

铌矿石 钽矿石化学分析方法
第 1 部分： 铌、钽和钨量测定 封闭酸溶-
电感耦合等离子体光谱法(报批稿)
编制说明

标准起草单位：国家地质实验测试中心

二〇二二年九月

目 录

第一章 工作简况.....	1
第一节 任务来源.....	1
第二节 编制过程.....	1
第三节 主要编制人员.....	5
第四节 参加方法精密度协作试验单位.....	6
第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据.....	7
第一节 标准编制的主要原则.....	7
第二节 确定标准主要内容的依据.....	7
第三章 主要试验的分析综述报告及技术经济论证.....	10
第一节 概述.....	10
第二节 样品前处理条件实验.....	12
第三节 样品测定条件实验.....	14
第四节 方法检出限和测定范围.....	19
第五节 方法精密度和准确度.....	22
第六节 实际样品的测定.....	23
第七节 方法协作验证试验及数据统计.....	25
第八节 技术经济论证及预期的经济效果.....	36
第四章： 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国标、国内同类标准水平的对比情况.....	38
第五章： 与有关的现行法律、法规和标准的关系.....	39
第六章： 重大分歧意见的处理经过和依据.....	40
第七章： 标准作为强制性和推荐性标准的建议.....	41
第九章： 贯彻标准的要求和措施建议.....	42
第九章： 废止现行有关标准的建议.....	43
第十章： 其它应予说明的问题.....	44

第一章 工作简况

第一节 任务来源

本标准源于地质调查工作项目：地质调查标准制修订与升级推广项目（所属计划项目：国土资源开发与保护基础地质支撑计划；项目编号：12120115054901；工作起止年限：2015—2016年；项目负责人：王亚平）的一个工作内容（工作内容负责人：许俊玉），总体目标为：铝土矿、典型轻稀土等 17 种标准物质和铈钽铍稀土等 8 项标准方法研制。承担单位：国家地质实验测试中心。

该标准在 2019 年 11 月列入标准制修订计划，文件号：自然资办发【2019】49 号；文件名称：《自然资源部办公厅关于印发 2019 年度自然资源标准制修订计划的通知》；标准计划号 201913035。

第二节 编制过程

1. 预研阶段

本项目标准方法研究是在地调工作项目《现代光质谱技术在钨铁铜等重要矿种成矿及伴生元素同时分析中的研究与应用示范》的研究任务基础上于 2015 年 1 月开始启动，根据任务书的要求，查询了铈钽铍矿石检测相关的标准和文献资料，明确了本标准制定的主要问题、技术难点、技术路线和实验方案，组织内部专家论证，指出在标准制定过程中应对标准中的检出限、测定限、分析步骤等内容进一步细化，使其更具有可操作性。编制了项目工作内容设计书，设计书于 2015

年6月通过了中国地质调查局组织有关专家的审查,根据专家审查意见完成了对设计书的修改,同时向项目组织实施单位中国地质调查局发展研究中心提交了修改后的工作内容设计书和设计修改说明。确定了标准的工作内容为五个新增标准方法:

1. 《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》;

2. 《铌钽矿石化学分析方法 第2部分:锂、铷、铍、镍、铜、锌、铌、钽、钨和钇元素含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》;

3. 《稀土矿石分析方法 第1部分:二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、二氧化钛、氧化锰、五氧化二磷、铈和钡量的测定 偏硼酸锂碱熔样—电感耦合等离子体原子发射光谱法》;

4. 《稀土矿石分析方法 第2部分:铝、铁、钙、镁、钾、钠、钛、锰、磷和稀土量的测定 混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法》;

5. 《稀土矿石分析方法 第3部分:锂、铍、铊、锰等36个元素量测定 混合酸分解—电感耦合等离子体质谱法》。

本标准方法是其中之一:铌矿石 钽矿石化学分析方法 第1部分:铌、钽、钨量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本项目小组成员根据任务书的总体要求,查询了有关铌钽矿石检

测的相关标准和文献资料，明确了本标准的制定的主要问题、技术难点、技术路线和实验方案，组织内部专家论证，指出在标准的制定过程中应对标准中的检出限、测定限、分析步骤等内容进一步细化，使其更具有可操作性。2015年6月，中国地质调查局在北京组织召开了对该项目的设计审查会，与会专家认真听取了项目组的汇报并审阅了项目设计书，会后项目组根据专家意见对设计书的有关内容进行了修改完善。

2015年6~10月，项目组根据任务书的要求，结合设计审查会上专家提出的意见和建议及标准制定的要求，在查询、调研国内外有关铌钽矿石检测的标准、文献以及技术资料的基础上，确定了实验方案，并在本实验室内部进行了等离子体光谱、质谱上机过程中的相关参数实验，包括元素谱线、测量范围、背景扣除及选用的标准溶液等，编写了本标准的征求意见稿初稿及编制说明。

根据工作安排，2016年3月进行方法协作实验样品的选择制备工作，以及均匀性检验工作。

2016年6月选择地质行业10家有相关测试经验的实验室，发放铌钽矿石试验样品，进行方法精密度协作试验。

2. 起草阶段

2017年5月至7月对10家实验室提交的实验数据进行统计分析，确定分析方法重复性限与再现性限，于2017年8月完成了标准方法文本和标准编制说明征求意见稿。

3. 征求意见阶段

2018年5月至6月对《铌矿石 钽矿石化学分析方法 第1部分：铌、钽、钨量的测定—封闭酸溶，电感耦合等离子体原子发射光谱法》广泛征求意见。

2018年7月~2019年9月，根据专家的意见，对征求意见稿以及编制说明进行了修改完善。

2019年10月9日，组织专家在北京铁道大厦召开现场技术研讨会，对这5个行业标准方法的征求意见稿进行技术研讨。

2019年10月至2022年8月，对照收集的各条意见建议，对标准征求意见稿及编制说明进行修改完善，形成了标准送审稿及相关送审材料，提交至全国自然资源标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会，准备审查。

4. 审查阶段

2022年8月25-26日，全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会组织实验测试技术专家组在北京召开标准审查会，对本标准送审稿进行审查。与会专家一致同意修改完善后，作为行业标准上报。

根据专家的意见，起草组对相关内容进一步验证，对文本进行了修改。2022年9月完成归口技术委员会的全体委员投票，修改形成报批稿。

5. 报批阶段

2022年9月，完成标准报批。

第三节 主要编制人员

主要编制人员情况，见表 1。

表 1 主要编制人员情况

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献
1	马生凤	硕士	环境矿物学	正高级工程师	16	实验研究、数据统计处理；标准及编制说明的编写。
2	张保科	本科	分析化学	高工	20	协助实验研究，有关标准及文献收集汇总。
3	张欣	硕士	地球化学	工程师	11	实验方法研究
4	于汀汀	硕士	分析化学	工程师	7	实验方法研究
5	孙红宾	本科	分析化学	工程师	15	标准溶液、监控溶液的配制。
6	朱云	博士	环境矿物学	副研	10	实验方法研究
7	郭琳	本科	分析化学	高工	21	数据统计
8	王蕾	本科	分析化学	高工	20	实验方法研究
9	温宏利	本科	分析化学	教授级高工	40	制定工作内容设计书，指导方法试验，标准文本及编制说明编写和修改
10	许俊玉	本科	分析化学	教授级高工	30	负责项目的总体设计以及实验研究，协作实验室的沟通与联系，总体研究报告的编写。
11	屈文俊	博士	分析化学	研究员	30	实验设计及指导
12	安子怡	硕士	分析化学	副研	11	协作实验以及数据统计

第四节 参加方法精密度协作试验单位

参加方法精密度协作试验的有 10 家单位（见表 2），代表着地质行业的实验室的平均测试水平

表 2 方法精密度协作试验实验室

代码	单位名称
1	国家地质实验测试中心
2	沈阳地调中心
3	成都地调中心
4	安徽省地质实验研究所
5	黑龙江省地质矿产测试应用研究所
6	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所
7	南京地调中心
8	西安地调中心
9	浙江省地质矿产研究所
10	江苏省地质调查研究院

第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据

第一节 标准编制的主要原则

研制的标准方法技术成熟可靠，有广泛的应用基础；分析技术先进，有助于先进技术方法的推广应用；考虑多元素同时测定，提高工作效率降低使用成本。标准方法应同时具备适用性、先进性、可证实性及规范性原则。

第二节 确定标准主要内容的依据

标准方法的整体结构和内容编写方法国家标准有统一要求和规定，我国各级标准应按照我国最新发布的国家标准：标准化工作导则、指南和编写规则的规定进行编写。尤其应遵循《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》的规定编写。方法标准还要参照《GB/T 20001.4-2015 标准编写规则第4部分：试验方法标准》等国家标准进行编写，尽量做到编写的标准合乎规范。

本方法的主要实验参数是通过相关的条件试验来确定的。

本标准的主要技术指标包括方法检出限、测定范围（方法定量限～方法测定上限）、精密度、正确度等。

1、方法检出限应该是指特定分析方法中，分析物能够被识别和检测的最低浓度。目前方法检出限一般是采用 11 个实验室全流程试剂空白，按照方法附录中规定的仪器条件，将仪器调整到最佳状态，连续测定值的 3 倍标准偏差所相当的分析物浓度。

2、方法定量限（测定范围下限）是指特定分析方法中，分析物能够被识别、检测并报出数据的最低浓度，也就是说其置信度要比方法检出限更高，就是测定范围的下限。目前采用 11 个实验室全流程试剂空白，连续测定值的 10 倍标准偏差所相当的分析物浓度，作为定量分析下限的估计值。

3、方法测定范围上限一般是通过用相当于样品溶液中分析物浓度范围的标准溶液，按照方法中规定的实验条件，测定方法的质谱强度—浓度校准曲线，测定该实验条件下被测物质符合 Beer 定律的浓度范围，通过线性回归方程一次拟合度检验，本方法线性范围的评价参数为曲线的相关系数 $R^2 \geq 0.9995$ 。测定上限的浓度是一般根据校准曲线线性范围上限乘以稀释倍数并参照铌矿石、钽矿石标准物质样品铌、钽元素量成分的常规含量确定的。

4、精密度和正确度是通过按照 GB/T 6379.1—2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 1 部分：总则与定义》的要求，邀请了 10 个实验室参加方法准确度协作试验，将 5 个精密度协作试验样品发放到 10 家实验室，要求对所接受的精密度试验样品所测试的元素提供 4 个独立分析数据，然后根据 GB/T 6379.2—2004《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》来对数据统计，计算出各元素重复性标准差 S_r 和重复性限 r 、再现性标准差 S_R 和再现性限 R 、以及它们和含量水平 m 之间的函数关系式。正确度是依据 GB/T 6379.4—2004《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》计算出测量方法的偏倚 δ 。

第三章 主要试验（或验证试验）的分析综述报告及技术经济论证

第一节 概述

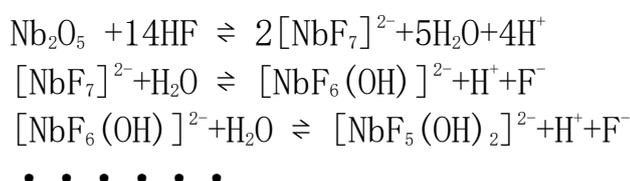
钽铌属难熔稀有金属,它们的物理化学性质很相似,在自然界中总是相互伴生。钽铌具有熔点高、塑性好、蒸汽压低、导电导热性能好、化学稳定性高、金属表面氧化膜介电常数大;铌的热中子俘获截面小,抗酸和液态金属腐蚀能力强,具有超导性能等一系列特性。

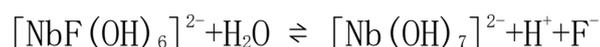
中国钽铌工业经过近 50 年的发展,已经实现了“从小到大,从军到民、从内到外”的转变。中国钽铌资源特点是矿脉分散、矿物成份复杂、原矿中钽铌品位低,钽铌矿物嵌布粒度细。铌钽矿石是钽铌与锡、钨、锂、铀、钛、锆、钼、铯等稀有金属共生。而现有的分析方法以化学法为主,往往也仅分析铌或钽单个元素,而且过程复杂,流程长。而且这种单元素的分析,往往造成伴生元素的忽视浪费,甚至是环境污染(如放射性元素铀)。而具有灵敏度高、精密度好、具备多元素同时分析特点的电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP-AES 和电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 早在用在矿物的分析测定,到现在已经成为比较成熟的测试方法。所以建立铌钽矿多金属矿的 ICP-AES/ICP-MS 分析技术方法一方面加快钽铌矿石的分析速度,从而缩短地质找矿的时间;另一方面为研究钽铌矿石的综合利用提供了依据,从而提高钽铌矿石的经济利用价值。

目前,对铌钽矿石分析通常采用传统化学分析方法,如 GB/T 17415.1-2010 钽矿石、铌矿石化学分析方法 硅胶富集分离--丁基罗

丹明 B 萃取光度法测定钽量；GB/T 17415.2-2010 钽矿石、铌矿石化学分析方法 硅胶富集分离-硫氰酸盐萃取光度法测定铌量，等等。这些方法过程繁琐，在分析过程中也经常出现新问题。例如，容易出现样品前处理难的问题，需要分析的元素难分离，在溶液中出现共沉淀等引入分析误差的现象，经常发生分析错误，而且测定范围有局限性（铌 0.0010%~1.0%；钽 0.0050%~1.0%）。铌钽矿分析中，由于铌钽元素易水解，一般在用氢氟酸分解后，高温赶氢氟酸，又采用酒石酸保护，可以测定较低浓度的铌钽元素含量。但是高浓度的铌钽在酒石酸介质中的测定结果仍会偏低。现有的检测手段已不能满足产品快速发展的要求。本标准编制的目的是围绕地质找矿和资源节约利用的需求，针对铌钽矿中易水解元素中铌钽钨元素的分析需求，采用耐氢氟酸进样系统的 ICP-OES 仪器，高含量的铌钽矿样品经硝酸和氢氟酸分解后不赶氢氟酸，定容后均可直接测定。邵海舟等建立了用硝酸和氢氟酸溶样，使铌以稳定可溶性络合物形态存在，利用 ICP-OES 耐氢氟酸系统测定铌铁中的铌的含量可以达到 65%。采用封闭压力酸溶的方法分解钨矿石样品，再用耐氢氟酸进样系统的 ICP-OES 测定钨的含量，有效地解决了钨在酸性介质中极易水解而影响其准确测定的问题。

在氢氟酸存在时，铌、钽以氟配离子状态（ $[\text{NbF}_7]^{2-}$ 、 $[\text{TaF}_7]^{2-}$ ）存在，成为稳定的真溶液，有效防止了铌、钽的水解。





本方法规定了铌钽矿石铌、钽和钨元素量的测定 密封酸溶-电感耦合等离子体光谱法, 适合高低不同品位铌钽矿 (0.0xx% ~ xx%) 的分析方法, 解决了高含量铌钽钨易水解的测定难题, 拓宽了原有方法的测定范围。

第二节 样品前处理条件实验

1 样品分解

称取 0.1000(精确至 0.01mg)铌钽矿石试样(粒径应小于 74 μm) 放置于封闭消解罐中, 加入 2.0mL 氢氟酸和 1.0mL 硝酸, 密封。将消解罐放入烘箱中, 190 $^{\circ}\text{C}$ -195 $^{\circ}\text{C}$ 消解 36h。冷却后取出内罐, 定容到 100mL 的容量瓶, 摇匀后静置 12h, 此溶液直接用于电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定。(高含量的铌钽样品需要不同倍数稀释后测定)。

2 酸用量实验

由于铌钽标准物质的含量比较低, 实验选用铌钽含量较高的稀有稀土矿石标准物质 GBW07185 进行实验。称取 0.1000g 的 GBW07185 样品 9 个, 其中 3 个样品加入 5.0mL 氢氟酸+1.0mL 硝酸, 3 个样品加入 2.0mL 氢氟酸+1.0mL 硝酸, 另 3 个样品加入 1.5mL 氢氟酸+1.0mL 硝酸, 封闭酸溶, 冷却后取出内罐, 将溶液转移至 50mL 塑料容量瓶中,

用蒸馏水稀释定容至刻度，此溶液直接用于 ICP-OES 测定。测定结果（表 3）表明，三种酸溶体系都可以很好地溶解铌钽矿石，铌、钽的测定结果和推荐值一致，但考虑到氢氟酸的腐蚀性以及环境污染等因素，本方法最终选择 2.0mL 氢氟酸+1.0mL 硝酸分解样品。

表 3 不同酸度条件下铌、钽测定结果

GBW07185 样品	5.0 mL 氢氟酸 +1.0mL 硝酸		2.0 mL 氢氟酸 +1.0mL 硝酸		1.5mL 氢氟酸+1.0mL 硝酸	
	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta
3 次分次测定值	3792	8596	3733	8313	3733	8513
($\mu\text{g/g}$)	3539	8803	3767	8518	3767	8518
	3701	8734	3665	8535	3665	8563
测定平均值 ($\mu\text{g/g}$)	3677	8711	3722	8455	3722	8531
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	3635 \pm 70	8353 \pm 164	3635 \pm 70	8353 \pm 164	3635 \pm 70	8353 \pm 164
RSD (%)	3.48	1.21	1.4	1.57	1.4	0.32
相对误差 (%)	1.16	4.29	2.38	1.33	2.38	2.13

3 称样量的影响

通过实验考察了不同称样量对分解效果的影响，分别称取 50.0、100.0、200.0mg 的标准物质 GBW07185，分别加入 2.0 mL 氢氟酸、1.0mL 硝酸，封闭酸溶后分别用蒸馏水定容到 25、50.0、100mL 塑料容量瓶中，即稀释 500 倍，取 5mL 到 10mL 稀释后，ICP-OES 测定的结果见表 4，铌、钽含量的测定结果都与其标准值一致。

一般对粒度小于 74 μm (200 目) 的样品测试，取样 100mg 可以保证取样代表性。就仪器测定来说，称样 25.00mg 就可以实现分析测定，但为了保证取样的代表性，常常要求加大取样量。从实验结果可以看

出, 该方法可以溶解 50.0~200.0mg 的铌钽矿。该方法在实际样品测试中称样 50mg 或者 100mg。

表 4 称样量的影响

称样量 (mg)	Nb ₂ O ₅		Ta ₂ O ₅	
	测定值	标准值	测定值	标准值
	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)
50	5310		10314	
100	5281	5200±100	10457	10200±20
200	5258		10351	

第三节 样品测定条件实验

1 仪器及主要工作参数

Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司), 采用同心雾化器及旋流雾室, 耐氢氟酸系统。仪器工作参数为: ICP 射频功率 1300 W, 辅助气流量 0.2 L/min, 冷却气流量 15.0 L/min, 载气流量 0.5L/min, 氩气吹扫光路系统, 轴向观测, 观测距离为 3, 溶液提升量 1.5 mL/min。

使用耐氢氟酸的刚玉中心管、雾室和雾化器。

2 标准溶液和主要试剂

铌、钽单元素标准储备溶液: 购买浓度为 1000μg/mL (1mol/L 氢氟酸介质) 单元素标准储备溶液 (中国计量科学研究院)。

蒸馏水: 经 Mili-Q 离子交换纯化系统纯化, 电阻率达到 18MΩ·cm。

硝酸 (1.42 g/mL)，氢氟酸 (1.16 g/mL)。

3 光谱干扰、背景影响及扣除选择

ICP-AES光谱分析中存在的主要干扰为光谱干扰和基体效应。铌钽矿中Nb、Ta、W的背景和干扰不是很严重，测量时均用计算机系统自动扣除背景，为了补偿背景干涉，分别对样品空白、试样溶液、标准溶液作扫描分析。从所得的扫描图分析背景和元素间干扰情况。背景扣除位置见下图。

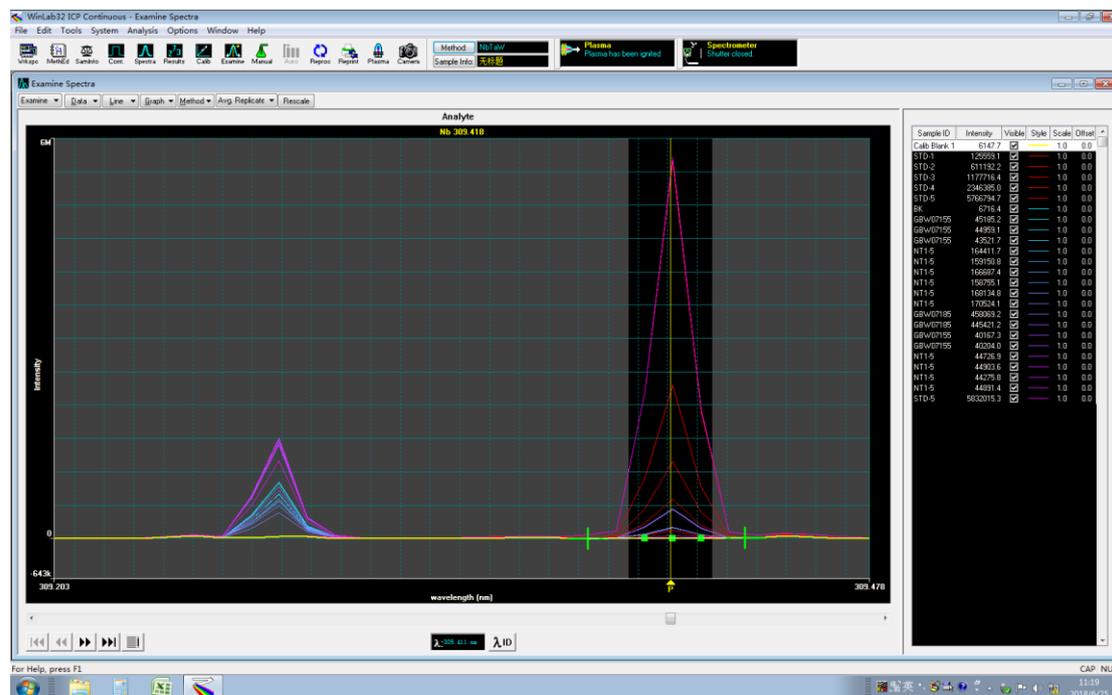


图 1、Nb 309.418nm 测量谱图

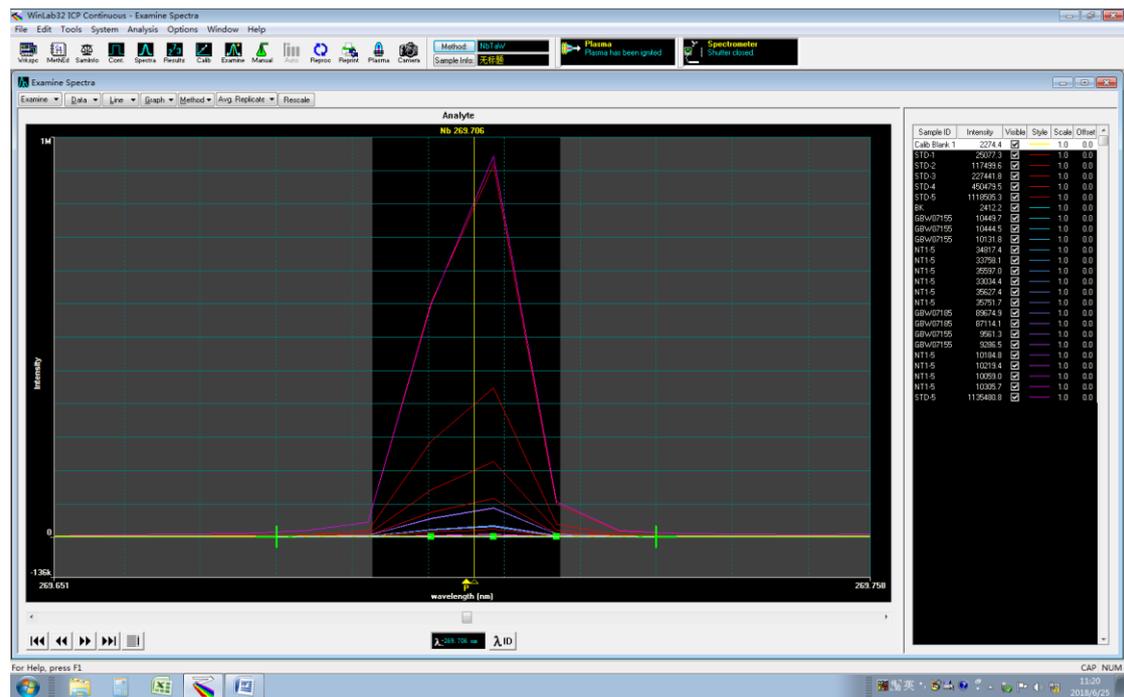


图 2、Nb 269.706nm 测量谱图

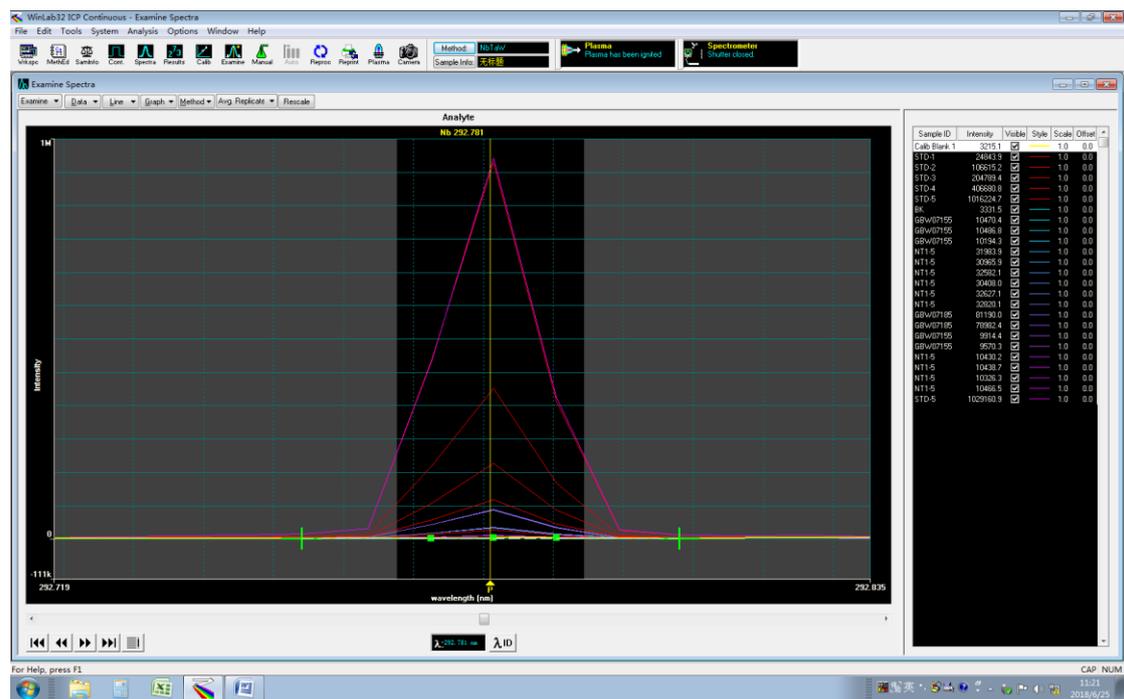


图 3、Nb 292.781nm 测量谱图

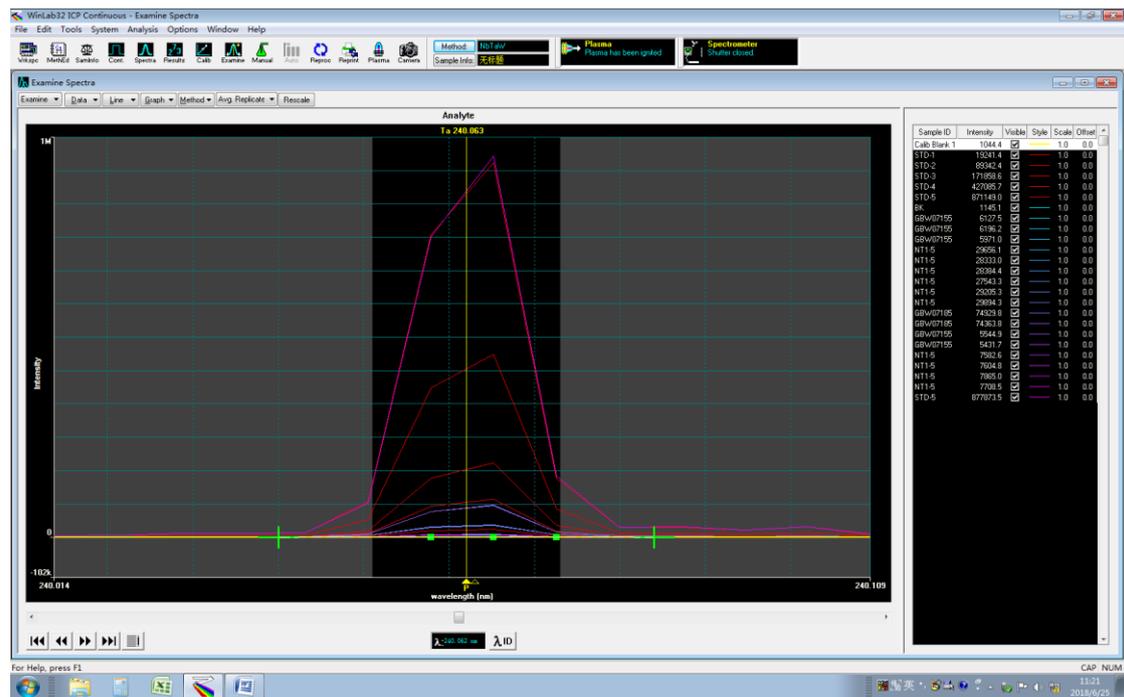


图 4、Ta 240.063nm 测量谱图

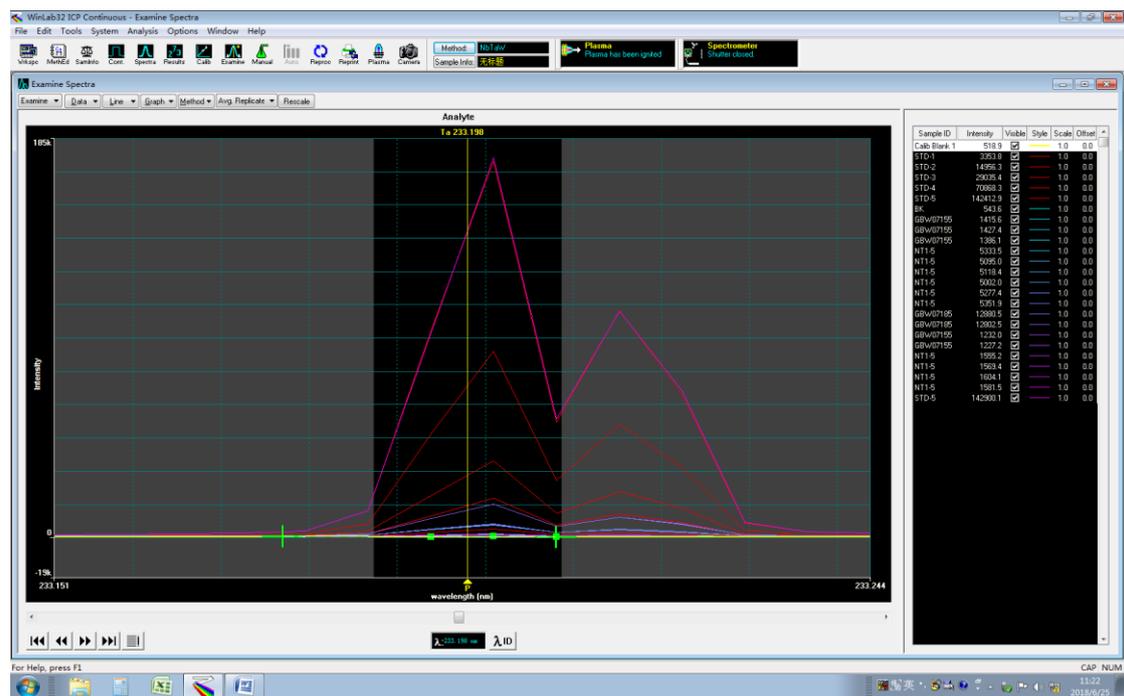


图 5、Ta 233.198nm 测量谱图

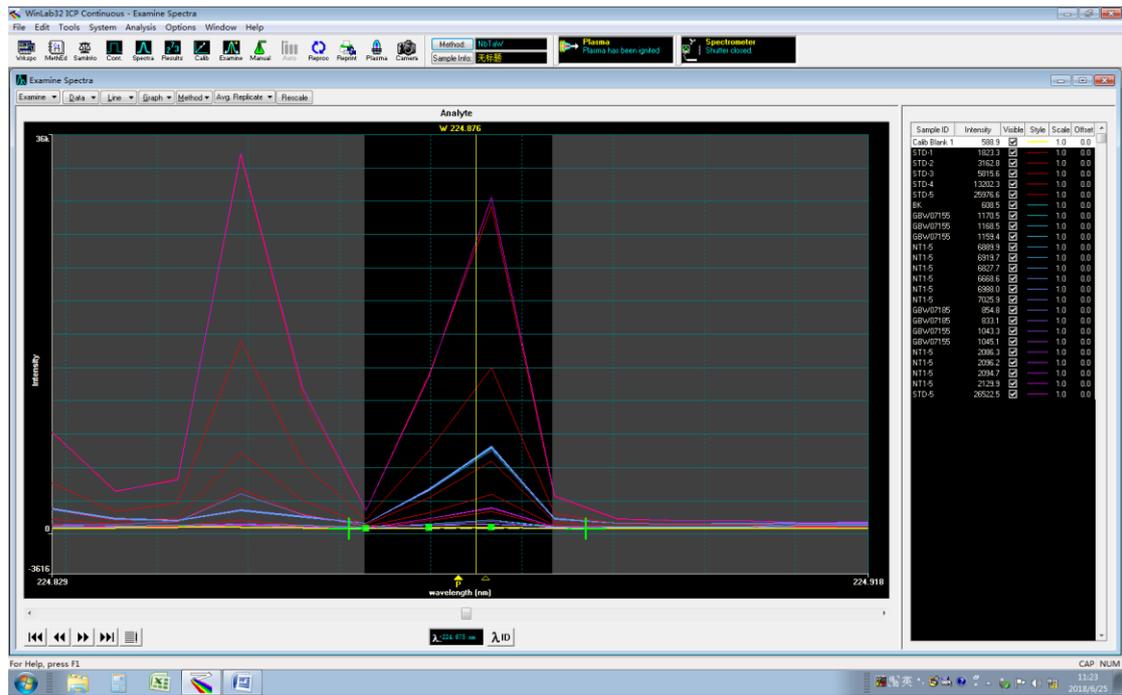


图 6、W 224.876nm 测量谱图

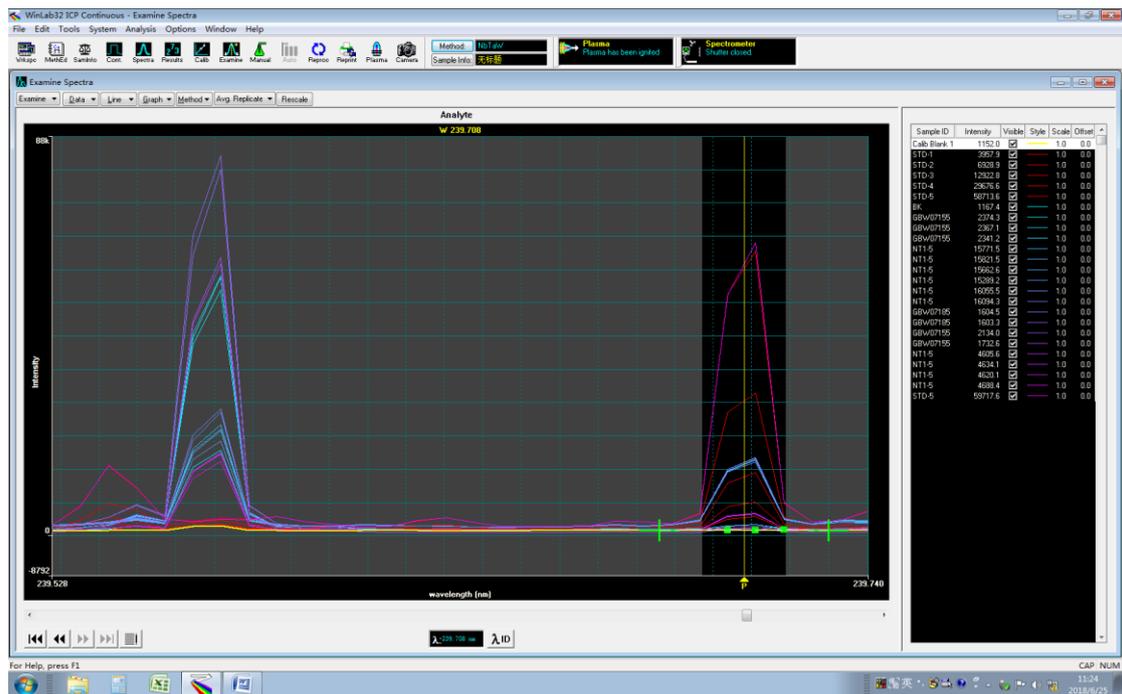


图 7、W239.708nm 测量谱图

从图 1~图 7 中可以看出，所选择的测量谱线之间不存在明显干扰。由于光谱的每个被测元素均有多条谱线，尽量选择被测元素被主元素干扰小的线。如果实在避开不了的干扰，对于 PE 公司的光谱仪

PerkinElmer Optima 8300 可采用多谱拟合(MSF)和元素间校正(IEC)的方式建立校正数学模型扣除干扰。其他公司的光谱仪也有其各自的干扰校正方式。

第四节 方法检出限和测定范围

1 标准曲线

用市售的 1mg/mL 铌、钽单元素标准储备溶液（1mol/L 氢氟酸介质）配制浓度为 0~100 μ g/mL 的铌钽混合校准溶液。根据测定样品含量的高低，可以选高浓度或者低浓度系列。该方法比较常用的标准系列见表 5，铌、钽线性方程的相关系数均大于 0.9999，线性良好。标准曲线图见图 8。

表 5. 校准标准溶液

标准系列	W (mg/L)	Nb (mg/L)	Ta (mg/L)	介质
1	0.0	0.0	0.0	氢氟酸、硝酸溶液
2	0.2	0.5	1.0	氢氟酸、硝酸溶液
3	0.5	1.0	2.00	氢氟酸、硝酸溶液
4	1.0	5.0	10.0	氢氟酸、硝酸溶液
5	2.0	10.0	20.0	氢氟酸、硝酸溶液
6	5.0	20.0	50.0	氢氟酸、硝酸溶液
7	10.0	50.0	100.0	氢氟酸、硝酸溶液

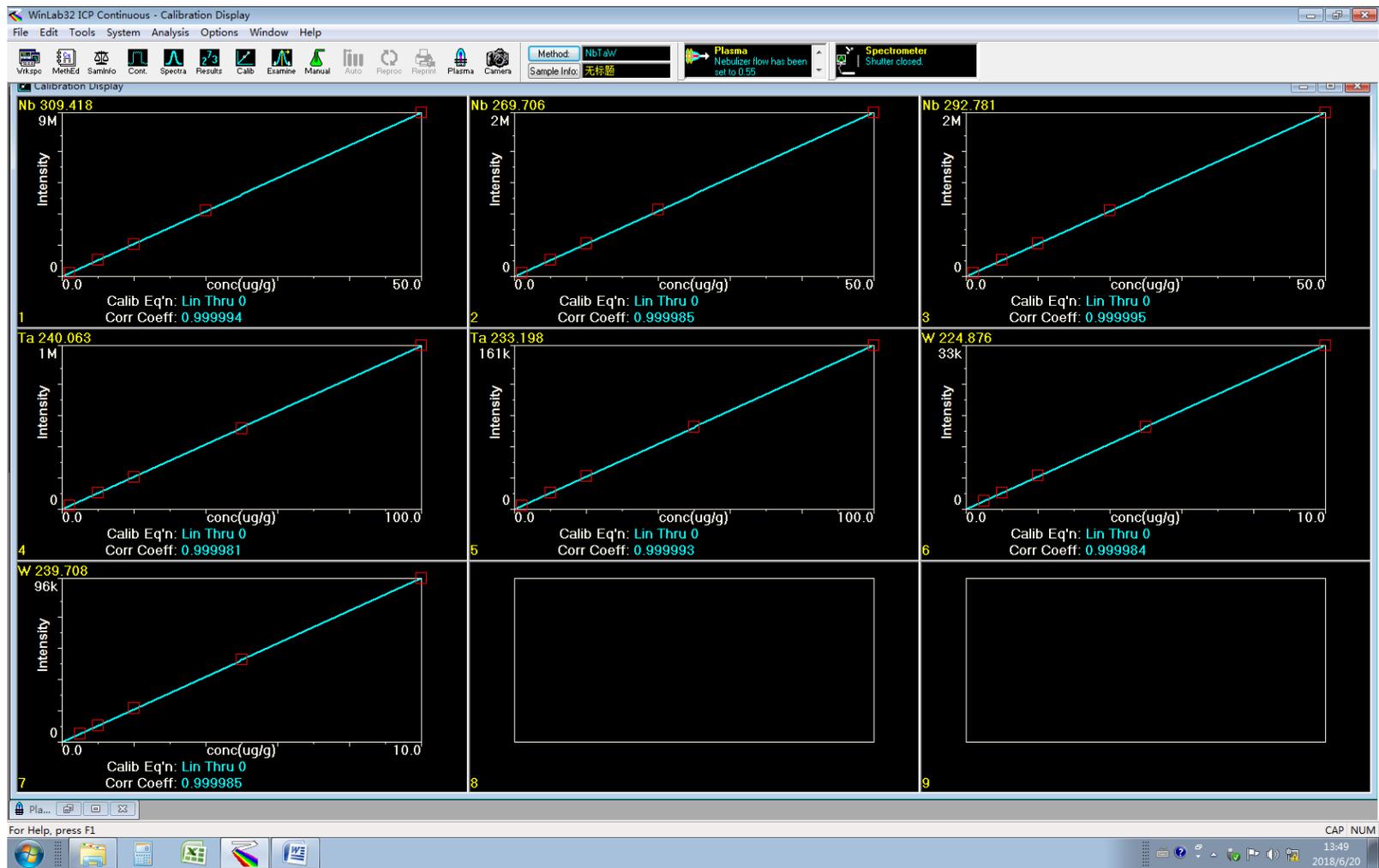


图 8、标准系列曲线图

在实际样品的测定中，一般的铌钽矿含量在 1% 以内，标准曲线根据需求，低浓度的标准系列就可以满足要求，同时用标准物质监控。铌、钽线性方程的相关系数均大于 0.9999，线性良好。标准曲线图见图 9。

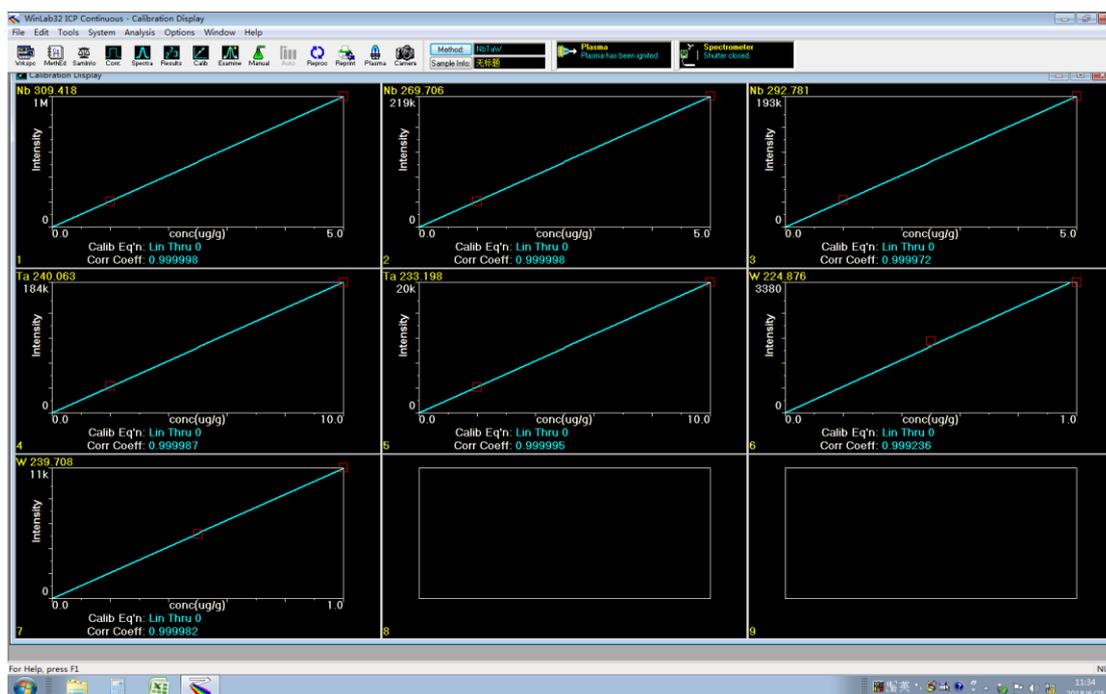


图 9 低浓度的标准系列曲线

2 方法检出限

按方法检出限是用 11 次独立的流程空白实验溶液测定结果的 3 倍标准偏差计算，在 1000 稀释倍数条件下的计算求得，见表 6；同时用该方法分解 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，见表 8，附录 C 所列仪器条件测定。测定方法的上限主要由标准曲线的高点确定，见表 7。

表 6 11 次空白实验溶液测定结果测定结果

	Nb	Nb	Nb	Ta	Ta	W	W
	269.706	292.781	309.418	233.198	240.063	224.876	239.708
BK1	1.604	1.476	1.364	6.506	1.354	-1.032	0.182
BK2	1.026	-0.188	1.122	6.214	0.19	2.636	-0.328
BK3	1.22	-0.19	0.262	1.958	-1.064	-0.1	-0.956
BK4	1.526	0.794	-0.176	5.092	-0.256	2.142	1.112
BK5	0.346	0.872	-0.822	-0.174	-0.106	2.104	-0.596
BK6	0.822	0.866	-0.55	2.7	0.306	-1.468	1.314
BK7	1.13	0.056	0.804	2.886	0.106	-0.064	-0.478
BK8	0.974	0.338	-0.014	0.038	-0.284	0.956	0.32
BK9	0.468	-1.202	0.69	0.554	0.262	1.602	-0.756
BK10	0.59	0.856	-1.028	1.892	-1.058	-0.766	1.122
BK11	0.548	0.354	0.424	4.066	-1.482	1.316	0.526
SD	0.4	0.7	0.8	2.4	0.8	1.4	0.8
3* SD	1.3	2.2	2.4	7.1	2.4	4.3	2.4
10* SD	4.0	7.0	8.0	24.0	8.0	14.0	8.0

表 7 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

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。

第五节 方法精密度和准确度

选用铌、钽的标准物质 GBW07155（钽矿石），以及铌、钽含量较高的稀有稀土矿石标准物质 GBW07185 进行方法准确度实验。主要步骤为：称取 0.1000g 的 GBW07155、GBW07185，分别加 2.0mL 氢氟

酸、1.0mL 硝酸，按样品分解条件分解后，冷却、定容至 25.0mL，取 1mL 试液用 Q 水稀释到 4mL 后用 ICP-OES 测定。GBW07155（钽矿石）11 次精密度结果见表 8，RSD% < 5%，RE < 10%；从表 9 分析结果来看，测定值都与标准值相一致。

表 8 GBW07155（钽矿石）11 次精密度结果

	Nb 269.706	Nb 292.781	Nb 309.418	Ta 233.198	Ta 240.063	W 224.876	W 239.708
GBW07155-1	337.0	330.9	333.9	561.1	581.6	193.5	202.6
GBW07155-2	325.5	318.7	337.5	578.3	578.3	190.4	206.5
GBW07155-3	318.4	310.8	327	553.8	559.8	192.1	204.3
GBW07155-4	311.5	303.6	317.3	544.9	550	195.3	198.8
GBW07155-5	327.6	319.6	329.9	564.5	571.2	196.9	200.9
GBW07155-6	328.1	320.6	338.4	576.6	585	193.7	209
GBW07155-7	317.0	313.0	331.2	566.4	557.6	190.5	198.2
GBW07155-8	304.3	299.9	315.5	542.8	539.3	187.2	197.8
GBW07155-9	319.5	313.4	326.5	557.7	554.2	192.6	193.7
GBW07155-10	320.6	315.3	336.5	565.2	567	194.8	200.7
GBW07155-11	313.3	308.7	327.4	546.7	549	192.6	200.5
推荐值	300.6+20.9			573.0+49.1		200.0+20	
均值	319	314	329	561	564	193	201
SD	9.96	9.68	7.60	12.02	14.80	2.67	4.29
3* SD	29.88	29.04	22.8	36.06	44.4	8.01	12.87
RSD (%)	3.12	3.08	2.31	2.14	2.63	1.38	2.13
RE(%)	6.00	4.47	9.51	-2.11	-1.60	-3.35	0.54

表 9 精密度和准确度实验

标准物质	Nb ₂ O ₅				Ta ₂ O ₅			
	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	RSD (%)	相对误差 (%)	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	RSD (%)	相对误差 (%)
GBW07155	466	430±30	6.1	8.4	684	700±60	5.2	-2.3
GBW07185	5288	5200±100	3.7	1.7	10444	10200±20	1.9	2.4

第六节 实际样品的测定

用本方法测定选矿后的铌钽精矿：准确称取矿石样品 0.1000

g，置于专用的密封消解罐中，加入 1.0mL 浓硝酸、2.0 mL 氢氟酸，封闭酸溶后，取下稍冷，用 Q 水定容于 100 mL 塑料容量瓶中，取 1mL 稀释到 10mL，待测。

同时对该样品采用碱融法：准确称取矿石样品 0.1000 g，置于高铝坩埚中，加 2 g 左右过氧化钠于高温炉中，650 ~ 700℃熔融 15 min，取出冷却，置于 300 mL 烧杯中，加两滴无水乙醇，加 40 mL 热水，搅拌加入 20 mL 浓盐酸，加热搅拌使固体溶解，提取。往烧杯中加入 2 g 乙二胺四乙酸二钠，1 g 草酸和 50 mL 氯化铵饱和溶液，电热板加热煮沸，取下稍冷，氨水中和至溶液并过量 5 mL，煮沸数分钟，视沉淀情况补加硅酸钠溶液，放置过夜。过滤溶液，将沉淀连同滤纸灰化，加 1.0mL 浓硝酸，2mL 的氢氟酸加热溶解固体，用 Q 水提取，定容 50mL，取 1mL 稀释到 10mL，待测。

实验结果见表 10，从实验结果看，两种方法的结果一致，但是很明显，封闭酸溶的方法要简单的多。所以该方法分析铌钽精矿也得到比较满意的结果。

表 10 两种方法的实验结果

元素		Nb	Ta
Ta-1	本方法平均值 (%) (n=3)	7.6	19.28
	碱熔法的测定值 (%)	7.82	18.99
	RSD (%)	3.88	5.01
	RE (%)	-2.72	1.54
Ta-2	本方法平均值 (%) (n=3)	15.32	27.4
	碱熔法的测定值 (%)	14.7	26.9
	RSD (%)	3.93	5.48
	RE (%)	4.22	1.86

第七节 方法协作验证试验及数据统计

1 方法协作试验样品的选择

在现有的铌钽矿石的国家标准物质非常少，只有GBW07154，GBW07155，其中GBW07154的Nb、Ta含量比较低，在该方法的检出限附近，不需要用电感耦合等离子体光谱的氢氟酸进样系统测定，该含量质谱方法可以测定，在《铌矿石、钽矿石 锂、铍、铊、镍、铜、锌、铈、钽元素量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》中介绍。因此，精密度协作试验样品的选择，首先考虑从现有铌、钽含量较高的矿石标准物质中通过分析筛选出有一定浓度分布的标准物质，通过分析确定了现有的钽矿石标准物质GBW07155、GBW07185。从方法的使用范围考虑，宜春铌钽矿区采集的铌钽矿NT1-2，以及铌钽精矿和岩石样品标准物质配制了2件铌钽矿石的混合样品NT1-4、NT1-5。用于做测定方法精密度协作试验的样品相关信息见表11。

表11 精密度协作试验样品Nb、Ta、W的质量分数

成分 \ 试验样品	GBW07155	NT1-2	GBW07185	NT1-4	NT1-5
w(Nb)/10 ⁻²	0.031	0.072	0.36	2.99	3.73
w(Ta)/10 ⁻²	0.058	0.17	0.83	6.00	7.19
w(W)/10 ⁻²	0.019	0.053	0.0036	0.029	0.034

2 试验样品均匀性检验

用于精密度协作试验的样品必须经过均质化处理，以保证试验样

品的均匀性不至于影响准确度，为此，对配制的 3 个拟作为精密度试验的样品进行了均匀性检验。均匀性检验参考 CNAS-GLO3 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》进行：从样品总体中，随机抽取 10 个样品，每个样品采用成熟稳定的方法，在重复性条件下分别对被测元素 Nb、Ta、W 的重复测试按随机次序进行，每个元素或组分共测试 20 次（20 次单独取样）。采用单因子方差分析，分别计算样品间的均方 MS1 和样品内的均方 MS2，计算统计量 $F=MS1/MS2$ ，若 F 小于 F 临界值，则样品是均匀的。

$$\text{组间均方: } MS1 = \frac{\sum_{i=1}^6 2(\bar{x}_i - \bar{x})^2}{(10-1)}$$

$$\text{组内均方: } MS2 = \frac{\sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^2 (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{(20-10)}$$

$$\text{统计量: } F = MS1/MS2$$

式中： \bar{x}_i —组内平均值， \bar{x} —总平均值。

Nb、Ta、W 元素的分析统计结果见表 12-表 14。检验结果表明，配制样品是均匀性的。

表 12 NT1-2 均匀性检验结果

元素或组分 样品号	Nb		Ta		W	
	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2
1	712	731	1686	1747	529	520
2	691	730	1679	1738	531	538
3	714	754	1712	1768	532	500
4	736	772	1707	1874	538	557
5	706	715	1703	1717	528	536
6	703	727	1682	1749	524	532
7	718	728	1717	1759	524	533
8	703	710	1683	1708	521	527
9	693	731	1657	1744	509	537

10	684	704	1640	1698	514	540
平均值(X)	718		1718		528	
单位	µg/g		µg/g		µg/g	
单元数	10		10		10	
最小值(min)	684		1640		500	
最大值(max)	772		1874		557	
标准偏差(S)	21.3		49.8		12.3	
相对偏差(RSD%)	2.97		2.90		2.33	
单元间方差 S12	545		2114		141	
单元内方差 S22	371		2811		161	
F 实测值	1.46		0.75		0.87	
F0.01(v1,v2)	4.94		4.94		4.94	
F0.05(v1,v2)	3.02		3.02		3.02	
Ubb	9.33095		25.07419		6.00006	

表 13 NT1-4 均匀性检验结果

元素或组分 样品号	Nb		Ta		W	
	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2
1	30363	29650	59491	59708	283	288
2	30919	29521	60299	59488	293	290
3	29456	29425	58331	59455	282	292
4	30532	29864	60515	60291	291	292
5	29909	29960	58953	60786	288	299
6	29561	30495	61079	61930	288	303
7	30649	30335	59389	61875	293	304
8	30004	29436	59901	59609	278	292
9	29619	29639	61600	59906	302	291
10	29339	30046	59488	60577	292	293
平均值(X)	29936		60133		292	
单元数	10		10		10	
最小值(min)	29339		58331		278	
最大值(max)	30919		61930		304	
标准偏差(S)	4692		9622		6.672	
相对偏差(RSD%)	1.57		1.60		2.29	
单元间方差 S12	2039082		1042069		42.99	
单元内方差 S22	2353192		8211739		46.09	
F 实测值	0.87		1.27		0.939	
F0.01(v1,v2)	4.94		4.94		4.94	
F0.05(v1,v2)	3.02		3.02		3.02	
Ubb	2291		3321		3.21	

表 14 NT1-5 均匀性检验结果

元素或组分 样品号	Nb		Ta		W	
	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2
1	35645	34869	70628	70038	340	349
2	35262	34952	70328	69614	334	332
3	35180	36235	69863	72098	333	342
4	35614	36070	71084	71726	337	342
5	35231	36691	70111	70277	334	333
6	34828	35076	69407	69624	332	331
7	35459	35356	70763	70111	347	336
8	35997	36111	69231	71839	331	345
9	35345	36680	69469	71995	337	350
10	35138	36732	72491	72874	331	350
平均值(X)	35623		70678		338	
单位	μg/g		μg/g		μg/g	
单元数	10		10		10	
最小值(min)	34828		69231		331	
最大值(max)	36732		72874		350	
标准偏差(S)	619		1121		6.80	
相对偏差 (RSD%)	1.74		1.59		2.01	
单元间方差 S12	333566		1538674		40.02	
单元内方差 S22	427950		1004703		52.0	
F 实测值	0.78		1.53		0.77	
F0.01(v1,v2)	4.94		4.94		4.94	
F0.05(v1,v2)	3.02		3.02		3.02	
Ubb	309		516		3.41	

3 方法协作试验数据统计分析

按照“确定标准方法重复性与再现性的基本方法”标准的要求，邀请了 9 个实验室依据提供的分析方法（草案），分别按封闭酸溶-电感耦合等离子体光谱法测定上述提供的 5 个样品分别进行 4 次独立测定。将检测数据汇总，按 GB/T 6379.2-2004 统计分析计算方法的

重复性限与再现性限及偏倚，各元素分析准确度协作试验数据汇总统计分析见表 15～表 17。

表 15 铌 (Nb) 精密度协作实验原始数据表

单位: %

实验室 i	水平 j				
	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
1	0.032	0.074	0.35	2.95	3.62
	0.033	0.073	0.37	2.94	3.61
	0.032	0.073	0.38	2.99	3.53
	0.032	0.071	0.37	3.00	3.51
2	0.033	0.076	0.35	2.90	3.73
	0.030	0.071	0.34	2.95	3.84
	0.032	0.073	0.36	2.93	3.87
	0.032	0.072	0.37	2.87	3.75
3	0.031	0.076	0.37	3.12	3.81
	0.032	0.073	0.38	3.02	3.80
	0.032	0.073	0.36	3.01	3.76
	0.032	0.073	0.36	3.03	3.76
4	0.033	0.075	0.40	2.97	3.96
	0.033	0.073	0.40	2.88	3.96
	0.034	0.075	0.39	2.90	4.02
	0.033	0.073	0.39	2.93	3.83
5	0.031	0.068	0.37	2.96	3.71
	0.032	0.068	0.37	2.97	3.71
	0.032	0.070	0.37	3.01	3.72
	0.032	0.072	0.36	3.08	3.80
6	0.032	0.063	0.35	2.80	3.59
	0.032	0.059	0.35	2.83	3.63
	0.030	0.061	0.37	2.82	3.47
	0.031	0.062	0.34	2.80	3.68
7	0.029*	0.067	0.34	2.81	3.73
	0.027*	0.068	0.34	2.83	3.71
	0.029*	0.067	0.34	2.83	3.71
	0.028*	0.067	0.35	2.80	3.63
8	0.030	0.066	0.36	3.10	3.98
	0.030	0.066	0.36	3.11	3.95
	0.030	0.065	0.36	3.10	4.00
	0.031	0.065	0.36	3.16	3.98
9	0.033	0.074	0.36	3.02	3.78
	0.033	0.074	0.36	3.02	3.75
	0.033	0.074	0.36	3.02	3.80
	0.033	0.074	0.36	3.06	3.78
10	0.032	0.072	0.36	2.97	3.74
	0.031	0.072	0.37	2.97	3.70

	0.032	0.073	0.36	2.98	3.64
	0.032	0.071	0.38	2.96	3.56
注: **为离群值, 剔除计算。					

表 15-1 铌 (Nb) 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
重复测定次数 n	4	4	4	4	4
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
总平均值 (\bar{y})	0.032	0.070	0.364	2.960	3.760
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
重复性限 $2.8 \times S_r$	0.002	0.005	0.026	0.111	0.213
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
再现性限 $2.8 \times S_R$	0.004	0.015	0.047	0.30	0.45
$\gamma = S_R / S_r$	2.071	/	1.817	/	/
A	0.638	/	0.643	/	/
$A \times S_R$	0.001	/	0.011	/	/
测量方法偏倚 (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	/	/
标准值 (μ)	0.030	/	0.36	/	/
相对误差 RE (%)	6.67	/	1.11	/	/

表 16 钽 (Ta) 精密度协作实验原始数据表

单位: %

实验室 i	水平 j				
	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
1	0.054	0.169	0.83	5.95	7.21
	0.058	0.160	0.85	5.95	7.17
	0.056	0.157	0.85	6.03	7.03
	0.056	0.152	0.86	6.08	6.96
2	0.051	0.139	0.74**	5.15	6.94
	0.048	0.151	0.72**	5.30	7.29
	0.049	0.156	0.76**	5.23	7.01

	0.050	0.148	0.79**	5.16	6.90
3	0.055	0.175	0.84	5.18	6.50
	0.057	0.169	0.84	5.28	6.55
	0.057	0.167	0.83	5.23	6.50
	0.056	0.172	0.83	5.25	6.53
4	0.053	0.164	0.83	5.50	7.40
	0.053	0.161	0.84	5.35	7.43
	0.053	0.169	0.83	5.39	7.52
	0.054	0.165	0.84	5.43	7.44
5	0.056	0.168	0.85	5.61	6.91
	0.059	0.171	0.83	5.63	6.88
	0.058	0.167	0.85	5.60	6.89
	0.055	0.169	0.85	5.60	7.02
6	0.058	0.176	0.84	5.81	7.37
	0.057	0.178	0.82	5.62	7.03
	0.056	0.176	0.84	5.79	7.28
	0.056	0.180	0.83	5.75	7.54
7	0.053	0.144	0.83	5.66	7.41
	0.049	0.144	0.83	5.64	7.42
	0.048	0.149	0.82	5.66	7.52
	0.051	0.147	0.82	5.60	7.43
8	0.058	0.167	0.88	6.28	8.04
	0.058	0.168	0.86	6.31	8.06
	0.058	0.167	0.87	6.24	8.07
	0.058	0.165	0.88	6.29	8.04
9	0.051	0.162	0.83	6.24	7.51
	0.051	0.163	0.84	6.21	7.42
	0.051	0.164	0.83	6.20	7.38
	0.051	0.163	0.82	6.21	7.24
10	0.056	0.163	0.83	5.76	7.26
	0.060	0.161	0.84	5.84	7.11
	0.058	0.166	0.84	5.82	7.21
	0.058	0.165	0.86	5.65	6.97
注: **为离群值, 剔除计算。					

表 16-1 钽 (Ta) 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
重复测定次数 n	4	4	4	4	4
参加实验室数 p	10	10	10	10	10
可接受实验室数 p	10	10	9	10	10

总平均值 (\bar{y})	0.054	0.163	0.842	5.661	7.238
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 (%)	2.170	2.338	1.111	0.954	1.269
重复性限 $2.8 \times S_r$	0.003	0.011	0.026	0.153	0.260
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 (%)	6.159	6.610	3.143	2.699	3.588
再现性限 $2.8 \times S_R$	0.013	0.029	0.047	1.036	1.284
$\gamma = S_R / S_r$	3.735	/	1.764	/	/
A	0.625	/	0.644	/	/
$A \times S_R$	0.003	/	0.011	/	/
测量方法偏倚 (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	/	/
标准值 (μ)	0.057	/	0.84	/	/
相对误差 RE (%)	-3.26	/	0.24	/	/

表 17 钨 (W) 精密度协作实验原始数据表

单位: $\mu\text{g/g}$

实验室 i	水平 j				
	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
1	166	536	22.4	290	342
	166	538	20.9	292	342
	162	533	22.8	292	333
	165	527	21.9	299	331
2	192	476	---	298	362
	192	483	---	296	368
	193	490	---	297	364
	191	472	---	299	365
3	189	529	40.0	324	351
	180	517	41.1	326	346
	184	510	44.0	320	373
	190	521	42.0	326	352
4	187	527	37.4	291	376
	192	512	40.4	285	389
	186	504	37.0	288	386
	190	517	35.6	296	362

5	199	534	21.3**	295	359
	193	533	24.5**	289	369
	189	531	29.4**	298	378
	188	512	26.9**	301	389
6	195	489	40.1	284	368
	201	475	41.8	279	339
	204	487	42.7	275	329
	202	497	42.0	285	338
7	192	552	26.8	290	358
	193	554	27.2	291	368
	195	552	28.4	287	370
	189	556	27.5	289	367
8	224	610	31.5	330	338
	226	611	31.6	331	340
	224	612	31.6	328	342
	226	609	31.7	328	343
9	188	475	18.3	307	370
	188	475	18.5	303	373
	187	475	18.1	309	378
	187	474	18.5	301	372
10	171	539	---	311	351
	172	541	---	298	369
	169	563	---	293	369
	170	552	---	301	346

注: **为离群值, 剔除计算。

表 17-1 钨 (W) 准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW07155	NT2-2	GBW07185	NT2-4	NT2-5
重复测定次数 n	4	4	4	4	4
参加实验室数 p	10	10	10	10	10
可接受实验室数 p	10	10	7	10	10
总平均值 (\bar{y})	189.69	526.95	31.37	298.50	369.16
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
重复性限 $2.8 \times S_r$	8.55	21.89	7.36	25.30	30.87
再现性标准差 S_R	17.48	41.28	10.08	19.00	33.50
再现性变异系数 (%)	4.51	4.15	23.46	8.48	8.36
再现性限 $2.8 \times S_R$	49.43	116.75	28.50	53.75	94.74

$\gamma = S_R/S_r$	5.781	/	3.872	/	/
A	0.622	/	0.625	/	/
$A \cdot S_R$	10.872	/	6.298	/	/
测量方法偏倚 (δ)	-10.306	/	9.972	/	/
置信区间 $\delta - AS_R$	-21.177	/	3.674	/	/
置信区间 $\delta + AS_R$	0.566	/	16.27	/	/
标准值 (μ)	200.0	/	21.40	/	/
相对误差 RE (%)	-5.15	/	46.60	/	/

首先，对测试结果进行一致性和离群检验，一致性检验用曼德尔 h 和 k 统计量的度量方法剔除离群值。离群检验用柯克伦 (Cochran) 和格拉布斯 (Grubbs) 检验剔除离群值，保留歧离值。再用检验合格的数据计算重复性方差 (S_r) 和再现性方差 (S_R)，建立精密度值 (重复性限 r、重复性限 R 和平均水平 m 之间的函数关系式，见表 18)。

表 18：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	$r = 5.50 + 0.047 m$	$R = 22.2 + 0.16m$

表中m为测试结果的总平均值；*单位：μg/g

在 W 结果的数据统计中，由于 GBW07185 中的 W 结果太低，在方法检出限附近，所以方法的低点的统计结果比较差。方法验证实验中，所选铌钽矿的钨的结果范围也比较窄，但是实际方法的也可以测到 10%，甚至更高的 W。

第八节 技术经济论证及预期的经济效果

目前,对铌钽矿石分析已有一些方法,通常采用传统化学分析方法,如现行的钽铌矿石化学分析方法(GB/T 17415-2010),仍然规定采用硅胶富集分离-丁基罗丹明 B 萃取光度法测定钽量,硅胶富集分离-硫氰酸盐萃取光度法测定铌量,等等。这些方法过程繁琐,在分析过程中也经常出现新问题。例如,容易出现样品处理难的问题,需要分析的元素难分离,在溶液中出现共沉淀等引入分析误差的现象,经常发生分析错误。ICP-AES、ICP-MS 可满足样品同时多元素分析,分析精度更高,分析检出限更低,而所需样品微量化,并且可以极大的简化分析流程,从而节约分析时间,而且分析的元素范围更宽。电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP-AES 和电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 测定铌钽矿中的多元素分析也已经有人研究。如王晓辉等研究了 ICP-AES 法测定难分解钽铌矿渣中多种金属元素;张翼明等研究发表了 ICP-MS 法测定稀土铌钽矿中稀土、钽量;M. del C. Ruiz 等运用 X 荧光测定铌钽矿中的 Nb, Ta, Fe 和 Mn。

我们已经利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP-AES 和电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 的耐 HF 系统进行了含铌钽的钨矿、钼矿、钽矿等标准物质进行了实验,得到了满意的实验结果。这些经验都为电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP-AES 和电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 测定铌钽矿多金属矿的分析测试奠定了基础。

封闭酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定铌钽矿石中铌、钽和钨元素量,利用电感耦合等离子体光谱的氢氟酸进样系统解决了

铌钽钨易水解元素的准确测定问题。其特点是：分析速度快，各元素的动态线性范围宽，能够测定不同品位(0.0x%~xx%)的铌钽矿石样品铌、钽和钨，分析方法简单，易于掌握和推广。ICP-AES 现已在各个行业的检测实验室，各个地区的科研院所、工厂矿山等大量装备使用，在分析测试过程中被广泛使用的分析手段，也是地质行业多元素分析的重要手段之一。该标准方法的建立提高了铌钽矿的分析测试的准确性以及检测效率，同时因为该方法相对化学法用酸少，更环保，更经济。

该方法突破了常规分析只能采用酒石酸提取铌钽的分析方法，常量铌钽提取酒石酸用量大，增大了待测溶液含盐量，酒石酸中大量的碳易引起管路堵塞或仪器猝灭。本方法解决了常量铌钽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，为铌钽找矿及综合利用提供技术支撑。

第四章： 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国 标、国内同类标准水平的对比情况

4.1 国际铌钽矿石标准方法查新

经过国际 ISO 和美国 ASTM 查新，未发现有关铌钽矿石相关成分分析标准方法。

4.2 国内铌钽矿石标准方法查新

表 19 铌钽矿石分析国家标准

序号	测定元素	标准名称	标准编号	备注
1	Ta	钽矿石、铌矿石化学分析方法 第 1 部分：钽量测定	GB/T 17451.1-2010	
2	Nb	钽矿石、铌矿石化学分析方法 第 2 部分：铌量测定	GB/T 17451.2-2010	

经过国际 ISO 和美国 ASTM 查新，未发现有关铌钽矿石相关成分分析标准方法。

目前，查到的标准主要有铌钽矿石中的测定标准分析方法两个：钽矿石、铌矿石化学分析方法 第 1 部分：钽量测定（GB/T 17451.1-2010）和钽矿石、铌矿石化学分析方法 第 1 部分：铌量测定（GB/T 17451.2-2010），仍然规定采用硅胶富集分离—丁基罗丹明 B 萃取光度法测定钽量，硅胶富集分离—硫氰酸盐萃取光度法测定铌量；方法复杂、测定元素单一，而且钽铌矿石的范围相对比较窄（铌 0.0010%~1.0%；钽 0.0050%~1.0%），仅能准确测定 1%以下含量的铌钽矿。与国内同类标准相比，该方法利用电感耦合等离子体光谱的氢氟酸进样系统解决了铌钽钨易水解元素的准确测定问题。测定范围宽(0.0xx%~xx%)，代表了国内先进的分析检测技术。

第五章： 与有关的现行法律、法规和标准的关系

与国标方法 GB/T 17415-2010 钽铌矿石化学分析方法，硅胶富集分离—丁基罗丹明 B 萃取光度法测定钽量，硅胶富集分离—硫氰酸盐萃取光度法测定铌量 互补，并存。

第六章： 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中无重大分歧意见。

第七章：标准作为强制性和推荐性标准的建议

我国标准化法规定：保障人体健康、人身财产安全的标准和法律，行政法规规定强制执行的标准属于强制性标准。

由于本标准不涉及以下几方面的技术要求：

- 1、有关国家安全的技术要求；
 - 2、保障人体健康和人身、财产安全的要求；
 - 3、产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
 - 4、工程建设的质量、安全、卫生、环境保护按要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
 - 5、污染物排放限值和环境质量要求；
 - 6、保护动植物生命安全和健康要求；
 - 7、防止欺骗、保护消费者利益的要求；
 - 8、国家需要控制的重要产品的技术要求。
- 因此，建议本标准为推荐性标准。

第八章： 贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会制定标准贯彻实施计划。有条件的实验室，可根据需要选择采用本标准开展铌钽矿石样品中相关成分分析，以加强对本标准的推广应用。

建议标准发布后立即实施。

第九章： 废止现行有关标准的建议

标准为首次发布，无现行标准和本标准类同，不涉及废止现行标准问题。

第十章： 其它应予说明的问题

10.1 关于修改标准名称的说明

标准计划名称为：《铌矿石钽矿石化学分析方法 第 1 部分：铌、钽、钨量测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法》，报批标准名称为：《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》，更改的原因为：进一步规范标准名称，并与相关标准相一致，此为编辑性修改，不涉及标准范围改动。

10.2 关于标准方法中 W 元素的说明

该方法中 W 元素的重复性、再现性的关系不是特别好，主要是与实验室间验证试验选择的样品有关。协作实验样品是铌钽矿，主要是针对铌钽矿中的 Nb、Ta，其中 W 的含量较低，所以在数据统计中，W 的统计结果不够完美。实际实验中该方法能够测定钨矿石中的高含量（XX%）的 W。