

锆英砂化学分析方法
钡的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法

编

制

说

明

(讨论稿)

国家钨与稀土产品质量监督检验中心

2019年11月20日

锆英砂化学分析方法

钡的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

一、工作简况

1.1 项目背景

锆英砂是一种以锆的硅酸盐为主要组成的矿物，是生产锆合金和锆化合物的最主要原料。锆英砂作为生产原料，其中的钡还可能随着生产工艺在产品中富集，超过安全标准，企业用高钡原料生产出的产品由于重金属超标而无法销售，造成严重的经济损失。我国锆英砂是短缺的，大量的锆英砂依赖于国外进口，我国现行的标准中对锆英砂中的钡并无相关检测和限量标准，这使得大量进口的锆英砂中的钡含量无法有效监测监管，检测机构也没有准确规范的方法遵循，无法比对仲裁检测结果，而这些有毒元素随着下游生产进入人们的日常生活中，对环境和人们健康造成了危害。

本标准旨在确定一种准确可靠的分析方法测定锆英砂中的钡含量。试样先用过氧化钠和无水碳酸钠在高温下熔融，再用去离子水浸取熔块，过滤，弃去滤液，沉淀分别用碳酸钠溶液和去离子水洗涤至无硫酸根为止；将沉淀连同滤纸置于硝酸和高氯酸混合液中，加热使沉淀溶解至清，在稀硝酸介质中用 ICP-OES 测定试液中钡的含量。

1.2 任务来源

根据全国有色金属标准化技术委员会《关于转发 2019 年第一批有色金属国家、行业、协会标准制（修）定项目计划的通知》（有色标委[2019] 10 号）精神，有国家钨与稀土产品质量监督检验中心负责起草《锆英砂化学分析方法 钡的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》行业标准，江西省晶安科技股份有限公司、江西金源有色地质测试有限公司参加起草。计划编号为 2018-2038T-YS，项目完成年限为 2020 年。

1.3 标准项目编制组情况

国家钨与稀土产品质量监督检验中心是一个兼备产品分析、研究和标准制定的机构，中心一直致力于标准化工作服务，2017 年 11 月中心牵头起草的首个国家标准《稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 第 19 部分：砷、汞量的测定》通过与会专家的审定，并经与会专家一致认为到国际先进水平，将于 2018 年正式发布实施；牵头起草的 3 项稀土行业标准已于 2016 年发布实施；《铈镨富集物化学分析方法：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》等两项行业标准已获工信部项目批准，正在积极制定中；同时，我中心还致力于国际标准的制定工作，成为国际标准化组织稀土技术委员会中方的专家单位之一，积极参与国际标准会议，提交相关提案，积极参与由中国牵头制定的稀土术语标准工作组的相关工作。

国检中心目前配备了包括 ICP-MS、ICP-OES、GD-MS、激光粒度仪等一大批国际先进的检测设备，通过国家级认证的检测能力有 19 类 80 个产品 278 个参数，通过省级认证的检测能力有 120 个产品 1292 项参数，检测能力已覆盖钨、稀土、铜铝、氟盐化工等多个赣州支柱产业，拥有博士 3 人，硕士 16 人，本科生若干的高水平的检测队伍。

本标准参与起草单位还包括江西省晶安科技股份有限公司、江西金源有色地质测试有限公司及广东省工业分析测试中心。

本标准主要起草人：

1.4 主要工作过程

国家钨与稀土产品质量监督检验中心在接到标准制订任务后，立刻成立了标准编制组，并召开了标准编制工作启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

(1) 2019年2月，接到有色标委会标准制定任务通知《关于转发2019年第一批有色金属国家、行业、协会标准制(修)定项目计划的通知》(有色标委[2019]10号)后，填写了“推荐性行业标准项目任务书”，并成立了标准编制小组。

(2) 2019年5月在乌鲁木齐召开的有色金属标准工作会议对本标准任务进行了落实，并形成了会议纪要。

(3) 2019年6月组织本标准编制小组召开了内部工作会议，进一步明确了工作分工，确定标准编审原则，初步确定可行的试验方案。

(4) 2019年12月标准编制工作组完成了相应分析方法样品的收集和相关研究工作，形成了《锆英砂化学分析方法 钡的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》草案稿及其试验报告，连同验证样品一起分别寄往江西省晶安科技股份有限公司、江西金源有色地质测试有限公司及广东省工业分析测试中心三家验证单位。

二、标准编制原则

(1) 符合性：该标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

(2) 合理性：本标准是在进行充分调研的基础上编制的，符合相关企业的需求，具有非常重要的现实意义。

(3) 先进性：本标准涉及的内容及技术水平处于当前国内先进水平。

三、标准主要内容的确定依据

本标准是首次制定，并且是在充分调研了相关企业的实际生产水平及需求后完成的。

3.1 钡元素测量范围的选择

在确定本标准中钡元素的测定范围时，我们进行了大量的调研工作，根据相关企业关注的重点问题，及其多年的生产实际情况和收集的样品数据，并结合日常检测样品的实际情况，最终确定本标准中钡元素的测定范围为0.003%—0.3%。

3.2 试样前处理方式的确定

用酸通常不能完全溶解锆英砂，即使加热后也仍有难溶物存在，故选用无水过氧化钠和无水碳酸钠通过碱熔的方式对锆英砂进行前处理，熔融物冷却后可完全溶于酸溶液中。分别试验了不同无水过氧化钠和无水碳酸钠的加入量情况，最终确定加入2.0g无水碳酸钠和2.0g无水过氧化钠为宜。

3.3 试样浸取方式的选择

采用两种不同浸取方式对同一试样进行试验：(1) 样品熔融后用水浸取，然后直接加硝酸酸化上机测定；(2) 样品熔融后用水浸取，过滤，弃去滤液，滤渣用硝酸和高氯酸溶解后上机测定，结果见表3-1。由表可知，当采用浸取后直接酸化上机测定的方式，样品可能浸取不完全导致结果偏低，试验结果重复性也不好，而且直接浸取试液体积不好控制，影响后面定容。故本方法选择浸取后过滤再酸溶滤渣的方式。

表 3-1 不同浸取方式的试验结果

浸取方式	Ba 含量实验结果 (%)								
	浸取后直接酸化	0.21	0.23	0.19	0.20	0.26	0.29	0.21	0.23
浸取后过滤溶解滤渣	0.25	0.26	0.27	0.26	0.27	0.28	0.27	0.25	0.26

3.4 坩埚的选择

在相同试验条件下采用铁坩埚、镍坩埚、刚玉坩埚和银坩埚四种坩埚进行了空白试验，结果显示使用铁坩埚、镍坩埚和刚玉坩埚的空白值都过高且不稳定，而且镍坩埚碱溶后会生成氢氧化镍沉淀导致后续过滤困难，延长实验时间，但银坩埚空白值非常低，故本方法选择使用银坩埚作为熔融的容器。

3.5 共存离子的干扰情况

根据锆英砂的主要组成成分和试样称样量，按照试验步骤，对测定溶液中的共存元素及其最大加入量进行了单元素干扰试验和综合元素干扰试验。试验结果表明：试液中 300 mg 硅、50 mg 铝、50 mg 铁、10 mg 钪、100 mg 钙、200mg 锆对测定无干扰。

3.6 试验熔融温度的选择

试验选择一个已知 Ba 含量 (0.014 %) 的锆英砂样品，按照实验步骤对熔融温度进行了条件试验：当熔融温度分别为 1000℃、900℃、850℃和 800℃时，测得的试样结果分别为 0.014%、0.015%、0.014%和 0.014%，可见当熔融温度达到 800℃时，试样结果已稳定，故选择熔融温度为 800℃。

3.7 方法精密度试验

按实验条件对 3 个锆英砂试样分别进行 7 次测定，依据试验结果统计平均值及其相对标准偏差 (RSD)，结果列入表 3-2。从表中数据可看出相对标准偏差 RSD<5%，符合相关测试要求。

表 3-2 方法精密度试验

样品名称	测定值	平均值	RSD (%)
W(Ba)0.26	0.25,0.27,0.27,0.26,0.26,0.27,0.26	0.263	2.88
W(Ba)0.052	0.051,0.056,0.050,0.055,0.053,0.049,0.052	0.0523	4.90
W(Ba)0.089	0.081,0.092,0.082,0.090,0.089,0.085,0.086	0.0864	4.76

3.8 加标回收试验

分别称取 5 个已知钡含量的样品 2 份，1 份做本底，另外 1 份根据其本底值加入相应含量的钡标准溶液，按实验方法处理后进行测定，结果见表 3-3。由表中结果可知：，样品的加标回收率在 93.6%~103.0%，能够满足实际样品分析对准确度的要求。

表 3-3 加标回收试验

本底值 (mg/L)	加入值 (mg/L)	测得值 (mg/L)	回收率 (%)
0.56	1	1.46	93.6
1.12	2	3.04	97.4
5.68	5	10.85	101.6
12.52	10	22.89	101.6
18.58	20	39.74	103.0

四、标准水平分析

经查,本标准目前尚无相应的国际标准。本标准具有较高的灵敏度和重现性,测定范围广,能满足锆英砂行业生产发展的要求,具有非常重要的现实意义,符合我国现阶段的具体实际,达到国内先进水平。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本标准与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

六、标准中的专利及涉及知识产权

本标准起草过程中,没有检索到专利和知识产权问题。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写,本标准起草过程中未发生重大的分歧意见。

八、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为行业标准,供相关组织参考采用。

九、贯彻标准的要求和措施建议

无。

十、废止现行有关标准的建议

本标准为新制定标准,无废止其它标准的建议。

十一、其他应予说明的问题

无。

十二、标准实施的预期作用

本标准是在充分调研锆英砂生产使用、销售企业实际情况的基础上制定的,本标准具有较高的灵敏度和重现性,分析结果准确、可靠,对产品质量控制和公平贸易方面将产生重要影响。