 C (资料性) 实验室间准确度协作试验数据统计结果	7

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。

本文件为DZ/T XXXX-202X《铌钽矿石化学分析方法》的第1部分。DZ/T XXXX-202X已经发布了以下部分：

——第1部分：铌、钽和钨含量测定 封闭酸溶—电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第2部分：锂、铷、铍、镍、铜、锌、铈、钼、钨和钇含量的测定 封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法；

——第3部分：铌、钽、铁、锰和钨含量测定 酸溶—电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：马生凤、张保科、张欣、孙红宾、朱云、于汀汀、郭琳、王蕾、温宏利、许俊玉、屈文俊、安子怡。

引 言

矿产资源是人类社会赖以生存和发展的重要物质基础。铌、钽更是世界新兴产业发展的关键性金属资源。围绕地质找矿和资源节约利用的需求,针对铌钽矿石中铌钽钨易水解元素的分析需求,形成了测定铌钽矿石的分析方法。DZ/T XXXX-202X拟由三个部分构成。

- 第1部分:铌、钽和钨含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法。主要是针对铌钽矿石中高含量($\geq 500\mu\text{g/g}$)的铌、钽、钨易水解元素,样品经硝酸和氢氟酸分解后不赶氢氟酸,采用耐氢氟酸进样系统的电感耦合等离子体发射光谱仪,定容后可直接测定。
- 第2部分:锂、铷、铍、镍、铜、锌、铌、钽、钨和钇含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法。主要是针对低含量($\leq 500\mu\text{g/g}$)的铌钽矿石,采用封闭酸溶,赶尽氢氟酸后盐酸提取,电感耦合等离子体质谱法测定铌钽矿石中铌、钽、钨及部分伴生元素。
- 第3部分:铌、钽、铁、锰和钨含量测定 酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法。主要是采用敞口酸溶分解,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌钽矿石中铌、钽及部分伴生元素。

该方法系列的三个部分,相辅相成,互相补充,根据铌钽矿石中铌、钽含量的不同,选取不同的分析方法,能够准确测定不同含量的铌钽矿石中锂、铷、铍、镍、铜、锌、铌、钽、钨、钇、铁、锰元素量。该方法系列突破了常规分析只能采用酒石酸提取铌、钽的分析方法,解决了铌钽钨易水解的不稳定现象,拓宽了铌、钽含量的测定范围,提高了铌、钽元素分析的准确度和工作效率,为铌、钽找矿及其综合利用提供技术支撑。

铌钽矿石化学分析方法

第1部分：铌、钽和钨含量的测定

封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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

本文件规定了封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）法测定铌钽矿石中铌、钽和钨的含量。

本文件适用于铌钽矿石中的铌、钽和钨量的电感耦合等离子体原子发射光谱法的测定。

方法检出限及测定范围见表1。

表1 方法检出限及测定范围

成分	方法检出限 μg/g	测定范围 %
铌	23	0.008 ~5.0
钽	44	0.015~10.0
钨	13	0.004~1.0

注：方法检出限是用该方法分解11份GBW07155钽矿石标准物质溶液测定结果的3倍标准偏差，在1000稀释倍数条件下的计算求得，测定下限是用该方法分解11份GBW07155钽矿石标准物质溶液测定结果的10倍标准偏差，在1000稀释倍数条件下的计算求得 是附录A所列仪器条件测定。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

铌钽矿石样品用氢氟酸和硝酸在封闭溶样器中高温高压封闭酸溶消解，样品中的被测元素被溶解到试液中，试液经雾化后由载气引入氩等离子体炬焰中，待测元素的原子被激发发出特征光谱，样品中待测元素的浓度与其特征谱线的强度成正比，通过测量特征谱线的信号强度来测定试样溶液的元素含量。

5 试剂或材料

警示——氢氟酸有毒，并有腐蚀性，操作时应戴乳胶手套，防止皮肤接触。

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯及以上化学试剂，以及符合GB/T 6682 标准二级水要求。

5.1 硝酸： $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ 。

5.2 氢氟酸： $\rho = 1.16 \text{ g/mL}$ 。

5.3 硝酸溶液（5+95）：5份硝酸（5.1）与95份水混合，用于清洗空白溶液。

5.4 氢氟酸、硝酸溶液：用2份氢氟酸（5.2）、1份硝酸（5.1）与97份水混合。

5.5 单元素标准储备溶液：具体配制见附录B；也可用市售有证单元素标准储备溶液。

5.6 多元素混合校准溶液：用单元素标准储备溶液（5.5）配制校准标准溶液，也可用市售混合标准储备溶液进行稀释得到；配制的校准标准溶液的元素组合、浓度和介质见表2。

5.7 氩气： $\varphi(\text{Ar}) \geq 99.996\%$ 。

表2 校准标准溶液

单位为微克每毫升

标准系列	钨	铌	钽	介质
1	0.0	0.0	0.0	氢氟酸、硝酸溶液（5.4）
2	0.2	0.5	1.00	氢氟酸、硝酸溶液（5.4）
3	0.5	1.0	2.00	氢氟酸、硝酸溶液（5.4）
4	1.0	5.0	10.0	氢氟酸、硝酸溶液（5.4）
5	2.0	10.0	20.0	氢氟酸、硝酸溶液（5.4）
6	5.0	20.0	50.0	氢氟酸、硝酸溶液（5.4）
7	10.0	50.0	100.0	氢氟酸、硝酸溶液（5.4）

6 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪：光学分辨率： $< 0.009 \text{ nm}$ （200 nm处）；具有耐氢氟酸的矩管、雾室和雾化器。

6.2 封闭溶样器：不锈钢外套，聚四氟乙烯内罐，容积约为15 mL。

6.3 控温鼓风干燥箱：最高温度300 °C，控温精度 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.4 分析天平：感量0.1 mg。

7 样品

7.1 按照GB/T 14505的相关规定，铌矿石、钽矿石的加工粒径小于74 μm 。样品应在105 °C预干燥2h ~4 h，置于干燥器中，冷却至室温。

7.2 称取0.1g样品，精确至0.1mg。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所有试剂取自同一瓶，加入同等的量。

8.2 验证试验

随同样品分析同矿种、含量相近的标准物质。

8.3 平行试验

随同样品进行平行试验，平行试验与样品试验同时进行，采用相同的试验步骤。

8.4 样品分解

8.4.1 将样品（7.2）置于封闭溶样器的聚四氟乙烯内罐（6.2）中。加入 2mL 氢氟酸（5.2），1mL 硝酸（5.1），盖上聚四氟乙烯的上盖，装入钢套中封闭。

8.4.2 将溶样器放入控温鼓风干燥箱（6.3）中，于 195℃保温 36h。冷却后取出内罐，将溶液转移至 100mL 塑料容量瓶中，用水稀释定容至刻度，摇匀后静置 12h，此溶液直接用于电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

8.5 测量

8.5.1 按照电感耦合等离子体光谱仪操作说明书规定条件启动仪器，仪器启动后至少稳定 30min。

8.5.2 待仪器稳定后，选择分析方法（见附录 A），编制样品分析表。

8.5.3 校准曲线的绘制：以多元素混合校准溶液系列（5.6）待测元素的质量浓度值为横坐标，待测元素谱线强度值为纵坐标，建立校准曲线。校准曲线每点数据采集至少 3 次，取平均值。

8.5.4 每批试样测定时，同时测定实验室试剂空白溶液（8.1），标准物质溶液（8.2）。试样测定中间用清洗空白溶液（5.3）清洗系统。

9 试验数据处理

各元素的含量以质量分数 $\omega(B)$ 计，数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示时，按式（1）计算：

$$\omega(B) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

各元素的含量以质量分数 $\omega(B)$ 计，数值以%表示时，按式（2）计算：

$$\omega(B) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 10000} \dots\dots\dots (2)$$

式（1）和式（2）中：

ρ —— 被分析溶液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

ρ_0 —— 试剂空白溶液待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V —— 制备样品溶液体积，单位为毫升（mL）；

m —— 称取样品的质量，单位为克（g）。

所得结果按GB/T 14505表示为：XX.X%、X.XX%、0.XX%、0.0XX%、XX.X $\mu\text{g/g}$ 。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，确定封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌钽矿石中铌、钽和钨的含量的重复性与再现性即方法精密度数据统计结果见表 3。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 3 给出的水平范围内，其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 所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 3 给出的水平范围内，其绝对差值不超过再现性限(R)，超过再现性限(R)的情况不超过 5%，再现性限(R)按表 3 所列方程式计算。

表3 精密度统计结果

单位：%

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
铌	0.032~3.76	$r=0.0003+0.056 m$	$R=0.001+0.13 m$
钽	0.054~7.23	$r=0.002+0.032 m$	$R=0.005+0.14 m$
钨*	30.1~527	$r=5.50+0.047 m$	$R=22.2+0.16 m$

注：表中 m 为测试结果的总平均值；*单位： $\mu\text{g/g}$

11 正确度

按 GB/T 6379.2 和 GB/T 6379.4 规定的方法，确定封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌钽矿石中铌、钽和钨的含量的重复性限与再现性限及分析方法的偏倚，得到的方法正确度数据。统计结果参见附录 C。

12 质量保证和控制

12.1 校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

12.2 本方法可以测定铌钽钨 0.0XX% ~ X.XX% 不同含量的铌钽矿，低含量（0.0X%）的样品需要低含量的标准系列测定，高含量（X.XX% 以上）的样品需要稀释或者匹配高含量的系列标准测定。

12.3 每批样品分析，应同时进行空白试验、重复试样、标准物质分析，需满足 DZ/T 0130 的规范要求。

附 录 A
(资料性)
仪器参考工作条件

以某电感耦合等离子体原子发射光谱仪为例，仪器参考工作条件见表A.1。各元素测定选用波长见表A.2。

表A.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作参考条件

参 数	设定值
ICP 功率 W	1400
冷却气流量 L/min	10.0
辅助气流量 L/min	0.2
雾化气流量 L/min	0.55
溶液提升量 mL/min	1.5
雾化器类型	耐氢氟酸雾化器

表A.2 分析谱线波长

元素	波长 (nm)
Nb	292.781
Ta	233.198
W	239.709

附录 B

(资料性)

元素标准储备溶液的配制

警示——本标准并未完全指出方法所用试剂的毒性、致癌性和放射性。每个实验室都有责任维护有关法则中关于本方法所提及的化学物质安全处理规定。参与化学分析的所有人员都应有化学实验室安全常识。

B.1 铌标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取1.430 g光谱纯五氧化二铌 (Nb_2O_5)，置于聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿。加入50 mL氢氟酸，盖上坩埚盖，在低温电热板上加热至溶解。移去坩埚盖冒烟至约0.5 mL左右，加100 mL浓盐酸及少量水。冷却后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。摇匀后立即转移至塑料瓶中保存。

B.2 钽标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取1.000 g 高纯金属钽 (Ta)，置于塑料坩中，加入2~3 mL氢氟酸，盖上坩埚盖在电热板上低温加热至完全溶解。打开坩埚盖蒸发至约0.5 mL左右，加100 mL浓盐酸。冷却后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。摇匀后立即移入塑料瓶中保存。

B.3 钨标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取1.261 g 经500 °C灼烧过的氧化钨 (WO_3)，置于烧杯中，加入20 g 固体碳酸钠及少量水，低温加热至溶解。溶解完全后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。摇匀后立即转移至塑料瓶中保存。

附录 C

(资料性)

实验室间准确度协作试验数据统计结果

通过准确度协作试验得到的方法与结果的准确度(正确度和精密度)统计参数结果见表C.1~表C.3。

表C.1 铌钽矿石样品中 Nb 量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

单位：%

统计参数	水 平				
	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
参加实验室数 p	10	10	10	10	10
可接受实验室数 p	10	10	10	10	10
测试次数 (n)	4	4	4	4	4
测量结果总平均值 (\bar{y})	0.032	0.070	0.36	2.96	3.76
真值或接受参照值 (μ)	0.030	/	0.36	/	/
相对误差 RE (%)	6.67	/	1.11	/	/
重复性标准差 S_r	0.001	0.002	0.009	0.039	0.075
重复性变异系数 (%)	2.09	2.74	2.51	1.32	2.00
再现性标准差 S_R	0.001	0.005	0.017	0.11	0.16
再现性变异系数 (%)	5.91	7.76	7.10	3.73	5.65
重复性限 (r)	0.002	0.005	0.026	0.11	0.21
再现性限 (R)	0.004	0.015	0.047	0.30	0.45
测量方法偏倚的估计值 (δ)	0.002	/	0.004	/	/
置信区间 $\delta-AS_R$	0.001	/	-0.007	/	/
置信区间 $\delta+AS_R$	0.003	/	0.015	/	/

注：AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表C.2 铌钽矿石样品中 Ta 量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

单位：%

统计参数	水 平				
	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
参加实验室数 p	10	10	10	10	10
可接受实验室数 p	10	10	10	10	10
测试次数 (n)	4	4	4	4	4
测量结果总平均值 (\bar{y})	0.054	0.16	0.84	5.66	7.24

统计参数	水 平				
	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
真值或接受参照值 (μ)	0.057	/	0.84	/	/
相对误差 RE (%)	-3.26	/	0.24	/	/
重复性标准差 S_r	0.001	0.004	0.009	0.054	0.092
重复性变异系数 (%)	2.17	2.34	1.11	0.95	1.27
再现性标准差 S_R	0.004	0.010	0.017	0.366	0.454
再现性变异系数 (%)	6.16	6.61	3.14	2.70	3.59
重复性限 (r)	0.003	0.011	0.026	0.15	0.26
再现性限 (R)	0.013	0.029	0.047	1.04	1.28
测量方法偏倚的估计值 (δ)	-0.003	/	0.002	/	/
置信区间 $\delta-AS_R$	-0.005	/	-0.009	/	/
置信区间 $\delta+AS_R$	0	/	0.013	/	/
注: AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。					

表C.3 铌钽矿石样品中 W 量: 重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

单位: $\mu\text{g/g}$

统计参数	水 平				
	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
参加实验室数 p	10	10	9	10	10
可接受实验室数 p	9	10	8	8	8
测试次数 (n)	4	4	4	4	4
测量结果总平均值 (\bar{y})	190	527	31.37	298	369
真值或接受参照值 (μ)	200.	/	21.40	/	/
重复性标准差 S_r	3.02	7.74	2.60	8.95	10.92
重复性变异系数 (%)	1.59	1.47	8.30	3.00	2.96
再现性标准差 S_R	17.5	41.3	10.1	19.0	33.5
再现性变异系数 (%)	4.51	4.15	23.5	8.48	8.36
重复性限 (r)	8.55	21.9	7.36	25.3	30.9
再现性限 (R)	49.4	117	28.5	53.8	94.7
测量方法偏倚的估计值 (δ)	-10	/	9.9	/	/
置信区间 $\delta-AS_R$	-21.2	/	3.7	/	/

统计参数	水 平				
	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
置信区间 $\delta+AS_R$	0.57	/	16.3	/	/
注：AS _R 为测量方法偏倚的95%置信区间。					