

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

Method for chemical analysis of niobium and tantalum ores
part 2: Determination of lithium, rubidium, beryllium, nickel, copper, zinc,
niobium, tantalum, tungsten, yttrium elements by closed acid solution-inductively
coupled plasma mass spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(报批稿)

XXXX - XX - XX 发布

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

本文件为DZ/T XXXX-202X《铌钽矿石化学分析方法》的第2部分。DZ/T XXXX-202X已经发布了以下部分：

- 第1部分：铌、钽和钨含量的测定 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、钨和钇元素含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法；
- 第3部分：铌、钽、铁、锰和钨含量的测定 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、于汀汀、孙红宾、王蕾、朱云、郭琳、张欣、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、铯、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(铌、钽 $\leq 500\mu\text{g/g}$)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、铯、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2部分：锂、铷、铍、镍、铜、锌、铈、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

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验，应熟知下述化学处理操作和仪器操作安全。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的条件。

1 范围

本文件规定了封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铌钽矿石中锂、铷、铍、镍、铜、锌、铈、钽、钨和钇元素的含量。

本文件适用于铌钽矿石中的锂、铷、铍、镍、铜、锌、铈、钽、钨和钇元素含量的电感耦合等离子体质谱法测定。

方法检出限和测定范围见表1。

表1 方法检出限和检测范围

单位：微克每克

成分	方法检出限	测定范围
锂	0.003	0.02~10000
铍	0.01	0.03~300
镍	0.86	2.9~300
铜	0.5	1.7~300
锌	0.25	0.83~300
铷	0.03	0.08~10000
铈	0.01	0.03~300
铈	0.03	0.08~800
钽	0.04	0.12~800
钨	0.21	0.7~800

注：方法检出限是用方法流程空白11次测定结果的3倍标准偏差计算求得，稀释倍数为1000，所列检出限是在附录A所列仪器条件下测定。测定范围下限为方法流程空白11次测定结果的10倍标准偏差求得。

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 0130-2006 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、硝酸在高压封闭溶样器中分解完全，电热板上加热赶尽氢氟酸，再用盐酸封闭复溶，稀释后用电感耦合等离子体质谱外标法直接测定。在一定浓度范围内，元素质量数上的计数值与其浓度成正比，采用标准曲线法定量测定样品溶液中的待测元素的含量。

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，在分析中仅使用符合国家标准GB/T 6682 规定的一级水或与其纯度相当的水。

5.1 硝酸： $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ 。

5.2 氢氟酸： $\rho = 1.16 \text{ g/mL}$ 。

5.3 盐酸： $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

5.4 盐酸溶液（1+1）：用1份水与1份盐酸（5.3）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 多元素混合标准储备溶液

直接分取单元素标准储备溶液（5.5）配制以下多元素混合标准储备溶液，也可用市售多元素混合标准储备溶液，元素组合、浓度和介质见表2。

表2 混合标准储备溶液

标准储备液编号	元素	浓度 $\mu\text{g/mL}$	溶液介质
混标储备液1	锂、铍、镍、铜、锌、铷、钇	10	2mol/L HCl
混标储备液2	钨、铌、钽	10	2mol/L HCl，50g/L 酒石酸，几滴HF

5.7 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；或者用多元素混合标准储备溶液（5.6）分别稀释制备校准标准溶液：根据试样溶液中各元素的浓度范围，取不同体积多元素混合标准储备溶液（5.6）至100 mL容量瓶中，配制各元素的校准标准溶液系列（见表3），加入3 mL盐酸（5.3），用水稀释至刻度，摇匀。

表3 多元素混合校准溶液

单位：纳克每毫升

标准储备液	元素	浓度	溶液介质
校准标准溶液 1	锂、铍、镍、铜、锌、铷、钇	20	3% HCl
校准标准溶液 2	锂、铍、镍、铜、锌、铷、钇	50	3% HCl

表3 多元素混合校准溶液（续）

标准储备液	元素	浓度	溶液介质
校准标准溶液 3	锂、铍、镍、铜、锌、铷、钇	100	3% HCl
校准标准溶液 4	锂、铍、镍、铜、锌、铷、钇	100	3% HCl
校准标准溶液 5	锂、铍、镍、铜、锌、铷、钇	200	3% HCl
校准标准溶液 6	锂、铍、镍、铜、锌、铷、钇	300	3% HCl
校准标准溶液 8	锂、铷	500	3% HCl
校准标准溶液 9	锂、铷	800	3% HCl
校准标准溶液 10	锂、铷	1000	3% HCl
校准标准溶液 11	钛*、钨、铌、钽	20	3% HCl
校准标准溶液 12	钨、铌、钽	50	3% HCl
校准标准溶液 13	钨、铌、钽	100	3% HCl
校准标准溶液 14	钨、铌、钽	500	3% HCl
校准标准溶液 15	钨、铌、钽	800	3% HCl

注：*干扰元素，用以求干扰系数及进行干扰校正。

5.8 内标元素混合溶液

直接分取铯和铷单元素标准储备溶液（5.5）配制内标元素混合溶液，铯和铷的含量为10 ng/mL，0.36 mol/L盐酸介质。

5.9 单元素干扰溶液

用单元素标准储备液（5.5）配制钛（ $\rho=1\mu\text{g/mL}$ ），钙（ $\rho=10\mu\text{g/mL}$ ）单元素干扰溶液，用以求干扰校正系数k。

5.10 仪器调试储备溶液

直接分取单元素标准储备溶液（5.5）配制铍、钴、钨、铈、铀混合溶液（ $\rho=10\mu\text{g/mL}$ ）。

5.11 仪器调试溶液

分取仪器调试储备液（5.10）配制铍、钴、钨、铈、铀混合溶液（ $\rho=1\text{ng/mL}$ ）。

5.12 盐酸溶液（3+97）：标准空白溶液

5.13 硝酸溶液（2+98）：清洗空白溶液。

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

6 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪：仪器能对 $5\mu\sim 250\mu$ 质量范围进行扫描，最小分辨率为在 5% 峰高处 1μ 峰宽。某四极杆电感耦合等离子体质谱仪的工作参数见附录 A.1。

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 ± 2 °C。

6.4 多孔控温电热板：最高温度 210 °C，控温精度 ± 5 °C。

6.5 分析天平：感量 0.01 mg。

7 样品

- 7.1 按照 GB/T14505 的相关规定, 铌矿石、钽矿石的加工粒径小于 $74\ \mu\text{m}$ 。样品应在 105°C 预干燥 $2\text{h} \sim 4\text{h}$, 置于干燥器中, 冷却至室温。
- 7.2 称取样品 (7.1) 0.05g , 精确至 0.01mg 。

8 试验步骤

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。

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、含量相近的有证标准物质。

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 2 mL 氢氟酸 (5.2), 1 mL 硝酸 (5.1), 盖上聚四氟乙烯盖, 装入钢套 (6.2) 中封闭。将溶样器放入控温鼓风干燥箱 (6.3) 中, 于 195°C 保温 36h 。

8.4.2 冷却后开盖, 取出聚四氟乙烯内罐, 在电热板 (6.4) 上于 170°C 蒸发至干。加入 0.5 mL 硝酸 (5.1) 蒸发至干, 此步骤再重复一次。

8.4.3 加入盐酸溶液 (5.4) 5 mL , 盖上聚四氟乙烯盖, 将聚四氟乙烯内罐再次装入钢套中 (6.2) 封闭。将溶样器放入烘箱 (6.3) 中, 于 160°C 保温 3 h , 待溶样器冷却后, 把溶液转移至 50 mL 容量瓶并用水定容至刻度。此溶液为电感耦合等离子体质谱仪测定用。

8.5 测量

8.5.1 仪器稳定后, 用仪器调试溶液 (5.11) 进行仪器参数最佳化调试, 仪器灵敏度、氧化物产率、双电荷离子产率等各项指数达到测定要求后, 参照附录 A 表 A.1 优化仪器条件。

8.5.2 选择分析同位素和内标元素 (见附录 A 表 A.2), 编辑测定方法, 采用铯、铷为内标元素, 在测定过程中通过三通在线引入内标元素混合溶液 (5.8)。

8.5.3 校准曲线的绘制: 以标准空白溶液 (5.12) 为零点, 多元素混合校准溶液 (5.7) 为系列各点, 以待测物的浓度为横坐标, 净强度为纵坐标绘制标准曲线。数据采集至少 3 次, 取平均值。

8.5.4 观测内标灵敏度, 分别测量试验空白溶液 (8.1)、标准物质溶液 (8.2)、样品溶液 (8.4)、平行试验溶液 (8.3) 中各元素的计数值。

9 试验数据处理

9.1 结果计算

样品中待测成分的含量以质量分数 ω (B) 计, 数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示时, 按式 (1) 计算:

$$\omega(\text{B}) = \frac{(\rho_{\text{tr}} - \rho_0) V}{m} \dots \dots \dots (1)$$

数值以 % 表示时, 按式 (2) 计算:

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

式中:

ρ_{tr} —— 扣除干扰后的样品溶液待测元素质量浓度的数值, 单位为纳克每毫升 (ng/mL);

ρ_0 —— 实验室试剂空白溶液中被分析元素的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V —— 样品溶液总体积，单位为毫升（mL）；

m —— 称取试料的质量，单位为克（g）。

所得结果表示为：X.XX%、0.XX%、XXX μ g/g、XX.X μ g/g、X.XX μ g/g、0.XX μ g/g、0.0XX μ g/g。

9.2 结果干扰校正

干扰校正系数 k 按式（2）计算：

$$k = \frac{\rho_{\text{eq}}}{\rho_{\text{in}}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_{eq} —— 干扰元素标准溶液测得的相当待测元素的等效质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

ρ_{in} —— 干扰元素标准溶液的已知质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ng/mL）。

待测元素的质量浓度 ρ_{tr} 由式（3）求出：

$$\rho_{\text{tr}} = \rho_{\text{gr}} - \sum_{j=1}^n k_{ij} \rho_{\text{sin}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_{tr} —— 扣除干扰后的样品溶液待测元素质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

ρ_{gr} —— 样品溶液中待测元素存在被干扰时测得的总质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

k_{ij} —— 干扰元素 j 对待测元素 i 的干扰校正系数；

ρ_{sin} —— 样品溶液中干扰元素的实测质量浓度的数值，单位为纳克每毫升（ng/mL）。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，确定封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）法测定铌钽矿石中锂、铷、铍、镍、铜、锌、铈、钽、钨和钇元素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 4。

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 4 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 4 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 4 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 4 所列方程式计算。

表4 方法精密度

单位：微克每克

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Li*	0.36~1.78	$r=0.006+0.036 m$	$R=0.008+0.10 m$
Rb*	0.22~1.19	$r=0.005+0.036 m$	$R=0.002+0.19 m$
Be	62.1~145	$r=0.07 m$	$R=3.64+0.36m$
Ni	0.60~16.4	$r=0.078+0.08 m$	$R=0.48+0.24 m$
Cu	1.31~16.2	$r=2.24+0.078 m$	$R=1.29 + 0.27 m$
Zn	19.2~193	$r=1.96+0.039 m$	$R=4.20+0.18 m$
Nb	31.4~341	$r=1.06 + 0.067 m$	$R=1.40+0.17 m$
Ta	72.5~873	$r=2.5 + 0.056 m$	$R=3.92+0.11 m$
W	16~706	$r=0.56+0.039m$	$R=0.14 m$

表4 方法精密度 (续)

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Y	0.20~3.88	$r=0.028+0.073 m$	$R= 0.39+0.45 m$
注：表中 m 为测试结果的总平均值；带*元素单位为 %。			

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-电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）法测定铌钽矿石中锂、铷、铍、镍、铜、锌、铈、钽、钨和钇元素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 $\gamma \geq 0.999$ （一次拟合）。

12.2 标准溶液以及内标溶液的介质要和样品溶液的介质保持一致，即 3%的盐酸溶液。

12.3 因为铌钽钨元素的易水解性，铌钽钨元素标准系列以及溶出的检测样品溶液，放置时间最好不要超过 7 天。

12.4 每批样品分析，应同时进行空白试验、重复试样、标准物分析，需要满足 DZ/T 0130 规范要求。

附录 A

(资料性)

仪器参考工作条件及干扰校正

以某四极杆电感耦合等离子体质谱仪为例的工作参数见表A.1。测定元素的分析同位素、内标及所用的干扰校正公式见表A.2。干扰注释栏中的多原子离子干扰需采用求干扰系数的方法进行校正。

表A.1 ICP-MS 工作参考条件

参数	设定值	参数	设定值
ICP功率 W	1 550	跳峰	3点/质量
冷却气流量 L/min	16.0	停留时间	10 ms/点
辅助气流量 L/min	0.95	扫描次数	40 次
雾化气流量 L/min	1.0	测量时间	35 秒
取样锥孔径 mm	1.0	截取锥孔径 mm	0.7

表A.2 测定元素的分析同位素、内标同位素、干扰信息

分析同位素	内标	干扰校正系数	干扰注释	监测同位素
${}^7\text{Li}$	${}^{103}\text{Rh}$			
${}^9\text{Be}$	${}^{103}\text{Rh}$			
${}^{60}\text{Ni}$	${}^{103}\text{Rh}$	0.00004	${}^{44}\text{Ca}{}^{16}\text{O}$	${}^{44}\text{Ca}$
${}^{65}\text{Cu}$	${}^{103}\text{Rh}$	0.0005	${}^{49}\text{Ti}{}^{16}\text{O}$	${}^{49}\text{Ti}$
${}^{66}\text{Zn}$	${}^{103}\text{Rh}$	0.002	${}^{50}\text{Ti}{}^{16}\text{O}$	${}^{50}\text{Ti}$
${}^{85}\text{Rb}$	${}^{103}\text{Rh}$			
${}^{89}\text{Y}$	${}^{103}\text{Rh}$			
${}^{93}\text{Nb}$	${}^{103}\text{Rh}$			
${}^{181}\text{Ta}$	${}^{185}\text{Re}$			
${}^{182}\text{W}$	${}^{185}\text{Re}$			

注：干扰注释栏中的多元素离子干扰需采用求干扰系数的方法进行校正。

附录 B

(资料性)

元素标准储备溶液的配制

警示——本标准所用高纯八氧化三铀、二氧化钍试剂具有放射性。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 锂标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取5.324 g 经105°C干燥的光谱纯碳酸锂 (Li_2CO_3)，置于烧杯中，加入5 mL水润之，盖上表面皿，缓慢滴加200 mL硝酸(1+1)，低温加热至全部溶解，煮沸赶 CO_2 。冷却后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B.2 铍标准溶液 (0.500 mg/mL)

准确称取1.388 g 经1000°C灼烧的光谱纯氧化铍 (BeO)，置于烧杯中，加入100 mL 氢氟酸，50 mL 硫酸，加热至冒尽白烟，残渣用400 mL盐酸(1+1)溶解。冷却后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B.3 镍标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取1.409 g 光谱纯三氧化二镍 (Ni_2O_3)，置于烧杯中，加入200 mL盐酸(1+1)，加热至溶解。冷却后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B.4 铜标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取1.000 g 电解铜 (Cu)，置于烧杯中，加入100 mL硝酸(1+1)，微加热使 Cu 完全溶解后，加入适量水及100 mL硝酸(1+1)。冷却后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

电解铜处理：浸泡在盐酸(5+95)中，煮沸5 min，取出用蒸馏水冲洗干净。干燥后称样。

B.5 锌标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取1.245 g经800 °C灼烧2 h的高纯氧化锌 (ZnO)，置于烧杯中，用水润湿。加入400 mL硝酸(1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B.6 铷标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取1.415 g 高纯氯化铷 (RbCl)，置于烧杯中，加水溶解。溶解完全后移入1000 mL容量瓶中。用水稀释至刻度，摇匀。

B.7 钇标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取1.270 g 经850 °C灼烧过的高纯三氧化二钇 (Y_2O_3)，置于烧杯中，加入200 mL硝酸(1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B.8 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.9 钽标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取1.000 g 高纯金属钽 (Ta)，置于塑料坩埚中，加入20~30 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5 mL左右，加100 mL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. 10 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(WO₃)，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。

B. 11 铑标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取3.860 g 光谱纯氯铑酸铵[(NH₄)₃RhCl₆·1.5H₂O]，置于烧杯中，加入100 mL盐酸和少量氯化钠溶解。移入1000 mL容量瓶中，用盐酸(1+9)稀释至刻度，摇匀。

B. 12 铼标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取1.4406 g 高纯铼酸铵(NH₄ReO₄)，置于烧杯中，用水溶解。移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B. 13 铁标准溶液 (10.000 mg/mL)

准确称取10.000 g 高纯金属铁(Fe)，置于烧杯中，加入100 mL盐酸(1+1)，加热至溶解。冷却后将溶液移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B. 14 钙标准储备溶液 [ρ(Ca)=10.000 mg/mL]

准确称取24.980 g经105 °C干燥的高纯碳酸钙(CaCO₃)，置于烧杯中，加入200 mL水，再加入20 mL硝酸(1+1)至溶解。将溶液移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B. 15 钛标准储备溶液 [ρ(Ti)=1.000 mg/mL]

准确称取0.5000 g海绵钛(Ti)，置于烧杯中，加入200 mL盐酸(1+1)，加热至溶解。冷却后移入500 mL容量瓶中，用盐酸(1+1)稀释至刻度，摇匀。

B. 16 铟标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取0.1000 g高纯金属铟(In)，置于烧杯中，加入10 mL浓盐酸溶解。将溶液移入100 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

B. 17 钴标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取0.1407 g 高纯三氧化二钴(Co₂O₃)，置于烧杯中，加入40 mL盐酸(1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B. 18 铀标准溶液 (0.500 mg/mL)

准确称取0.0590 g 高纯八氧化三铀(U₃O₈)，置于烧杯中，加入20 mL硝酸(1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B. 19 铈标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取0.1228 g 经850 °C灼烧过的高纯二氧化铈(CeO₂)，置于烧杯中，加入20 mL硝酸(1+1)，并加2 mL过氧化氢，低温加热至溶解。冷却后移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

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.10。

表C.1 铌矿石 钽矿石样品中 Li 量的协作试验数据统计结果

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
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}) %	0.37	1.79	0.57	0.37	0.36
真值或接受参考值 (μ) %	0.367	1.81	/	0.36	/
相对误差 (RE) %	0.27	-1.22	/	2.21	/
重复性标准差 (s_r) %	0.006	0.025	0.009	0.009	0.006
重复性变异系数 (%)	1.52	1.41	1.60	2.43	1.76
重复性限 (r) %	0.016	0.071	0.026	0.025	0.018
再现性标准差 (s_R) %	0.009	0.061	0.019	0.010	0.011
再现性变异系数 (%)	2.46	3.44	3.35	2.66	3.15
再现性限 (R) %	0.026	0.17	0.054	0.028	0.032
测量方法偏倚的估计值 (δ) %	0.001	-0.022	/	0.008	/
置信区间 ($\delta - AS_R$) %	-0.004	-0.061	/	0.002	/
置信区间 ($\delta + AS_R$) %	0.007	0.016	/	0.015	/

表C.2 铌矿石 钽矿石样品中 Be 量的协作试验数据统计结果

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
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}) $\mu\text{g/g}$	128	62.1	145	129	137
真值或接受参考值 (μ) $\mu\text{g/g}$	120	59.1	/	120	/
相对误差 (RE) %	6.85	5.07	/	7.85	/
重复性标准差 (s_r) $\mu\text{g/g}$	3.7	1.5	4.7	3.9	4.4
重复性变异系数 (%)	2.86	2.24	3.26	3.01	3.19

表C.2 钼矿石 钽矿石样品中Be量的协作试验数据统计结果（续）

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
重复性限 (r) $\mu\text{g/g}$	10.4	4.3	13.4	11.0	12.3
再现性标准差 (s_R) $\mu\text{g/g}$	18.2	10.5	21.3	18.1	21.8
再现性变异系数 (%)	14.16	15.46	14.63	13.99	15.94
再现性限 (R) $\mu\text{g/g}$	51.4	29.8	60.2	51.2	61.6
测量方法偏倚估计值 (δ) $\mu\text{g/g}$	8.22	9.04	/	9.42	/
置信区间 ($\delta - A \cdot s_r$) $\mu\text{g/g}$	-3.08	2.49	/	-1.86	/
置信区间 ($\delta + A \cdot s_r$) $\mu\text{g/g}$	9.53	5.58	/	10.71	/

表C.3 钼矿石 钽矿石样品中Ni量的协作试验数据统计结果

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
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}) $\mu\text{g/g}$	2.80	2.71	0.60	2.63	16.18
重复性标准差 (s_r) $\mu\text{g/g}$	0.16	0.12	0.05	0.08	0.38
重复性变异系数 (%)	5.83	4.30	7.76	3.02	2.33
重复性限 (r) $\mu\text{g/g}$	0.46	0.33	0.13	0.22	1.07
再现性标准差 (s_R) $\mu\text{g/g}$	0.52	0.37	0.21	0.33	1.39
再现性变异系数 (%)	18.61	13.67	34.98	12.64	8.59
再现性限 (R) $\mu\text{g/g}$	1.48	1.05	0.60	0.94	3.93

表C.4 钼矿石 钽矿石样品中Cu量的协作试验数据统计结果

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
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}) $\mu\text{g/g}$	16.4	17.85	1.18	16.8	5.12
重复性标准差 (s_r) $\mu\text{g/g}$	0.52	0.33	0.12	0.52	0.15
重复性变异系数 (%)	3.17	1.84	10.13	3.06	2.86

表C.4 铌矿石 钽矿石样品中Cu量的协作试验数据统计结果（续）

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
重复性限 (r) $\mu\text{g/g}$	1.47	0.93	0.34	1.46	0.41
再现性标准差 (s_R) $\mu\text{g/g}$	1.72	2.20	0.26	2.32	1.50
再现性变异系数 (%)	10.51	12.33	21.96	13.81	29.34
再现性限 (R) $\mu\text{g/g}$	4.88	6.22	0.73	6.56	4.25

表C.5 铌矿石 钽矿石样品中Zn量的协作试验数据统计结果

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
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}) $\mu\text{g/g}$	48.82	193	19.23	49.27	32.70
重复性标准差 (s_r) $\mu\text{g/g}$	1.22	3.13	0.78	1.66	1.41
重复性变异系数 (%)	2.49	1.62	4.04	3.37	4.33
重复性限 (r) $\mu\text{g/g}$	3.44	8.85	2.20	4.70	4.00
再现性标准差 (s_R) $\mu\text{g/g}$	2.87	16.96	3.31	4.96	3.80
再现性变异系数 (%)	5.87	8.78	17.20	10.06	11.61
再现性限 (R) $\mu\text{g/g}$	8.11	47.97	9.35	14.02	10.74

表C.6 铌矿石 钽矿石样品中Nb量的协作试验数据统计结果

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
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}) $\mu\text{g/g}$	31.41	62.35	35.65	313	341
真值或接受参考值 (μ) $\mu\text{g/g}$	29.6	56.6	/	301	/
相对误差 (RE) %	6.10	10.16	/	4.05	/
重复性标准差 (s_r) $\mu\text{g/g}$	1.15	1.58	1.50	7.33	11.76
重复性变异系数 (%)	3.68	2.53	4.21	2.34	3.45

表C.6 铌矿石 钽矿石样品中Nb量的协作试验数据统计结果（续）

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
重复性限 (r) $\mu\text{g/g}$	3.27	4.46	4.25	20.74	33.27
再现性标准差 (s_R) $\mu\text{g/g}$	2.53	3.28	4.22	19.05	54.66
再现性变异系数 (%)	8.06	5.27	11.83	6.08	16.03
再现性限 (R) $\mu\text{g/g}$	7.16	9.29	11.93	53.89	154.6
测量方法偏倚估计值 (δ) $\mu\text{g/g}$	1.805	5.753	/	12.2	/
置信区间 ($\delta - A \cdot s_r$) $\mu\text{g/g}$	0.20	3.66	/	0.18	/
置信区间 ($\delta + A \cdot s_R$) $\mu\text{g/g}$	3.41	7.85	/	24.2	/

表C.7 铌矿石 钽矿石样品中Ta量的协作试验数据统计结果

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
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}) $\mu\text{g/g}$	72.5	104	188	572	874
真值或接受参考值 (μ) $\mu\text{g/g}$	73	108	/	573	/
相对误差 (RE) %	-0.64	-4.12	/	-0.27	/
重复性标准差 (s_r) $\mu\text{g/g}$	1.90	3.34	8.44	9.6	13.3
重复性变异系数 (%)	2.62	3.23	4.49	1.68	1.67
重复性限 (r) $\mu\text{g/g}$	5.37	9.45	23.9	27.1	37.7
再现性标准差 (s_R) $\mu\text{g/g}$	4.39	6.07	11.1	27.0	147
再现性变异系数 (%)	6.05	5.86	5.89	4.73	18.44
再现性限 (R) $\mu\text{g/g}$	12.4	17.2	31.3	76.5	415
测量方法偏倚估计值 (δ) $\mu\text{g/g}$	-0.46	-4.45	/	-1.55	/
置信区间 ($\delta - A \cdot s_r$) $\mu\text{g/g}$	-3.25	-8.35	/	-18.6	/
置信区间 ($\delta + A \cdot s_R$) $\mu\text{g/g}$	2.32	-0.54	/	15.47	/

表C.8 铌矿石 钽矿石样品中 W 量的协作试验数据统计结果

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
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}) $\mu\text{g/g}$	16.01	75.85	18.98	195	706
真值或接受参考值 (μ) $\mu\text{g/g}$	16.40	79.0	/	200	/
相对误差 (RE) %	-2.39	-3.98	/	-2.25	/
重复性标准差 (s_r) $\mu\text{g/g}$	0.40	1.26	0.49	4.01	6.88
重复性变异系数 (%)	2.51	1.66	2.57	2.05	0.97
重复性限 (r) $\mu\text{g/g}$	1.14	3.56	1.38	11.33	19.46
再现性标准差 (s_R) $\mu\text{g/g}$	0.76	3.82	0.83	12.86	43.96
再现性变异系数 (%)	4.75	5.04	4.36	6.58	6.23
再现性限 (R) $\mu\text{g/g}$	2.15	10.80	2.34	36.37	124
测量方法偏倚估计值 (δ) $\mu\text{g/g}$	-0.39	-3.15	/	-4.5	/
置信区间 ($\delta - A \cdot s_r$) $\mu\text{g/g}$	-0.88	-5.55	/	-12.57	/
置信区间 ($\delta + A \cdot s_R$) $\mu\text{g/g}$	0.095	-0.75	/	3.57	/

表C.9 铌矿石 钽矿石样品中 Y 量的协作试验数据统计结果

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
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}) $\mu\text{g/g}$	2.70	2.34	0.20	3.88	2.08
真值或接受参考值 (μ) $\mu\text{g/g}$	2.900	2.4	/	4.2	/
相对误差 (RE) %	-6.89	-2.5	/	-7.62	/
重复性标准差 (s_r) $\mu\text{g/g}$	0.09	0.06	0.02	0.08	0.08
重复性变异系数 (%)	3.76	2.94	7.69	2.07	4.05
重复性限 (r) $\mu\text{g/g}$	0.24	0.16	0.04	0.21	0.24

表C.9 铌矿石 钽矿石样品中Y量的协作试验数据统计结果（续）

样品/水平	GBW07154	GBW07184	尾矿	GBW07155	原矿
再现性标准差 (s_R) $\mu\text{g/g}$	0.40	0.57	0.04	0.47	0.77
再现性变异系数 (%)	17.25	29.44	21.80	12.72	37.25
再现性限 (R) $\mu\text{g/g}$	1.12	1.62	0.12	1.32	2.19
测量方法偏倚估计值 (δ) $\mu\text{g/g}$	-0.40	-0.46	/	-0.49	/
置信区间 ($\delta - A \cdot s_r$) $\mu\text{g/g}$	-0.65	-0.81	/	-0.78	/
置信区间 ($\delta + A \cdot s_R$) $\mu\text{g/g}$	-0.16	-0.1	/	-0.20	/

表C.10 铌矿石 钽矿石样品中 Rb 量的协作试验数据统计结果

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}) %	0.223	1.19	0.324	0.220	0.221
真值或接受参考值 (μ) %	0.223	1.13	/	0.22	/
相对误差 (RE) %	0.00	4.94	/	0.00	/
重复性标准差 (s_r) %	0.003	0.017	0.006	0.005	0.005
重复性变异系数 (%)	1.5	1.4	1.7	2.4	2.5
重复性限 (r) %	0.009	0.048	0.016	0.015	0.015
再现性标准差 (s_R) %	0.013	0.100	0.015	0.009	0.031
再现性变异系数 (%)	6.0	8.4	4.6	4.3	14.2
再现性限 (R) %	0.038	0.284	0.042	0.026	0.089
测量方法偏倚的估计值 (δ) %	0.00	0.056	/	0.00	/
$\delta - A s_R$ %	-0.008	-0.006	/	-0.006	/
$\delta + A s_R$ %	0.009	0.12	/	0.006	/