

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 358.13—202X

---

钽铁、铌铁精矿化学分析方法  
第 13 部分：杂质含量的测定 电感耦合等  
离子体原子发射光谱法

Methods for chemical analysis of tantalite, columbite concentrates—  
Part 13: Determination of impurity content—  
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

(预审稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

---

中华人民共和国工业和信息化部

发布



## 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》的规定起草。

本文件是 YS/T 358《钽铁、铌铁精矿化学分析方法》的第 13 部分。YS/T 358 已经发布了以下部分：

- 第 1 部分：钽、铌量的测定 重量法和 X 射线荧光光谱法；
- 第 2 部分：二氧化钛含量的测定 双安替吡啉甲烷分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 3 部分：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法；
- 第 4 部分：三氧化钨量的测定 硫氰酸盐分光光度法；
- 第 5 部分：铀量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；
- 第 6 部分：氧化钪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；
- 第 7 部分：铁量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；
- 第 8 部分：亚铁量的测定 重铬酸钾滴定法；
- 第 9 部分：铈量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；
- 第 10 部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法；
- 第 11 部分：锰量的测定 原子吸收光谱法；
- 第 12 部分：湿存水量的测定 重量法；
- 第 13 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

## 引 言

钽铌是稀有金属中的重要品种，在钢铁工业、超导材料、电子工业、医疗领域及铸造行业等领域均有广泛的应用，是国家战略资源中极为重要的部分。钽铁、铌铁精矿是现代钽铌湿法冶炼过程中重要的原材料矿种之一，钽铁、铌铁精矿的开发目前越来越受到重视。化学成分是钽铁、铌铁精矿产品的重要考核指标。科学、准确的化学成分分析方法标准，通过明确适用范围，规范试剂和材料、试验设备和步骤，并经过反复多次的试验和验证给出精密度数据，可以增强不同试验室间数据的一致性和可比性，为钽铁、铌铁精矿产品的品质核查提供严谨、规范的技术手段，有利于促进钽铁、铌铁精矿产品的生产与贸易。

本系列标准 YS/T 358《钽铁、铌铁精矿化学分析方法》拟由 13 部分构成。

——第 1 部分：钽、铌量的测定 重量法和 X 射线荧光光谱法；

——第 2 部分：二氧化钛量的测定 双安替吡啉甲烷分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第 3 部分：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法；

——第 4 部分：三氧化钨量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第 5 部分：铀量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第 6 部分：氧化钪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第 7 部分：铁量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第 8 部分：亚铁量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第 9 部分：铈量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法；

——第 10 部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法；

——第 11 部分：锰量的测定 原子吸收光谱法；

——第 12 部分：湿存水量的测定 重量法；

——第 13 部分：杂质含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

钽铁、铌铁精矿现行行业分析方法标准中杂质元素均为单元素测定，没有多元素同时测定的部分。其中钛、锡、钨等杂质元素采用滴定法或分光光度法测定，尚未有仪器分析方法，一定程度上，不能满足企业对检测效率的需求。随着发展需要，企业在应用分析方法标准的时候，更加注重检测的效率，一次制样，同时测定多个范围类同的检测元素已成为需求趋势。因此钽铁、铌铁精矿中多元素同时测定具有极高的标准化需求。

本文件制定一种电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES），以满足钽铁、铌铁精矿中杂质含量等多元素的测定需求，符合行业对产品检测的实际需求。本文件进一步提高了标准的适用性，在提升钽铁、铌铁精矿产品质量、促进其生产、贸易及扩大应用需求方面具有重要的意义。

# 钽铁、铌铁精矿化学分析方法

## 第 13 部分：杂质含量的测定

### 电感耦合等离子体原子发射光谱法

#### 1 范围

本文件规定了钽铁、铌铁精矿中二氧化钛、锡、三氧化钨、锰、铁、铀、氧化钍、铈含量的测定方法。

本文件适用于钽铁、铌铁精矿中二氧化钛、锡、三氧化钨、锰、铁、铀、氧化钍、铈含量的测定。测定范围（质量分数）：二氧化钛0.10 %~8.00 %，锡0.50 %~20.00 %，三氧化钨0.20 %~10.00 %，锰0.20 %~10.00 %，铁0.50 %~20.00 %，铀0.001 %~1.00 %，氧化钍0.001 %~0.50 %，铈0.005 %~0.50 %。

#### 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

#### 3 术语和定义

GB/T 17433界定的术语和定义适用于本文件。

#### 4 方法一：二氧化钛、锡、三氧化钨、锰的测定 碱熔法

##### 4.1 原理

试料以过氧化钠熔融，用水浸取，加入氢氟酸络合钨、锡、钽、铌等元素，用盐酸酸化，以氩等离子体光源激发，在电感耦合等离子体原子发射光谱仪中测定相应元素光谱强度，通过工作曲线计算相应元素含量。

##### 4.2 试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

- 4.2.1 水，GB/T 6682，二级。
- 4.2.2 过氧化钠。
- 4.2.3 氢氟酸（ $\rho=1.15\text{ g/mL}$ ）。

4.2.4 盐酸( $\rho=1.19\text{ g/mL}$ )。

4.2.5 二氧化钛标准贮存溶液:称取1.000 0 g二氧化钛( $\omega_{TiO_2}\geq 99.95\%$ )置于250 mL烧杯中,加入5 g硫酸铵和10 mL硫酸,加热至溶解完全,取下冷却,用水吹洗烧杯并加水至100 mL,加热溶解,取下冷却至室温,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 mg二氧化钛。或采用二氧化钛标准溶液有证标准物质。

4.2.6 锡标准贮存溶液:称取1.000 0 g金属锡( $\omega_{Sn}\geq 99.95\%$ )置于250 mL烧杯中,加入25 mL盐酸(4.2.4),在水浴上溶解完全,取下再加入25 mL盐酸(4.2.4),冷却至室温,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 mg锡。或采用锡标准溶液有证标准物质。

4.2.7 三氧化钨标准贮存溶液:称取1.000 0 g三氧化钨( $\omega_{WO_3}\geq 99.95\%$ ,预先在750℃灼烧1 h)置于250 mL烧杯中,加入20 g氢氧化钠,100 mL水,微热至溶解完全,冷却,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮存于塑料瓶中。此溶液1 mL含1 mg三氧化钨。或采用三氧化钨标准溶液有证标准物质。

4.2.8 锰标准贮存溶液:称取1.000 0 g金属锰( $\omega_{Mn}\geq 99.99\%$ )置于300 mL烧杯中,加入10 mL硝酸,加热至溶解完全,蒸至近干,取下冷却,加入10 mL盐酸(4.2.4),加水煮沸溶解,取下冷却至室温,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含1 mg锰。或采用锰标准溶液有证标准物质。

4.2.9 混合标准贮存溶液:在100 mL塑料容量瓶中加入5 mL氢氟酸(4.2.3),20 mL水,移取二氧化钛、锡、三氧化钨、锰标准贮存溶液(4.2.5~4.2.8)各10 mL,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL含二氧化钛、锡、三氧化钨、锰各100  $\mu\text{g}$ 。

4.2.10 氩气:体积分数不小于99.99%。

### 4.3 仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪,具有耐氢氟酸进样系统。在仪器最佳工作条件下,凡达到下列指标者均可使用:

- 仪器的分辨率:小于0.008 nm(200 nm处);
- 仪器短期稳定性:1.0  $\mu\text{g/mL}$ 的铜标准溶液测量11次,其信号强度的相对标准偏差不大于2.5%;
- 各元素的推荐分析谱线见表1。

表1 分析谱线

测定元素	波长 nm
钛	323.452
锡	189.930、189.989
钨	209.475
锰	260.569

### 4.4 样品

4.4.1 样品粒度小于0.074 mm。

4.4.2 样品预先在105℃~110℃烘2 h,置于干燥器中冷却至室温。

### 4.5 试验步骤

#### 4.5.1 试料

按表2称取样品(4.4),精确至0.000 1 g。

表2 样品称取量

质量分数 %	试料 g
0.10~10.00	0.50
>10.00~20.00	0.25

#### 4.5.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

#### 4.5.3 空白试验

随同试料（4.5.1）进行空白试验。

#### 4.5.4 分析试液的制备

4.5.4.1 按表2称取试料（4.5.1）置于30 mL镍坩埚[盛有预先已在高温电炉上加热除去水分的2 g过氧化钠（4.2.2）]中，再用2 g过氧化钠（4.2.2）覆盖，在电炉上加热除去水分，将坩埚置于700℃~750℃高温炉中熔融15 min，取出稍冷。

4.5.4.2 将坩埚置于盛有80 mL水的300 mL塑料杯中，浸取完全后，用水洗净坩埚，加入5 mL氢氟酸（4.2.3）并搅拌均匀，在不断搅拌下滴加35 mL盐酸（4.2.4），使溶液酸化，加热煮沸，冷却后移入250 mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.3 移取10.00 mL试液（4.5.4.2）于100 mL塑料容量瓶中，加入1 mL氢氟酸（4.2.3），5 mL盐酸（4.2.4），用水稀释至刻度，混匀，待测。

#### 4.5.5 系列标准溶液配制

分别移取0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL混合标准贮存溶液（4.2.9）于8个100 mL的塑料容量瓶中，各加入10 mL空白溶液（4.5.3），1 mL氢氟酸（4.2.3），5 mL盐酸（4.2.4），用水稀释至刻度，混匀。

#### 4.6 测定

将标准系列溶液（4.5.5）与空白试液（4.5.3）、分析试液（4.5.4.3）于选定的分析谱线处，依次进行氩等离子体光谱测定。以系列标准溶液中各元素的质量浓度为横坐标，信号强度比值为纵坐标，绘制工作曲线，工作曲线的线性相关系数应不小于0.999。仪器根据工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出空白溶液及样品溶液中各待测元素的质量浓度。

#### 4.7 试验数据处理

待测元素含量以元素的质量分数 $w_x$ 计，按公式（1）计算：

$$w_x = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V_2 \cdot V_0 \times 10^6}{m_0 \cdot V_1} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- $w_x$ ——分析试料中待测元素的质量分数，单位为百分含量（%）；
- $\rho_1$ ——分析试液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $\rho_0$ ——空白试液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $V_2$ ——第二次定容体积，单位为毫升（mL）；
- $V_0$ ——试液总体积，单位为毫升（mL）；
- $m_0$ ——试料的质量，单位为克（g）；
- $V_1$ ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留至小数点后两位，数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

#### 4.8 精密度

##### 4.8.1 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，在表 3 给出的平均值的范围内，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 3 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 3 重复性限(方法一)

%

$W_{TiO_2}$	4.81	2.48	1.39	0.72	—	—
$r$	0.27	0.18	0.12	0.05	—	—
$W_{Sn}$	0.56	1.24	2.47	5.05	9.94	17.79
$r$	0.04	0.12	0.16	0.26	0.48	0.51
$W_{Pb}$	0.44	1.10	2.07	4.86	9.59	—
$r$	0.03	0.08	0.15	0.23	0.36	—
$W_{Mn}$	0.58	1.58	2.84	5.69	9.88	—
$r$	0.05	0.09	0.20	0.28	0.45	—

##### 4.8.2 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 4 给出的平均值的范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限 ( $R$ )，超过再现性限 ( $R$ ) 的情况不超过 5%，再现性限 ( $R$ ) 按表 4 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 4 再现性限(方法一)

%

$W_{TiO_2}$	4.81	2.48	1.39	0.72	—	—
$R$	0.38	0.25	0.22	0.09	—	—
$W_{Sn}$	0.56	1.24	2.47	5.05	9.94	17.79
$R$	0.05	0.16	0.25	0.49	0.49	0.67
$W_{Pb}$	0.44	1.10	2.07	4.86	9.59	—
$R$	0.04	0.10	0.17	0.32	0.50	—
$W_{Mn}$	0.58	1.58	2.84	5.69	9.88	—
$R$	0.07	0.14	0.27	0.38	0.47	—

## 5 方法二:二氧化钛、三氧化钨、锰的测定 酸溶法

### 5.1 原理

试料以硝酸和氢氟酸分解，在混合酸介质中，以氩等离子体光源激发，在电感耦合等离子体原子发射光谱仪中测定相应元素光谱强度，通过工作曲线计算相应元素含量。

### 5.2 试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

#### 5.2.1 水，GB/T 6682，二级。



5.2.2 过氧化钠。

5.2.3 氢氟酸 ( $\rho=1.15 \text{ g/mL}$ )。

5.2.4 硝酸 ( $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ )

5.2.5 二氧化钛标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 二氧化钛 ( $\omega_{\text{TiO}_2} \geq 99.95\%$ ) 置于 250 mL 烧杯中，加入 5 g 硫酸铵和 10 mL 硫酸，加热至溶解完全，取下冷却，用水吹洗烧杯并加水至 100 mL，加热溶解，取下冷却至室温，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 二氧化钛。或采用二氧化钛标准溶液有证标准物质。

5.2.6 三氧化钨标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 三氧化钨 ( $\omega_{\text{W}_2\text{O}_3} \geq 99.95\%$ ，预先在 750 °C 灼烧 1 h) 置于 250 mL 烧杯中，加入 20 g 氢氧化钠，100 mL 水，微热至溶解完全，冷却，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮存于塑料瓶中。此溶液 1 mL 含 1 mg 三氧化钨。或采用三氧化钨标准溶液有证标准物质。

5.2.7 锰标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 金属锰 ( $\omega_{\text{Mn}} \geq 99.99\%$ ) 置于 300 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸 (5.2.4)，加热至溶解完全，蒸至近干，取下冷却，加入 10 mL 盐酸，加水煮沸溶解，取下冷却至室温，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锰。或采用锰标准溶液有证标准物质。

5.2.8 混合标准贮存溶液：在 100 mL 塑料容量瓶中加入 5 mL 氢氟酸 (5.2.3)、20 mL 水，移取二氧化钛、三氧化钨、锰标准贮存溶液 (5.2.5~5.2.7) 各 10 mL 用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含二氧化钛、三氧化钨、锰各 100  $\mu\text{g}$ 。

5.2.9 氩气：体积分数不小于 99.99 %。

### 5.3 仪器设备

5.3.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪，具有耐氢氟酸进样系统。在仪器最佳工作条件下，凡达到下列指标者均可使用：

——仪器的分辨率：小于 0.008 nm (200 nm 处)；

——仪器短期稳定性：1.0  $\mu\text{g/mL}$  的铜标准溶液测量 11 次，其信号强度的相对标准偏差不大于 2.5 %；

——各元素的推荐分析谱线见表 5。

5.3.2 微波消解仪：配有聚四氟乙烯消解罐，控温误差应小于 2 °C。

表5 分析谱线

测定元素	波长 nm
钛	323.452
钨	209.475
锰	260.569

### 5.4 样品

5.4.1 样品粒度小于 0.074 mm。

5.4.2 样品预先在 105 °C~110 °C 烘 2 h，置于干燥器中冷却至室温。

### 5.5 试验步骤

#### 5.5.1 试料

称取 0.10g 样品 (5.4)，精确至 0.000 1 g。

#### 5.5.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

### 5.5.3 空白试验

随同试料（5.5.1）进行空白试验。

### 5.5.4 分析试液的制备

**5.5.4.1 微波消解：**将试料（5.5.1）置于消解罐中，加入 10mL 水润湿，依次加入 2 mL 氢氟酸（5.2.3），1 mL 硝酸（5.2.4），使样品和消解液充分混匀，若有剧烈化学反应，待反应结束后再加盖拧紧。放入微波消解仪，参照微波消解程序升温工作条件（见附录 A）进行升温消解。消解完毕后，将消解罐中的溶液转移至 100mL 塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

**反应釜：**将试料（5.5.1）置于反应釜中，加入 10mL 水润湿，依次加入 2 mL 氢氟酸（5.2.3），1 mL 硝酸（7.2.3），使样品和酸液充分混匀，若有剧烈化学反应，待反应结束后再加盖拧紧反应釜。将反应釜放入干燥箱中，升温至 180℃，到温后反应 4h，取出，待反应釜温度降至室温后再打开。将反应釜中溶液转移至 100mL 塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

**5.5.4.5** 按表 6 分取试液（5.5.4.1）于 100 mL 塑料容量瓶中，加入 2 mL 氢氟酸（5.2.3），1 mL 硝酸（5.2.4），用水稀释至刻度，混匀，待测。

表 6 分取体积

质量分数 %	分取体积 mL
0.10~2.00	—
>2.00~20.00	10.00

### 5.5.5 系列标准溶液配制

分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 混合标准贮存溶液（5.2.8）于 6 个 100 mL 的塑料容量瓶中，加入 2 mL 氢氟酸（5.2.3），1 mL 硝酸（5.2.4），用水稀释至刻度，混匀。

### 5.6 测定

将标准系列溶液（5.5.5）与空白试液（5.5.3）、分析试液（5.5.4.5）于选定的分析谱线处，依次进行氩等离子体光谱测定。以系列标准溶液中各元素的质量浓度为横坐标，信号强度比值为纵坐标，绘制工作曲线，工作曲线的线性相关系数应不小于 0.999。仪器根据工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出空白溶液及样品溶液中各待测元素的质量浓度。

### 5.7 试验数据处理

待测元素含量以元素的质量分数  $w_x$  计，按公式（2）计算：

$$w_x = \frac{(\rho_3 - \rho_2) \cdot V_5 \cdot V_3 \times 10^6}{m_1 \cdot V_4} \times 100\% \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- $w_x$ ——分析试料中待测元素的质量分数，单位为百分含量（%）；
- $\rho_3$ ——分析试液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $\rho_2$ ——空白试液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $V_5$ ——第二次定容体积，单位为毫升（mL）；
- $V_3$ ——试液总体积，单位为毫升（mL）；
- $m_1$ ——试料的质量，单位为克（g）；
- $V_4$ ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留至小数点后两位，数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

## 5.8 精密度

### 5.8.1 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，在表 7 给出的平均值的范围内，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 7 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 7 重复性限 (方法二)

%

$w_{T02}$	4.93	2.48	1.40	0.71	—
$r$	0.22	0.17	0.09	0.05	—
$w_{Fe}$	0.44	1.12	2.05	4.96	9.71
$r$	0.03	0.07	0.14	0.20	0.34
$w_{Si}$	0.59	1.61	2.89	5.87	9.94
$r$	0.04	0.10	0.18	0.27	0.33

### 5.8.2 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 8 给出的平均值的范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限 ( $R$ )，超过再现性限 ( $R$ ) 的情况不超过 5%，再现性限 ( $R$ ) 按表 8 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 8 再现性限 (方法二)

%

$w_{T02}$	4.93	2.48	1.40	0.71	—
$R$	0.32	0.19	0.10	0.07	—
$w_{Fe}$	0.44	1.12	2.05	4.96	9.71
$R$	0.04	0.08	0.19	0.26	0.48
$w_{Si}$	0.59	1.61	2.89	5.87	9.94
$R$	0.06	0.15	0.24	0.40	0.65

## 6 方法三：铁的测定

### 6.1 原理

试料用焦硫酸钾熔融分解，草酸络合，在稀硫酸介质中，以氩等离子体光源激发，在电感耦合等离子体原子发射光谱仪中测定铁光谱强度，通过工作曲线计算铁含量。

### 6.2 试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

6.2.1 水，GB/T 6682，二级。

6.2.2 焦硫酸钾。

6.2.3 硫酸 (1+9)。

6.2.4 草酸溶液：50 g 草酸溶于 100.0 mL 硫酸 (6.2.3) 中。

6.2.5 铁标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 金属铁丝 ( $\omega_{Fe} \geq 99.95\%$ ，使用前擦去表面氧化层) 置于 250 mL 烧杯中，加入 120 mL 盐酸 (1+1)，置于沸水浴上溶解完全，取下冷却至室温移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铁。或采用铁标准溶液有证标准物质。

6.2.6 铁标准溶液：移取 10.00 mL 铁标准贮存溶液 (6.2.5) 于 100 mL 容量瓶中，用盐酸 (1+19) 稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  铁。

6.2.7 氩气：体积分数不小于 99.99 %。

### 6.3 仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。在仪器最佳工作条件下，凡达到下列指标者均可使用：

- 仪器的分辨率：小于 0.008 nm (200 nm 处)；
- 仪器短期稳定性：1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的铜标准溶液测量 11 次，其信号强度的相对标准偏差不大于 2.5 %；
- 推荐分析谱线：259.940 nm。

### 6.4 样品

6.4.1 样品粒度小于 0.074 mm。

6.4.2 样品预先在 105  $^{\circ}\text{C}$ ~110  $^{\circ}\text{C}$  烘 2 h，置于干燥器中冷却至室温。

### 6.5 试验步骤

#### 6.5.1 试料

按表 9 称取样品 (6.4)，精确至 0.000 1 g。

表 9 样品称取量

质量分数 %	试料 g
0.50~15.00	0.25
>15.00~20.00	0.18

#### 6.5.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

#### 6.5.3 空白试验

随同试料 (6.5.1) 进行空白试验。

#### 6.5.4 分析试液的制备

6.5.4.1 将试料 (6.5.1) 置于 30 mL 瓷坩埚中，加入 6 g 焦硫酸钾 (6.2.2)，低温赶去水分，摇动坩埚使试料散开，将坩埚置于 750  $^{\circ}\text{C}$ ~800  $^{\circ}\text{C}$  高温炉中熔融 10 min，取出冷却后置于 250 mL 烧杯中，加入 100 mL 草酸溶液 (6.2.4)，低温加热浸取，洗净并取出坩埚，冷却至室温后移入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

6.5.4.2 移取 5.00 mL 试液 (6.5.4.1) 于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，待测。

#### 6.5.5 系列标准溶液配制

分别移取 0 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 铁标准溶液 (6.2.6) 于 5 个 200 mL 容量瓶中，各加入 10 mL 空白试液 (6.5.3)，用水稀释至刻度，混匀。此标准系列溶液铁质量浓度为：0.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

## 6.6 测定

将标准系列溶液(6.5.5)、空白试液(6.5.3)与分析试液(6.5.4.2)依次进行氩等离子体光谱测定。以系列标准溶液中铁的质量浓度为横坐标,信号强度比值为纵坐标,绘制工作曲线,工作曲线的线性相关系数应不小于0.999。仪器根据工作曲线,自动进行数据处理,计算并输出空白溶液及样品溶液中铁的质量浓度。

## 6.7 试验数据处理

铁含量以元素的质量分数  $w_{Fe}$  计,按公式(3)计算:

$$w_{Fe} = \frac{(\rho_5 - \rho_4) \cdot V_8 \cdot V_6 \times 10^6}{m_2 \cdot V_7} \times 100\% \dots \dots \dots (3)$$

式中:

- $w_{Fe}$ ——分析试料中铁的质量分数,单位为百分含量(%);
- $\rho_5$ ——分析试液中铁的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );
- $\rho_4$ ——空白试液中铁的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );
- $V_8$ ——分析试液(6.5.4.2)的体积,单位为毫升(mL);
- $V_6$ ——试液总体积,单位为毫升(mL);
- $m_2$ ——试料的质量,单位为克(g);
- $V_7$ ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果保留至小数点后两位,数值修约按GB/T 8170的规定执行。

## 6.8 精密度

### 6.8.1 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,在表10给出的平均值的范围内,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10数据采用线性内插法或外延法求得。

表10 重复性限(方法三)

%

铁质量分数	重复性限 $r$
2.17	0.11
6.28	0.25
14.67	0.37

注:重复性限( $r$ )为 $2.83 \times S_r$ ,  $S_r$ 为重复性标准差。

### 6.8.2 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表11所列允许差。

表11 允许差(方法三)

%

铁质量分数	允许差
0.50~2.00	0.10
>2.00~5.00	0.20

>5.00~10.00	0.30
>10.00~20.00	0.50

## 7 方法四：铀、氧化钍、铈的测定

### 7.1 原理

试料经硫酸-硫酸铵分解，在稀酸介质中，以氩等离子体光源激发，在电感耦合等离子体原子发射光谱仪中测定相应元素光谱强度，通过工作曲线计算相应元素含量。

### 7.2 试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

7.2.1 水，GB/T 6682，二级。

7.2.2 硫酸铵。

7.2.3 硫酸( $\rho=1.84\text{ g/mL}$ )。

7.2.4 盐酸( $\rho=1.19\text{ g/mL}$ )。

7.2.5 盐酸洗液(1+49)。

7.2.6 盐酸洗液(1+1)。

7.2.7 铀标准贮存溶液：称取 0.117 9 g 八氧化三铀[光谱纯]置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸(7.2.4)和 0.5 mL 过氧化氢(30%)，加热至溶解完全，取下冷却至室温，用盐酸(1+9)移入 1 000 mL 容量瓶中，用盐酸(1+9)稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  铀。或采用铀标准溶液有证标准物质。

7.2.8 氧化钍标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 二氧化钍( $\omega_{\text{Th}}\geq 99.95\%$ ，预先在 110  $^{\circ}\text{C}$  烘干)置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸(7.2.4)和 0.5 mL 氢氟酸，加热至溶解完全，加入 2 mL 高氯酸蒸发至冒白烟至湿盐状，取下稍冷，加入 5 mL 盐酸(7.2.6)溶解，取下冷却至室温后，移入 1 000 mL 容量瓶中，用盐酸(1+9)稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  二氧化钍。或采用钍标准溶液有证标准物质。

7.2.9 铈标准贮存溶液：称取 0.100 0 g 金属铈( $\omega_{\text{Ce}}\geq 99.95\%$ )置于 250 mL 烧杯中，加入 20 mL 硫酸(7.2.3)，加热至溶解完全，取下冷却后在不断搅拌下缓慢加入 20 mL 水，加热溶解，取下冷却至室温，移入 1 000 mL 容量瓶中，用盐酸(1+9)稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  铈。或采用铈标准溶液有证标准物质。

7.2.10 氩气：体积分数不小于 99.99 %。

### 7.3 仪器设备

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。在仪器最佳工作条件下，凡达到下列指标者均可使用：

- 仪器的分辨率：小于 0.008 nm (200 nm 处)；
- 仪器短期稳定性：1.0  $\mu\text{g/mL}$  的铜标准溶液测量 11 次，其信号强度的相对标准偏差不大于 2.5 %；
- 各元素的推荐分析谱线见表 12。

表12 分析谱线

测定元素	波长 nm
铀	385.958
钍	401.913
铈	206.833

## 7.4 样品

7.4.1 样品粒度小于 0.074 mm。

7.4.2 样品预先在 105℃~110℃烘 2h，置于干燥器中冷却至室温。

## 7.5 试验步骤

### 7.5.1 试料

称取 0.10 g 样品 (7.4)，精确至 0.000 1 g。

### 7.5.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

### 7.5.3 空白试验

随同试料 (7.5.1) 进行空白试验。

### 7.5.4 分析试液的制备

将试料 (7.5.1) 置于 300 mL 烧杯中，加入 1 g 硫酸铵 (7.2.2)，7 mL 硫酸 (7.2.3)，于高温电炉上加热分解至冒硫酸浓烟 (体积为 2 mL 左右)，取下冷却。加入 5 mL 盐酸 (7.2.4)，用水吹洗表面皿和杯壁并加水至 20 mL 左右，加热溶解盐类，取下冷却至室温。用中速定量滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中，以盐酸洗液 (7.2.5) 洗涤烧杯 2 次~3 次，洗涤滤纸 5 次~6 次。用水稀释至刻度，混匀。

### 7.5.5 系列标准溶液配制

分别移取 0 mL、0.10 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 铀标准贮存溶液 (7.2.7)，0 mL、0.10 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 二氧化钍标准贮存溶液 (7.2.8)，0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 铈标准贮存溶液 (7.2.9) 于 5 个 100 mL 容量瓶中，各加入 20 mL 盐酸 (7.2.6)，用水稀释至刻度，混匀。标准系列各元素质量浓度见表 13。

表 13 标准系列各元素质量浓度

单位：微克每毫升

标准系列编号 元素	1	2	3	4	5
铀	0	0.10	2.00	5.00	10.00
二氧化钍	0	0.10	1.00	2.00	5.00
铈	0	0.50	1.00	2.00	5.00

## 7.6 测定

将标准系列溶液 (7.5.5)、空白试液 (7.5.3) 与分析试液 (7.5.4) 依次进行氦等离子体光谱测定。以系列标准溶液中各元素的质量浓度为横坐标，信号强度比值为纵坐标，绘制工作曲线，工作曲线的线性相关系数应不小于 0.999。仪器根据工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出空白溶液及样品溶液中各待测元素的质量浓度。

## 7.7 试验数据处理

待测元素含量以元素的质量分数  $w_i$  计，按公式 (4) 计算：

$$w_x = \frac{(\rho_7 - \rho_6) \cdot V_9 \times 10^{-6}}{m_3 \cdot V_{10}} \times 100\% \dots \dots \dots (4)$$

式中：

- $w_x$ ——分析试料中待测元素的质量分数，单位为百分含量（%）；
- $\rho_7$ ——分析试液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $\rho_6$ ——空白试液中待测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- $V_9$ ——试液总体积，单位为毫升（mL）；
- $m_3$ ——试料的质量，单位为克（g）；
- $V_{10}$ ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留至小数点后两位，数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

## 7.8 精密度

### 7.8.1 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，在表 14 出的平均值的范围内，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 14 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 14 重复性限（方法四）

%

元素	质量分数	重复性限 $r$
铀	0.086	0.003
	0.340	0.018
	0.561	0.018
氧化钍	0.022	0.002
	0.063	0.003
	0.184	0.012
铈	0.0068	0.0008
	0.0080	0.0007

注：重复性限（ $r$ ）为  $2.83 \times S_r$ ， $S_r$  为重复性标准差。

### 7.8.2 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 15 列允许差。

表 15 允许差（方法四）

%

元素	质量分数	允许差
铀	0.001~0.01	0.001
	>0.01~0.10	0.004
	>0.10~0.20	0.010
	>0.20~0.50	0.025
	>0.50~1.00	0.030
氧化钍	0.001~0.01	0.001
	>0.01~0.05	0.003
	>0.05~0.20	0.005
	>0.20~0.50	0.020



铈	0.005~0.05	0.001
	>0.05~0.20	0.005
	>0.20~0.50	0.010

---

附 录 A  
(资料性)  
微波消解参考程序

微波消解仪消解样品为高压作业，为安全起见，请严格遵守厂商提供仪器说明书使用规定，最高消解使用温度和压强不得超过说明书规定范围。微波消解仪消解程序可参照表 A.1，具体消解程序以厂商提供说明书推荐并经实验验证优化为宜。

由于各厂商提供的产品不同，具体微波消解程序会有差异，请优先选用厂商提供消解程序。表 A.1 消解程序仅供参考。

表 A.1 微波消解参考程序

步骤	升温时间 (min)	目标温度 (°C)	保持时间 (min)
1	5	180	5
2	5	200	5
3	5	220	20