



中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0424.1—2022

石墨矿化学分析方法 第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷 含量的测定 碳酸钠熔融-电感耦合等 离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of graphite ores—Part 1: Determination of
silicon, aluminum, calcium, magnesium, ferrum, titanium,
manganese and phosphorus contents—Sodium carbonate
alkali fusion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

2022-11-30发布

2023-03-01 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前言 Ⅲ

 引言..... V

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 2

5 试剂或材料 2

6 仪器设备 2

7 样品 2

8 试验步骤 3

 8.1 空白试验 3

 8.2 验证试验 3

 8.3 平行试验 3

 8.4 样品分解 3

 8.5 校准溶液系列的配制 3

 8.6 测 定 3

9 试验数据处理 4

10 精密度 4

11 正确度 5

12 质量保证和控制 5

附录A （资料性）单元素标准储备溶液的配制 6

附 录B （资料性）仪器参考条件 7

附录C （资料性）实验室间准确度协作试验数据统计结果 8

参考文献 15

前 言

本文件按照GB/T1.1—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》和GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件是DZ/T0424《石墨矿化学分析方法》的第1部分。DZ/T 0424 已经发布了以下三个部分：

- 第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第2部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第3部分：铜、铅、锌、钴、镍和铬含量的测定 微波消解—电感耦合等离子体质谱法。

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/TC 93)归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心、河北省地质实验测试中心。

本文件主要起草人：赵良成、王敬功、安子怡、郭秀平、刘庆学、胡艳巧、程文翠、张兆法、罗治定、宋娟娟。

引 言

除碳以外的元素(杂质)对石墨制品的性能有较大影响,应用时需了解杂质元素含量。石墨的化学性质稳定,常温常压下难以分解石墨矿样品。现阶段测定石墨矿中杂质元素采用灼烧逐项检测灰分中元素的方法。为了准确测定石墨矿中的杂质元素,本文件采用碳酸钠熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定石墨矿中的8个元素,本方法测试速度快、灵敏度高、线性范围宽、谱线干扰少,可以较大的提高石墨矿成分的检测效率,在石墨矿元素分析测定方面将得到广泛应用。DZ/T 0424 拟由9个部分构成。

——第1部分:硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定碳酸钠熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于测定石墨矿中硅、铝等8个元素的含量,确定用碳酸钠熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅、铝等8个元素含量的相关规则。

——第2部分:钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于测定石墨矿中硅、铝等10个元素的含量,确定用偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅、铝等10个元素含量的相关规则。

——第3部分:铜、铅、锌、钴、镍和铬含量的测定 微波消解—电感耦合等离子体质谱法。目的在于测定石墨矿中铜、铅等6个元素的含量,确定用高温微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定铜、铅等6个元素含量的相关规则。

——第4部分:钪、钇、镧、铈等16个稀土元素含量的测定 微波消解—电感耦合等离子体质谱法。目的在于测定石墨矿中钪、钇等16个稀土元素的含量,确定用高温微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定钪、钇等16个稀土元素含量的相关规则。

——第5部分:砷含量的测定 微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中砷的含量,确定用高温微波消解—预还原氢化物发生—原子荧光光谱法测定砷含量的相关规则。

——第6部分:铋含量的测定微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中铋的含量,确定用高温微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法测定铋含量的相关规则。

——第7部分:锆含量的测定 微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中锆的含量,确定用高温微波消解—磷酸浸提氢化物发生—原子荧光光谱法测定锆含量的相关规则。

——第8部分:硒含量的测定微波消解—氢化物发生—原子荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中硒的含量,确定用高温微波消解—王水浸提氢化物发生—原子荧光光谱法测定硒含量的相关规则。

——第9部分:硅、铝、钙、镁、铁等主、次元素含量的测定 熔融制样—X 射线荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中硅、铝、钙、镁、铁等多种元素的含量,确定用熔融制样—X 射线荧光光谱法测定硅、铝、钙、镁、铁等多种元素含量的相关规则。

石墨矿化学分析方法

第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定

碳酸钠熔融—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。本文件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

本文件规定了碳酸钠熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP—AES) 测定石墨矿中硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷的含量。

本文件适用于碳酸钠熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石墨矿中硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷8种元素的含量。

本文件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

数值以“g”表示

元素	方法检出限	测定范围	元素	方法检出限	测定范围
硅(Si)	0.011	0.037~30	铁(Fe)	0.0036	0.012~12
铝(Al)	0.0032	0.011~12	钛(Ti)	0.00078	0.0026~5.0
钙(Ca)	0.0047	0.016~12	锰(Mn)	0.0013	0.0043~5.0
镁(Mg)	0.0011	0.0037~12	磷(P)	0.0087	0.029~5.0

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/T14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定
DZ/T 0130 (所有部分) 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

样品置于经碳酸钾铺垫的铂坩埚中进行灼烧，石墨中的碳转化为 CO_2 除去，碳酸钠熔融、水提取酸化制备成样品溶液。样品溶液经雾化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，在一定浓度范围内，样品溶液中待测元素的质量浓度与其特征谱线的信号强度成正比，通过测量特征谱线的信号强度计算样品中待测成分的含量。

5 试剂或材料

说明：除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

- 5.1 纯水，符合GB/T 6682 规定的二级水。
- 5.2 无水碳酸钾，分子式 K_2CO_3 ，纯度大于或等于99.8%，CAS:584-08-7。
- 5.3 无水碳酸钠，分子式 Na_2CO_3 ，纯度大于或等于99.8%，CAS:497-19-8。
- 5.4 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。
- 5.5 盐酸溶液(1+1):水(见5.1)和盐酸(见5.4)1:1混合。
- 5.6 **盐酸溶液**(5+95):水(见5.1)和盐酸(见5.4)95:5混合。
- 5.7 混合溶液: $\rho(\text{K}^+)=1.1\text{mg/mL}$, $\rho(\text{Na}^+)=1.4\text{mg/mL}$: 称取1.9491g 无水碳酸钾(见5.2)和3.2258g 无水碳酸钠(见5.3)置于200mL 烧杯中，加入盐酸溶液(5+95)(见5.6)溶解，移入1000 mL容量瓶中，用盐酸溶液(5+95)(见5.6)稀释至刻度，摇匀。
- 5.8 单元素标准储备溶液：具体配制参见附录A，也可使用市售有证单元素标准溶液。
- 5.9 单元素标准中间溶液($\rho=100\mu\text{g/mL}$): 分别移取25.00 mL 的单元素标准储备溶液(见5.8)于250 mL的容量瓶中，用盐酸溶液(5+95)(见5.6)稀释至刻度，摇匀，储存于聚乙烯或聚丙烯瓶中，密封保存。
- 5.10 氩气：纯度不低于99.995%。

6 仪器设备

- 6.1 电感耦合等离子体发射光谱仪，附高盐雾化器。
- 6.2 高温马弗炉：最高温度1000℃；控温精度为 $\pm 10^\circ\text{C}$ 。
- 6.3 精密鼓风干燥箱：最高温度300℃。
- 6.4 铂坩埚：25mL。
- 6.5 聚四氟乙烯烧杯：200 mL。

6.6 分析天平：感量0.1 mg。

6.7 试验所用仪器和设备经过检定或校准合格，并在有效期内。

7 样品

7.1 按照 GB/T 14505的相关规定，样品粒径应小于74 μm 。

7.2 样品应在105℃ $\pm$ 5℃烘箱中预干燥2h~3h，再置于干燥器中冷却至室温。

7.3 称取0.25 g 样品，精确至0.1 mg, 此为试验用样品。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行不少于双份空白试验。空白试验应与样品测定同时进行，采用相同的试验步骤，所用试剂应取自同一瓶试剂，加入同等的量。

8.2 验证试验

随同样品进行验证试验。验证试验与样品测定同时进行，采用相同的试验步骤，使用和样品基体相似、含量相近的国家标准物质作为验证试验用样品。

8.3 平行试验

随同样品进行平行试验。平行试验与样品测定同时进行，采用相同的试验步骤。

8.4 样品分解

将样品(见7.3)置于事先铺有0.5g 无水碳酸钾(见5.2)的铂坩埚中，置于已升温至850℃的高温马弗炉(见6.2)中灼烧3h~4 h,至无黑色碳粒。取出铂坩埚稍冷，用玻璃棒小心搅拌均匀，再覆盖0.8 g 无水碳酸钠(见5.3),放回高温马弗炉(见6.2)中继续升温至950℃,保持50 min。取出铂坩埚(见6.4)冷却至室温，置于200 mL 聚四氟乙烯烧杯(见6.5)中，加入约100 mL 沸水提取样品，洗净坩埚，趁热在不断搅拌下倒入盛有30 mL 盐酸溶液(1+1)(见5.5)的聚四氟乙烯烧杯(见6.5),冷却后移至250 mL 容量瓶，用纯水稀释至刻度，摇匀待测。

注：样品勿直接接触铂坩埚；提取液在不断搅拌下趁热倒入聚四氟乙烯烧杯中，避免局部产生沉淀。

8.5 校准溶液系列的配制

用单元素标准储备溶液(见5.8)及单元素标准中间溶液(见5.9)稀释成表2中的校准溶液系列，介质为含1.1 mg/mLK⁺、1.4mg/mL Na⁺及盐酸溶液(5+95)的混合溶液(见5.7),摇匀备测。

表 2 校准溶液系列

单位为微克每毫升

元素	空白溶液	校准溶液1	校准溶液2	校准溶液3	校准溶液4	校准溶液5
Si	0	5	25	50	100	120
Al	0	5	25	50	100	120
Ca	0	1	5	10	40	120
Mg	0	1	5	10	40	120
Fe	0	5	25	50	100	120
Ti	0	0.5	1	5	15	50

Mn	0	0.5	1	5	15	50
P	0	0.5	1	5	15	50

8.6 测定

8.6.1 启动仪器并调节至最佳工作状态(参见表B.1), 仪器启动后至少稳定30 min。

8.6.2 建立分析方法，选择元素和波长(参见表 B.2), 编制样品分析表。

8.6.3 校准曲线绘制：以混合溶液(见5.7)为校准空白零点，用多个质量浓度水平的多元素混合校准溶液系列(见表2)建立校准曲线。校准曲线每点数据采集至少3次，取平均值。

8.6.4 测定每批样品溶液时，同时测定空白试验溶液(见8.1)、验证试验溶液(见8.2)和平行试验溶液(见8.3)。

9 试验数据处理

按式(1)计算石墨矿样品中待测物的质量分数 $w(B)$ ，数值以“%”表示：

$$w(B) = \frac{(p - p_0)}{m} \times V \times 10^{-4} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

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

p_0 ——空白试验溶液(8.1)中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V ——样品溶液的体积，单位为毫升(mL)；

m ——试验用样品的质量，单位为克(g)。

所得结果按GB/T14505 表示为： $\times\times.\times\times\%$ 、 $\times.\times\times\%$ 、 $0.\times\times\%$ 、 $0.0\times\times\%$ 。

注1:Si、Al、Ca、Mg、Fe、Ti、P、Mn这8种元素含量数值分别乘以相应的换算系数，以氧化物的形式表示其质量分数。

注2:Si、Al、Ca、Mg、Fe、Ti、P、Mn换算为其对应的氧化物系数为

Si→SiO₂1.1395;Al→Al₂O₃1.8895;Ca→CaO
1.3992;Mg→MgO 1.6583;Fe→Fe₂O₃1.4297;T→TiO₂1.6680;P→P₂O₅2.2914;Mn→MnO

1.2912。

10 精密度

10.1 按GB/T6379.2 规定的方法，在重复性条件下，对同一样品获得的两次独立测试结果，在表3给出的水平范围内，其绝对差值超过重复性限(r) 的情况不超过5%。重复性限(r) 按表3所列方程式计算。

10.2 按GB/T6379.2 规定的办法，在再现性条件下，对同一样品获得的两次独立测试结果，在表3给出的水平范围内，其绝对差值超过再现性限(R) 的情况不超过5%。再现性限(R) 按表3所列方程式计算。

10.3 实验室间准确度协作统计结果参见附录C。

表 3 方法精密度

氧化物	水平范围(m)	重复性限(r)	再现性限(R)
-----	---------	-------------	-------------

	%	%	%
SiO ₂	5~55	r=0.0063 m	R=0.0093 m
Al ₂ O ₃	5~15	r=0.0105m	R=0.0198m
CaO	0.5~15	r=0.0112+0.0079 m	R=0.0180+0.0159 m
MgO	0.2~8.0	r=0.0196m0.72s	R=0.0371m0.78
Fe ₂ O ₃	1~10	r=0.0312m0.8	R=0.0414 m0.530
TiO ₂	0.10~2.0	r=0.0232 m	R=0.0373m
P ₂ O ₅	0.050~1.0	r=0.036 m	R=0.0681m

MnO	0.010~1.0	r-0.0328m	R=0.0603 m
注：m为测定结果的平均水平。			

11 正确度

按GB/T 6379.4规定的方法,得到碳酸钠熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石墨矿中硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的重复性限和再现性限及测量方法的偏倚,统计结果参见附录C 相关部分。

12 质量保证和控制

12.1 每批样品分析,应同时进行2个空白试验、20%~30%的平行试验分析(当样品数量不超过5个时,应进行100%的平行试验)和1个或2个同类型标准物质验证试验。

12.2 检测结果应在分析方法的校准曲线内,若超出校准曲线测定范围,应根据样品含量增加或减少试料称样量,或者对高含量样品通过稀释的方法使检测值落入校准曲线中。对于 SiO_2 含量大于30%的样品,称样量为0.1000g,定容至250 mL。

12.3 校准曲线一次拟合相关系数大于或等于0.999。

12.4 依照DZ/T 0130的要求,对每一个分析批采用同类型标准物质和重复样品进行分析方法准确度和精密度控制。

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/397120200034006063>