

铌钽矿石化学分析方法

第 3 部分：铌、钽、铁、锰和钨含量的测定

酸溶—电感耦合等离子体原子发射光谱法

(报批稿)

编制说明

河南省岩石矿物测试中心

2022 年 9 月

目 次

一、 工作简况	1
1.1 任务来源	1
1.2 编制过程	1
1.3 参加方法精密度协作试验的单位	3
1.4 主要编制人员情况	3
二、 标准编制原则和确定主要内容的依据	4
2.1 标准编制主要原则	4
2.2 确定标准主要内容的依据	5
2.3 方法精密度协作试验样品的选择	6
2.4 方法精密度、准确度试验的组织与实施	7
2.5 协作试验原始数据汇总	7
2.6 数据数理统计分析	12
2.7 分析方法重复性限和再现性限	18
2.8 正确度数据统计	21
三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果	25
3.1 不同方法比对试验验证	25
3.2 在社会样品中应用	26
3.3 在铌钽选冶项目中应用	27
3.4 实验室内分析方法精密度、准确度验证试验	30
3.5 进口仪器与国产仪器比对试验	31
3.6 技术经济论证及预期的经济效果	32
四、与国际、国内同类标准水平的对比情况	33
五、与有关现行法律、法规和标准的关系	35
六、重大分歧意见的处理经过和依据	35
七、标准作为强制性和推荐性标准的建议	35
八、贯彻标准的要求和措施建议	35
九、废止现行有关标准的建议	35
十、其他应予说明的事项	35
附件 A 方法试验条件内容	37

铌钽矿石化学分析方法 铌、钽、铁、锰和钨含量的测定 酸溶—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 任务来源

本课题来源于国土资源部公益性行业专项《铌钽钒硼矿综合利用技术与地质分析测试标准研究》。课题名称《铌钽选矿过程现代实验技术及标准物质研制》，课项目编号为 201411107-02，项目起止年限为 2014 年 1 月～2016 年 12 月，项目已通过验收（优秀）。

《铌钽矿石化学分析方法 铌、钽、铁、锰和钨含量测定 酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法》2019 年列入自然资源行业标准制修订工作计划，标准计划号：201913037。

本部分标准制定单位为：河南省岩石矿物测试中心。

1.2 编制过程

在 2015 年 5 月成立了标准编制工作组，全面开展实验工作，通过样品快速前处理技术、仪器测定条件的优化、基体及干扰研究等分析测试技术研究，完成了方法试验条件的优选、优化及技术指标测试工作；建立了满足实验测试质量规范和实际铌钽矿找矿、开采及选矿过程测定从低到高含量铌、钽、铁、锰、钨的现代实验测试技术。

2016 年 1 月，补充实验研究工作，对建立的实验测试方法进行铌钽矿全流程的技术验证，分析方法的准确度和精密度、效率等参数进行质量评述。

2016 年 5 月，项目组按照相关标准和规范的要求准备了方法精

密度协作试验样品，并于4月下发8家实验室开展方法精密度协作试验。

2016年12月，方法完成了全部精密度协作试验工作，并对协作数据进行了统计、计算，形成了标准方法文本和标准编制说明征求意见稿。

2017年7月，通过会议研讨及发放征求意见函的方式对标准方法的征求意见稿及编制说明征求了地矿行业实验室共计13家单位16人次的意见和建议，并对专家意见进行了汇总处理。

2017年8月至2021年5月，对标准征求意见稿及编制说明进行了修改完善。

2021年6月，通过向7家单位发放征求意见函的方式对标准方法及编制说明进一步补充征求意见。

2021年7月至2022年4月，对照收集的各条意见建议，对标准征求意见稿及编制说明进行修改完善，形成了标准送审稿及相关送审材料，提交至全国自然资源标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会，准备审查。

2022年04月27日，全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试分技术委员会组织实验测试技术专家组在北京召开标准审查会，对本标准送审稿进行审查。与会专家一致同意修改完善后，作为行业标准上报。专家组对标准文本、编制说明及征求意见表提出了共计162条修改意见。

根据专家的意见，2022年5月至6月对相关内容进一步验证，

对文本进行了修改，162 条意见中，采纳 156 条，未采纳 6 条。

2022 年 9 月完成归口技术委员会的全体委员投票，形成报批材料进行上报，专家对报批稿提出了 6 条修改意见，全部采纳。

1.3 参加方法精密度协作试验的单位

- (1) 国家地质实验测试中心
- (2) 核工业北京地质研究院
- (3) 国土资源部地球化学勘查监督检测中心
- (4) 河南省岩石矿物测试中心
- (5) 有色金属桂林地质矿产研究院
- (6) 中国地质科学院综合利用研究所
- (7) 陕西省地质矿产实验研究所
- (8) 安徽省地质实验研究所

1.4 主要编制人员情况

表 1-1 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	王君玉	研究生	岩矿分析	教高	37	制定项目设计书、实施方案，负责方法条件试验研究及相关编写工作。
2	李志伟	研究生	应用化学	高工	17	参与方法条件试验研究及方法质量参数测试工作和资料整理工作。
3	王 烨	研究生	岩矿分析	教高	39	制定项目设计书、实施方案。
4	张 帆	本科	安全工程	工程师	16	方法条件试验研究及验证工作。
5	王 盈	研究生	工业分析	工程师	15	方法条件试验研究工作。
6	李 振	本 科	地质工程	高工	18	测定数据统计与处理。
7	李鹏程	研究生	化学分析	工程师	14	参与方法条件试验研究工作。
8	申硕果	研究生	地质工程	工程师	9	参与方法条件试验研究工作。
9	李翠芬	研究生	选矿	高工	16	选矿试验验证工作。

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
10	张金矿	本科	岩矿鉴定	高工	28	岩矿鉴定工作。
11	仲伟路	本科	环境工程	助工	9	参与方法验证工作。
12	陈 砚	本科	排水工程	助工	8	参与样品制备工作。
13	唐艺秋	本科	信息管理	助工	3	资料管理、标准报批。

二、 标准编制原则和确定主要内容的依据

2.1 标准编制主要原则

(1) 标准编写格式上符合《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/T1.1-2020)》与《标准编写规则 第四部分：试验方法标准》(GB/T20001.4-2015)。

(2) 所确定标准方法的技术指标应满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130-2006) 要求。

(3) 分析方法标准编制依据是：针对铌钽分析现状，传统方法费时、费力，操作难度大，且有机试剂的污染无法避免；现代大型仪器方法多是采用碱熔-酒石酸提取-等离子体原子发射光谱测定铌钽。由于酒石酸不仅能络合铌钽，同时与锡、钨、钼、钛、铝等二十多个元素形成稳定的络合物，所以酒石酸的浓度及用量对不同样品是可变的，但酒石酸用量太大时，不仅盐类太高，使得方法的测定范围有限，因酒石酸等有机酸中的碳会使仪器熄火，不适用于大批量铌钽常量样品的仪器测定。本文件研究了样品分解、提取、水解和内标等关键性分析环节，解决了酸分解铌钽矿前处理技术；解决了常量铌钽在强酸性及强碱性溶液中均不稳定，极易发生水解的问题，研制了硫酸与过氧化氢混合无机酸提取代替了传统分析中使用的有机酒石酸提取的方式，减少了仪器分析的盐效应； 通过加入内标，极大降低了稀释误差；

提高了大型仪器测定常量铈、钽、铁、锰、钨的准确度。建立了大型设备测定铈钽矿石的现代实验测试技术。通过传统方法比对及选矿流程金属量平衡验证，在不同矿区应用良好；技术成熟可靠，测定灵敏度高、稳定性好，确保了方法的可行性和可操作性。

2.2 确定标准主要内容的依据

2.2.1 分析方法选择依据

2.2.1.1 国内铈钽矿中铈钽分析方法应用状况

我国目前现行钽矿石、铈矿石化学分析国家标准方法 GB/T 17415.1-2010 的第 1 部分：钽量测定。本部分规定了丁基罗丹明 B 光度法测定钽、铈矿石中钽量的方法。本部分适用于钽、铈矿石，也适用于锂、铷、铯矿石中钽量的测定；测定范围：0.0050%~1.0%钽量。钽矿石、铈矿石化学分析的国家标准方法 GB/T 17415.2-2010 的第 2 部分：铈量测定。本部分规定了硫氰酸盐光度法测定钽、铈矿石中铈量的方法；本部分适用于钽、铈矿石，也适用于锂、铷、铯矿石中铈量的测定；测定范围：0.0010%~1.0%铈量。以上铈钽的传统方法，费时、操作强度大，有机试剂的污染无法避免，且没有高含量的铈钽矿石样品分析方法。

随着科技的进步，大型仪器的开发利用与研究在国内外得到了飞速发展，电感耦合等离子体发射光谱法具有灵敏度高、检出限低、精密度和准确度好、分析速度快、分析范围宽、多元素同时测定等优点，在水样、矿石、岩石、土壤、植物及环境等样品中有广泛的应用。目前，文献报道多是采用碱熔或熔融-酒石酸提取-大型仪器等离子发射光谱测定铈钽。

2.2.1.2 国外铈钽矿中铈钽分析标准方法应用状况

爱尔兰、瑞士、意大利、奥地利、丹麦、荷兰、德国分别制定了

使用 X 荧光压片法和熔融法测定碳化物和硬质合金中铈、钽、钴、铁、锰、钼、镍、钛、钨、钒、锆含量的标准方法。澳大利亚制定了使用分光光度法测定钢铁中低含量铈钽（小于 1%）的标准方法。日本建立了利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定镍及镍合金中铈、钽、锆含量和钛合金中铈、钽、钡、锰、铁、镁、硅、铝、钒、镍、铬、锡、铜、钼、锆、钴、钇含量的标准方法。俄罗斯建立了使用 X 荧光法测定合金中铈、钽、锆、钼、钨含量的标准方法以及通过光谱法来测定稀有金属精矿中铈、钽、铝、钡、铁、钙、硅、镁、钛、锆、铬的氧化物含量的标准方法。韩国和法国分别研制了利用离子交换法测定镍合金中铈钽含量和铈铁矿中铈、钽、硅、钛、锡、铝、铁含量的标准方法。

通过查新与本方法相似的内容未检索到。

2.2.2 确定标准主要内容的依据

确定标准主要内容的依据为实验过程中各内容的条件试验,具体内容见(附件 A 方法试验条件内容)。

2.3 方法精密度协作试验样品的选择

所选精密度协作试验样品要保证均匀。从已颁布标准物质中选取了 2 件, 从已经制备好的经过均匀性检验的标准候选物质中选取了 5 件, 不同含量水平的试验样品共计 7 件。分别为 GBW07155 (钽矿石)、GBW07185 (稀有稀土矿石)、NTKS-3 (铌钽矿石)、NTJK-1 (铌钽精矿)、NTJK-2 (铌钽精矿)、NTJK-3 (钽锰精矿)、NTJK-4 (铌铁精矿)。NTKS-3 采自秦岭铌钽矿, 2015 年 54 家能力验证样品, 西南冶金地质测试所对标准物质成分联合 9 家实验室进行过定值, 均匀性、稳定性良好。NTJK-1、NTJK-2、NTJK-3、NTJK-4, 4 个样品均采自江西宜春钽铌选矿厂, 对标准物质成分联合 8 家实验室进行过定值, 均匀性、稳定性

良好,对应协作试验编号分别为 NTYK-1、NTYK-2、NTKS-3、NTJK-1、NTJK-2、NTJK-3、NTJK-4。

2.4 方法精密度、准确度试验的组织与实施

按照 GB/T6379.2-2004《测量方法与结果的准确度 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/T6379.4-2006《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》（GB/T 6379.4-2006）的要求，邀请了8家有实力的实验室，依据提供的协作试验作业指导书，对上述7件标准物质分别进行4次独立测定。样品全部以密码的形式分发到参加精密度协作试验的实验室。依据相关标准规范要求，将检测数据汇总、统计分析，计算方法的重复性限和再现性限。

2.5 协作试验原始数据汇总

7件样品，以统一编码的形式由8家实验室分别进行4次独立测定，铈、钽、铁、锰、钨5元素分析精密度协作实验原始数据汇总分别见表（2-1）-（2-5）。

表 2-1 铈元素精密度协作实验数据汇总表 单位：%

协作样品编号	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
参考值	0.030	0.36	0.49	2.91	5.93	13.8	33.5
实验室编号	测定值						
1	0.033	0.36	0.51	2.99	5.76	13.83	32.71
	0.033	0.37	0.50	2.96	6.07	13.58	33.01
	0.033	0.36	0.51	3.00	6.19	13.71	32.84
	0.033	0.36	0.52	3.02	6.12	13.78	32.99
2	0.034	0.36	0.50	2.77	5.76	13.72	32.66
	0.032	0.37	0.49	2.78	5.67	13.73	32.63
	0.035	0.36	0.50	2.78	5.71	13.84	32.90
	0.034	0.37	0.49	2.80	5.65	13.80	32.71
3	0.031	0.36	0.50	3.13	6.01	13.68	33.33
	0.029	0.36	0.50	3.11	6.14	13.53	33.39
	0.028	0.36	0.50	3.09	6.14	13.54	33.37

	0.028	0.37	0.50	3.10	6.05	13.46	33.31
4	0.034	0.37	0.51	2.98	5.76	14.18	34.09
	0.033	0.36	0.52	3.01	5.87	14.20	33.83
	0.033	0.36	0.51	2.88	5.78	14.14	34.08
	0.031	0.38	0.52	2.91	5.68	14.33	33.99
5	0.034	0.37	0.50	3.03	6.02	14.01	33.54
	0.032	0.37	0.49	2.95	5.84	14.09	33.25
	0.035	0.38	0.51	2.92	6.04	13.98	33.53
	0.035	0.38	0.50	2.79	5.97	13.83	33.65
6	0.030	0.37	0.51	2.89	5.98	13.67	33.75
	0.031	0.37	0.52	3.02	5.99	14.06	33.52
	0.034	0.37	0.52	2.87	5.94	13.73	32.94
	0.030	0.37	0.51	2.95	5.88	13.97	33.31
7	0.032	0.38	0.50	2.80	6.20	14.31	33.57
	0.030	0.38	0.50	2.89	5.97	14.07	34.20
	0.030	0.38	0.49	2.88	6.15	14.26	33.74
	0.030	0.37	0.48	2.97	6.02	13.95	33.66
8	0.031	0.36	0.49	3.11	6.02	13.88	33.26
	0.031	0.36	0.50	3.10	6.08	13.68	33.33
	0.030	0.36	0.50	2.96	5.85	13.72	33.35
	0.031	0.37	0.51	3.03	6.05	13.74	33.35

表 2-2

钽精密度协作实验数据汇总表

单位：%

协作样品编号	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
参考值	0.057	0.84	0.12	4.70	9.90	17.1	4.78
实验室编号	测定值						
1	0.054	0.83	0.12	4.66	9.74	16.83	4.54
	0.054	0.84	0.12	4.64	9.71	16.85	4.54
	0.054	0.82	0.11	4.67	9.84	16.85	4.58
	0.054	0.82	0.12	4.69	9.79	16.72	4.54
2	0.057	0.81	0.12	4.45	9.42	17.83	4.60
	0.056	0.83	0.11	4.43	9.26	17.56	4.60
	0.055	0.83	0.12	4.51	9.34	17.83	4.55
	0.057	0.84	0.11	4.49	9.58	17.73	4.61
3	0.057	0.83	0.12	4.53	9.83	17.05	4.53
	0.057	0.82	0.12	4.63	9.84	17.12	4.63
	0.057	0.84	0.12	4.65	9.80	17.04	4.67
	0.057	0.84	0.12	4.63	9.71	17.11	4.52
4	0.063	0.83	0.12	4.53	9.83	17.04	4.43
	0.061	0.84	0.11	4.63	9.64	17.14	4.63
	0.057	0.84	0.12	4.65	9.72	17.06	4.37
	0.060	0.84	0.11	4.38	9.71	17.08	4.42
5	0.059	0.83	0.12	4.58	10.00	16.99	4.49

	0.058	0.84	0.12	4.38	9.94	17.01	4.66
	0.056	0.84	0.11	4.54	9.75	16.91	4.48
	0.054	0.84	0.12	4.43	10.07	17.14	4.57
6	0.058	0.83	0.12	4.57	9.75	17.35	4.64
	0.057	0.84	0.12	4.62	9.85	17.26	4.48
	0.058	0.84	0.12	4.31	9.85	17.10	4.56
	0.057	0.84	0.11	4.40	9.96	17.08	4.44
7	0.063	0.81	0.12	4.55	10.06	17.12	4.69
	0.059	0.84	0.12	4.68	9.77	17.38	4.73
	0.061	0.83	0.11	4.71	10.07	17.33	4.64
	0.057	0.84	0.12	4.44	10.21	17.39	4.69
8	0.057	0.84	0.12	4.51	9.73	16.99	4.30
	0.058	0.84	0.11	4.52	9.72	16.78	4.32
	0.057	0.84	0.12	4.51	9.73	16.51	4.31
	0.056	0.84	0.12	4.52	9.71	16.81	4.33

表 2-3 铁元素精密度协作实验数据汇总表 单位：%

协作样品编号	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
参考值	0.26	0.48	8.39	2.56	3.32	4.43	17.1
实验室编号	测定值						
1	0.24	0.46	8.38	2.23	2.94	3.86	16.75
	0.24	0.48	8.46	2.24	2.92	3.83	16.85
	0.24	0.46	8.37	2.22	2.94	3.83	16.85
	0.24	0.47	8.34	2.23	2.94	3.80	17.02
2	0.26	0.47	8.41	2.51	3.45	4.41	16.48
	0.27	0.46	8.16	2.42	3.04	4.43	16.56
	0.26	0.46	8.39	2.44	3.36	4.48	16.64
	0.25	0.47	8.25	2.39	3.43	4.28	16.65
3	0.27	0.49	9.05	2.60	3.36	4.29	17.33
	0.25	0.48	8.97	2.43	3.13	4.36	17.33
	0.26	0.48	8.88	2.60	3.57	4.32	17.37
	0.27	0.48	8.75	2.55	3.42	4.14	17.38
4	0.26	0.49	8.45	2.18	3.11	4.22	17.10
	0.25	0.48	8.67	2.15	3.21	4.08	17.33
	0.26	0.47	8.48	2.22	3.38	4.32	17.37
	0.29	0.48	8.85	2.16	3.01	4.35	17.45
5	0.25	0.45	8.88	2.18	3.41	4.07	16.90
	0.28	0.46	8.44	2.20	3.41	4.11	17.14
	0.26	0.46	8.65	2.22	3.34	4.06	17.07
	0.24	0.45	8.37	2.21	3.40	4.09	16.69
6	0.24	0.46	8.38	2.41	3.53	4.13	17.86
	0.24	0.48	8.46	2.32	3.71	4.03	17.53

	0.24	0.46	8.87	2.41	3.50	4.30	17.76
	0.24	0.47	8.74	2.28	3.43	4.21	17.58
7	0.30	0.49	8.41	2.70	3.46	4.32	17.49
	0.29	0.47	8.46	2.67	3.27	4.64	17.66
	0.28	0.50	8.45	2.59	3.44	4.64	17.65
	0.29	0.48	8.47	2.70	3.57	4.57	17.51
8	0.27	0.49	8.38	2.60	3.36	4.54	17.17
	0.27	0.48	8.45	2.60	3.36	4.53	17.13
	0.26	0.48	8.36	2.64	3.35	4.55	17.18
	0.27	0.48	8.47	2.64	3.38	4.55	17.15

表 2-4 锰元素精密度协作实验数据汇总表 单位：%

协作样品编号	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
参考值	0.11	0.35	17.1	1.43	2.78	4.50	1.90
实验室编号	测定值						
1	0.11	0.35	17.00	1.37	2.75	4.26	1.81
	0.11	0.36	17.04	1.36	2.61	4.18	1.83
	0.11	0.36	17.24	1.37	2.68	4.23	1.82
	0.11	0.35	17.26	1.39	2.62	4.25	1.82
2	0.11	0.35	17.16	1.46	2.85	4.59	1.86
	0.11	0.33	16.69	1.40	2.92	4.59	1.80
	0.12	0.34	16.87	1.41	2.83	4.50	1.84
	0.11	0.36	17.10	1.39	2.88	4.55	1.90
3	0.11	0.35	17.13	1.55	2.81	4.42	1.91
	0.11	0.36	17.12	1.51	2.84	4.48	1.81
	0.11	0.35	17.20	1.52	2.84	4.46	1.81
	0.11	0.35	17.50	1.52	2.87	4.51	1.75
4	0.11	0.35	17.26	1.54	2.81	4.42	1.76
	0.12	0.36	17.23	1.40	2.84	4.38	1.85
	0.11	0.35	17.42	1.32	2.84	4.46	1.78
	0.12	0.35	17.48	1.42	2.87	4.26	1.77
5	0.13	0.35	17.20	1.36	2.75	4.52	1.69
	0.12	0.34	17.09	1.34	2.74	4.52	1.82
	0.12	0.36	16.93	1.38	2.70	4.41	1.85
	0.11	0.36	17.10	1.37	2.72	4.45	1.79
6	0.11	0.35	16.84	1.32	2.70	4.32	1.78
	0.11	0.36	17.04	1.33	2.69	4.33	1.74
	0.11	0.36	17.24	1.30	2.65	4.27	1.71
	0.11	0.35	17.26	1.40	2.76	4.41	1.87
7	0.12	0.36	17.11	1.46	2.84	4.50	1.91
	0.11	0.37	17.18	1.44	2.85	4.38	1.98
	0.12	0.36	17.24	1.45	2.83	4.39	1.82
	0.11	0.35	17.19	1.47	2.78	4.54	1.89

8	0.12	0.36	17.11	1.46	2.84	4.50	1.91
	0.11	0.37	17.18	1.44	2.85	4.38	1.98
	0.12	0.36	17.24	1.45	2.83	4.39	1.82
	0.11	0.35	17.19	1.47	2.78	4.54	1.89

表 2-5 钨元素精密度协作实验数据汇总表 单位：%

协作样品编号	NTYK-1	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
参考值	0.020	1.11	0.059	0.12	0.22	0.23
实验室编号	测定值					
1	0.019	1.10	0.056	0.12	0.22	0.24
	0.020	1.09	0.056	0.12	0.23	0.24
	0.020	1.12	0.062	0.13	0.24	0.24
	0.021	1.10	0.057	0.13	0.22	0.24
2	0.019	1.13	0.058	0.13	0.24	0.24
	0.019	1.10	0.058	0.13	0.24	0.23
	0.019	1.09	0.058	0.13	0.24	0.24
	0.019	1.11	0.058	0.13	0.23	0.24
3	0.020	1.10	0.059	0.12	0.23	0.24
	0.020	1.11	0.061	0.12	0.23	0.24
	0.020	1.08	0.060	0.12	0.23	0.24
	0.020	1.08	0.060	0.12	0.23	0.24
4	0.020	1.20	0.059	0.12	0.21	0.24
	0.021	1.20	0.058	0.12	0.21	0.24
	0.020	1.18	0.060	0.12	0.22	0.24
	0.020	1.22	0.060	0.12	0.21	0.24
5	0.022	1.21	0.060	0.12	0.22	0.22
	0.019	1.19	0.061	0.12	0.22	0.22
	0.021	1.15	0.059	0.12	0.22	0.22
	0.019	1.20	0.060	0.12	0.22	0.22
6	0.022	1.11	0.061	0.12	0.21	0.21
	0.021	1.09	0.063	0.10	0.21	0.22
	0.022	1.12	0.064	0.11	0.21	0.22
	0.021	1.10	0.059	0.10	0.20	0.22
7	0.023	1.10	0.059	0.11	0.20	0.23
	0.019	1.10	0.059	0.10	0.21	0.24
	0.021	1.10	0.057	0.11	0.22	0.23
	0.022	1.10	0.058	0.12	0.21	0.23
8	0.020	1.10	0.057	0.14	0.26	0.23
	0.020	1.10	0.058	0.13	0.25	0.24
	0.020	1.10	0.057	0.14	0.25	0.23
	0.020	1.10	0.058	0.14	0.26	0.23

2.6 数据数理统计分析

2.6.1 单元平均值和单元内离散度

5 个元素的测定数据通过数理统计分析，各元素计算的单元平均值和单元内离散度（标准偏差）结果，见表（2-6）－（2-15）。

表 2-6 Nb 分析结果单元平均值 单位：%

协作实验 室编号	水平						
	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
1	0.033	0.36	0.51	2.99	6.04	13.7	32.9
2	0.034	0.37	0.50	2.78	5.70	13.8	32.7
3	0.029	0.36	0.50	3.11	6.09	13.6	33.4
4	0.033	0.37	0.52	2.95	5.77	14.2	34.0
5	0.034	0.38	0.50	2.92	5.94	14.0	33.4
6	0.031	0.37	0.52	2.93	5.95	13.9	33.6
7	0.030	0.38	0.49	2.89	5.92	14.2	33.8
8	0.031	0.36	0.50	3.05	6.00	13.8	33.3

表 2-7 Nb 分析结果单元内离散度 单位：%

协作实验 室编号	水平						
	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
1	0.000	0.005	0.008	0.025	0.19	0.11	0.14
2	0.001	0.006	0.006	0.013	0.049	0.057	0.12
3	0.001	0.005	0.000	0.017	0.066	0.092	0.037
4	0.001	0.010	0.006	0.060	0.081	0.082	0.12
5	0.001	0.006	0.008	0.10	0.14	0.11	0.15
6	0.002	0.000	0.006	0.068	0.050	0.19	0.27
7	0.001	0.005	0.010	0.070	0.12	0.17	0.28
8	0.001	0.005	0.008	0.070	0.10	0.087	0.043

表 2-8 Ta 分析结果单元平均值 单位：%

协作实验 室编号	水平						
	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
1	0.054	0.83	0.12	4.66	9.77	16.8	4.55
2	0.056	0.83	0.12	4.47	9.40	17.7	4.59
3	0.057	0.83	0.12	4.61	9.79	17.1	4.58
4	0.060	0.84	0.11	4.54	9.72	17.1	4.46
5	0.057	0.84	0.12	4.48	9.94	17.0	4.55
6	0.058	0.84	0.11	4.47	9.85	17.2	4.53

7	0.060	0.83	0.12	4.59	10.0	17.3	4.68
8	0.057	0.84	0.12	4.51	9.72	16.8	4.39

表 2-9 Ta 分析结果单元内离散度 单位：%

协作实验室编号	水平						
	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
1	0.000	0.010	0.005	0.021	0.057	0.062	0.020
2	0.0010	0.013	0.006	0.037	0.13	0.12	0.027
3	0.000	0.010	0.000	0.054	0.059	0.041	0.074
4	0.002	0.005	0.006	0.12	0.079	0.043	0.11
5	0.002	0.005	0.005	0.093	0.13	0.095	0.084
6	0.001	0.005	0.006	0.14	0.086	0.13	0.089
7	0.003	0.014	0.005	0.12	0.18	0.12	0.037
8	0.001	0.000	0.005	0.006	0.010	0.20	0.16

表 2-10 Fe 分析结果单元平均值 单位：%

协作实验室编号	水平						
	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
1	0.24	0.46	8.38	2.23	2.93	3.83	16.9
2	0.26	0.46	8.30	2.44	3.32	4.40	16.6
3	0.26	0.48	8.91	2.54	3.37	4.27	17.4
4	0.26	0.48	8.51	2.22	3.17	4.19	17.3
5	0.25	0.46	8.58	2.23	3.20	4.23	17.3
6	0.24	0.46	8.61	2.33	3.23	4.21	17.4
7	0.29	0.48	8.44	2.41	3.36	4.36	17.4
8	0.27	0.48	8.41	2.62	3.36	4.54	17.2

表 2-11 Fe 分析结果单元内离散度 单位：%

协作实验室编号	水平						
	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
1	0.000	0.010	0.051	0.008	0.010	0.024	0.11
2	0.008	0.006	0.12	0.051	0.19	0.085	0.079
3	0.010	0.005	0.13	0.080	0.18	0.096	0.026
4	0.017	0.008	0.13	0.085	0.16	0.034	0.15
5	0.017	0.006	0.23	0.055	0.14	0.14	0.17
6	0.005	0.010	0.23	0.056	0.091	0.070	0.19
7	0.008	0.013	0.026	0.12	0.18	0.14	0.12
8	0.005	0.005	0.053	0.023	0.013	0.010	0.022

表 2-12 Mn 分析结果单元平均值 单位：%

协作实验室编号	水平						
	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4

1	0.11	0.36	17.1	1.37	2.67	4.23	1.82
2	0.11	0.35	17.0	1.41	2.87	4.56	1.85
3	0.11	0.35	17.2	1.52	2.84	4.47	1.82
4	0.13	0.35	17.3	1.39	2.84	4.38	1.79
5	0.12	0.35	17.1	1.38	2.73	4.48	1.79
6	0.11	0.36	17.1	1.33	2.70	4.33	1.78
7	0.12	0.36	17.2	1.45	2.82	4.45	1.90
8	0.12	0.36	17.2	1.45	2.82	4.45	1.90

表 2-13 Mn 分析结果单元内离散度 单位：%

协作实验室编号	水平						
	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
1	0.000	0.006	0.13	0.013	0.065	0.036	0.008
2	0.005	0.013	0.22	0.031	0.039	0.043	0.042
3	0.000	0.005	0.18	0.017	0.024	0.038	0.066
4	0.006	0.005	0.12	0.056	0.024	0.086	0.041
5	0.008	0.010	0.11	0.036	0.022	0.054	0.069
6	0.000	0.006	0.20	0.043	0.045	0.058	0.070
7	0.006	0.008	0.054	0.013	0.031	0.080	0.066
8	0.006	0.008	0.054	0.013	0.031	0.080	0.066

表 2-14 W 分析结果单元平均值 单位：%

协作实验室编号	水平					
	NTYK-1	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
1	0.020	1.10	0.058	0.12	0.23	0.24
2	0.019	1.11	0.058	0.13	0.24	0.24
3	0.020	1.09	0.060	0.12	0.23	0.24
4	0.020	1.20	0.059	0.12	0.21	0.24
5	0.020	1.19	0.060	0.12	0.22	0.22
6	0.021	1.11	0.062	0.11	0.21	0.22
7	0.021	1.10	0.058	0.11	0.21	0.23
8	0.020	1.10	0.057	0.14	0.25	0.23

表 2-15 W 分析结果单元内离散度 单位：μg/g

协作实验室编号	水平					
	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3
1	0.001	0.013	0.003	0.003	0.007	0.004
2	0.000	0.017	0.000	0.001	0.006	0.003
3	0.000	0.015	0.001	0.001	0.001	0.001
4	0.001	0.016	0.002	0.001	0.005	0.001
5	0.001	0.026	0.001	0.001	0.001	0.001
6	0.001	0.013	0.002	0.006	0.003	0.004

7	0.002	0.000	0.001	0.005	0.005	0.005
8	0.000	0.000	0.000	0.006	0.006	0.005

铈、钽、铁、锰和钨离散度均在 0.00~0.28 范围之内，数据稳定好。

2.6.2 验证数据的一致性检验

8 家实验室对不同水平样品通过 Grubbs、Cochron 以实验室为组的测试结果一致性检验：即曼德尔统计量 h 及曼德尔 k 检验，离群值经过复查，各元素分析方法在试验的浓度范围内不存在显著性的偏倚。数据合格后进行重复性标准差、再现性标准差计算。其分析统计结果如下：Grubbs 检验见表(2-16)~(2-20)，Cochron 检验见表(2-21)~(2-25)，h、k 统计检验见图（2-1）~（2-2）

表 2-16 Nb 分析数据 Grubbs 检验结果

协作样品 编号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
G _p :	1.20	1.64	1.32	1.55	1.21	1.50	1.41
G _i :	1.63	0.90	1.24	1.69	1.72	1.44	1.54
1%临界值	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
5%临界值	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13

表 2-17 Ta 分析数据 Grubbs 检验结果

协作样品 编号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
G _p :	1.44	1.25	1.76	1.66	1.33	2.00	1.64
G _i :	1.65	1.25	1.06	1.03	2.03	1.15	1.68
1%临界值	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
5%临界值	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13

表 2-18 Fe 分析数据 Grubbs 检验结果表

协作样品 编号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
G _p :	1.88	1.20	2.07	1.58	0.85	1.36	0.80
G _i :	1.32	1.06	1.16	1.01	2.10	2.05	1.98
1%临界值	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
5%临界值	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13

表 2-19 Mn 分析数据 Grubbs 检验结果

协作样品 编号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
G _p :	1.86	1.23	1.68	1.82	1.08	1.37	1.42
G ₁ :	0.98	1.89	1.69	1.37	1.58	1.86	1.13
1%临界值	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
5%临界值	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13

表 2-20 W 分析数据 Grubbs 检验结果

协作样品 编号	NTYK-1	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
G _p :	1.39	1.75	1.91	1.74	1.80	0.98
G ₁ :	1.68	0.74	1.12	1.45	1.11	1.69
1%临界值	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
5%临界值	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13

表 2-21 Nb 分析数据 CoChron 检验结果

协作样品编 号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
C	0.29	0.36	0.23	0.34	0.38	0.31	0.34
1%临界值	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
5%临界值	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44

表 2-22 Ta 分析数据 CoChron 检验结果

协作样品编号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
C	0.34	0.32	0.17	0.32	0.37	0.38	0.40
1%临界值	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
5%临界值	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44

表 2-23 Fe 分析数据 CoChron 检验结果

协作样品编号	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
C	0.35	0.31	0.33	0.38	0.23	0.33	0.29
1%临界值	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
5%临界值	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44

表 2-24 Mn 分析数据 CoChron 检验结果

协作样品编号	NTYK-1	XTYK-2	1NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
C	0.35	0.33	0.28	0.39	0.37	0.24	0.19
1%临界值	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52

5%临界值	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
-------	------	------	------	------	------	------	------

表 2-25 W 分析数据 CoChron 检验结果

协作样品编号	NTYK-1	1NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
C	0.43	0.28	0.39	0.37	0.24	0.19
1%临界值	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
5%临界值	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44

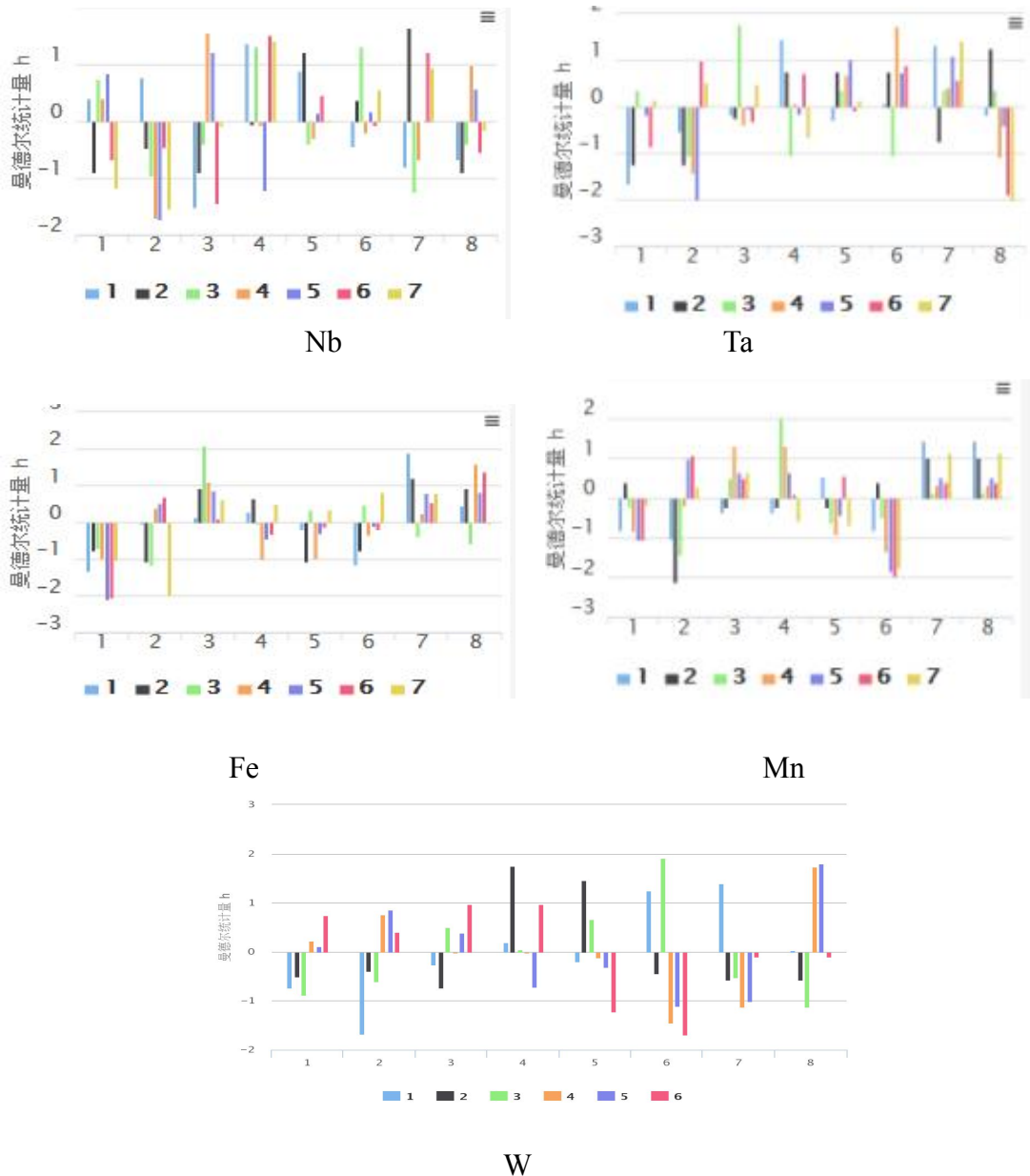


图 2-1 测定 Nb, Ta, Fe, W, Mn 元素分析数据曼德尔统计量 h

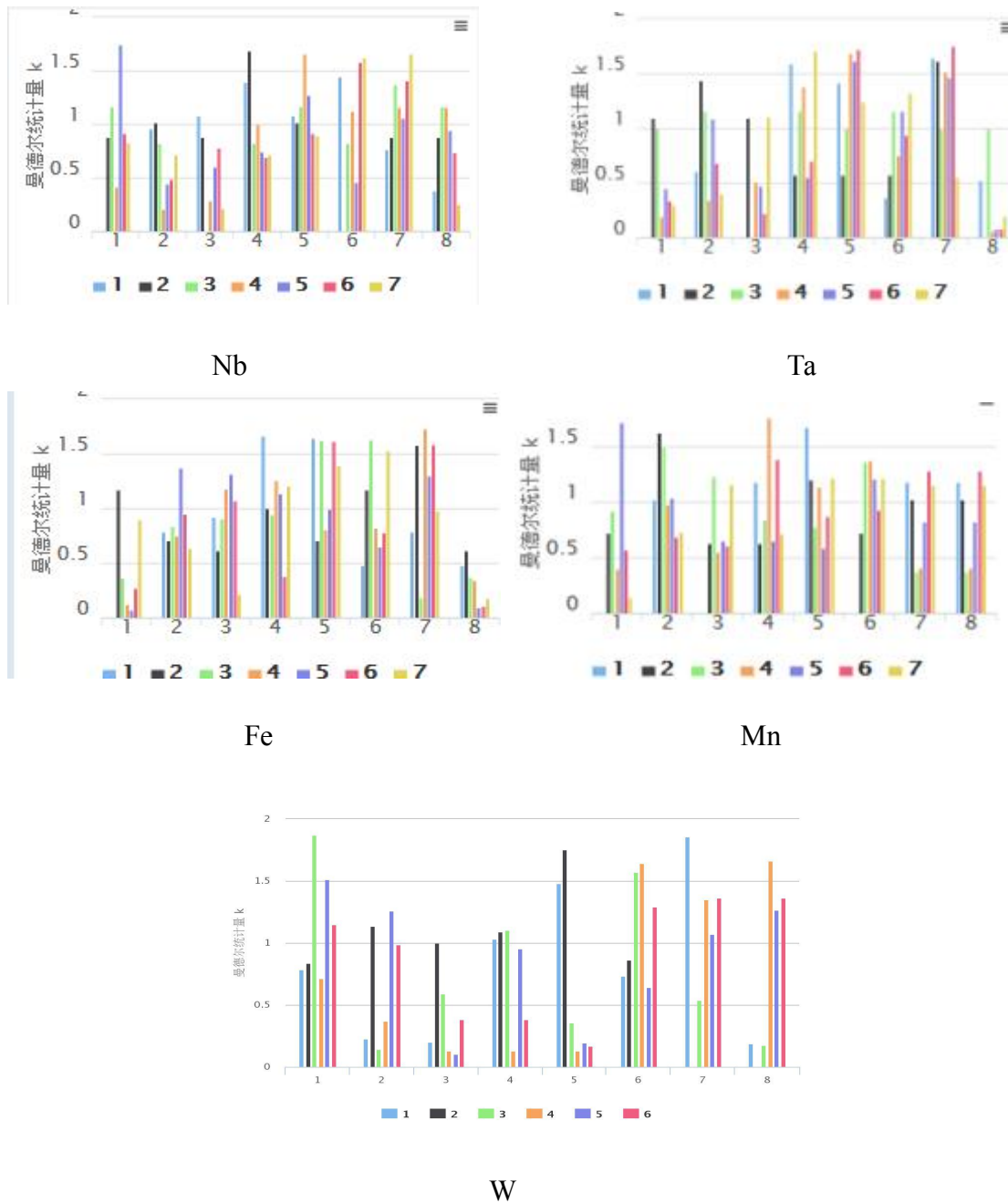


图 2-2 测定 Nb, Ta, Fe, W, Mn 元素分析数据曼德尔统计量 k

由表 (2-16) – (2-25) 和图 2-1, 2-2 可以看出, 通过 Grubbs 检验、Cochron 检验及曼德尔统计 (h 、 k) 检验, 8 家实验室 7 个样品的检测结果均无离群值, 数据的一致性检验符合要求。

2.7 分析方法重复性限和再现性限

各元素的精密度相关参数计算结果见表 (2-26) – (2-30)

表 2-26 Nb 重复性和再现性相关参数计算结果

统计参数	水平						
	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
s_{rj}^2	0.000	0.000	0.000	0.004	0.012	0.014	0.029
s_{Li}^2	0.000	0.000	0.000	0.009	0.014	0.047	0.18
s_{Ri}^2	0.000	0.000	0.000	0.013	0.026	0.061	0.21
m _j	0.032	0.37	0.51	2.95	5.92	13.9	33.4
s_r	0.001	0.006	0.007	0.06	0.11	0.12	0.17
s_R	0.002	0.008	0.011	0.11	0.16	0.25	0.45
r	0.004	0.016	0.020	0.17	0.31	0.34	0.48
R	0.006	0.022	0.030	0.32	0.46	0.70	1.28

表 2-27 Ta 重复性和再现性相关参数计算结果

统计参数	水平						
	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
s_{rj}^2	0.000	0.000	0.000	0.008	0.012	0.013	0.008
s_{Li}^2	0.000	0.000	0.000	0.003	0.032	0.090	0.006
s_{Ri}^2	0.000	0.000	0.000	0.011	0.043	0.10	0.013
m _j	0.057	0.84	0.12	4.54	9.78	17.1	4.53
s_r	0.002	0.009	0.005	0.090	0.11	0.11	0.087
s_R	0.002	0.009	0.005	0.11	0.21	0.32	0.11
r	0.004	0.025	0.014	0.26	0.30	0.32	0.24
R	0.007	0.026	0.013	0.30	0.59	0.91	0.32

表 2-28 Fe 重复性和再现性相关参数计算结果

统计参数	水平						
	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
s_{ri}^2	0.000	0.000	0.020	0.005	0.019	0.008	0.015
s_{Li}^2	0.000	0.000	0.030	0.022	0.017	0.041	0.083
s_{Ri}^2	0.000	0.000	0.051	0.026	0.036	0.049	0.099
m _j	0.26	0.47	8.52	2.38	3.24	4.25	17.2
s_r	0.010	0.008	0.14	0.068	0.13	0.090	0.12
s_R	0.018	0.011	0.22	0.16	0.19	0.22	0.31
r	0.029	0.023	0.40	0.19	0.39	0.25	0.35
R	0.051	0.032	0.63	0.45	0.53	0.62	0.89

表 2-29 Mn 重复性和再现性相关参数计算结果

统计参数	水平						
	NTYK-1	XTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
s_{rj}^2	0.000	0.000	0.021	0.001	0.001	0.004	0.003
s_{Li}^2	0.000	0.000	0.008	0.003	0.006	0.009	0.002
s_{Ri}^2	0.000	0.000	0.029	0.004	0.007	0.013	0.005
m _j	0.12	0.36	17.2	1.41	2.79	4.42	1.83
s_r	0.005	0.008	0.15	0.032	0.038	0.062	0.057
s_R	0.006	0.008	0.17	0.065	0.084	0.11	0.070
r	0.014	0.023	0.41	0.090	0.11	0.18	0.16
R	0.016	0.024	0.48	0.18	0.24	0.32	0.20

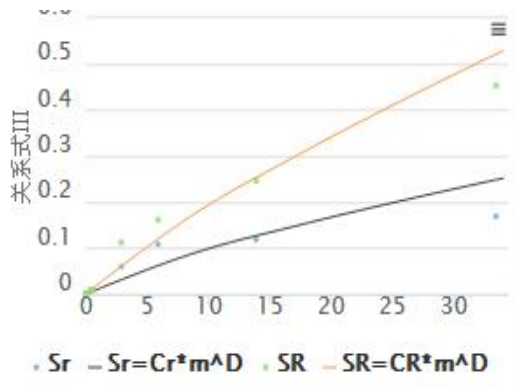
表 2-30

W 重复性和再现性相关参数计算结果

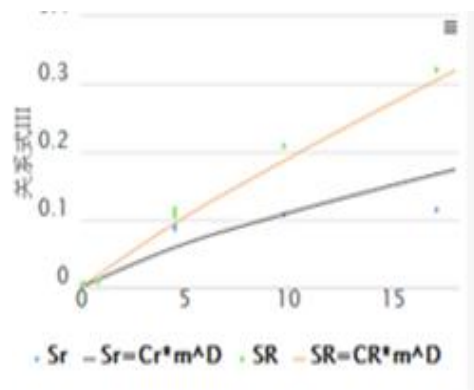
统计参数	水平					
	NTYK-1	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
S_{rj}^2	0.00	0.0002	0.00	0.00001	0.00002	0.00001
S_{Li}^2	0.00	0.0018	0.00	0.0001	0.00024	0.0001
S_{Ri}^2	0.00	0.0020	0.00	0.0001	0.00026	0.0001
m _j	0.020	1.12	0.059	0.12	0.22	0.23
S_r	0.0009	0.015	0.0015	0.0038	0.0049	0.0033
S_R	0.0011	0.045	0.0019	0.010	0.016	0.010
r	0.003	0.042	0.004	0.011	0.014	0.010
R	0.003	0.12	0.005	0.024	0.043	0.028

由精密度相关参数计算结果中水平 m 与 S_r 、 S_R 的相关性，通过加权回归，建立重复性限 r 和再现性限 R 与水平 m 的数学关系。

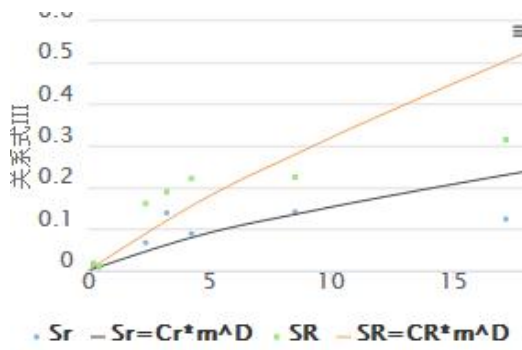
各元素重复性限 r 和再现性限 R 与水平 m 的数学关系，结果见图 2-3，函数关系式见表 2-31。



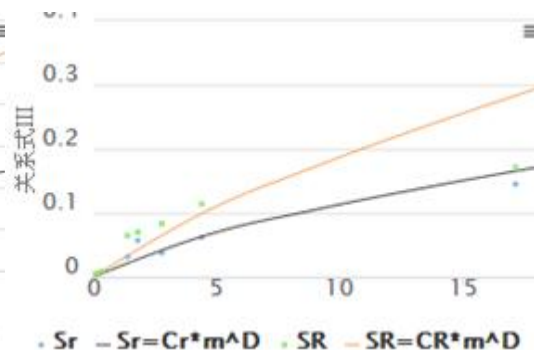
Nb



Ta



Fe



Mn

W

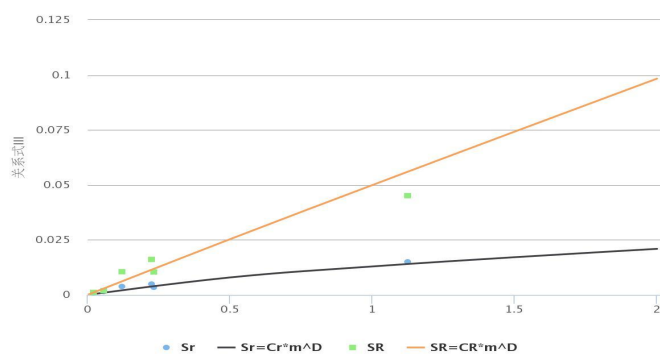


图 2-3 Nb、Ta、Fe、W、Mn 元素精密度与 m 的函数关系

表 2-31 方法精密度统计结果

单位: %

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
铌	0.030~33.47	$r = 0.0170m^{0.7822}$	$R = 0.0287m^{0.8571}$
钽	0.057~17.05	$r = 0.0182m^{0.7815}$	$R = 0.0251m^{0.8810}$
铁	0.26~17.14	$r = 0.0269m^{0.7553}$	$R = 0.0464m^{0.8382}$
锰	0.11~17.10	$r = 0.0223m^{0.7060}$	$R = 0.0316m^{0.7720}$
钨	0.020~1.11	$r = 0.0129m^{0.6989}$	$R = 0.0499m^{0.9796}$
注 1: Nb、Ta、Fe、Mn 元素 7 个水平, W 元素 6 个水平。			
注 2: 表中 m 为参考认定。			

在重复性条件下,对同一样品获得的两次独立测试结果的测定值,在表 2-31 给出的水平范围内,其绝对差值超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5 %。

在再现性条件下,对同一样品获得的两次独立测试结果的测定值,在表 2-31 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 %。

2.8 正确度数据统计

正确度数据统计分析方法依据 GB/T6739.4-2004《测量方法的与结果的准确度(正确度与精密度)第 4 部分:确定标准测量方法的正确度的基本方法》进行。

正确度评价原则上只采用国家有证标准物质。本实验样品中 2 个(NTJK-1、NTJK-2)采用的是国家有证标准物质(铌钽矿石);1 个

(NTKS-3) 采用的是能力验证样品(铌钽原矿)，此样品经过 9 家实验室定值；4 个采用的是铌钽选矿过程样品 (NTJK-1、NTJK-2、NTJK-3、NTJK-4)，经过 8 家实验室定值。后 5 个样品的正确度供参考。7 个样品均匀性、稳定性良好。

测量方法正确度计算结果见表 (2-32) — (2-36)。

基本统计模型：标准分析方法的偏倚 $\tilde{\delta}$ 按下式计算：

$$\tilde{\delta} = \bar{\bar{y}} - \mu \quad (14)$$

式中： μ ——为实验试料（标准物质）标准值；

$\bar{\bar{y}}$ ——测试结果的总平均值。

标准测量法的偏倚变异计算：标准测量法的偏倚变异用其标准差 σ_{δ} 表示。按下式计算：

$$\sigma_{\delta} = \sqrt{\frac{s_R^2 - (1 - 1/n)s_r^2}{p}} \quad (15)$$

标准测量方法偏倚 95%置信区间的确定。

$$\tilde{\delta} - As_R \leq \delta \leq \tilde{\delta} + As_R \quad (16)$$

其中：

$$A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}} \quad (17)$$

表 2-32 本方法测量 Nb 正确度计算结果

协作样品编号	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
标准编号	GBW07155	GBW07185	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
单元测定次数	4	4	4	4	4	4	4
接受结果的试验室数	8	8	8	8	8	8	8
测试结果总平均值 (%)	0.032	0.37	0.50	2.95	5.92	13.87	33.37

参考认定值 (%)	0.030	0.36	0.49	2.91	5.93	13.8	33.5
γ	1.68	1.35	1.52	1.87	1.49	2.07	2.68
A	0.72	0.74	0.73	0.72	0.73	0.71	0.71
A*SR	0.001	0.006	0.008	0.081	0.12	0.18	0.32
δ	0.002	0.008	0.013	0.042	-0.006	0.055	-0.081
$\delta - A*SR$	0.00	0.002	0.006	-0.039	-0.12	-0.12	-0.40
$\delta + A*SR$	0.003	0.013	0.021	0.12	0.11	0.23	0.18
RE%	6.67	2.78	2.04	1.38	0.16	0.36	-0.30
$\Delta \lg C$	0.028	0.012	0.009	0.006	-0.30	0.002	-0.001

表 2-33 本方法测量 Ta 正确度计算结果

协作样品编号	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
标准编号	GBW0715 5	GBW07185	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
单元测定次数	4	4	4	4	4	4	4
接受结果的试验室数	8	8	8	8	8	8	8
测试结果总平均值 (%)	0.057	0.83	0.12	4.54	9.78	17.12	4.53
参考认定值 (%)	0.057	0.84	0.12	4.70	9.90	17.1	4.78
γ	1.55	1.04	0.94	1.18	1.94	2.80	1.84
A	0.73	0.77	0.79	0.75	0.72	0.70	0.72
A*S _R	0.002	0.007	0.004	0.080	0.15	0.23	0.089
δ	0	-0.006	-0.003	-0.16	-0.12	0.075	-0.25
$\delta - A*S_R$	-0.0010	-0.013	-0.007	-0.24	-0.27	0.15	-0.34
$\delta + A*S_R$	0.002	0.001	0.001	-0.075	0.028	0.30	-0.16
RE%	0.000	-1.19	0.000	-3.404	-1.21	0.12	-5.23
$\Delta \lg C$	0.0000	-0.006	0.00	-0.015	-0.006	0.0005	-0.03

表 2-34 本方法测量 Fe 正确度计算结果

协作样品编号	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
标准编号	GBW071 55	GBW0718 5	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
单元测定次数	4	4	4	4	4	4	4
接受结果的试验室数	8	8	8	8	8	8	8
测试结果总平均值 (%)	0.26	0.47	8.53	2.38	3.25	4.26	17.17
参考认定值 (%)	0.26	0.48	8.39	2.56	3.32	4.43	17.14
γ	1.73	1.39	1.59	2.39	1.37	2.48	2.53

A	0.72	0.74	0.73	0.71	0.74	0.71	0.71
$A \cdot S_R$	0.013	0.008	0.16	0.12	0.14	0.16	0.22
δ	0.0010	-0.006	0.13	-0.18	-0.076	-0.17	0.029
$\delta - A \cdot S_R$	-0.012	-0.014	-0.031	-0.29	-0.22	-0.33	-0.19
$\delta + A \cdot S_R$	0.014	0.0030	0.30	-0.065	0.065	-0.015	0.25
RE%	0.000	-2.08	1.67	-7.03	-2.11	-3.84	0.18
$\Delta \lg C$	0.000	-0.009	0.007	-0.032	-0.009	-0.017	0.001

表 2-35 本方法测量 Mn 正确度计算结果

协作样品编号	NTYK-1	NTYK-2	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
标准编号	GBW07155	GBW07185	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
单元测定次数	4	4	4	4	4	4	4
接受结果的试验室数	8	8	8	8	8	8	8
测试结果总平均值%	0.11	0.35	17.15	1.42	2.79	4.42	1.85
参考认定值 (%)	0.11	0.35	17.1	1.43	2.78	4.50	1.90
γ	1.13	1.06	1.18	2.04	2.21	1.84	1.22
A	0.76	0.77	0.75	0.71	0.71	0.72	0.75
$A \cdot S_R$	0.004	0.006	0.13	0.046	0.059	0.082	0.052
δ	0.003	0.004	0.051	-0.012	0.007	-0.082	-0.07
$\delta - A \cdot S_R$	-0.001	-0.002	-0.078	-0.058	-0.053	-0.16	-0.12
$\delta + A \cdot S_R$	0.008	0.011	0.18	0.034	0.066	0.001	-0.017
RE%	0.000	0.000	0.29	-0.70	0.36	-1.78	-2.63
$\Delta \lg C$	0.0000	0.0000	0.0013	-0.003	0.0016	-0.008	-0.012

表 2-36 本方法测量 W 正确度计算结果

协作样品编号	NTYK-1	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
标准编号	GBW07155	NTKS-3	NTJK-1	NTJK-2	NTJK-3	NTJK-4
单元测定次数	4	4	4	4	4	4
接受结果的试验室数	8	8	8	8	8	8
总平均值 (%)	0.020	1.12	0.059	0.12	0.22	0.23
参考认定值 (%)	0.020	1.11	0.059	0.12	0.22	0.23
γ	1.21	3.01	1.26	2.74	3.28	3.11
A	0.75	0.70	0.75	0.70	0.70	0.70
$A \cdot S_R$	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01
δ	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

$\delta - A \cdot S_R$	0.00	-0.02	0.00	-0.01	-0.02	-0.01
$\delta + A \cdot S_R$	0.00	0.05	0.00	0.01	0.01	0.00
RE%	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta \lg C$	0.00	0.004	0.00	0.00	0.00	0.00

有表可见，统计数据偏倚程度小，测量结果误差满足要求。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

3.1 不同方法比对试验验证

对卢氏县官坡镇矿区不同的铌钽矿样品，分别采用传统的酸熔后有机试剂萃取比色法（GB/T 17415.1-2010）和本方法进行了测定，分析结果相吻合，原矿样品分析结果见表 3-1，3-2。选矿过程样品分析结果见表 3-3，3-4。

不同方法分析铌钽原矿结果比对：

表 3-1 比色法和本方法测定原矿中铌的结果比对

野外样品	本法/%	比色法/%	RD/%	允许限 Y_c /%
官坡 1	0.014	0.012	7.69	11.53
官坡 2	0.011	0.013	-8.33	11.70
官坡 3	0.0097	0.011	-6.28	12.02
官坡 4	0.012	0.010	9.09	11.89
官坡 5	0.015	0.013	7.14	11.38
官坡 6	0.022	0.024	-4.35	10.37
官坡 7	0.018	0.020	-5.26	10.75
官坡 8	0.020	0.019	2.56	10.70

表 3-2 比色法和本方法测定原矿中钽的结果比对

野外样品	本法/%	比色法/%	RD/%	允许限 Y_c /%
官坡 1	0.0062	0.0055	5.98	13.30
官坡 2	0.0063	0.0056	5.88	13.26
官坡 3	0.0073	0.0075	-1.35	12.76
官坡 4	0.0070	0.0078	-5.41	12.76
官坡 5	0.0082	0.0077	3.14	12.60
官坡 6	0.010	0.011	-0.96	12.01

官坡 7	0.0092	0.0099	-3.66	12.19
官坡 8	0.0098	0.010	-2.97	12.07

表 3-3 比色法和本方法测定选矿过程样品中铈的结果比对

样品编号	本法/%	比色法/%	RD/%	允许限 Y_c /%
2016Z8040001	0.53	0.52	1.09	3.76
2016Z8040002	0.11	0.12	-2.57	7.52
2016Z8040003	3.40	3.38	0.26	3.12
2016Z8040004	1.56	1.48	2.62	4.00
2016Z8040005	1.23	1.15	3.50	4.28
2016Z8040006	12.99	13.26	-1.01	1.82
2016Z8040007	0.46	0.45	1.07	5.51
2016Z8040008	0.22	0.22	-0.12	6.54
2016Z8040009	0.22	0.24	-4.02	6.45
2016Z8040010	0.18	0.20	-4.78	6.76
2016Z8040011	36.34	35.80	0.75	0.99
2016Z8040012	3.23	3.37	-2.12	3.15
2016Z8040013	11.65	11.54	0.47	1.93
2016Z8040014	7.96	7.67	1.86	2.29
2016Z80400015	2.45	2.34	2.30	3.49

表 3-4 比色法和本方法测定选矿过程样品中钼的结果比对

样品编号	本法/%	比色法/%	RD/%	允许限 Y_c /%
2016Z8040001	0.23	0.22	4.35	4.57
2016Z8040002	0.091	0.088	1.68	7.93
2016Z8040003	2.22	2.30	-1.77	3.55
2016Z8040004	0.71	0.68	2.16	4.95
2016Z8040005	1.03	1.05	-0.96	4.45
2016Z8040006	4.09	4.16	-0.85	2.92
2016Z8040007	0.16	0.14	6.67	7.10
2016Z8040008	0.12	0.11	4.35	7.52
2016Z8040009	0.11	0.12	-4.35	7.52
2016Z8040010	0.11	0.12	-4.35	7.52
2016Z8040011	5.84	6.06	-1.85	2.55
2016Z8040012	1.11	1.07	1.83	4.39
2016Z8040013	3.23	3.24	-0.15	3.17
2016Z8040014	2.96	2.85	1.89	3.28
2016Z80400015	1.03	1.10	-3.29	4.42

本方法与国家标准方法可比性好，满足地质矿产实验室测试质量管理规范（DZ/T 0130.3-2006）的质量要求。

3.2 在社会样品中应用

利用本项目方法分析了不同批次的实际样品，2014 年至 2016 年

今约 32 多批次，样品数量约 2000 多件的生产性试验验证，分析质量指标达到《地质矿产实验室测试质量管理规范》（DZ/T0130-2006）对铌钽金属的要求，产生了良好的经济效益和社会效益。部分分析样品见下表 3-5。

表 3-5 酸溶-等离子体光谱测定铌钽主要样品情况一览表

批号	样品名称	样数	送样单位	分析项目
B598	铬铁矿	3	中科院综合利用研究所	NbTa 稀土总量
Z011	花岗岩	364	地调三队	NbTa
Z059	花岗岩	111	地调三队	NbTa
Z445	铌钽矿	7	河南省地矿局第四地质勘查院	NbTa
Z471	岩石	109	地矿三院	NbTa
Z524	花岗伟晶岩	34	河南省地质调查院	NbTa
Z527	化学样	9	河南省地质科学研究所	Nb 等 5 项
Z706	长石	12	中科院综合利用研究所	Nb 稀土总量
Z707	长石	12	857	Nb 稀土总量
Z761	岩粉	70	地矿三院	NbTa
Z807	铌钽矿	30	地勘一院	NbTa
Z858	黑云正长岩	337	河南省地质科学研究所	NbTaRbCaF ₂
Z862	钾长石	23	中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所	Nb 等 3 项
Z269	化学样	40	河南省地科所	NbTa
Z358	岩石	23	河南省地矿局第二地质矿产调查院	Nb 等 3 项
Z395	矿石	48	河南省地质科学研究所	Nb 等 3 项
Z497	黑云母正长岩	20	河南省地质科学研究所	NbTa
Z539	分化花岗岩	56	河南省地矿局第五地质勘查院	NbTa
Z617	霞石正长岩	137	河南省地科所	NbTa
Z680	岩芯样	117	河南省地科所	NbTa
Z805	矿石	29	郑州矿产综合利用研究所	NbTa
Z831	矿石	22	中国地质科学院郑州矿产综合所	Nb 等 4 项
Z836	合金铌铁	20		Nb、Ta、TFe

3.3 在铌钽选冶项目中应用

采用本方法完成了内蒙武川地区的地表及岩心样品、河南泌阳台山、卢氏七里沟和卢氏火炎沟等地区的铌钽矿选中磁选、重选、磁场强度试验、磁选-重选联合选矿、闭路试验、扫选试验等选矿过程中全部铌钽及伴生元素的分析测试。按此分析数据，选矿试验人员对选冶试验样品数据进行金属量平衡，全部元素金属量平衡均为 100%。其分析结果均可满足选矿试验流程的需要。

3.3.1 河南省卢氏县七里沟-白花沟花岗伟晶岩型铌钽矿

河南省卢氏县七里沟-白花沟花岗伟晶岩型铌钽矿矿床是一个含钽、铌、铀、锂、长石、云母、石英的大型综合性钽铌多金属矿床。矿石中钽铌共生， $Nb_2O_5+Ta_2O_5$ 含量为 0.050%。伴生的 Li_2O 含量为 0.34%， BeO 含量为 0.064%， Rb_2O 含量为 0.27%， Cs_2O 含量为 0.12%。通过磁选、重选、磁场强度试验、磁选-重选联合选矿、闭路试验、扫选试验等选矿过程，选出了 Nb、Ta、Li、Be、Rb、U 元素，全部元素金属量平衡均为 100%。钽铌最终回收率见表 3-6。

表 3-6 河南省卢氏钽铌矿选矿全流程试验结果

产品名称	产率 (%)	送样编号	品位 (%)		回收率 (%)	
			Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
精矿	0.026	XK ₁ -B ₂₂ -2k 和 XK ₁ -B ₄ -精 K 合并	20.72	50.46	28.82	33.99
中矿	0.35	XK ₁ - B ₂₂ -2n ₂ 和 XK ₁ -B ₂₂ -2x ₂ 合并	0.36	0.51	6.66	4.63
尾矿	11.32	XK ₁ - B ₂₂ -2n ₁ 和 XK ₁ -B ₂₂ -2x ₁ 合并	0.039	0.015	24.05	4.33
试验样品 I	78.63	混合样品	0.0084	0.024	35.27	49.93
矿泥	9.49	XK ₁ -B ₄ -矿泥	0.010	0.029	5.07	7.12
铁屑	0.18	XK ₁ -B ₄ -铁屑	0.013	0	0.13	0
合计	100		0.019	0.039	100	100

3.3.2 河南泌阳台山铌钽稀土多金属矿

河南省泌阳县台山铌钽稀土矿石属变质型-含铌铁矿矿石，矿石中 $Nb_2O_5+Ta_2O_5$ 含量为 0.031%，达到了铌钽矿床的最低工业品位，稀土、 K_2O 和 Na_2O 也可综合回收利用。由于铌和钽多以类质同相形式存在于赤铁矿中，因此没有单独的铌钽精矿产出。通过磁选、浮选及、磁选-浮选联合选矿、闭路试验等选矿过程，选出了含 Nb、Ta 铁精矿、长石精矿等产品，全部元素金属量平衡均于原矿对应，表明金属量平衡良好，满足选矿试验的要求，平衡数据见表 3-7。

表 3-7 河南省泌阳台山钽铌矿选矿全流程试验结果

产品名称	产率/%	品位/%					回收率/%				
		K ₂ O	Na ₂ O	TFe	Nb ₂ O ₅ *	Ta ₂ O ₅ *	K ₂ O	Na ₂ O	TFe	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
赤铁矿精矿	6.60	0.58	0.18	60.5	1009	147	0.40	4.78	70.0	23.5	35.8
钾长石精矿	58.9	12.2	0.29	0.16	55.5	7.32	75.3	68.8	1.65	11.5	15.9
泥	34.5	6.72	0.19	4.68	533	38.1	24.3	26.3	28.3	64.9	48.3
原矿	100	9.53	0.25	5.70	283	27.2	100	100	100	100	100

注：“*”元素单位为 10⁻⁶

3.3.3 内蒙武川赵井沟（表层样和岩心样）铌钽矿

内蒙武川县赵井沟铌钽矿（表层样和岩心样）属于热液蚀变岩型低品位钽铌矿石，含钽、铌、铷、锂、长石、云母的大型综合性钽铌多金属矿床。矿石中钽铌共生，Nb₂O₅+Ta₂O₅含量为 0.025%。伴生的 Li₂O 含量为 0.072%，Rb₂O 含量为 0.12%，Cs₂O 含量为 0.023%。通过磁选、重选、磁场强度试验、磁选-重选联合选矿、闭路试验、酸洗等选矿过程，选出了铌钽精矿产品，铌钽元素金属量平衡均于原矿对应，表明金属量平衡良好，满足选矿试验的要求，平衡数据见表 3-8。

表 3-8 内蒙武川钽铌矿选矿阶段流程试验结果

产品名称	产率/%	品位/g·t ⁻¹		回收率/%	
		Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
钽铌精矿 1	0.0075	430210	171250	22.68	19.32
钽铌精矿 2	0.0022	223350	80150	3.40	2.61
中矿 1	0.0010	66594	31070	0.47	0.47
中矿 2	0.039	66319	28541	18.03	16.60
尾矿 1	94.04	23.3	17.4	15.40	24.61
尾矿 2	5.80	922	396	37.61	34.56
尾矿 3	0.0098	6305	2985	0.44	0.44
铁精矿	0.087	392	176	0.24	0.23
酸洗液	0.013	18550	5827	1.74	1.17
原矿	100	142	66.5	100	100.

3.3.4 河南卢氏火炎沟钽铌多金属矿

河南卢氏火炎沟矿区样品类型为花岗伟晶岩型钽铌钽矿。Nb₂O₅+Ta₂O₅含量达到了花岗伟晶岩型钽铌矿床的最低工业要求，品位为 0.024%，，伴生的 Li₂O 含量为 0.072%，BeO 含量为 0.074%，Rb₂O

含量为 0.12%，Cs₂O 含量为 0.10%，以上元素均达到了综合回收的要求，K₂O 和 Na₂O 也可综合回收利用。通过磁选、重选、磁场强度试验、磁选-重选联合选矿、闭路试验等选矿过程，选出了铌钽精矿产品，铌钽元素金属量平衡均匀原矿对应，表明金属量平衡良好，满足选矿试验的要求，平衡数据见表 3-9。

表 3-9 河南卢氏火炎沟钽铌矿选矿阶段流程试验结果

产品名称	产率 /%	品位/%				回收率/%			
		Nb ₂ O ₅ *	Ta ₂ O ₅ *	Li ₂ O	Rb ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Li ₂ O	Rb ₂ O
铌钽粗精	0.18	42601	30450	0.37	0.19	63.4	43.9	0.98	0.30
云母粗精	6.09	387	216	0.73	0.35	19.8	10.7	66.7	18.5
铁精矿	0.17	181	170	0.016	0.0025	0.26	0.24	0.040	0.00
长石粗精	93.6	21.0	59	0.023	0.10	16.6	45.1	32.3	81.2
原矿	100	119	122	0.067	0.12	100	100	100	100

注：“*”元素单位为 10⁻⁶。

3.4 实验室内分析方法精密度、准确度验证试验

采用国家地球化学分析标准物质(锂矿石 GBW07153、钽矿石 GBW07154、钽矿石 GBW07155、稀有稀土矿石 GBW07184、稀有稀土矿石 GBW07185)插入实际样品分析，作为质量监控。通过统计 12 次测定结果，计算方法的精密度和准确度，不同批次统计结果。结果分别见表 3-10，3-11。

表 3-10 本方法测定国家标准物质中 Nb 的精密度和准确度

标准物质	测定值 / μg/g	平均值 / μg/g	推荐值 / μg/g	准确度 RE/%	精密度 RSD/%
GBW07153	49.0 45.6 45.5 45.2 42.7 45.9 48.4 47.2 48.7 45.0 47.9 43.9	46.2	42.7	+8.2	4.8
GBW07154	28.4 29.2 30.1 27.3 25.8 30.1 29.3 28.3 27.1 26.3 29.0 28.3	28.3	29.6	-4.4	3.2

GBW07155	321 325 318 313 323 315 322 320 311 323 310 306	317	301	+5.4	2.0
GBW07184	56.3 58.3 52.4 55.3 53.7 59.2 53.7 56.8 54.7 53.3 58.9 55.5	55.7	57	-2.3	3.9
GBW07185	0.34 0.35 0.36 0.35 0.38 0.36 0.35 0.33 0.32 0.33 0.34 0.35	0.34*	0.36*	-0.1	3.3

注：*为百分含量

通过统计计算方法 Nb 元素的精密度（RSD%）为 2.0%~4.8%；方法的准确度（RE%）为-4.4%~+8.2%。方法的准确度和精密度均满足地质规范（DZ/T 0130-2006）要求。

表 3-11 本方法测定国家标准物质中 Ta 的精密度和准确度

标准物质	测定值 / $\mu\text{g/g}$	平均值 / $\mu\text{g/g}$	推荐值 / $\mu\text{g/g}$	准确度 RE/%	精密度 RSD/%
GBW07153	101 102 112 115 107 101 114 118 104 110 113 103	108	98.2	+10	5.4
GBW07154	72.6 72.8 75.2 71.3 70.6 72.2 71.8 71.2 72.8 71.7 73.2 72.6	72.3	72.6	-0.42	2.7
GBW07155	555 545 564 560 549 543 550 561 544 548 553 561	553	573	-3.5	1.3
GBW07184	115 120 127 114 123 112 117 121 112 123 119 128	119	108	+10	4.4
GBW07185	0.82 0.82 0.83 0.81 0.85 0.82 0.83 0.80 0.86 0.83 0.81 0.82	0.82*	0.83*	-0.04	2.0

注：*为百分含量

从表 3-11 可见，方法 Ta 元素的精密度（RSD%）为 1.3%~5.4%；方法的正确度（RE%）为-3.5%~10%。方法的正确度和精密度均地质规范（DZ/T 0130-2006）要求。

3.5 进口仪器与国产仪器比对试验

采用美国热电（ICAP7400 型）与国产谱育（EXPEC6500 型）对河南卢氏提供中（中矿）、高（精矿）及宜春中（中矿）、高（精矿）四个样品中的铌钽进行了比对实验。铁、锰等元素含量低，对于仪器分

析测定更合适。所以只对中高含量的铌钽样品进行了仪器比对实验。采用统一的校准曲线，分别在 2 种仪器上测定 10 次。统计结果见表 3-12。

表 3-12 进口设备与国产仪器比对结果 单位：%

产地	卢氏 13K1		卢氏 13K		宜春矿 14K		宜春矿 14K	
Nb 元素	进口	国产	进口	国产	进口	国产	进口	国产
	25.3	25.8	19.9	20.1	14.1	14.2	33.1	33.0
	25.6	25.5	20.2	20.2	14.2	14.3	33.1	33.1
	25.5	25.7	20.1	20.2	14.0	14.4	33.4	33.1
	25.3	25.8	19.8	20.4	14.1	14.4	33.5	33.2
	25.2	25.3	19.9	20.2	14.4	14.2	33.5	33.2
	25.5	25.8	20.1	20.3	14.2	14.3	33.4	33.3
	25.3	25.6	20.3	20.2	14.3	14.3	33.3	33.5
	25.7	25.5	20.2	20.5	14.1	14.4	33.6	33.4
	25.6	25.5	20.2	20.6	14.3	14.5	33.5	33.3
均值	25.4	25.6	20.1	20.4	14.1	14.3	33.4	33.2
RSD%	0.67	0.66	0.88	0.78	0.85	0.68	0.50	0.45
Ta 元素	25.3	25.8	19.9	20.1	14.1	14.2	33.1	33.0
	25.6	25.5	20.2	20.2	14.2	14.3	33.1	33.1
	25.5	25.7	20.1	20.2	14.0	14.4	33.4	33.1
	25.3	25.8	19.8	20.4	14.1	14.4	33.5	33.2
	25.2	25.3	19.9	20.2	14.4	14.2	33.5	33.2
	25.5	25.8	20.1	20.3	14.2	14.3	33.4	33.3
	25.3	25.6	20.3	20.2	14.3	14.3	33.3	33.5
	25.7	25.5	20.2	20.5	14.1	14.4	33.6	33.4
	25.6	25.5	20.2	20.6	14.3	14.5	33.5	33.3
	25.3	25.7	20.3	20.4	14.2	14.4	33.4	33.2
均值	25.4	25.6	20.1	20.4	14.1	14.3	33.4	33.2
RSD%	0.67	0.66	0.88	0.78	0.85	0.68	0.50	0.45

从分析结果对比可以看出，4 个样品的 Nb、Ta 结果符合性良好，精密度 RSD%没有明显差异。

3.6 技术经济论证及预期的经济效果

通过系统的方法试验研究、标准物质验证、加标回收试验和 8 个实验室参加的精密度协作实验，实际多矿区样品分析等多种方式，表明制定的方法测量结果准确稳定。验证论证充分，技术可行。

随着分析技术的快速发展和地质研究工作的新需求，已有的地质

矿产实验测试标准体系不能满足技术进步和国家地质工作发展的需要，存在标准方法滞后、整体配套性差、系列化程度差等问题。尤其是铌钽等矿石类样品分析，目前的行业及国家标准分析方法还是经过化学手段分离后采用重量法、比色法测定。这些经典的分析方法，尽管分析结果可靠，但分析流程冗长，依赖分析人员的经验，另外在分析过程中需使用大量的有机易挥发试剂，不仅不利于环保，同时这些方法还是单元素测定，分析效率较低。

本方法采用的是大型仪器，分析速度快，两分钟即可完成一个试料溶液的多元素测定，样品多元素全流程分析为 4-5 小时。除适用于铌钽矿外，也适用于各种多金属矿石，已在生产实践中推广应用。方法具有灵敏度高、精密度和准确度好、分析速度快的特点。具有较强的市场竞争力，必将产生很好的经济效益和社会效益。

四、与国际、国内同类标准水平的对比情况

通过查询国际标准方法库，未检索到与本方法相似的内容。

本方法与国内先进的大型仪器分析铌钽方法及传统的国家标准分析铌钽方法（GB/T 17415.1-2010）比较见表 4-1。

表 4-1 本方法与国内铌钽分析方法比较表

方法	前处理	测定方法	测定元素	Nb、Ta 测量范围
钽（铌）矿石 GB/T 17415.1-2010	酸溶-有机试剂苯萃取	比色法	Nb、Ta 单独测定	0.005%-1%钽 0.001%-1%铌
YS/T 358.1-2011	碱熔-纸层析分离 有机试剂展开	比色法	Nb、Ta 单独测定	0.2%-3% (氧化物)
YS/T358.1-2011	碱熔-纸层析分离 有机试剂展开	重量法	Nb、Ta 单独测定	3%~42%。 (以五氧化物计)
资 料 (10)	偏硼酸锂 1000℃ 酒石酸提取	ICP-AES	同时测定多元素	100μg/g ~ 5 %
	酸溶 (HF-HNO ₃) - 酒石酸提取	ICP-AES	同时测定多元素	30μg/g ~ 2 %
	碱熔 (Na ₂ O ₂) -酒 石酸全部提取	ICP-AES	同时测定多元素	50μg/g ~ 5 %
本方法	酸溶 (5 酸) -混酸	ICP-AES	同时测定多个元	20 μg/g ~ 30 %

	提取		素	
--	----	--	---	--

从表 4-1 可以看出，我国目前现行 GB/T15076.1-94 及钽（铌）矿石 GB/T 17415.1-2010 国家标准方法分析铌钽元素，分析前处理均采用有机试剂萃取分离富集，测定均采用分光光度法。标准 GB/T15076.1 和 YS/T 358.1-2011 采用的是纸上层析-有机试剂展开，每个元素分别采用不同的显色体系单独进行测定，纸色层法需要恒温有机试剂展开，涂层也需要技术，即对环境条件及人员的经验要求高。资料及规程中采用现代仪器测定铌钽元素，不论酸溶或碱熔，都采用酒石酸提取，基体盐类高，不适合常量铌钽测定。

本方法优势如下：

（1）建立了大型仪器测定常量铌钽及伴生元素的分析方法，提高了铌钽元素的测定范围。

通过加入无机混酸提取，突破了常规分析只能采用酒石酸提取铌钽的分析方法，增大了方法的测量范围。本方法解决了高量铌钽易水解的不稳定现象（假溶液），制备了稳定的待测溶液。

（2）和国标相比，避免了分析过程中大量有机试剂的使用，降低了对环境和人的损伤，且伴生的锂、铍等稀有元素共存于同一体系中，可同时进行测定，加快了分析进程。环保且快速。

（3）全流程体系引入了的内标，校正了分析过程中的稀释误差，提高了分析方法灵敏度与准确度，尤其是提高了测定常量铌钽的准确度，拓宽了方法的检测范围。

（4）敞口混酸溶矿，操作简便，分解能力更强。更实用于大批量样品的测定，采用本方法可一次分析铌钽原矿到精矿的系列产品，消除

了方法间的误差，金属平衡更好。

五、与有关现行法律、法规和标准的关系

本部分是我国现有国家标准“钽矿石、铌矿石化学分析国家标准方法（GB/T 17415.1-2010）”及《岩石矿物分析》第三分册第五十八章钽矿石、铌矿石化学分析方法的补充，该标准的制定进一步完善了我国铌钽元素的分析方法。

本标准与有关的现行法律、法规和强制性标准不冲突，相互补充协调一致。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

在本文件制定和征求专家意见过程中，未发生重大分歧意见。

七、标准作为强制性和推荐性标准的建议

建议本文件作为推荐性标准。

八、贯彻标准的要求和措施建议

标准发布后，建议地质实验室在地质化学样品分析及资质认定能力确认中尽可能采用。方法检出限可能因为试剂不一致及仪器灵敏度差异等原因而有所不同，建议视实际情况具体分析。

建议标准发布后3个月内实施。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

关于修改标准名称的说明

标准计划名称为：《铌矿石钽矿石化学分析方法 第3部分：铌、钽、铁、锰、钨量的测定 酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法》，报批标准名称为：《铌钽矿石化学分析方法 第3部分：铌、钽、铁、锰和钨含量的测定 酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法》，更改的原因为：进一步规范标准名称，并与相关标准相一致，此为编辑性修改，不涉及标准范围改动。

附件 A 方法试验条件内容

钽矿石、铌矿石化学分析方法
铌、钽、铁、锰和钨等元素量的测定
混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法
主要内容确定依据

附件 A1 试料分解方法选择

含稀有元素的矿物多与硅、铝等元素组成矿物或以氧化物形式单独存在于矿石中，而硅易溶于氢氟酸形成络合物促进矿物分解，盐酸对钽、铁等元素形成络合物促进矿物分解，独居石等矿物溶解于热的硫酸中，还原性矿物易被硝酸和高氯酸分解，这些酸都利于矿石中矿物的分解。酸溶方法使溶液中盐类含量低，易于使用等离子体原子发射光谱法进行测定，所以本方法选择酸溶法。

1. 样品分解方法对比

选择铌钽矿石标准物质、铌钽矿区及铌钽选矿不同阶段实际样品为研究对象，以铌钽含量较高的国家一级标准物质 GBW07185 为例(以下实验相同)，进行聚四氟乙烯坩埚中敞口酸溶和微波消解仪中微波密闭消解对比试验，结果见图 1-1。

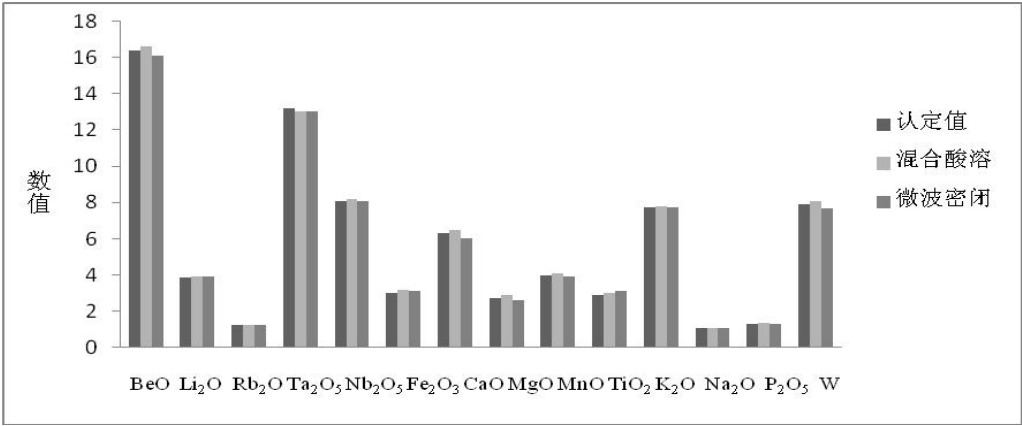


图 1-1 GBW07185 样品分解方法对比图

注：由于测定元素的含量范围相差较大，为了使柱状图更好的突出效果，对部分元素的作图数据进行了倍数处理，以下各图有相同处理，不在另做说明。

由 1-1 可以看出：两种分解方法，对铌、钽、锂、铍、铁、钛、钾、钠、钨、磷等元素均没有影响。以操作简便、分解样品耗时等因素为考量，选用敞口酸熔的方法对样品进行处理。

2. 酸分解体系的选择

以标准物质 GBW07185 等样品为研究对象，分别进行了氢氟酸-硝酸（体系式 A），氢氟酸-硫酸-硝酸（体系式 B），氢氟酸-高氯酸-硝酸（体系 C），盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸（体系 D）4 个溶矿体系的考察，对 Li_2O 、 BeO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 WO_3 、 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 等元素的测定结果见图 1-2。

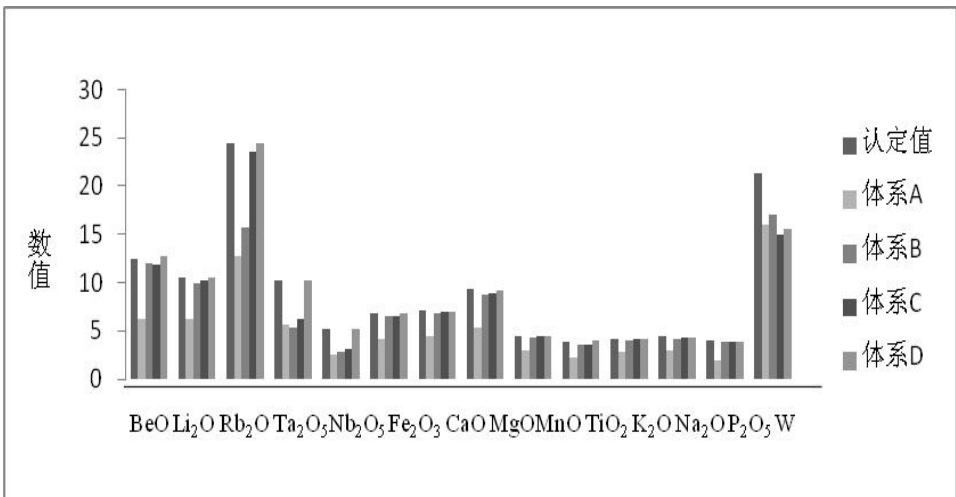


图 1-2 GBW07185 酸分解体系对比图

由图 1-2 可以看出，氢氟酸-硝酸（体系 A）体系分解样品不完全，使各测定元素的结果均低于认定值；氢氟酸-硫酸-硝酸（体系 B）和氢氟酸-高氯酸-硝酸（体系 C）体系中， K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 Fe_2O_3 等元素的测定结果与认定值相符合，但体系 B 和体系 C 中 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Rb_2O 等元素的测定结果较认定值略有偏低；盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸（体系 D）体系中各个测定元素的测定值与认定值，符合性

最好。因此，选择盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸（方式 D）的五酸样品体系较为适合。

3. 阶段加酸和无阶段加酸分解样品方式的选择

以铌钽标准物质及矿石 GBW07155（钽矿石）、GBW07185（稀土矿石）和 YC-5（铌矿石）为研究对象，以 10mLHF，5mLHNO₃ 加盖在 260℃ 分解 30min 后去盖蒸干，后再用混酸(HCl:HNO₃:HClO₃=3:2:1.5)10mL，5mLHF，硫酸（1:1）2mL 熔矿为阶段加酸分解样品（阶段 A）。直接加混酸（HCl:HNO₃:HClO₃=3: 2:1.5）10mL，5mLHF，硫酸（1:1）2mL 于电热板上熔矿为无阶段加酸分解样品（无阶段 B），两种分解方式的结果见图 1-3。

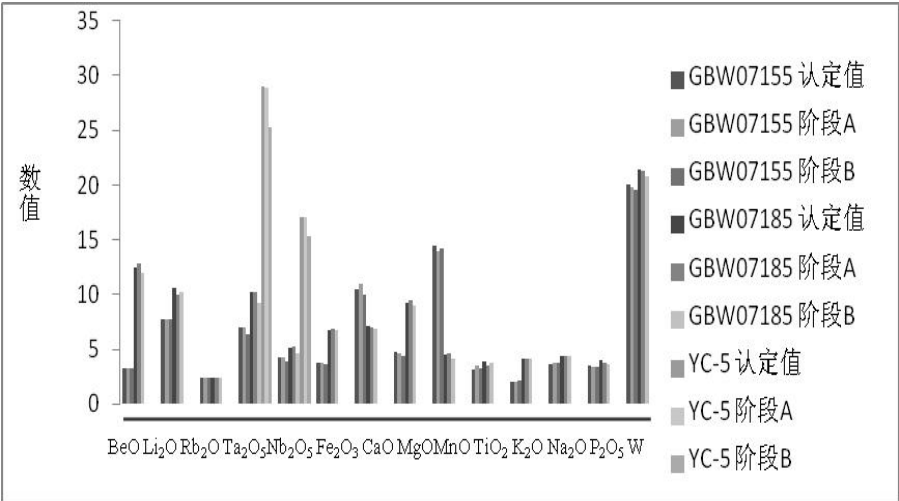


图 1-3 阶段加酸和无阶段加酸分解方式对比图

由图 1-3 可知，阶段加酸分解方式（阶段 A）中样品分解较完全，测定各元素数值与认定值基本一致；而无阶段加酸分解方式（阶段 B）对大部分元素的测定结果没有影响，会使个别铌钽含量高的分析结果略微偏低。因此选用阶段加酸分解样品更为合适。

4. 分解体系酸用量的选择

(1) 混酸（HCl:HNO₃:HClO₄）用量的选择

按照样品分解试验方法，以铌钽含量较高、较难溶的标准物质

GBW07185 等样品为研究对象，对样品分解中的混酸（HCl:HNO₃:HClO₄）用量进行了试验，结果见图 1-4。

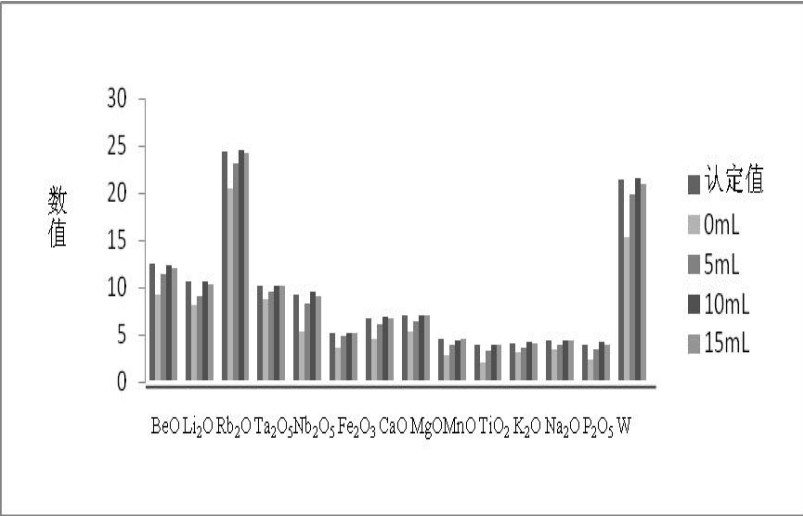


图 1-4 GBW07185 混酸（HCl:HNO₃:HClO₄）用量的对比图

由图 1-4 可以看出，混酸的用量为 0mL 和 5mL 时，样品分析结果略有偏低，而大于 10mL 以后，各元素分析结果与认定值基本一致。考虑到样品分解时间及节约试剂的原则，选择混酸用量为 10mL。

(2) HF 用量的选择

按照样品分解试验方法，以难溶标样 GBW07185 为研究对象，对蒸干后样品分解中的 HF 的用量进行了试验，结果见图 1-5。

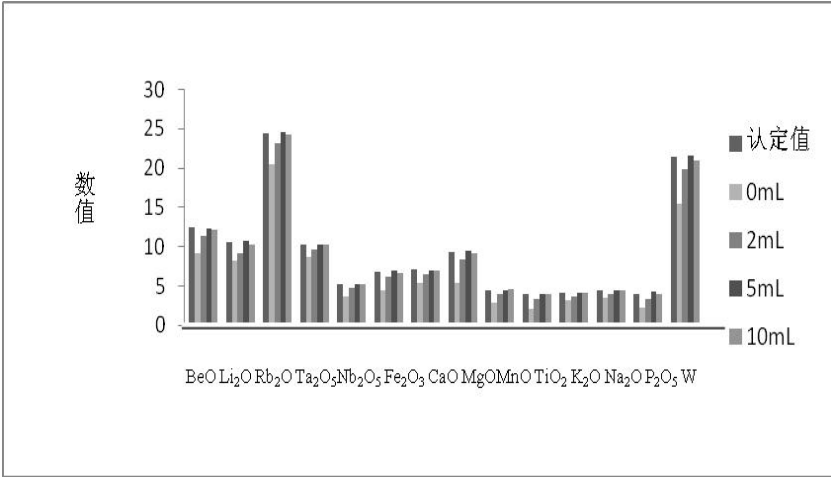


图 1-5 GBW07185 HF 用量的选择对比图

由图 1-5 可以看出，HF 的用量为 0mL 和 2mL 时，样品分析结果

略有偏低，而大于 5mL 以后，各元素分析与认定值基本一致。考虑到样品分解时间及节约试剂的原则，选择 HF 用量为 5mL。

(3) H₂SO₄(1:1)用量的选择

按照样品分解试验方法，以 GBW07185 为研究对象，对蒸干后样品分解中的 H₂SO₄(1:1)用量进行了试验，结果见图 1-6。

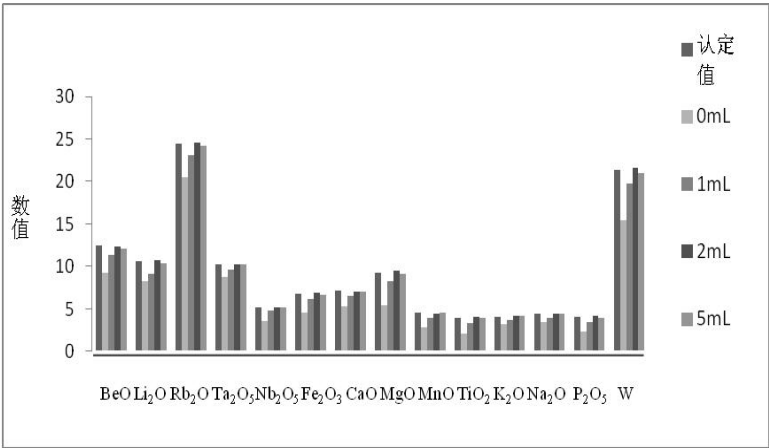


图 1-6 H₂SO₄用量的选择对比图

由图 1-6 可以看出，H₂SO₄的用量为 0mL 和 1mL 时，样品分析结果略有偏低，而大于 1mL 以后，各元素分析与认定值基本一致。考虑到样品分解时间及节约试剂的原则，选择 H₂SO₄用量为 1mL。

附件 A2 样品的提取与转化

大量的实验证明，铌钽（尤其高含量铌钽）极易发生水解聚合现象，而钽尤甚于铌。因为五价铌钽离子极化能力强，当它们与水分子作用时，由于相互极化的结果，极易水解，不易获得稳定的具有完全“反应活性”的铌钽水溶液。即在强酸性及强碱性溶液中均不稳定，虽然溶液清亮，但铌钽以聚合物的形式生成假溶液，测定结果严重错误。获得稳定的具有完全“反应活性”的铌钽水溶液是铌钽分析的关键步骤。

水解作用可借铌钽离子与酒石酸、柠檬酸或草酸等有机酸形成的

金属络合物加以抑制，但铌钽的水解具有多样性和复杂性，尤其对高含量铌钽抑制非常困难。同时酒石酸等有机酸不仅能络合铌钽，同时与锡、钨、钼、钛等二十多个元素也形成稳定的络合物，所以酒石酸等有机酸的用量对不同铌钽含量的样品是不同的。但酒石酸等有机酸用量太大时，由于盐类太高，易引起仪器测定管路的堵塞等问题，且酒石酸等有机酸中的碳含量高，会使仪器猝灭熄火，影响仪器测定，因此没有选择酒石酸等有机酸作为提取剂。

在无机酸中，铌钽于氢氟酸的络合作用是最强的，最易在氢氟酸溶液中形成非常稳定的氟盐络合物，常以简单离子状态存在，具有真溶液性质。但因氢氟酸用量大时，对仪器有腐蚀性。

硫酸对铌钽也有较强的络合作用。高酸度硫酸溶液中铌钽，特别是铌的络合物非常稳定并具有较高的反应活性。同样过氧化氢对铌钽也有络合作用，形成稳定的过铌酸和过钽酸。所以选择了硫酸和过氧化氢作为提取剂。

综合考量后，选择氢氟酸、硫酸及过氧化氢为样品测定体系的提取剂。

1. 提取剂中 HF 用量的选择

铌钽元素虽与氢氟酸能形成十分稳定的氢络合物，但为了避免游离氟离子对玻璃器皿及仪器腐蚀，所以本方法选择 100 毫升测定溶液中加入 3-5 滴，以便于铌钽的提取。

2. 提取剂中硫酸和过氧化氢的浓度选择

将硫酸和过氧化氢配置成 0%、3%、5%及 10%的水溶液，按照 1:1 的比例共加入 10mL 提取样品，以 GBW07185 为研究对象，考察提取剂浓度对各测定元素结果的影响，结果见图 2-1。

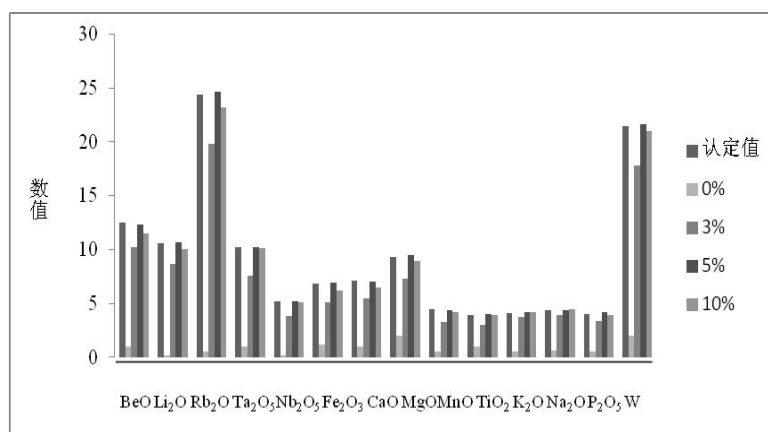


图 2-1 GBW07185 提取剂中硫酸和过氧化氢浓度的选择对比图

由图 2-1 可知，硫酸用量较大时，溶液粘度较大，对后续测定不利；过氧化氢用量大时，提取时溶液有大量小气泡冒出，反应剧烈，易溅出。而硫酸和过氧化氢用量太少时，使个别元素络合提取不完全，而使测定结果偏低。从表及图中可以看出，采用 5%硫酸-5%过氧化氢 10 毫升提取，效果最好，使高含量铌钽稳定地存在于溶液中。

3. 提取剂中硫酸和过氧化氢的用量选择

按照实验方法，将硫酸和过氧化氢配置成 5%的水溶液，按照 1:1 的比例混合，分别加入 0mL、5mL、10mL 及 15mL 溶液提取样品，以 GBW07185 为研究对象，考察提取剂用量对各测定元素结果的影响，结果见图 2-2。

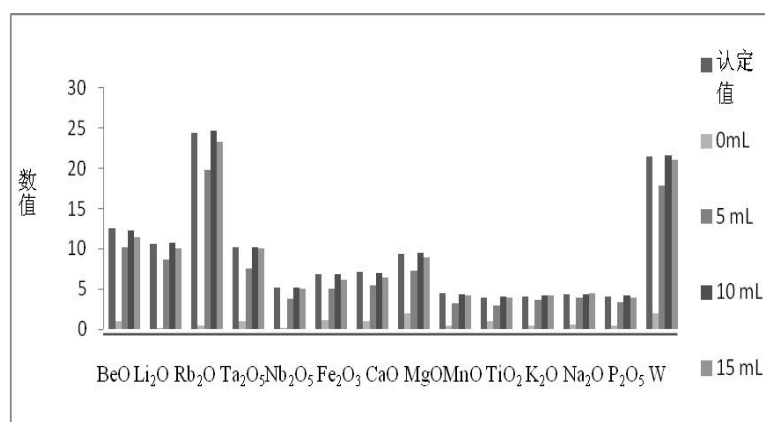


图 2-2 提取剂中硫酸和过氧化氢的用量选择对比图

由图 2-2 可以看出，采用 5%硫酸-5%过氧化氢提取剂 10 毫升效果最好，使高含量铌钽稳定地存在于溶液中。在实际工作中，为了方便使用，将内标配制成 5%硫酸介质溶液，加 5 毫升，5%过氧化氢加 5 毫升。

4. 定容试剂的选择

按照混酸分解方法的步骤，选择铌钽矿石标准物质 GBW07184、锂矿石标准物质 GBW07185 及铌钽矿区实际样品 YC-5 为研究对象，分别以蒸馏水、HNO₃ (3%) 及 HCl (3%) 对提取后的溶液进行定容，以电感耦合等离子体光谱法测定，结果见图 2-3、2-4、2-5。

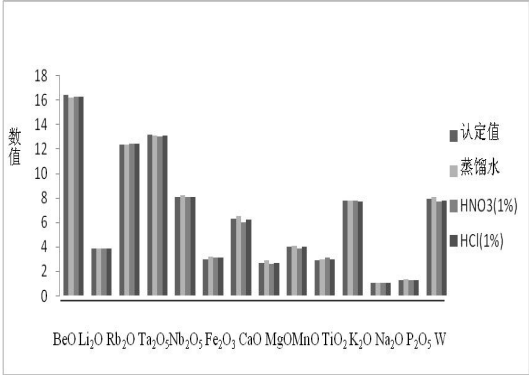


图 2-3 GBW07184 定容试剂选择对比图

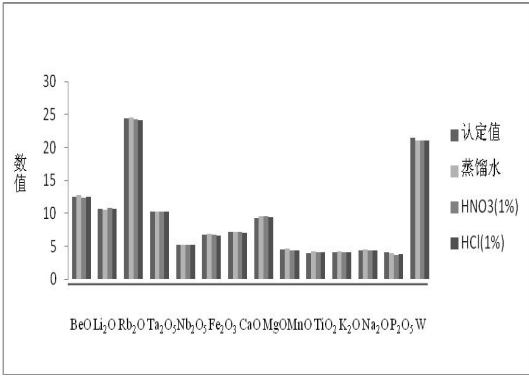


图 2-4 GBW07185 定容试剂选择对比图

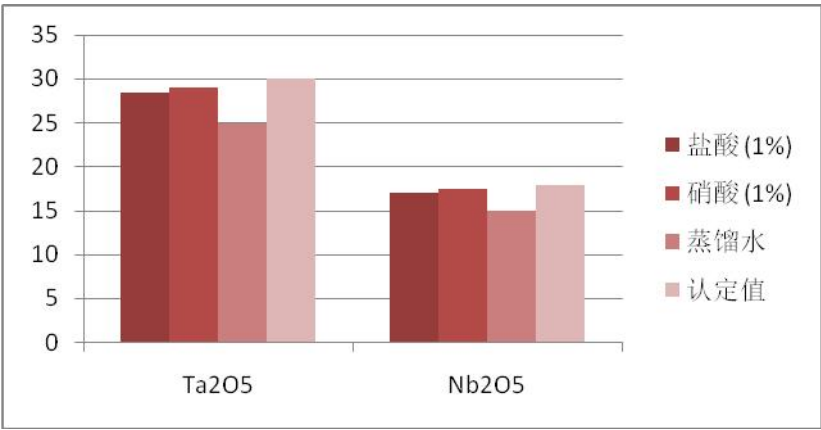


图 2-5 YC-5 定容试剂选择对比图

由图 2-3、2-4、2-5 可知，对于低含量的各测定元素，定容试剂对测定结果没有影响，而对于高含量的铌钽样品(YC-5)，硝酸和盐酸溶液定容时，铌钽的测定结果更接近于认定值，硝酸溶液定容时，同

一介质还可用电感耦合等离子体质谱测定锂、铍等伴生元素。因此选择硝酸(3%)为定容试剂。

附件 A3 酸碱分解样品比对

1. 酸溶解和碱分解样品分析结果对比

以铌钽标准物质 GBW07185、GBW07155、GBW07186 及经过定值的铌钽矿石 YC-5 为研究对象, 分别按照混合酸及混合碱分解样品的方法分解样品, 制备后的溶液采用电感耦合等离子体原子光谱法对各个元素进行测定, 测定结果见表 3-1。

表 3-1 铌钽标准物质酸分解和碱分解样品分析结果对比表

	元素	Ta ₂ O ₅ *	Nb ₂ O ₅ *	TFe ₂ O ₃	MnO	W*	P ₂ O ₅	Li ₂ O*	BeO*
GBW 07185	认定值	10200	5200	0.68	0.45	21.4	0.04	106	12.5
	酸熔	10210	5210	0.69	0.46	21.6	0.038	103	12.7
	碱熔	10195	5190	0.70	0.44	22.0	0.041	104	13.1
GBW 07155	认定值	700	430	0.38	0.14	200	0.34	7790	330
	酸熔	705	432	0.38	0.13	198	0.35	7810	333
	碱熔	742	487	0.39	0.15	202	0.38	7770	328
GBW 07186	认定值	—	—	0.38	0.021	5.01	0.04	—	—
	酸熔	—	—	0.37	0.020	4.98	0.038	—	—
	碱熔	—	—	0.39	0.022	5.05	0.041	—	—
YC-5	认定值	28.97	17.02	—	—	—	—	—	—
	酸熔	28.97	17.11	—	—	—	—	—	—
	碱熔	34.11	26.08	—	—	—	—	—	—

注: “*”元素单位为 10⁻⁶, 其余元素单位为%。

由表 3-1 可见, 本方法混合酸分解与碱熔分解铌、钽、铁、锰和钨结果比对基本符合。由于碱溶引入基体大, 对于低含量酸溶法结果更好。

2. 混合酸和混合碱联合分解样品

对于个别矿区样品, 在混酸分解样品后, 仍有酸不溶物质出现, 例如, 河南卢氏火炎沟矿区的花岗伟晶岩型铌钽矿多金属矿样品, 样

品在酸分解提取后，坩埚底部明显可以看到仍有沉淀物质，证明样品中有不溶于酸的矿物存在。为了考察沉淀物中是否含有铌钽等伴生元素，分别对 15.0g 原矿样品及精矿样品分解后的酸不溶物进行收集，酸不溶物量结果见表 3-2。铌钽矿过程样品，酸不溶率 $\leq 0.04\%$ ，原矿酸不溶率最高为 0.06%，说明原矿最难分解。将酸不溶物碱熔后，制备的溶液进行测定，其化学成分分析结果见表 3-3。

表 3-2 酸不溶物量

序号	送样号	检测号	样量/g	残渣/g	不溶率/%
1	铌钽原矿	201616	15g	0.9	0.06
2	铌钽选矿	201612	15g	0.5	0.03
3	铌钽选矿	201613	15g	0.7	0.04
4	铌钽原精矿 1	201614	15g	0.4	0.03
5	铌钽原精矿 2	201615	15g	0.7	0.04

表 3-3 铌钽矿酸不溶物各元素分析结果 单位：%

元素	检测含量	原矿	中矿	选矿	精矿 1	精矿 2
O	总量	/	/	/	/	/
	残渣含量	72.4	57.5	58.1	48.4	42.1
	折算成原含量	4.34	1.73	2.32	1.45	1.68
Si	总量	32.5	22.1	12.3	2.11	1.82
	残渣含量	8.44	12.4	13.1	10.5	9.21
	折算成原含量	5.06	0.37	0.52	0.32	0.37
Al	总量	42.0	32.3	15.5	3.64	1.91
	残渣含量	15.9	17.1	16.4	13.5	12.8
	折算成原含量	0.95	0.51	0.66	0.41	0.07
Fe	总量	5.71	3.67	4.92	12.2	15.8
	残渣含量	1.7	1.9	1.8	2.4	1.6
	折算成原含量	0.1	0.06	0.07	0.07	0.06
O 元素的残渣含量为能谱扫描结果，其它元素为化学分许结果。						

由表 3-3 可知，酸不溶物的主要化学成分为氧、铝、硅，其次是钙、镁元素，而锂、铍、铌、钽、锰、钨等元素没检出，铁虽有少量检出，但对原含量来说可忽略不计。因此，酸分解-电感耦合等离子

体光谱法测定铈钽等伴生元素的方法准确可靠。

附件 A4 测量条件的确定

电感耦合等离子体发射光谱法具有高灵敏度，使用范围广，线性范围宽，低检出限，基体干扰小，精密度好，较宽的测定范围等优点，是一种高效的快速分析方法。在材料类、环境类、医药食品类、地质矿产类、高纯物质类等样品的分析测试中，电感耦合等离子体发射光谱法已得到广泛应用。

1. 电感耦合等离子体光谱仪工作参数

本文对仪器各个影响测试结果的因素，进行逐项研究。包括元素谱线选择和扣背景模式；不同内标元素（铟、钴、铼）的补偿作用、干扰试验；筛选优化了仪器的发生功率、分析泵速、辅助气流量、垂直观察高度、雾化器、积分时间等条件。本方法使用 ICAP6000 Radial 型电感耦合等离子体发射光谱仪（美国 Thermo 公司），优化后的仪器主要工作参数见表 4-1。

表 4-1 ICP-AES 仪器主要工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子体功率	1150 W	雾化气 (Ar) 流量	0.55 L/min
冷却气 (Ar) 流量	15.0 L/min	进样量	1.5 mL/min
辅助气 (Ar) 流量	0.5 L/min	观测高度	15 mm
观测方式	垂直	积分时间	5 s
延迟时间	20 s	扫描次数	2 次
泵速/ (L/min)	1.50	内标元素	Co

2. 元素谱线选择

在 ICP-AES 分析方法中，谱线干扰是最主要的干扰，要选择波形好、信噪比高、光谱干扰小的谱线。综合考虑样品溶液的基体效应、光谱干扰以及待测元素之间的相互影响等因素。使用标准溶液，开展

ICP-AES 谱线选择试验，逐项分析影响测定结果的样品基体效应和光谱效应的影响程度、对影响测试结果的各个因素开展逐项研究、分析、探讨。同时对含量低的元素，选择灵敏度高的谱线作为分析线；对含量高的元素，选择次灵敏线和其它谱线作为分析谱线。对于铌钽铁锰钨五种元素，分别选择仪器谱线库提供的全部谱线，在考虑基体干扰影响的前提下，逐个查看各元素的谱线干扰与谱线强度信息，分析不同浓度标准溶液的测量结果，最终确定五种元素的分析谱线。

通过对样品溶液的光谱扫描，比较了图谱、信号强度和背景影响，选择出背景低、信噪比高、干扰小的谱线为待测元素的分析谱线。各分析元素谱线选择、确定过程如下：

Nb：选择波长 309.418nm 作为最佳分析谱线，测试结果与仪器推荐谱线一致。Nb 波长 316.340nm 同样是仪器推荐的最佳谱线，但其强度没有波长 309.418nm 处的信号强，并且受 Ta 谱线 316.313nm 和 W 谱线 316.342nm 干扰，因此，本试验最终选择波长 309.418nm 作为最佳分析谱线。

Ta：选择波长 268.517nm 作为最佳分析谱线，测试结果与仪器推荐谱线一致。

Fe：选择波长 259.940nm 作为最佳分析谱线，测试结果与仪器推荐谱线一致。

Mn：选择波长 257.610nm 作为最佳分析谱线，测试结果与仪器推荐谱线一致。

W：从试验结果看，波长 239.709nm 的信号强度最高，波长

224.875nm 的信号强度次之，但是本试验样品溶液和标准溶液系列中都加入了 Co 内标溶液，如果选择 W 波长 239.709nm 作为分析谱线的话，Co 在波长 239.739nm 处对 W 有干扰，故选择第二信号强度高的谱线 224.875nm 作为分析谱线。

Co 作为内标元素,选择仪器推荐的波长 228.616nm 作为分析谱线。

选择结果见表 4-2。

表 4-2 各元素的分析谱线

元素	分析谱线 (nm)	扣背景模式
Nb	309.418	L4,5 R5,6
Ta	268.517	L4,5 R5,6
Fe	259.940	L4,5 R5,6
Mn	257.610	L4,5 R4,5
W	224.875	R3,4
Co	228.616	L3,4 R3,4

3. 稀释倍数的影响

分别称取 0.05g、0.1g、0.2g、0.5g、1.0g 样品按照分析方法进行分解后定容于 100mL 容量瓶中，稀释倍数即 2000、1000、500、200、100，用电感耦合等离子体光谱法测定样品中元素含量，以 GBW07155 为研究对象，考察稀释倍数对测定元素的影响，结果见图 5-1。

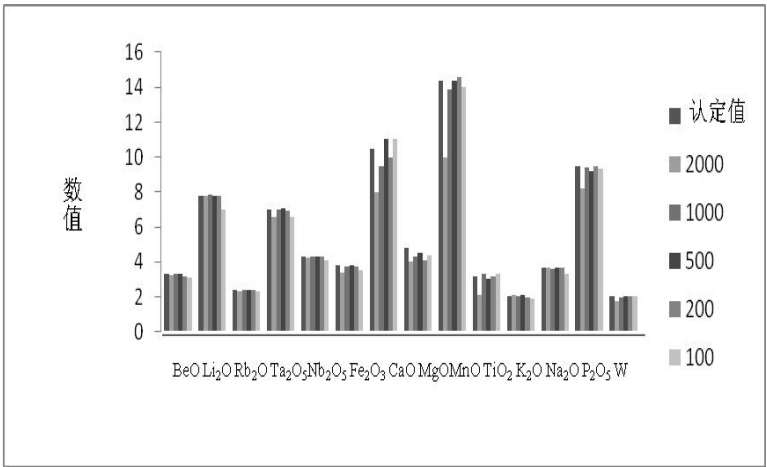


图 4-1 电感耦合等离子体光谱法测定时稀释倍数的影响

由图 4-1 可以看出，稀释倍数小，离子浓度较高，高含量元素的测定结果会有较大的偏差；稀释倍数大，低含量元素的测定结果会有较大的偏差。在 200-2000 的稀释倍数范围内，测定元素的结果均可满足测定的需要。

4. 内标元素的选择

使用内标可降低操作误差及基体效应，可补偿仪器工作条件、雾化效率造成的非光谱干扰，对于高含量可有效降低稀释误差。尽可能选用基体中不存在的元素或与内标的加入量相比其含量极微，不至于影响其测定精度。故一般选用稀有元素作为内标元素。加入内标元素的量应大于样品中该元素含量的 50-100 倍以上，在此情况下引起的测量误差（长期稳定性）可控制在 1.1%以内（由原来的 2.3%减少为 1.1%），样品实际测定结果见表 4-2。考虑到铟、铈、铊、铷、铀的激发电位与铌钽的电离电位比较相近（铌的第一电离能 6.88ev，In 的第一电离能 5.786ev，铈 7.46、铷 7.576、铊 6.108、铀 7.86。在本方法中，分别选择以上 5 个元素作为内标元素进行实验。铟、铀均可以作为铌钽矿测定的内标元素，效果较为理想，光谱干扰少。考虑到铀的信号强度值高，最终确定铀作为内标元素，见图 4-2。同样，可以用于铁锰钨测定的校准，测定结果见表 4-3。

表 4-2 有内标 (Co) 和没有内标长期稳定性比对表

精密度	RSD%				
成分	Nb	Ta	Fe	Mn	W
无内标	2.30	1.15	2.03	1.32	1.55
有内标	1.08	0.90	0.89	0.72	0.67
样品NTJK-4每隔10min测定1次，共计11次。					

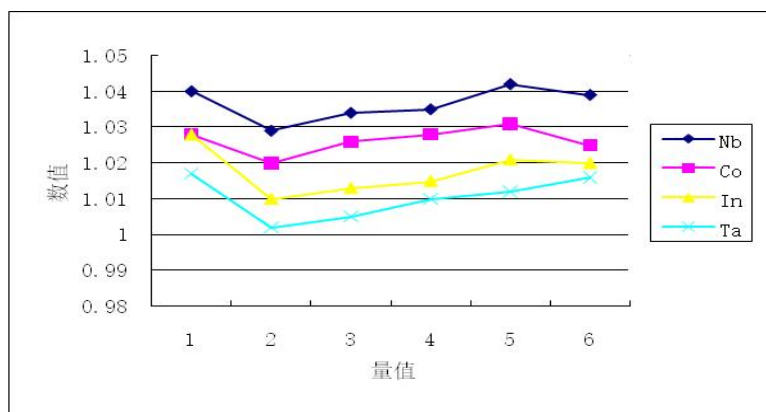


图 4-2 内标元素选择实验

表 4-3 有内标和没有内标短期稳定性比对表

样品	NTJK-3									
成分	Nb		Ta		Fe		Mn		W	
	有	无	有	无	有	无	有	无	有	无
1	13.46	14.23	19.07	20.33	4.15	4.30	4.46	4.58	2.27	2.40
2	13.45	14.31	19.10	20.50	4.14	4.32	4.48	4.59	2.27	2.39
3	13.45	14.30	19.14	20.50	4.12	4.31	4.47	4.58	2.25	2.43
4	13.46	14.28	19.12	20.68	4.13	4.31	4.46	4.59	2.24	2.43
5	13.51	14.04	19.23	20.78	4.14	4.26	4.43	4.58	2.26	2.42
6	13.38	14.28	19.11	20.61	4.11	4.31	4.47	4.56	2.26	2.41
7	13.50	14.34	19.21	20.62	4.15	4.33	4.48	4.59	2.26	2.41
8	13.39	14.34	19.19	20.70	4.12	4.32	4.47	4.58	2.25	2.40
9	13.40	14.28	19.20	20.70	4.13	4.31	4.46	4.59	2.26	2.39
10	13.34	14.34	18.98	20.43	4.10	4.32	4.48	4.55	2.25	2.38
S	0.52	0.87	0.072	0.13	0.020	0.030	0.016	0.013	0.010	0.02
RSD%	0.39	0.61	0.38	0.65	0.38	0.83	0.35	0.29	0.35	0.66
1	12.98	14.32	18.86	20.49	4.17	4.33	4.51	4.61	2.19	2.36
2	13.06	14.31	18.94	20.57	4.19	4.38	4.54	4.60	2.20	2.35
3	13.00	14.34	18.86	20.53	4.15	4.38	4.50	4.62	2.20	2.38
4	13.12	14.36	19.03	20.48	4.18	4.39	4.53	4.62	2.18	2.38
5	13.06	14.36	18.97	20.15	4.15	4.40	4.51	4.61	2.22	2.35
6	13.00	14.35	18.98	20.47	4.14	4.38	4.51	4.59	2.21	2.36
7	12.87	14.35	18.77	20.53	4.10	4.35	4.46	4.60	2.19	2.38
8	12.98	14.30	18.89	20.61	4.14	4.39	4.48	4.59	2.18	2.36
9	13.14	14.23	18.94	20.59	4.17	4.40	4.50	4.58	2.18	2.36
10	13.06	14.05	18.88	20.59	4.16	4.33	4.49	4.53	2.20	2.36
S	743	841	0.071	0.13	0.020	0.020	0.021	0.024	0.010	0.02
RSD%	0.57	0.59	0.38	0.61	0.57	0.55	0.47	0.52	0.54	0.67
1	13.05	14.87	19.01	21.26	4.18	4.21	4.50	4.80	2.19	2.28
2	13.10	14.96	19.02	21.05	4.19	4.21	4.51	4.85	2.19	2.28
3	13.16	14.96	19.22	21.44	4.19	4.20	4.52	4.85	2.21	2.25

4	13.12	15.16	19.20	21.37	4.16	4.20	4.50	4.87	2.21	2.26
5	13.07	15.16	19.11	21.47	4.14	4.19	4.49	4.89	2.20	2.25
6	13.10	15.01	19.22	21.21	4.16	4.18	4.51	4.85	2.18	2.27
7	13.12	14.97	19.20	21.33	4.16	4.19	4.51	4.82	2.20	2.24
8	13.14	15.10	19.21	21.35	4.16	4.17	4.50	4.88	2.20	2.25
9	13.10	15.11	19.22	21.35	4.15	4.15	4.49	4.88	2.20	2.23
10	13.07	14.90	19.21	21.33	4.13	4.09	4.48	4.78	2.20	2.21
S	320	1006	0.080	0.11	0.020	0.030	0.014	0.034	0.010	0.020
RSD%	0.24	0.77	0.42	0.54	0.44	0.81	0.30	0.70	0.39	0.94
样品	NTJK-4									
成分	Nb		Ta		Fe		Mn		W	
	有	无	有	无	有	无	有	无	有	无
1	32.41	35.85	4.92	4.97	16.31	16.54	1.91	1.90	2.32	2.32
2	32.72	35.65	4.91	4.96	16.32	16.50	1.91	1.88	2.33	2.34
3	32.39	35.44	4.91	4.96	16.23	16.41	1.90	1.89	2.33	2.32
4	32.79	35.46	4.92	4.96	16.27	16.38	1.90	1.89	2.34	2.33
5	32.39	35.40	4.93	4.96	16.26	16.45	1.90	1.91	2.34	2.33
6	32.70	35.88	4.92	4.94	16.27	16.48	1.90	1.89	2.31	2.32
7	32.40	35.00	4.94	4.93	16.14	16.41	1.89	1.90	2.33	2.31
8	32.70	35.63	4.92	4.95	16.25	16.47	1.90	1.90	2.32	2.32
9	33.12	35.21	4.95	4.92	16.28	16.44	1.91	1.91	2.32	2.32
10	32.61	35.05	4.91	4.93	16.15	16.46	1.89	1.90	2.31	2.31
S	0.22	0.29	138	0.017	0.060	0.050	0.006	0.009	0.01	0.01
RSD%	0.69	0.82	0.28	0.34	0.348	0.277	0.31	0.46	0.44	0.42
1	32.34	35.77	4.88	4.97	16.31	16.38	1.89	1.90	2.33	2.36
2	32.50	35.59	4.95	4.98	16.47	16.36	1.90	1.90	2.32	2.37
3	32.36	35.73	4.89	4.95	16.23	16.43	1.88	1.89	2.33	2.38
4	32.30	35.68	4.90	5.01	16.36	16.61	1.89	1.90	2.33	2.41
5	32.39	35.43	4.89	4.99	16.16	16.57	1.88	1.90	2.35	2.39
6	32.49	36.04	4.92	5.02	16.22	16.64	1.89	1.90	2.35	2.40
7	32.46	35.94	4.93	5.00	16.44	16.71	1.89	1.89	2.32	2.38
8	32.52	35.55	4.93	5.00	16.61	16.75	1.89	1.90	2.33	2.40
9	32.54	35.45	4.89	4.97	16.47	16.68	1.88	1.90	2.36	2.38
10	32.51	35.62	4.92	4.96	16.44	16.75	1.88	1.90	2.35	2.41
S	0.08	0.19	0.020	0.022	0.12	0.14	0.006	0.004	0.010	0.020
RSD%	0.25	0.52	0.41	0.43	0.80	0.85	0.34	0.21	0.58	0.70
1	32.71	35.64	4.95	4.99	16.20	16.13	1.90	1.92	2.35	2.47
2	32.72	35.26	4.92	5.01	16.06	16.17	1.88	1.92	2.32	2.46
3	32.98	35.63	4.96	4.99	16.14	15.95	1.89	1.92	2.32	2.47
4	32.50	36.14	4.93	5.01	16.12	16.04	1.89	1.94	2.33	2.47
5	32.69	35.98	4.96	4.95	16.28	16.04	1.91	1.93	2.35	2.45
6	32.75	36.11	4.94	4.97	16.15	16.14	1.89	1.94	2.35	2.45
7	32.71	36.29	4.95	4.98	16.22	16.03	1.90	1.95	2.35	2.47

8	32.97	36.28	4.95	4.99	16.25	16.09	1.90	1.94	2.34	2.45
9	32.82	36.11	4.97	5.04	16.43	16.01	1.91	1.94	2.34	2.48
10	32.68	36.11	4.96	4.98	16.28	15.99	1.90	1.94	2.34	2.46
S	0.14	0.32	0.013	0.023	0.10	0.07	0.009	0.011	0.010	0.010
RSD%	0.42	0.89	0.27	0.46	0.61	1.36	0.46	0.55	0.53	0.41
注：样品NTJK-3、NTJK-4分别各做3份样品，加有内标和没加内标测定10次。										

由表 4-3 可见：样品 NTJK-3、NTJK-4 加有钴内标的精密度（RSD）Nb 0.24%~0.69%、Ta 0.27%~0.42%、Fe 0.38%~0.80%、Mn 0.30%~0.47%、W 0.35%~0.58%；没有加钴内标的精密度（RSD）Nb 0.52%~0.89%、Ta 0.34%~0.65%、Fe 0.28%~1.36%、Mn 0.21%~0.70%、W 0.41%~0.94%。所有元素的测定结果都是加有内标元素的精密度更好，5 个元素短期稳定性都小于 0.8%。

5. 干扰离子试验

能与 F^- 络合的元素除铌钽外，还有 Al、B、Mo、U、Zr 元素，但只有 Mo、B 比铌钽更易与 F^- 络合，形成稳定的氟络合物；能与 SO_4^{2-} 硫酸生成沉淀的有 Pb、Ba 等元素；能与过氧化氢络合的有 Ti、Zr、Hf 元素。因此，我们检查了可能存在的干扰元素。将这些元素分别按照一定的浓度配置成溶液进行测定，当溶液中这些离子含量在 500ug/mL 时，对铌钽等元素的测定均无影响。

6. 试验步骤的确定

准确称取样品 0.1g~0.5g，精确至 0.1mg，置于聚四氟乙烯坩埚中，加入 5 mL 氢氟酸，5 mL 硝酸加盖，将坩埚置于 260℃~300℃电热板上分解 30 min，去盖，继续分解样品至溶液蒸干。取下稍冷后加 5mL 氢氟酸，10mL 混合酸（盐酸+硝酸+高氯酸）溶液，1 mL 硫酸，于电热板上（约 260℃）继续分解至硫酸蒸干，取下稍冷，在电热板 150℃~200℃左右加入 3 滴~5 滴氢氟酸，5.0 mL 5%硫酸介质的钴内标溶液和 5 mL 5%过氧化氢溶液，加盖在电热板上复溶 10 min~15

min，取下。冷却到室温后，直接用 3%硝酸定容 100 mL，摇匀。澄清后采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定。

附件 A5 方法检出限和测定限

按照样品分析的操作步骤对 20 份全流程空白进行测定，铌、钽、铁、锰元素灵敏度高，按测定结果的 3 倍标准偏差计算求得方法的检出限。因钨元素测定灵敏度低，采用低含量标准 GBW07164（GS0-3）样品测定 20 次测定结果的 3 倍标准偏差计算求得。测定方法定量限是 10 倍标准偏差，在 200 稀释倍数条件下计算求得。结果见表 5-1。

表 5-1 检出限和测定限

元素	μg/g		标准 偏差	μg/g	
	测定值 (n=20)	平均值		检出限	测定限
Nb	11.56 9.56 8.56 5.89 11.89 8.89 10.06 14.69 8.32 9.75 9.08 9.11 10.33 10.76 11.38 9.95 6.63 10.26 9.56 8.06	9.72	2.0	6	20
Ta	5.56 9.42 8.37 5.64 7.89 8.66 8.06 6.69 8.44 9.74 8.93 9.24 4.33 10.52 7.38 9.55 6.47 10.16 9.42 8.26	8.14	1.7	5	17
Fe	6.98 7.56 8.69 5.93 7.01 6.89 8.43 6.77 8.21 6.95 7.08 4.11 6.33 5.76 8.24 7.95 6.01 6.13 9.63 7.94	7.13	1.3	4	13
Mn	4.59 3.93 2.14 5.41 4.79 3.72 5.88 1.96 3.10 2.82 5.92 3.80 4.63 3.64 6.36 6.31 2.62 4.41 5.63 5.18	4.34	1.4	5	14
W	46.98 60.56 49.56 35.89 37.01 55.59 45.06 36.69 35.32 69.95 62.08 74.11 69.33 55.76 51.38 42.95 63.01 76.13 59.56 38.06	53.3	14	42	140