锆英砂化学分析方法

钡含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编

制

说

明

（送审稿）

国家钨与稀土产品质量监督检验中心

2020年10月

**锆英砂化学分析方法**

**钡含量的测定**

**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. **任务来源**

根据《工业和信息化部办公厅关于印发2018年第四批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科〔2018〕73号）精神，由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 钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》行业标准，江西晶安高科技股份有限公司、广东省工业分析测试中心、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司参与起草。计划编号为2018-2038T-YS，项目完成年限为2020年。项目归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

* 1. **主要参加单位和工作成员及其所作的工作**

国家钨与稀土产品质量监督检验中心于2007年6月经国家质检总局批准筹建，2008年建成，2009年投入运行，2010年10月正式通过国家质检总局和国家认监委验收，是全国唯一的钨与稀土产品质量监督国家级法定技术机构，直属于江西省市场监督管理局，是独立公正的第三方检测机构。其主要职能是开展钨与稀土等有色金属矿产品检验、地质实验测试、环境监测与检验、检测技术培训和有色金属领域内科学技术研究、开发与推广，以及标准研究与制定等工作。近年来，中心参与了我国首批1个稀土国际标准的立项申请工作，以及2个稀土国家标准外文版翻译校核工作；主导制定国家标准1项、行业标准5项、省地方标准7项；参与制定国家和行业标准12项。

本文件起草单位：国家钨与稀土产品质量监督检验中心、江西晶安高科技股份有限公司、广东省工业分析测试中心、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司。本文件主要起草人：×××、×××、×××。

其中国家钨与稀土产品质量监督检验中心负责样品的收集和分发，完成了分析方法研究工作，撰写了标准文稿、编制说明和研究报告。江西晶安高科技股份有限公司负责对研究报告中条件实验进行了验证，并提供了实验样本的精密度数据。广东省工业分析测试中心、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司提供了实验样本的精密度数据，并对标准文稿等提出了相应的修改意见。

* 1. **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。

**1.3.1 起草阶段**

（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4-5月，编制组填写了“标准制（修）订项目落实任务书”，开展了国内外标准查新工作，研究参考了相关技术资料，编制小组据此确定了本标准制定的基本技术路线。

（3）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，江西省晶安高科技股份有限公司为第一验证单位，广东省工业分析测试中心、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司等3家单位为第二验证单位。

（4）2019年5～11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 钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的讨论稿、试验报告、征求意见表等，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

（5）2019年12月，陆续收到各验证单位的研究报告及反馈意见，对参与验证单位的意见和建议进行汇总处理，对讨论稿进行修改，完善实验报告，撰写编制说明。

（6）2019年12月5日～7日由全国有色金属标准化技术委员会主持，在广东深圳召开标准讨论会，来自广东省工业分析测试中心、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、江西金源有色地质测试有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、国核宝钛锆业股份有限公司、宝钛集团有限公司、北矿检测技术有限公司、长沙矿冶研究院、西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司等单位的二十余位专家代表参会，会上各位专家对本标准（讨论稿）提出了修改意见。

（7）深圳会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对讨论稿进行进一步的修改完善，形成了《锆英砂化学分析方法 钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿。

**1.3.2 征求意见阶段**

（1）编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开和会议等形式对《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》征求意见稿征询意见。

（2）2020年9月22日～25日，参加全国稀有金属标准化技术委员会在湖南长沙召开的标准预审会。会上宝鸡钛业股份有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、宝钛集团有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、深圳清华大学研究院、天齐锂业（射洪）有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司等单位的四十余位专家代表，对本标准征求意见稿、编制说明、试验报告进行了细致的讨论。

（3）征求意见阶段，共向20家单位发送了《锆英砂化学分析方法 钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿），收到回函的单位数为20个，回函并有建议或意见的单位数为8个，详见征求意见稿意见汇总处理表。征求意见覆盖了生产企业、使用企业、科研院所、检测机构等，范围广泛且具代表性，编制组根据意见对征求意见稿进行修改完善，于2020年10月形成了《锆英砂化学分析方法 钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（送审稿）。

**二、标准化文件编制原则**

2.1 符合性：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》、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。

2.2 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。

2.3 先进性：本文件涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。

**三、标准化文件主要内容的确定依据**

本文件是首次制定，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。通过选择合适的前处理方式，确定分析线，建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锆英砂中钡含量的分析方法。

**3.1 钡元素测量范围的选择**

在确定本文件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0.0020 %—0.30 %。

**3.2 坩埚的选择**

本文件采用碱熔分解样品，试验分别采用了铁坩埚、镍坩埚、刚玉坩埚和银坩埚进行了7次空白实验，结果见表3-1。从表中可以看出，使用铁坩埚、镍坩埚和刚玉坩埚的空白值都过高且很难控制，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，故本方法选择使用银坩埚作为熔融的容器。经过第一验证单位（江西晶安高科技股份有限公司）试验，与起草单位结论一致。

表3-1 不同坩埚的空白试验结果

|  |  |
| --- | --- |
| 坩埚种类 | 空白浓度（mg/L） |
| 铁坩埚 | 0.17 | 0.15 | 0.24 | 0.26 | 0.15 | 0.20 | 0.15 |
| 镍坩埚 | 0.32 | 0.38 | 0.30 | 0.25 | 0.36 | 0.38 | 0.30 |
| 刚玉坩埚 | 0.24 | 0.29 | 0.25 | 0.27 | 0.31 | 0.27 | 0.35 |
| 银坩埚 | 0.0063 | 0.0046 | 0.0025 | 0.0035 | 0.0055 | 0.0030 | 0.0059 |

**3.3 助熔剂用量的选择**

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，参考工业中锆英砂分解工艺，本标准选用无水过氧化钠和无水碳酸钠通过高温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，结果见表3-2。从表中可以看出，随着碳酸钠和过氧化钠用量的增加，样品Ba含量结果并无变化，故选择碳酸钠和过氧化钠的用量为2.0 g。经过第一验证单位（江西晶安高科技股份有限公司）试验，与起草单位结论一致。

表3-2 助熔剂用量条件试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 碳酸钠加入量（g） | 4.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 |
| 过氧化钠加入量（g） | 5.0 | 4.0 | 3.0 | 2.0 |
| 试样结果（%） | 0.052 | 0.053 | 0.052 | 0.052 |

**3.4 试验熔融温度的选择**

为选择适当的样品熔融温度，本试验对同一样品进行了一系列熔融温度的探索试验，结果见表3-3。

表3-3 熔融温度条件试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 熔融温度（℃） | 650 | 700 | 750 | 800 |
| 试样结果（%） | 0.24 | 0.26 | 0.25 | 0.26 |

从表3-3中可知，当熔融温度达到700℃时，样品结果已稳定，考虑到成本和坩埚腐蚀问题，最终熔融温度选择700℃。经过第一验证单位（江西晶安高科技股份有限公司）试验，与起草单位结论一致。

**3.5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3-4。由表可知，当采用浸取后直接酸化上机测定的方式，试液中基体和钠盐干扰导致结果偏低，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3-4 不同浸取方式的试验结果

|  |  |
| --- | --- |
| 浸取方式 | Ba含量试验结果（%） |
| 浸取后直接酸化 | 0.21 | 0.23 | 0.19 | 0.20 | 0.26 | 0.29 | 0.21 | 0.23 | 0.25 |
| 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 |

为验证所选浸取方式的可靠性，收集了上述第二种浸取方式中的滤液，并测定其中钡的浓度。试验选择了两个样品分别做平行试验，将滤液收集并定容于100 mL的容量瓶中，上机测定，结果见表3-5：

表3-5 滤液中钡的浓度试验

|  |  |
| --- | --- |
| 样品名称 | 滤液中钡的浓度（mg/L） |
| 样品A1 | 0.006 |
| 样品A2 | 0.008 |
| 样品B1 | 0.004 |
| 样品B2 | 0.005 |

由表3-5可知，滤液中钡的质量浓度低于本方法检出限，可忽略不计，因此，滤液中的钡含量对样品的钡含量测定结果无影响。经过第一验证单位（江西晶安高科技股份有限公司）试验，与起草单位结论一致。

**3.6 共存离子的影响**

锆英砂样品中含有大量的硅和锆元素及少量的钙、铪、铁、铝等元素，为了测定的准确性，考虑了测试液中上述元素可能存在的干扰，试验在含有1 mg钡的溶液中分别加入不同的干扰物质，然后上机测定其钡量，计算其回收率，结果见表3-6。由表可知，试液中300 mg硅、50 mg铝、50 mg铁、10 mg铪、100 mg钙、200 mg锆对测定无干扰，试液中共存的其他元素含量很低，不干扰测定。经过第一验证单位（江西晶安高科技股份有限公司）试验，与起草单位结论一致。

表3-6共存元素干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入Ba量（mg） | 共存离子 | 共存离子加入量（mg） | 测得Ba量（mg） | 回收率（%） |
| 1.00 | Si | 300 | 0.96 | 96 |
| 1.00 | Al | 50 | 1.10 | 110 |
| 1.00 | Fe | 50 | 0.98 | 98 |
| 1.00 | Hf | 10 | 1.08 | 108 |
| 1.00 | Ca | 100 | 1.04 | 104 |
| 1.00 | Zr | 200 | 0.95 | 95 |
| 1.00 | Si+Al+Fe+Hf+Ca+Zr | 300+50+50+10+100+200 | 1.02 | 102 |

**3.7 工作曲线的绘制**

本试验标准溶液的浓度设置为0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1 .00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L，将上述浓度的标准溶液进行上机测定，由图1、图2可知，两条分析谱线的线性相关系数均大于0.9999。

图1 Ba 233.527分析谱线的线性图

图2 Ba 230.424分析谱线的线性图

**3.8 方法测定下限的确定**

重复11次空白试验，对11份空白溶液进行测定，并以3倍空白标准偏差计算检出限。以连续测定11次空白值标准偏差10倍对应的浓度按0.2 g定容至100 mL计算作为分析方法的测定下限，结果见表3-7。结果表明，锆英砂中钡含量的测定下限为0.0010 %，该方法检出限较低，满足测定范围要求。

表3-7 方法测定下限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定值(μg/mL） | 平均值（μg/mL） | S | 检出限（μg/mL） | 测定下限（%） |
| 0.023, 0.016, 0.018, 0.020，0.011, 0.012, 0.010, 0.014，0.024, 0.022, 0.021 | 0.0174 | 0.0050 | 0.0151 | 0.0010 |

第一验证单位（江西晶安高科技股份有限公司）的方法测定下限见表3-8.由表可知，锆英砂中钡含量的测定下限为0.0012 %，该方法满足测定范围要求，与起草单位结论一致。

表3-8 一验的方法测定下限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定值(mg/L） | 平均值（μg/mL） | S | 检出限（μg/mL） | 测定下限（%） |
| 0.025, 0.020, 0.028, 0.015,0.011, 0.012, 0.022, 0.018,0.019, 0.0198, 0.028 | 0.0198 | 0.00576 | 0.0173 | 0.0012 |

**3.9 加标回收试验**

分别称取4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3-9。由表中结果可知：样品的加标回收率在95.5%～103.7%之间，能够满足实际样品分析对准确度的要求。

表3-9 加标回收试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 本底值（μg/mL） | 加入值（μg/mL） | 测得值（μg/mL） | 回收率（%） |
| 0.052 | 0.10 | 0.15 | 98.0 |
| 2.63 | 2 | 4.54 | 95.5 |
| 4.26 | 5 | 9.41 | 103.0 |
| 12.52 | 10 | 22.89 | 103.7 |

第一验证单位（江西晶安高科技股份有限公司）的加标回收试验结果见表3-10。由表可知，各样品的加标回收率在96.5%～103.4%之间，说明该方法测定结果准确可靠，与起草单位结论一致。

表3-10 一验的加标回收试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 本底值（μg/mL） | 加入值（μg/mL） | 测得值（μg/mL） | 回收率（%） |
| 0.049 | 0.10 | 0.15 | 101.0 |
| 2.53 | 2 | 4.46 | 96.5 |
| 4.12 | 5 | 9.29 | 103.4 |
| 12.41 | 10 | 22.39 | 99.8 |

**四、主要试验（或验证）的分析**

 按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的内容，通过对国家钨与稀土产品质量监督检验中心、江西晶安高科技股份有限公司、广东省工业分析测试中心、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司五家单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出不同含量梯度的重复性限和再现性限。

**4.1 样品数据对比**

起草单位与验证单位的试验结果统计对比见表4-1。

表4-1 钡含量的试验结果对比

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验单位 | 水平 1 | 水平 2 | 水平 3 | 水平 4 |
| *‾X* | s | *‾X* | s | *‾X* | s | *‾X* | s |
| 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | 起草 | 0.00206 | 8.03E-05 | 0.0526 | 0.00250 | 0.0869 | 0.00210 | 0.265 | 0.00632 |
| 江西晶安高科技股份有限公司 | 一验 | 0.00201 | 4.42E-05 | 0.0522 | 0.00140 | 0.0854 | 0.00101 | 0.266 | 0.00709 |
| 广东省工业分析测试中心 | 二验 | 0.00211 | 8.76E-05 | 0.0517 | 0.00191 | 0.0867 | 0.00247 | 0.263 | 0.0102 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 二验 | 0.00203 | 7.61E-05 | 0.0522 | 0.00104 | 0.0864 | 0.00119 | 0.283 | 0.00872 |
| 国合通用（青岛）测试评价有限公司 | 二验 | 0.00201 | 7.54E-05 | 0.0509 | 0.00101 | 0.0852 | 0.00148 | 0.272 | 0.00743 |

采用格拉布斯检验方法，分别对五家单位中钡含量的平均数据进行异常值情况分析，结果见表4-2。

表4-2 不同钡含量样品分析结果异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | *‾X* / % | 标准偏差s/% | G1/% | G5/% | 舍弃界限值n=5，a=0.05 | 结论 |
| 水平1 | 0.00204 | 0.0000422 | 0.711 | 1.659 | 1.71 | 无异常值 |
| 水平2 | 0.0519 | 0.000653 | 1.531 | 1.072 | 1.71 | 无异常值 |
| 水平3 | 0.0861 | 0.000773 | 1.164 | 1.035 | 1.71 | 无异常值 |
| 水平4 | 0.270 | 0.00811 | 0.863 | 1.603 | 1.71 | 无异常值 |

**4.2 方法的重复性限和再现性限**

**4.2.1 重复性**

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的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4-3数据采用线性内插法求得：

表4-3

|  |  |
| --- | --- |
| *w*Ba/% | *r/%* |
| 0.0020 | 0.0003 |
| 0.052 | 0.005 |
| 0.086 | 0.005 |
| 0.27 | 0.03 |

**4.2.2 再现性**

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表2给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对值差不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表4-4数据采用线性内插法或外延法求得。

表4-4

|  |  |
| --- | --- |
| *w*Ba/% | *R/%* |
| 0.0020 | 0.0003 |
| 0.052 | 0.005 |
| 0.086 | 0.006 |
| 0.27 | 0.04 |

**五、文件中涉及专利的情况**

本文件不涉及专利问题。

1. **本文件的预期作用**

本文件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，本文件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。

**七、采用国际标准和国外先进标准的情况**

经查，国内外无相同类型的国际标准。

**八、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

**九、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，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

**十、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。

**十一、贯彻标准的要求和措施建议**

本文件规范了锆英砂中钡元素含量的测定，有利用整个行业分析水平的提升。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

**十二、废止现行有关标准的建议**

本文件为新制定文件，无废止其它标准的建议。

**十三、其他应予说明的事项**

无

《锆英砂化学分析方法 钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》编写组

2020年10月