



中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.20—2019

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 20 部分：铼量测定 电感耦合等离子体质谱法

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ores—
Part 20: Determination of rhenium content—Inductively
coupled plasma mass spectroscopy

2019-10-18 发布

2020-05-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 14353《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》分为 21 个部分：

- 第 1 部分：铜量测定；
- 第 2 部分：铅量测定；
- 第 3 部分：锌量测定；
- 第 4 部分：镉量测定；
- 第 5 部分：镍量测定；
- 第 6 部分：钴量测定；
- 第 7 部分：砷量测定；
- 第 8 部分：铋量测定；
- 第 9 部分：钼量测定；
- 第 10 部分：钨量测定；
- 第 11 部分：银量测定；
- 第 12 部分：硫量测定；
- 第 13 部分：镓量、铟量、铊量、钨量和钼量测定；
- 第 14 部分：锗量测定；
- 第 15 部分：硒量测定；
- 第 16 部分：碲量测定；
- 第 17 部分：铈量测定；
- 第 18 部分：铜量、铅量、锌量、钴量和镍量测定；
- 第 19 部分：锡量测定 氢化物发生原子荧光光谱法；
- 第 20 部分：铼量测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第 21 部分：砷量测定 氢化物发生原子荧光光谱法。

本部分为 GB/T 14353 的第 20 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会(SAC/TC 93)归口。

本部分起草单位：陕西省地质矿产实验研究所有限公司。

本部分主要起草人：熊英、吴峥、董亚妮、牟乃仓、裴若会、刘晓艳。



铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

第 20 部分：铈量测定

电感耦合等离子体质谱法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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

GB/T 14353 的本部分规定了电感耦合等离子体质谱法测定铜矿石或多金属矿中的铈含量,包括氧化镁烧结(方法 1)和密闭酸消解(方法 2)2 个不同前处理的分析方法。

本部分适用于铜矿石或多金属矿中铈含量的氧化镁烧结或密闭酸消解-电感耦合等离子体质谱法测定。

方法 1 和方法 2 检出限均为:0.004 $\mu\text{g/g}$ 。

测定范围:0.01 $\mu\text{g/g}$ ~15.0 $\mu\text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包含所有的修改单)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 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

3 氧化镁烧结-电感耦合等离子体质谱法测定铜矿石或多金属矿中的铈含量(方法 1)

3.1 原理

样品与氧化镁混合后在马弗炉中熔融分解,冷却后经过热水浸提,铈以高铈酸(ReO_4^-)形式进入溶液而与大量基体组分分离,含铈样品溶液经低温煮沸、过滤、浓缩酸化后,引入电感耦合等离子体质谱仪测定铈的计数值,用铈元素作内标,计数值与被测元素的浓度成正比,采用校准曲线法,直接测定样品中的铈量。

3.2 试剂或材料

本部分除非另有说明,在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 要求的二级水。

3.2.1 氧化镁:优级纯。

3.2.2 过氧化氢溶液: $w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

3.2.3 硝酸溶液(1+1):优级纯。

3.2.4 铈标准溶液的配制:

a) 铈标准储备溶液 [$\rho(\text{Re})=250 \mu\text{g/mL}$]:称取 0.097 1 g 高铈酸钾($>99.99\%$),置于 100 mL

烧杯中,沿杯壁加入 20 mL 硝酸溶液(5+95),微热,待全部溶解,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(5+95)稀释至刻度,摇匀。

b) 铼标准工作溶液 [$\rho(\text{Re}) = 10 \mu\text{g/mL}$]:分取 10.00 mL 铼标准储备溶液[3.2.4 a)],置于 250 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(5+95)稀释至刻度,摇匀。

c) 铼标准工作溶液 [$\rho(\text{Re}) = 1 \mu\text{g/mL}$]:分取 25.00 mL 铼标准储备溶液[3.2.4 b)],置于 250 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(5+95)稀释至刻度,摇匀。该标准工作溶液现用现配。

3.2.5 铑标准溶液 [$\rho(\text{Rh}) = 10 \text{ ng/mL}$]:由购置的标准储备溶液逐级稀释,介质为硝酸溶液(3+97),现用现配。

3.2.6 调谐液: $\rho(\text{Li, Be, Co, Ni, Bi, In, Ba, Ce, Pb, U}) = 10 \text{ ng/mL}$,由购置的单标或混合标准储备溶液逐级稀释混合,介质为硝酸溶液(3+97),现用现配。

3.2.7 氩气 [$\varphi(\text{Ar}) = 99.99\%$]。

3.3 仪器设备

3.3.1 电感耦合等离子体质谱仪。

3.3.2 分析天平:分度值 0.1 mg。

3.4 样品

3.4.1 按照 GB/T 14505 的相关规定,加工样品的粒径应小于 $74 \mu\text{m}$ 。

3.4.2 样品在 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

3.4.3 样品量:称取 1 g 样品(3.4.2),精确至 0.1 mg。

3.5 试验步骤

3.5.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

3.5.2 验证试验

随同样品分析同矿种的标准物质或已知检测结果的质量控制样品。

3.5.3 样品分解

3.5.3.1 将样品(3.4.3)置于预先盛有约 2.0 g 氧化镁(3.2.1)的瓷坩埚中,用玻璃棒搅匀,在表面覆盖约 0.5 g 氧化镁(3.2.1),放入马弗炉中逐渐升温至 700°C ,保温 2 h(焙烧时炉门开一缝),取出稍冷后用热水浸取样品溶液于 150 mL 烧杯中,加入几滴过氧化氢溶液(3.2.2),用热水洗涤坩埚数次,加入热水至约 60 mL,将烧杯置于电炉上加热至微沸 20 min,再移至低温电热板保温 2 h,取下冷却。

3.5.3.2 用定量滤纸将样品溶液过滤于 150 mL 烧杯中,用水洗涤残渣 5 次~6 次,将承接滤液的烧杯置于电热板上蒸发至小体积,冷却,转入 25.0 mL 有刻度值带塞的聚乙烯试管中,加入 5 mL 硝酸溶液(3.2.3),用水稀释至刻度,摇匀。

3.5.3.3 分取 1 mL 样品溶液(3.5.3.2)于 25.0 mL 有刻度值带塞的聚乙烯试管中,用水稀释至 10 mL,摇匀备用。

3.5.4 标准系列溶液的配制

移取铼标准工作溶液[3.2.4 c)],稀释配制成所需的混合标准:BLANK,STD1,STD2,STD3,STD4,STD5,STD6,混合校准溶液系列见表 1。

表 1 校准溶液系列

标准系列	$\rho(\text{Re})/(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$
BLANK	0
STD1	0.10
STD2	0.50
STD3	1.0
STD4	5.0
STD5	10.0
STD6	50.0

3.5.5 测定

使用调谐液(3.2.6)调整仪器参数指标,使灵敏度、分辨率等各项指标达到测定要求,参考附录 A 中给出的仪器参考工作条件及测量模式,分别进行铈标准系列溶液和样品溶液的测定,选择¹⁰³Rh 为测定内标,内标元素溶液(3.2.5)由内标溶液专用泵管,用三通阀连接,将内标溶液与铈标准系列溶液和样品溶液合并混合后,一并泵入雾化系统进入等离子矩焰中。

同时进行空白试验溶液和验证试验溶液的测定。

3.5.6 校准曲线的绘制

根据含量范围选择校准溶液系列,采用非零的 5 个校准溶液点对仪器进行校准,按 3.5.5 操作同时测定并将数据储存于计算机内,由计算机专用软件自动进行校准工作曲线绘制。

3.5.7 试验数据处理

铈的含量以质量分数 $w(\text{Re})$ 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(1)计算。

$$w(\text{Re}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times V_1 \times 10^{-3}}{m \times V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ_1 ——从校准曲线上查得样品溶液中铈的质量分数的数值,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- ρ_0 ——从校准曲线上查得空白溶液中铈的质量分数的数值,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V ——样品溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_1 ——测量样品溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——分取样品溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- m ——样品质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示为 $0.0 \times \times \mu\text{g/g}$ 、 $0. \times \times \mu\text{g/g}$ 、 $\times. \times \times \mu\text{g/g}$ 、 $\times \times. \times \mu\text{g/g}$ 。

4 密闭酸消解-电感耦合等离子体质谱法测定铜矿石或多金属矿中的铈含量(方法 2)

4.1 原理

将样品置于密封消解罐的聚四氟乙烯内衬中,依次加入适量硝酸溶液和氢氟酸溶液后,将内衬置于钢套中密封,置于烘箱中加热消解,提取分解后的样品溶液,用阳离子交换树脂吸附分离 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等基体,铈以阴离子形式存在于上清液中,在硝酸浓度为 2% 的介质中,用电感耦合等离子

体质谱法测定铯的计数值,用铯元素作内标,计数值与被测元素的浓度成正比,采用校准曲线法,直接测定样品中的铯含量。

4.2 试剂或材料

除非另有说明,在分析中均使用优级纯试剂和符合 GB/T 6682 要求的二级水。

4.2.1 硝酸: $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。

4.2.2 氢氟酸: $\rho=1.13\text{ g/mL}$ 。

警示——氢氟酸有毒并有强腐蚀性,操作时应戴防腐手套,防止与皮肤接触!

4.2.3 过氧化氢: $w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

4.2.4 硝酸溶液(1+1)。

4.2.5 732 强酸型阳离子交换树脂: $\Phi 150\text{ }\mu\text{m}$ 。

阳离子交换树脂预处理:阳离子交换树脂用水洗去杂质后,先用 50% 的乙醇溶液浸泡 24 h,清水洗净后再用氢氧化钠溶液(200 g/L)浸泡 24 h,取出树脂用水冲洗至出水 pH 值为 6 左右,最后用 30% 的盐酸溶液浸泡 24 h 备用。使用时用 2%~5% 的盐酸溶液洗涤数遍至流出液无钠离子,再用水洗至 pH 达到中性,置于布式漏斗用真空过滤机抽至无水滴出。

4.2.6 铯标准工作溶液 [$\rho(\text{Re})=1\text{ }\mu\text{g/mL}$],同 3.2.4 c)。

4.2.7 铯内标溶液 [$\rho(\text{Rh})=10\text{ ng/mL}$],同 3.2.5。

4.2.8 调谐液: $\rho(\text{Li, Be, Co, Ni, Bi, In, Ba, Ce, Pb, U})=10\text{ ng/mL}$,同 3.2.6。

4.2.9 氩气: $\varphi(\text{Ar})=99.99\%$ 。

4.3 仪器设备

4.3.1 电感耦合等离子体质谱仪。

4.3.2 分析天平:分度值 0.1 mg。

4.3.3 密封消解罐:聚四氟乙烯内衬,体积 10 mL。

4.3.4 控温烘箱:控温范围:室温~250 °C,控温精度 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

4.4 样品

4.4.1 按照 GB/T 14505 的相关规定,加工样品的粒径应小于 74 μm 。

4.4.2 样品在 60 °C~80 °C 烘箱中烘 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

4.4.3 样品量:称取 0.05 g 样品(4.4.2),精确至 0.1 mg。

4.5 试验步骤

4.5.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

4.5.2 验证试验

随同样品分析同矿种的标准物质或已知检测结果的质量控制样品。

4.5.3 样品分解

4.5.3.1 将样品(4.4.3)置于密封消解罐的聚四氟乙烯内衬中,用 1 滴~2 滴水润湿样品,然后依次加入 2 mL 硝酸(4.2.1)和 2 mL 氢氟酸(4.2.2)(加入硝酸和氢氟酸的顺序不能颠倒),将内衬放入钢套中,拧紧后置于控温烘箱于 $190\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 36 h。

4.5.3.2 待消解罐冷却,开盖,将内衬聚四氟乙烯罐置于电热板上蒸干,然后加入 1 mL 硝酸溶液(4.2.4)提取,用水将样品溶液转入 25 mL 比色管中并冲稀至刻度,摇匀。

4.5.3.3 将样品溶液置于 50 mL 烧杯中,加入约 8 g 阳离子交换树脂(4.2.5),搅拌后放置约 2 h,静置,取上层清液待测。

4.5.4 标准溶液系列的配制

同 3.5.4。

4.5.5 测定

同 3.5.5。

4.5.6 校准曲线的绘制

同 3.5.6。

4.6 试验数据处理

铈的含量以质量分数 $w(\text{Re})$ 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(2)计算:

$$w(\text{Re}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times 10^{-3}}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ρ_1 ——从校准曲线上查得样品溶液中铈的质量分数的数值,单位为纳克每毫升(ng/mL);
 - ρ_0 ——从校准曲线上查得空白溶液中铈的质量分数的数值,单位为纳克每毫升(ng/mL);
 - V ——样品溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 - m ——样品质量的数值,单位为克(g)。
- 计算结果表示为 $0.0 \times \times \mu\text{g/g}$ 、 $0. \times \times \mu\text{g/g}$ 、 $\times. \times \times \mu\text{g/g}$ 、 $\times \times. \times \mu\text{g/g}$ 。

5 精密度

- 5.1 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 2 给出的水平范围内,其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 2 所列方程式计算。
- 5.2 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 给出的水平范围内,其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 2 所列方程式计算。
- 5.3 电感耦合等离子体质谱法测定铜铅锌矿石中铈量的精密度见表 2。实验室间试验结果数据的统计处理参见附录 B。

表 2 电感耦合等离子体质谱法测定铜矿石或多金属矿中铈的精密度 单位为微克每克

元素	分析方法	范围或水平 m	重复性限 r	再现性限 R
铈	方法 1	0.066~16.2	$r=0.053\ m+0.008$	$R=0.126\ m+0.008$
	方法 2	0.066~16.2	$r=0.069\ m+0.016$	$R=0.114\ m+0.024$
注:精密度数据是依据 GB/T 6379.2—2004,“方法 1”由 9 个实验室对 6 个水平的样品进行试验而得到,162 个实验室数据全部参加统计计算;“方法 2”由 8 个实验室对 6 个水平的样品进行试验而得到,144 个实验室数据全部参加统计计算。				

6 质量保证和控制

6.1 每次分析测试,应同时采用空白试验、重复分析、标准物质验证等方法进行质量保证与控制。

6.2 每分析批,应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的重复样品分析(当样品数量不超过 5 个时,应进行 100%的重复样品分析)和 1 个~2 个同矿种标准物质验证试验。

6.3 重复性分析,两次测定结果的绝对差应小于表 2 给出的重复性限 r ;再现性分析,不同实验室间的单次测定结果的绝对差应小于表 2 给出的再现性限 R 。否则应查找原因,纠正错误后,重新进行校核。



附 录 A
(资料性附录)
仪器参考工作条件

A.1 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件见表 A.1。

表 A.1 仪器参考工作条件

功率 W	雾化气流速 L/min	冷却气 L/min	辅助气 L/min	采样深度
1 350	0.85	14	0.75	180(step)

A.2 铯元素测定条件见表 A.2。

表 A.2 元素测量条件

元素	质量数	测量方式	扫描次数
Re	185	跳峰	50

附 录 B (资料性附录)

实验室间试验结果数据的统计处理

B.1 氧化镁烧结-电感耦合等离子体质谱法测定铈重复性限和再现性限数据统计结果见表 B.1。

表 B.1 氧化镁烧结-电感耦合等离子体质谱法测定铈重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质	GBW07162	GBW(E)070073	GBW(E)070075	CuMo-1	GBW07166	CuMo-2
参加实验室数/个	9	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数/个	9	9	9	9	9	9
检测结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	0.067	0.12	0.24	1.76	3.31	16.2
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	—	—	—	—	(3.5)	—
重复性标准差(S_r)/($\mu\text{g/g}$)	0.003	0.008	0.009	0.054	0.068	0.24
重复性变异系数/%	—	—	—	—	(1.95)	—
重复性限(r)/($\mu\text{g/g}$)	0.008	0.022	0.025	0.151	0.190	0.67
再现性标准差(S_R)/($\mu\text{g/g}$)	0.006	0.014	0.010	0.082	0.162	0.92
再现性变异系数/%	—	—	—	—	(4.63)	—
再现性限(R)/($\mu\text{g/g}$)	0.017	0.039	0.028	0.230	0.454	2.58

B.2 密闭酸消解-电感耦合等离子体质谱法测定铈重复性限和再现性限统计结果见表 B.2。

表 B.2 密闭酸消解-电感耦合等离子体质谱法测定铈重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质	GBW07162	GBW(E)070073	GBW(E)070075	CuMo-1	GBW07166	CuMo-2
参加实验室数/个	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数/个	8	9	8	8	8	8
检测结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	0.066	0.13	0.24	1.71	3.27	16.2
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	—	—	—	—	(3.5)	—
重复性标准差(S_r)/($\mu\text{g/g}$)	0.007	0.012	0.011	0.040	0.087	0.54
重复性变异系数/%	—	—	—	—	(2.49)	—
重复性限(r)/($\mu\text{g/g}$)	0.020	0.034	0.031	0.112	0.244	1.51
再现性标准差(S_R)/($\mu\text{g/g}$)	0.010	0.019	0.015	0.086	0.173	0.605
再现性变异系数/%	—	—	—	—	(4.93)	—
再现性限(R)/($\mu\text{g/g}$)	0.028	0.053	0.042	0.241	0.484	1.69

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.2—2004 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
-