

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0452.1—2023

稀土矿石化学分析方法

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、锶和钡含量的测定 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of rare earth ores—Part1:Determination of silicon dioxide, aluminium oxide,ferric oxide,calcium oxide,magnesium oxide,potassium oxide,sodium oxide,titanium dioxide,manganese oxide,phosphorus pentoxide,strontium and barium contents—Lithium metaborate fusion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

2023-10-31发布

2024-01-01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	2
4 原理	2
5 试剂和材料	2
6 仪器设备	3
7 样品	3
8 试验步骤	3
8.1 空白试验	3
8.2 验证试验	3
8.3 样品分解	3
8.4 测定	4
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) 元素标准储备溶液的配制	6
附录 B(资料性) 石墨坩埚	8
附录C(资料性) 仪器参考工作条件	9
附录 D(资料性) 分析元素波长	10
附录E(资料性) 分析元素与氧化物转换系数	11
附录F(资料性) 实验室间准确度协作试验统计结果	12
参考文献	21

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》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/T 0452—2023《稀土矿石化学分析方法》的第1部分。DZ/T 0452 已经发布了以下部分：

- 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、锶和钡含量的测定 偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第2部分：铝、铁、钙、镁、钾、钠、钛、锰、磷及15个稀土元素含量的测定 混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第3部分：锂、铍、铈、镉、钴、镍、铜、锌、镓、铷、铈、钼、铟、铀、钽、钨、铊、铅、铋、钍、铀及15个稀土元素含量的测定 混合酸分解—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。

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

引 言

稀土是不可再生的重要战略资源，是改造传统产业、发展新兴产业及国防科技不可或缺的关键元素。在稀土探矿、开采、选矿、加工以及贸易过程中，各元素含量的测定贯穿其中。同时，简单快速的分析方法为稀土矿石类矿床综合评价以及稀土矿石的综合利用奠定了基础。本文件以现代分析仪器为依托，建立了能够实现多元素同时测定的 DZ/T 0452—2023《稀土矿石化学分析方法》。

DZ/T 0452—2023由三个部分构成。

——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、锶和钡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。目的在于确立偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土矿石中二氧化硅、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、锶和钡含量的分析方法。

——第2部分：铝、铁、钙、镁、钾、钠、钛、锰、磷及15个稀土元素含量的测定 混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土矿石中铝、铁、钙、镁、钾、钠、钛、锰、磷及15个稀土元素含量的分析方法。

——第3部分：锂、铍、铈、钪、钒、钴、镍、铜、锌、镓、铷、铯、钼、铟、铊、铋、铪、铌、钽、钨、铀及15个稀土元素含量的测定混合酸分解—电感耦合等离子体质谱法。目的在于确立混合酸分解—电感耦合等离子体质谱法测定锂、铍、铈、钪、钒、钴、镍、铜、锌、镓、铷、铯、钼、铟、铊、铋、铪、铌、钽、钨、铀及15个稀土元素含量的分析方法。

目前，稀土矿石的标准分析方法中，主量元素以经典的化学分析方法为主体，没有应用电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定稀土矿石中多元素的国家标准方法或者行业标准方法，没有体现出近年来分析技术的进步，本文件的建立完善了稀土矿石的分析方法。本文件针对稀土矿石中的主量元素，明确了样品分解和测定条件，确定了分析方法的检出限、测定范围和精密度，和现有标准方法相比缩短了样品分解流程，为提高分析效率、保证数据质量、促进稀土矿产资源勘查与开发利用提供技术支撑。

稀土矿石化学分析方法

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、锶和钡含量的测定 偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验，应熟知所述及的化学处理操作和仪器操作安全。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

本文件规定了偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土矿石中二氧化硅、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、锶和钡含量的方法。

本文件适用于稀土矿石中二氧化硅、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、锶和钡含量的偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

方法检出限和测定范围见表1。

表1方法检出限和测定范围

成分	方法检出限	测定范围
SiO ₂	0.05	0.2~80
Al ₂ O ₃	0.01	0.04~30
TFe ₂ O ₃	0.01	0.04~40
CaO	0.015	0.05~25
MgO	0.01	0.05~25
K ₂ O	0.015	0.05~10
Na ₂ O	0.015	0.05~10
TiO	0.005	0.02~10
MnO	0.005	0.02~5
P ₂ O ₅	0.01	0.04~5
Sr	5	20~20000
Ba	5	20~20000

注：元素Sr和Ba质量分数以“μg/g”表示；其余成分以“%”表示。

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(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

在高温下，稀土矿石样品被偏硼酸锂分解，用王水溶液通过超声波振荡溶解熔盐，样品中的被测元素被溶解进入试液中，试液经雾化后由载气引入氦等离子体炬焰中，待测元素的原子或离子被激发到激发态，回到低能态时发射出特征光谱。在一定质量浓度范围内，其特征光谱的强度与样品中待测元素的质量浓度成正比，通过测量特征谱线的强度计算样品中待测元素的含量。

5 试剂和材料

说明：除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上的化学试剂，所用水符合GB/T 6682一级水的要求。

5.1 无水偏硼酸锂：取含水偏硼酸锂($\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，在铂金皿中于700℃脱水7 min~10 min，待水分烤干后，磨碎装瓶备用。或用市售无水偏硼酸锂。

5.2 盐酸： $\rho=1.19$ g/mL。

5.3 硝酸： $\rho=1.42$ g/mL。

5.4 王水：用3份盐酸(见5.2)与1份硝酸(见5.3)混合。

5.5 王水溶液(5+95)：用5份王水(见5.4)与95份水混合，现用现配。

5.6 单元素标准储备溶液：用有证标准物质配制，具体配制方法参见附录A；也可购买市售有证的单元素标准储备溶液。

5.7 多元素混合校准溶液：用单元素标准储备溶液(见5.6)配制多元素混合校准溶液，也可用市售(有证标准物质)混合标准储备溶液用王水溶液(5+95)(见5.5)稀释得到。配制的校准溶液系列的元素组合、质量浓度和内标元素见表2，校准溶液的介质为5 g/L 的偏硼酸锂和王水溶液(见5.5)，保存期限为1个月。

5.8 镧内标溶液(250 $\mu\text{g/mL}$)：分取镧标准储备溶液(见5.6)50.00 mL，放在1000 mL 容量瓶中，用王水溶液(5+95)(见5.5)定容至刻度。

5.9 校准空白溶液：称取0.25 g 无水偏硼酸锂(见5.1)于100 mL 烧杯中，用30 mL 王水溶液(5+95)(见5.5)溶解，转移至50 mL 容量瓶中，准确加入2.0 mL 镧内标溶液(见5.8)后，用王水溶液(5+95)(见5.5)定容至刻度，摇匀备用。

表 2 校准溶液系列的元素组合、质量浓度和内标

校准溶液编号	元素组合	系列0 ug/ml	系列1 pg/mL	系列2 μg/ml	系列3 μg/mL	系列4 ug/mL	系列5 pg/mL	内标元素(Cd) μg/mL
校准溶液1	Si	0	50.0	100	200	300	500	10
	Al、Fe	0	20.0	50.0	100	200	300	
	Ca、Mg	0	10.0	25.0	50.0	100	200	
	K、Na	0	5.00	10.0	25.0	50.0	100	
校准溶液2	Ti、Mn	0	5.00	10.0	20.0	30.0	50.0	10
	P、Ba	0	0.20	1.00	5.00	10.0	20.0	
	Sr	0	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	

5.10 氩气： $\phi(\text{Ar})\geq 99.996\%$ 。

6 仪器设备

6.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪：光学分辨率小于0.009 nm(200 nm处)。

6.2 马弗炉：最高温度1000℃以上，控温精度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 。

6.3 超声波清洗器：温度为室温。

6.4 石墨坩埚：具体尺寸参见附录B，也可使用市售类似产品。

6.5 分析天平：感量0.1 mg。

6.6 瓷坩埚：30 mL。

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

7 样品

7.1 按照GB/T 14505的相关规定，稀土矿石样品的加工粒径小于74 μm。样品在105℃ $\pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中预干燥2 h~4 h,然后置于干燥器中冷却至室温。

7.2 称取0.1 g 样品，精确至0.1 mg。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所有试剂取自同一试剂瓶，加入同等的量，采用与样品分解相同的试验步骤。

8.2 验证试验

随同样品分析基体相似、含量相近的有证标准物质，制备验证试验溶液。

8.3 样品分解

8.3.1 称取0.5 g(精确至0.01 g)无水偏硼酸锂(见5.1)置于石墨坩埚(见6.4)中，再将样品(见7.2)置

于无水偏硼酸锂之上，并与其充分混匀。

8.3.2 将石墨坩埚(见6.4)放入30 mL 瓷坩埚(见6.6)中，并将其放置在已升温至1000℃的马弗炉(见6.2)中，在1000℃条件下熔融15 min。

8.3.3 在100 mL 烧杯中倒入约25 mL 王水溶液(5+95)(见5.5)。从马弗炉中取出瓷坩埚，将石墨坩埚中的熔融物立即倒入已备有王水溶液的烧杯中。

8.3.4 将烧杯放入超声波清洗器(见6.3)中，在超声波清洗器水浴中溶解熔盐15 min~20 min。待熔盐完全溶解后，将溶液转移至100 mL 容量瓶中，准确加入4.0 mL 镉内标溶液(见5.8)，用王水溶液(5+95)(见5.5)稀释至刻度，摇匀，待测。

8.4 测定

8.4.1 按照电感耦合等离子体原子发射光谱仪操作说明书规定条件启动仪器，并调节至最佳工作状态(参见附录C)，仪器稳定至少30 min。

8.4.2 建立分析方法，选择元素和波长(参见附录D)，编制样品分析表。

8.4.3 绘制校准曲线：以多元素混合校准溶液(见5.7)系列中待测元素的质量浓度为横坐标、待测元素谱线强度为纵坐标建立校准曲线。校准曲线每点数据至少采集3次，取平均值。

8.4.4 测定每批样品时，同时测定实验室空白溶液(见8.1)和标准物质溶液(见8.2)。

8.4.5 样品测定中间用王水溶液(5+95)(见5.5)清洗系统。

9 试验数据处理

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

$$w(B) = \frac{I_{\text{样}} - I_{\text{空}}}{I_{\text{标}} - I_{\text{空}}} \times K_B \quad \dots \dots \dots (1)$$

数值以“%”表示时，按式(2)计算：

$$w(B) = \frac{(I_{\text{样}} - I_{\text{空}})V}{m \times 10^6} \times K_B \quad \dots \dots \dots (2)$$

式(1)和式(2)中：

$I_{\text{样}}$ —— 样品测定溶液(见8.3.4)中待测成分的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

$I_{\text{空}}$ —— 空白溶液(见8.1)中待测成分的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V —— 样品测定溶液(见8.3.4)的总体积，单位为毫升(mL)；

m —— 称取样品(见7.2)的质量，单位为克(g)；

K_B —— 待测元素的氧化物转化系数。

测定结果按GB/T 14505表示为： $\times\times.\times\times\%$ 、 $\times.\times\times\%$ 、 $0.\times\times\times\%$ 、 $\times\times\times\mu\text{g/g}$ 、 $\times\times.\times\mu\text{g/g}$ 、

$\times.\times\times\mu\text{g/g}$ 、 $0.\times\times\mu\text{g/g}$ 。计算结果除铈和钡外，其他元素以氧化物形式报出，分析元素与氧化物转化系数参见附录E。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，得到偏硼酸锂熔融—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定稀土矿石中二氧化硅、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、铈和钡含量的重复性和再现性(即方法精密度)，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) (置信概率95%)。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) (置信概率95%)。再现性限(R) 按表3所列方程式计算。

表 3 方法精密度

成分	水平范围(m)	重复性限(r)	再现性限(R)
SiO ₂	20.86~70.92	$r=0.22+0.007m$	$R=0.70+0.023m$
Al ₂ O ₃	2.31~19.00	$r=0.029+0.036m$	$R=0.25+0.050m$
TFe ₂ O ₃	0.71~20.77	$r=0.032m$	$R=0.061+0.11m$
CaO	0.029~21.35	$r=0.007+0.038m$	$R=0.31m0.6$
MgO	0.231~3.04	$r=0.008+0.034m$	$R=0.015+0.27m$
K ₂ O	0.93~5.52	$r=0.010+0.047m$	$R=0.19+0.054m$
Na ₂ O	0.064~2.14	$r=0.019+0.078m$	$R=0.031+0.30m$
TiO ₂	0.018~1.08	$r=0.001+0.057m$	$R=0.003+0.20m$
MnO	0.052~0.72	$r=0.002+0.047m$	$R=0.003+0.14m$
P ₂ O ₅	0.0073~2.18	$r=0.003+0.031m$	$R=0.004+0.15m$
Sr	6.92~875	$r=1.88+0.047m$	$R=2.11m0.6$
Ba	15.8~18637	$r=5.64+0.034m$	$R=0.42m$

注1:精密度数据是依据GB/T6379.2,由12家实验室对5个含量水平的样品,分别在重复性条件下测定4次,对数据剔除离群值后计算得到。

注2:元素Sr和Ba质量分数以“ $\mu\text{g/g}$ ”表示,其余成分以“%”表示。

11 正确度

按GB/T 6379.4规定的方法,选择3个不同含量范围的稀土矿石国家有证标准物质,在12家实验室间进行方法正确度试验,得到的方法正确度相关数据参见附录F。

12 质量保证和控制

12.1 制备校准溶液应该补加和样品同量的偏硼酸锂,保持样品和校准溶液的基体尽量相近。

12.2 校准曲线的相关系数大于或等于0.999。

12.3 如石墨坩埚中的熔融体不能全部倒出,发生粘坩底的现象,可以适当减少样品或增加熔剂称样量,以增加熔剂和样品的质量比。

12.4 分析每批样品时,应同时进行空白试验、重复试样、标准物质分析,且符合DZ/T 0130的要求。

12.5 制备校准溶液时注意元素间的相容性和稳定性,并对单元素标准储备溶液进行核查,以避免杂质影响标准的准确度。新配制的校准溶液转移至干净的聚丙烯瓶中保存,并定期核查其稳定性。

附录 A
(资料性)
元素标准储备溶液的配制

警示——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。

A.1 硅标准溶液[p(Si)=10.00 mg/mL]

准确称取经1000℃灼烧1 h的光谱纯二氧化硅(SiO₂)10.6960 g,置于铂坩埚中,加5 g无水碳酸钠,混匀,再覆盖少许Na₂CO₃于1000℃加热熔融5 min~10 min,冷却,于聚四氟杯加热煮沸水提取,溶解于水后。将溶液移入500 mL塑料容量瓶中,稀释至刻度,冷却至室温,摇匀。

A.2 铝标准溶液[p(Al)=10.00 mg/mL]

准确称取5.0000 g金属铝(Al,纯度99.95%),置于烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加入100 mL盐酸溶液(1+1)及少量硝酸微热溶解。将溶液移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.3 铁标准溶液[p(Fe)=10.00 mg/mL]

准确称取5.0000g高纯铁丝(Fe,纯度99.95%),置于烧杯中,加入100 mL盐酸溶液(1+1),低温加热溶解。冷却后将溶液移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.4 钙标准溶液[p(Ca)=5.000 mg/mL]

准确称取经105℃~110℃干燥1 h的高纯碳酸钙(CaCO₃)6.2430 g,置于烧杯中,加入100 mL水,再加入100 mL盐酸溶液(1+1)至溶解。将溶液移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.5 镁标准溶液(p(Mg)=5.000 mg/mL)

准确称取800℃灼烧1 h的光谱纯氧化镁(MgO)4.1457 g,置于烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加入100 mL盐酸溶液(1+1)微热溶解。将溶液移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.6 钾标准溶液[p(K)=2.000 mg/mL]

准确称取经500℃灼烧0.5 h的光谱纯氯化钾(KCl)1.9066 g,置于烧杯中,溶于少量水后,加入100 mL盐酸溶液(1+1),移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.7 钠标准溶液[p(Na)=2.000 mg/mL]

准确称取500℃灼烧1h的光谱纯氯化钠(NaCl)2.5421g,置于烧杯中,溶于少量水后,加入100 mL盐酸溶液(1+1),移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.8 钛标准溶液[p(Ti)=1.000 mg/mL]

准确称取0.50000 g海绵钛(Ti),置于烧杯中,加入250 mL盐酸(1+1),低温加热至溶解。冷却后移入500 mL容量瓶中,用盐酸溶液(1+1)稀释至刻度,摇匀。

A.9 锰标准溶液[p(Mn)=1.000 mg/mL]

准确称取经105℃烘2 h的光谱纯四氧化三锰(Mn_3O_4)0.6942g,置于烧杯中,加入50 mL浓盐酸,加热至溶解。冷却后移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.10 磷标准溶液[p(P)=1.000 mg/mL]

准确称取105℃干燥1h的高纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4)2.1966g,液(1+1),移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。加水溶解后,加入100 mL盐酸溶

A.11 镉标准溶液[p(Cd)=5.000 mg/mL]

准确称取2.8550 g高纯氧化镉(CdO),置于烧杯中,加入100 mL硝酸溶液(1+1),加热至溶解。冷却后移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.12 钡标准溶液[p(Ba)=1.000 mg/mL]

准确称取经105℃干燥2 h的高纯碳酸钡(BaCO_3)0.71850 g,置于烧杯中,加入水及100 mL硝酸溶液(1+1),加热至溶解。冷却后移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.13 锶标准溶液[p(Sr)=1.000 mg/mL]

准确称取经70℃干燥2 h的高纯硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)1.2077 g,置于烧杯中,用水润湿。加入100 mL硝酸溶液(1+1),低温加热至溶解。冷却后移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

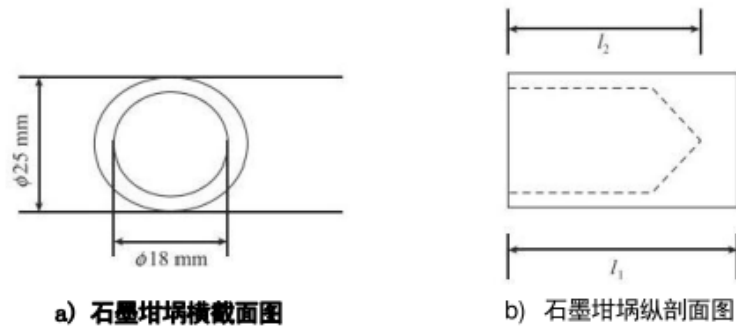
附录 B
(资料性)
石墨坩埚

B.1 石墨坩埚的制作

石墨坩埚由低密度高纯石墨棒车制而成。

B.2 石墨坩埚的尺寸

根据分析方法要求设计的坩埚，具体尺寸见图B.1：



标引序号说明：

l_1 ——35 mm;

l_2 ——26 mm.

注：石墨坩埚尺寸：内径18 mm，外径25 mm，壁厚3.5 mm，内部深26mm，外部高35 mm。

图 B.1 石墨坩埚尺寸图

B.3 石墨坩埚清洁

取用过的石墨坩埚一个，选择与坩埚内径一致的麻花钢钻头一支，把钻头放入坩埚内，稍微用力旋转钻头，把坩埚内壁上的附着物和石墨粉刮掉并倒出，使内壁干净光洁。

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/818113131076006107>