

稀土矿石化学分析方法 第 4 部分：钡含量
的测定 过氧化钠-碳酸钠熔融-电感耦合等
离子体发射光谱法
(征求意见稿) 编制说明

标准起草单位：湖北省地质实验测试中心（国土资源
部武汉矿产资源监督检测中心）

2023 年 10 月 25 日

稀土矿石化学分析方法 第4部分：钡含量的测定 过氧化钠-碳酸钠熔融-电感耦合等离子体发射光谱法编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

本标准源于国家重点研发计划“国家质量基础的共性技术研究与应用”重点专项“重点领域急需化学成分量标准物质研究”项目“典型矿产标准物质研制”子课题；湖北省地质局科技项目“伴生重晶石稀土矿石中稀土元素的测定标准研究”（KJ2021-43）。

2023年，经自然资源部批准，本标准正式列入2023年自然资源行业标准制修订工作计划（见自然资办发〔2023〕30号文《自然资源部办公厅关于印发2023年度自然资源标准制修订工作计划的通知》），计划号为202313021。在以往工作的基础上，按照有关规范和规定的要求，我们经过分析研究，方法试验，精密度和正确度协作试验，从现有的分析方法和配套方案中，筛选出适合我国伴生重晶石稀土矿石样品定量分析的分析方法，形成了《稀土矿石化学分析方法第4部分：钡含量的测定 过氧化钠-碳酸钠熔融-电感耦合等离子体发射光谱法》征求意见稿。

标准制定单位为湖北省地质实验测试中心（国土资源部武汉矿产资源监督检测中心）。

总体目标任务：

在样品分解方法、基质分离及分析测试等环节开展研究工作，建立适用于伴生重晶石稀土矿石样品中钡元素的测定方法，相关方法满

足行业标准规范的要求,形成标准方法草案,完成标准文本征求意见、送审和报批。

1.2 参加方法精密度协作试验的单位

工作组选择了 8 家实验室进行精密度协作试验,均已签订合同。

8 家协作实验室分别为:

- 一、成都综合岩矿测试中心;
- 二、国土资源部南京矿产资源监督检测中心;
- 三、湖南省地质测试研究院(国土资源部长沙矿产资源监督检测中心);
- 四、新疆维吾尔自治区矿产实验研究所;
- 五、河南省岩石矿物测试中心(国土资源部郑州矿产资源监督检测中心);
- 六、浙江省地质矿产研究所;
- 七、中国冶金地质总局山东局测试中心;
- 八、湖北省地质实验测试中心(国土资源部武汉矿产资源监督检测中心)。

1.3 制定背景

1.1.1 伴生重晶石稀土矿石的稀土分析标准研制现状

稀土元素(rare earth element, REE)是指化学元素周期表中 III B 族,原子序数 21 的钪(Sc)、39 的钇(Y)和 57~71 的镧系元素镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镥(Lu)共 17 个元素的总称。随着科技的发展和研究的深入,稀土在“高级、精密、尖端”技术和产业上得到了广泛的应用,成为发展现代高科技不可或缺的功能材料来源,也被称

为 21 世纪的战略元素。

我国稀土矿产资源十分丰富，在储量、产量和销量上均居于世界第一，然而多年来的无序开采和廉价出口，使我国稀土稀散资源大量浪费和急剧减少，国家有关部门已制定措施对相关资源的开采、出口进行控制，并要求进行统一规划综合利用。国土资源部部署的全国地质找矿行动方案中将稀有稀土稀散矿产列入战略新兴矿产资源进行调查，要求开展必要的勘查及综合利用研究，并进行战略资源储备，实施有序开采，并加大科技研究投入，努力提高生产工艺水平，做到优质高效地利用资源，环境友好、节能减排。

稀土作为我国种类不多的绝对优势资源之一，在储量、产量和销量上居于世界第一。但是资源储量中的 2/3 以上为稀土共生(或伴生)矿，伴生有用矿物以萤石和重晶石为主，伴生萤石和重晶石资源储量有时甚至可以达到大型矿床的储量。为了更好地开发和利用稀土资源，准确地分析评价稀土矿石的品位和含量是非常必要的，因此建立伴生重晶石稀土矿石中钡元素含量的准确定量分析方法具有重要意义。

1、国外稀土矿石分析标准研制现状

目前，国际国外标准化组织或机构（ISO、IEC、CEN、DIN、ANSI 等）尚未发布有关稀土矿石的化学成分分析标准方法，仅能查到俄罗斯和越南上个世纪发布的国家标准，分别为《稀有金属精矿稀土元素总含量测定方法 GOST 25702.10-1983》和《含放射性元素和稀土元素的矿石 稀土氧化物含量的测定 TCVN 3979-1984》，表 1-1 列出了一些与本项目开展伴生重晶石稀土矿石的稀土分析标准方法研制较为密切的国外标准。

表 1-1 国外稀土化学成分分析标准

序号	标准化对象	标准名称	标准编号	区域/国家
1	矿石	含放射性元素和稀土元素的矿石稀土氧化物含量的测定	TCVN 3979-198414	越南
2		稀有金属精矿稀土元素总含量测定方法 Raremetallic concentrates. Method for the determination of sum of rare earths	GOST 25702.10-1983	俄罗斯

1.1.2 国内稀土矿石分析标准研制现状

目前,我国稀土矿石中其他成分分析标准较少,国家标准有 4 项,即《稀土矿石化学分析方法 第 1 部分:稀土分量测定(GB/T 17417.1-2010)》、《稀土矿石化学分析方法 第 2 部分:钪量测定(GB/T 17417.2-2010)》、《离子型稀土原矿化学分析方法 稀土总量的测定 电感耦合等离子体质谱法(GB/T 40798-2021)》、《稀土精矿化学分析方法 第 8 部分:十五个稀土元素氧化物配分量的测定 电感耦合等离子发射光谱法(GB/T 18114.8-2010)》、《离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 十五个稀土元素氧化物配分量的测定(GB/T 18882.1-2008)》。五项标准分别由湖北省地质实验测试中心(国土资源部武汉矿产资源监督检测中心)、湖北省地质实验测试中心(国土资源部武汉矿产资源监督检测中心)、赣州有色冶金研究所研制、包头稀土研究院研制和赣州有色冶金研究所研制;行业标准有 1 项,即《离子型稀土原矿化学分析方法 离子相稀土总量的测定(XB/T 619-2015)》,该标准为稀土行业标准。此外,还有一系列植物、土壤、海水及相关稀土成分分析标准方法,具体见表 1-2。

从表 1-2 中可以看出:当前我国稀土矿石的稀土成分分析标准所采用的技术方法以 ICP-MS 和 ICP-OES 为主,但是复杂基质的稀土矿石中稀土成分分析的标准方法还存在空白。

表 1-2 我国稀土化学成分分析标准

序号	标准化对象	标准名称	标准编号	备注
1	矿石	稀土矿石化学分析方法 第 1 部分：稀土分量测定	GB/T 17417.1-2010	ICP-OES
2		稀土矿石化学分析方法 第 2 部分：钪量测定	GB/T 17417.2-2010	ICP-OES
3		离子型稀土原矿化学分析方法 稀土总量的测定 电感耦合等离子体质谱法	GB/T 40798-2021	ICP-MS
4		稀土精矿化学分析方法 第 8 部分：十五个稀土元素氧化物配分量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法测定钆	GB/T 18114.8-2010	ICP-OES
5		离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法 十五个稀土元素氧化物配分量的测定	GB/T 18882.1-2008	
6		离子型稀土原矿化学分析方法 离子相稀土总量的测定	XB/T 619-2015	ICP-MS/ICP-OES/容量法
7	土壤、沉积物	区域地球化学样品分析方法 第 32 部分：镧、铈等 15 个稀土元素量测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法	DZ/T 0279.32-2016	ICP-MS
8		区域地球化学样品分析方法 第 33 部分：镧、铈等 15 个稀土元素量测定 碱熔-离子交换—电感耦合等离子体原子发射光谱法	DZ/T 0279.33-2016	ICP-OES
9	植物	植物性食品中稀土元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	NY/T 1938-2010	ICP-OES
10		出口植物性中药材中稀土元素的测定	SN/T 4062-2014	ICP-OES
11	海水	海水中稀土元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	DB35/T 1486-2014	ICP-MS

1.4 起草过程

按照标准制定工作程序的要求，成立了由董学林、汤少展、熊玉祥、李策等成员组成的标准制定工作小组，制定了详细的工作计划并进行分工，明确了制定内容和具体完成时间。

本标准方法的总体编写过程如下：

方法调研及新方法建立→实际应用、验证和完善→精密度实验→完成征求意见稿→征求专家意见→根据专家意见修改，形成送审稿→标委会审查→根据专家意见进行再修改，最终形成报批稿。

1、起草阶段

2021 年 1 月，成立了本标准方法项目研究工作小组，确定了本

标准的制定方案和研制计划。

2021 年 1 月~2021 年 3 月，进行资料查询收集、调研伴生重晶石稀土矿石的稀土分析的基本方法情况，确定项目的具体实施方案和试验样品选择。但未查询到伴生重晶石稀土矿石中钡元素分析的相关国内外标准，调研的文献资料包括：《岩石矿物分析》（第四版）和《岩石矿物分析》（第三版）等专著及论文资料。

2021 年 4 月~2021 年 9 月，开始实验室内伴生重晶石稀土矿石的样品分解方法、基质分离及分析测试条件的试验，通过试验，建立伴生重晶石稀土矿石中钡元素分析方法。进行仪器测试条件实验，确定最佳仪器测试条件。通过试验，确定了检出限、正确度、精密度等各项参数。

2021 年 10 月~2021 年 12 月，进一步完善方法参数，编制完成作业指导书。

2022 年 1 月，按 GB/T 6379《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）》的要求，开始标准方法实验室精密度协作试验工作，组织了地质行业有相关测试经验并且有资质的 8 家实验室作为协作实验室，选取了 3 个协作试验样品，并送至选定的实验室进行本标准方法的实验室协作试验。

2022 年 7 月，收回全部实验室协作试验数据，对各实验室协作试验数据进行统计分析（Grubbs 检验、h 统计检验、k 统计检验、Cochron 检验等），对部分离群数据要求协作实验室进行复查，再次统计分析后确定分析方法的重复性限和再现性限。

2022 年 8 月，完成标准方法文本以及编制说明编写。编写完成后，经项目组成员的多次校对、审核与内部讨论，提出修改意见，对标准方法征求意见稿修改完善，于 2022 年 12 月申报 2023 年度自然

资源标准制修订工作计划。

2023 年 10 月，本标准列入 2023 年度自然资源标准制修订工作计划，对标准方法文本以及编制说明进一步修改完善后形成征求意见稿。

2、征求意见阶段

2022 年 9 月-10 月，将标准文本征求意见稿及标准编制说明分别进行征求意见，采用发放征求意见函的方式，拟发出征求意见 25 份。针对专家意见，对标准文本进行修改，形成标准方法文本（送审稿）与编制说明（送审稿），并形成征求意见汇总处理表。

1.5 标准主要起草人及其所做的工作

本标准方法主要起草人及其所做的工作：

本标准方法负责起草单位：湖北省地质实验测试中心（国土资源部武汉矿产资源监督检测中心）。

本标准方法主要起草人：董学林，汤少展，熊玉祥，李策，任小荣。

项目组人员及工作内容见表 1-3。

表 1.3 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	董学林	博士	岩矿分析	高级工程师	12 年	制定项目实施方案，组织方法精密度协作试验与数据统计分析，编制说明修改定稿。
2	汤少展	硕士	应用化学	工程师	8 年	负责方法试验研究，标准文本及编制说明草案编写以及精密度协作试验数据统计分析。
3	熊玉祥	本科	工业分析	正高	22 年	项目协调，统筹安排，指导该方法标准文本编写。
4	李 策	硕士	岩矿分析	高级工程师	13 年	参与方法试验研究，参与方法试验文本编写。

5	任小荣	硕士	分析化学	工程师	10 年	数据统计计算技术指导，指导条件实验和参与该方法标准文本编写。
---	-----	----	------	-----	------	--------------------------------

二、标准编制原则和确定标准主要内容的依据

2.1 标准编制主要原则

2.1.1、标准分析方法编写的规范性

按照实施方案要求，本标准方法编写依据《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）、《标准化工作指南第 1 部分：标准化和相关活动的通用术语》（GB/T 20000.1-2014）、《标准编写规则第 1 部分：术语》（GB/T 20001.1-2001）、《标准编写规则第 2 部分：符号标准》（GB/T 20001.2-2015）、《标准编写规则第 3 部分：分类标准》（GB/T 20001.3-2015）、《标准编写规则第 4 部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）和《分析化学术语》（GB/T 14666-2003）等进行标准方法编写，并按 GB/T 6379.2-2004/ISO 5725-2:1994《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T 6379.4-2006《测量方法与结果的准确度第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》等进行精密度协作试验及正确度验证。标准方法结构合理、所用术语规范、符号信息和分类编码正确，通过精密度和正确度试验，确定了方法可重复可再现，方法偏倚不显著。

2.1.2、标准分析方法的先进性

随着近代工业生产的发展和科学技术的进步，稀土矿石中钽分量分析有了较大的进展，其研究手段也越来越先进，各种现代化的辅助溶样技术和检测技术相继被采用。常规分析方法正逐步被现代仪器分析方法所取代。国内外正致力于现代分析仪器在地质样品中的应用研究，大型现代仪器在稀土分析中起着越来越重要的作用。电感耦合等

离子体原子发射光谱在地质样品分析测试中的开发应用,极大地提高了分析检测工作效率。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)因其测定范围宽,已成为矿物分析中钡元素同时测定的最有力的手段。该方法在灵敏度及分析效率上都优于其他方法,具有方法检出限低、方法简单快速等特点,易于推广应用。

2.1.3、标准分析方法可证实性

本标准方法以分析条件验证试验、样品准确度和精密度试验等一系列基本测量为基础,求得分析方法的检测结果相互之间相容或一致,使得检测数据的准确度统一在基本测量单位上,从而使得统一特性量值的分析测试数据在国际间也准确一致。因此,按照本标准方法中确定的条件进行试验,其准确度、精密度上都能得到证实。

2.1.4、标准分析方法可操作性

本标准在章节的安排上符合行业习惯,在伴生重晶石稀土矿石分解的方法上充分调研和咨询了代表性实验室有经验的生产人员和行业权威专家,在试验步骤环节的编排上按照操作的先后顺序,以及ICP-OES的参考工作条件,在质量保证与控制一章提出了一系列有效措施。这些都使得本标准具有较强的可操作性。

2.2 确定主要内容的论据

本标准包括适用范围、规范性引用文件、方法原理、试剂或材料、仪器设备、样品、试验步骤、试验数据处理、精密度、正确度、质量保证与措施等8章和2个附录。其中,本标准的主要内容是试验步骤中的技术条件,及检出限、测定范围(方法定量限~方法测定上限)、精密度、正确度等方法指标。技术条件是主要通过系列的条件实验予以确定(见第三章);方法指标是通过系列验证试验予以确定,具体的确定方法如下:

检出限确定方法：采用 12 个全流程试剂空白，按照方法中规定的仪器条件，将仪器调整到最佳状态，计算 12 份全流程空白测试结果的标准偏差（s），以（空白平均浓度+3s）计算得到方法检出限（MDL）。

精密度和正确度确定方法：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 8 实验室参加方法精密度协作试验，将 3 个精密度协作试验样品发放到 8 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，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。正确度依据 GB/T 6379.4-2006《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 4 部分：确定标准测量方法重复性与再现性正确度的基本方法》计算，得到测量方法的偏倚 δ 。

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

3.1 伴生重晶石稀土矿石钡元素分析技术方法发展趋势

敞口酸消解是指在电热板上的敞口或加盖(低压力)中的酸消解。无机酸(HNO_3 、 HCl 、 HClO_4 、 HF)通常用于地质样品的消解，使用其他酸进行蒸发有助于去除氟离子，使不溶性氟化物转化为易溶的盐。关于酸的选择及相应组合酸的消解效率，文献中有不同的观点。**Langmyhr**^[1]认为在矿物分解方面，与其他混合酸相比，单一氢氟酸是更有效的消解酸。**Tang**等^[2]分析了11种中国地质标准物质，所选用的几种组合酸($\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ 、 $\text{HF}+\text{HClO}_4$ 和 $\text{HF}+\text{HClO}_4$ +王水)在敞口消解中，结果没有显著差异。然而，敞口酸消解的最高消解温度受相应酸或酸混合物沸点限制，这是该方法应用的一个主要不足，虽然可以通过加入硫酸的方法以提高分解液的温度。但对于含**Ba**、**Sr**，以及锆英石等元素的样品，该方法难以完全消解矿物，需要更强的消解条件^[3]。

封闭压力酸消解样品技术由于高温和高压的协同效应比传统的敞口酸消解体系更加高效且可避免挥发性元素的损失，减少了环境对空白的影响，并可用于复杂样品的分解^[4]。有效消解难熔矿物是封闭高压酸消解的另一优点^[5]，在敞开体系中沉积物样品**Y**、重稀土元素(**HREEs**)和**Zr**等元素的测定结果偏低，研究发现采用开放容器消解时，锆英石的消解不完全，导致回收率较差，将样品在较高的压力下消解时，如每100 mg样品中加入2 mL HF ，在180°C条件下，消解48h，回收率可达100%^[6]。文献^[7]研究了微波消解质谱测定土壤和沉积物中钡、铍、铬等共计14种元素分析的方法，高电离电位的元素如锌、砷和镉等元素存在硝酸导致的信号抑制，因此校准溶液需要

使用与样品消解完全相同的酸来制备。微波消解时间相对较短，对一些难溶矿物消解效果不理想，特别是 Cr、Zr、Hf 和 HREEs 等元素的回收率较差^[8]。

碱消解在地质样品分析中应用最广，特别是对含有难消解矿物样品，碱消解具有相对较低的分解温度下（500~700℃），更少的消解时间（10~30min）。但该方法需要将样品与碱充分混匀，避免出现消解不完全，同时熔融的碱具有特别强的腐蚀性，需要使用银、镍、铁或石墨坩埚，会引入部分坩埚基体进入溶液中。为了克服高温碱液对坩埚的腐蚀，文献^[9]采用微波辅助氢氧化钠溶液（35.35%）消解稀土精矿，在实验条件下（140℃，30min），稀土的溶出率达到 93.28%。过氧化钠是具有强氧化性的碱性熔剂，是唯一可用于锆石、电气石、锡石或铬铁矿完全消解的熔剂，可溶解大多数硅酸盐矿物。但该消解方法对坩埚的腐蚀性更强，镍或铁坩埚的使用频率只有几次，为了解决对坩埚材料的过度腐蚀，通常采用在坩埚底部垫一层厚厚的无水碳酸钠。碱消解最大缺点是相对较高的空白和最终溶液中较高的总溶解固体含量，以及引入坩埚基体的杂质元素，不利于微量元素测定。

熔融消解是在高温下使样品达到完全消解目的，分为无熔剂熔融和无机盐混合高温熔融两种方法。常用的盐熔融包括碳酸盐和硼酸盐等，盐熔融会带来空白高和挥发性组分损失的风险，熔融后得到的高浓度盐溶液，会对后续分析造成干扰^[10]。无水碳酸钠熔融消解是分解许多硅酸盐样品常用方法，一些难熔矿物不能被消解如锆石、刚玉、钛铁矿等，可采用加入一些氧化剂（硝酸钾，过氧化钠）有助于提高消解效率，同时可降低消解温度。

原子发射光谱及质谱测定钡元素，在矿石样品钡元素测定中应用非常广泛。但由于稀土矿石中稀土元素含量较高，基体效应较为严重。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/365001211013011044>