



中华人民共和国国家标准

GB/T 20899.14—2017

金矿石化学分析方法 第 14 部分：铊量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和 电感耦合等离子体质谱法

Methods for chemical analysis of gold ores—
Part 14: Determination of thallium content—
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and
inductively coupled plasma mass spectrometry

2017-09-29 发布

2018-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 20899《金矿石化学分析方法》分为 14 个部分：

- 第 1 部分：金量和银量的测定；
- 第 2 部分：银量的测定；
- 第 3 部分：砷量的测定；
- 第 4 部分：铜量的测定；
- 第 5 部分：铅量的测定；
- 第 6 部分：锌量的测定；
- 第 7 部分：铁量的测定；
- 第 8 部分：硫量的测定；
- 第 9 部分：碳量的测定；
- 第 10 部分：铋量的测定；
- 第 11 部分：砷量和铋量的测定；
- 第 12 部分：砷、汞、镉、铅、铋含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第 13 部分：铅、锌、铋、铬、镉、砷和汞量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 14 部分：铈量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法。

本部分为 GB/T 20899 的第 14 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规定起草。

本部分由全国黄金标准化技术委员会(SAC/TC 379)提出并归口。

本部分起草单位：紫金矿业集团股份有限公司、长春黄金研究院、江西金源有色地质测试有限公司、北京矿冶研究总院、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、山东国大黄金股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、河南中原黄金冶炼厂有限责任公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、防城港出入境检验检疫局、山东黄金冶炼有限公司。

本部分主要起草人：夏珍珠、罗荣根、罗文、杨志丰、陈祝海、谢文亮、龙秀甲、吴银来、陈永红、苏广东、关国军、高振广、颜凯、戴绪丁、曹钧、刘润婷、苏春风、陈祝柄、唐碧玉、邱丽、尹昌慧、孔令强、邵国强、何梅、刘晓燕、党宏庆、张俊峰、王飞虎、吕文先、陈晓科、罗明贵、何昭森、陈光辉、周发军。

金矿石化学分析方法

第 14 部分: 铊量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法和 电感耦合等离子体质谱法

警示——铊为有毒物质,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 20899 的本部分规定了金矿石中铊量的测定方法。

本部分适用于金矿石中铊量的测定,测定范围:方法 1:20.0 $\mu\text{g/g}$ ~250.0 $\mu\text{g/g}$;方法 2:0.20 $\mu\text{g/g}$ ~50.00 $\mu\text{g/g}$ 。

2 方法 1:电感耦合等离子体原子发射光谱法

2.1 方法原理

试料经盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解,于混酸介质中,在过氧化氢和铁盐存在下,用聚氨酯泡沫富集,使铊与杂质元素分离,在沸水浴中用稀硝酸溶液解脱铊,于电感耦合等离子体原子发射光谱仪选定的条件下,在波长 190.801 nm 处测定试液中铊元素的光谱强度,按标准曲线法计算铊量。

2.2 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂与材料和去离子水或蒸馏水或相当纯度的水。

2.2.1 盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)。

2.2.2 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。

2.2.3 氢氟酸($\rho=1.13\text{ g/mL}$)。

2.2.4 高氯酸($\rho=1.68\text{ g/mL}$)。

2.2.5 过氧化氢(30%)。

2.2.6 盐酸(1+9):1 体积盐酸(2.2.1)与 9 体积水混匀。

2.2.7 硝酸(1+99):1 体积硝酸(2.2.2)与 99 体积水混匀。

2.2.8 混酸(1+1):3 体积盐酸(2.2.1)、1 体积硝酸(2.2.2)与 4 体积水混匀,现用现配。

2.2.9 三氯化铁溶液(50 g/L):称取 242.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 500 mL 烧杯中,以水溶解,加入 30 mL 混酸(2.2.8),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

2.2.10 铊标准贮存溶液:称取 0.111 7 g 预先在 100 $^{\circ}\text{C}$ ~105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 1 h 并于干燥器中冷至室温的三氧化铊(基准试剂),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(2.2.1),使其溶解。移入 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(2.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铊。

2.2.11 铊标准溶液 A(50.00 $\mu\text{g/mL}$):移取 5.00 mL 铊标准贮存溶液(2.2.10)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(2.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 50 μg 铊。

2.2.12 铊标准溶液 B(2.50 $\mu\text{g/mL}$):移取 5.00 mL 铊标准溶液 A(2.2.11)于 100 mL 容量瓶中,加入

10 mL 硝酸(2.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 2.5 μg 铊。

2.2.13 聚氨酯泡沫:使用前剪成 5 cm $\times$ 5 cm $\times$ 0.5 cm 小块,每块约重 0.2 g $\sim$ 0.3 g,用盐酸(2.2.6)溶液煮沸 30 min,洗净晾干后备用。

2.3 仪器

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,凡能达到下列指标者均可使用:

——分辨率:200 nm 时光学分辨率不大于 0.008 nm;

——仪器稳定性:用 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铊标准溶液测量 11 次,其发射强度的相对标准偏差均不超过 2.0%。

电感耦合等离子体原子发射光谱仪推荐工作条件参数参见附录 A.1。

2.4 试样

2.4.1 样品粒度应不大于 0.074 mm。

2.4.2 样品应在 100 $^{\circ}\text{C}$ $\sim$ 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。

2.5 分析步骤

2.5.1 试料

称取 0.20 g 试样(2.4),精确至 0.000 1 g。

2.5.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

2.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.4 测定

2.5.4.1 将试料(2.5.1)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿。加入 10 mL 盐酸(2.2.1),于电热板上低温加热约 10 min,取下稍冷,加入 3 mL 硝酸(2.2.2)、8 mL 氢氟酸(2.2.3)和 2 mL 高氯酸(2.2.4),继续加热至高氯酸白烟冒尽,取下冷却。

2.5.4.2 加入 30 mL 混酸(2.2.8),加热使盐类完全溶解,取下冷却。移入 250 mL 锥形瓶中,用少量水冲烧杯壁,加入 3.0 mL 过氧化氢(2.2.5)、1.0 mL 三氯化铁溶液(2.2.9),加水稀释至约 100 mL,加入 1 块聚氨酯泡沫(2.2.13),于振荡器(220 r/min)中振荡 40 min。取出泡沫,用水洗去残渣及酸,挤干水分,将泡沫置于 25 mL 干燥比色管中,加入 25.00 mL 硝酸(2.2.7),盖紧塞子,置于沸水浴中加热解脱 120 min,趁热挤干泡沫并取出,摇匀,冷却至室温,待测。

2.5.4.3 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上,选择波长 190.801 nm,在选定的仪器工作条件下,当工作曲线线性相关系数 $r \geq 0.999$,测量试液及随同空白中被测元素的谱线强度,从工作曲线上查出相应铊的浓度。

2.5.5 工作曲线的绘制

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 铊标准溶液 B(2.2.12)于一组 250 mL 锥形瓶中,以下分析步骤按 2.5.4.2 操作。此时铊的标准工作曲线浓度分别计为:0.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

在与试料溶液相同测定条件下,以“零”浓度溶液调零,测量标准溶液中铈的强度,以被测元素的浓度为横坐标,谱线强度为纵坐标,由仪器自动绘制工作曲线。

2.6 分析结果的计算

按式(1)计算铈的质量分数 $w(Tl)$,数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示:

$$w(Tl) = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ ——自工作曲线上查得试液中铈的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 - ρ_0 ——自工作曲线上查得随同空白试液中铈的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 - V ——试液的体积,单位为毫升(mL);
 - m ——试料的质量,单位为克(g)。
- 计算结果表示至小数点后一位。

2.7 精密度

2.7.1 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 1 数据采用线性内插法求得:

表 1 重复性限 单位为微克每克

铈的质量分数	22.2	52.1	103.4	253.2
重复性限(r)	3.1	5.2	8.4	17.3

2.7.2 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再现性限(R),超过再现性(R)的情况不超过 5%,再现性(R)按表 2 数据采用线性内插法求得:

表 2 再现性限 单位为微克每克

铈的质量分数	22.2	52.1	103.4	253.2
再现性限(R)	4.3	7.2	12.9	20.1

3 方法 2:电感耦合等离子体质谱法

3.1 方法原理

试料经盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解,于混酸介质中,在过氧化氢和铁盐存在下,用聚氨酯泡沫富集,使铈与杂质元素分离,在沸水浴中用稀硝酸溶液解脱铈,于电感耦合等离子体质谱仪选定的条件下,用铈作内标,测定试液中铈元素的信号强度,按标准曲线法计算铈量。

3.2 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂与材料和去离子水或蒸馏水或相当纯度的水。

3.2.1 盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)。

3.2.2 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。

3.2.3 氢氟酸($\rho=1.13\text{ g/mL}$)。

3.2.4 高氯酸($\rho=1.68\text{ g/mL}$)。

3.2.5 过氧化氢(30%)。

3.2.6 硝酸(1+9):1 体积硝酸(3.2.2)与 9 体积水混匀。

3.2.7 盐酸(1+9):1 体积盐酸(2.2.1)与 9 体积水混匀。

3.2.8 硝酸(1+99):1 体积硝酸(3.2.2)与 99 体积水混匀。

3.2.9 混酸(1+1):3 体积盐酸(3.2.1)、1 体积硝酸(3.2.2)与 4 体积水混匀,现用现配。

3.2.10 三氯化铁溶液(50 g/L):称取 242.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 500 mL 烧杯中,以入水溶解,加入 30 mL 混酸(3.2.9),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

3.2.11 铊标准贮存溶液:称取 0.111 7 g 预先在 $100\text{ }^\circ\text{C}\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 1 h 并于干燥器中冷至室温的三氧化铊(基准试剂),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(3.2.1)溶解,移入 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铊。

3.2.12 铊标准溶液 A($50.00\text{ }\mu\text{g/mL}$):移取 5.00 mL 铊标准贮存溶液(3.2.11)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $50\text{ }\mu\text{g}$ 铊。

3.2.13 铊标准溶液 B($2.50\text{ }\mu\text{g/mL}$):移取 5.00 mL 铊标准溶液 A(3.2.12)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $2.5\text{ }\mu\text{g}$ 铊。

3.2.14 铊标准溶液 C($0.25\text{ }\mu\text{g/mL}$):移取 10.00 mL 铊标准溶液 B(3.2.13)于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $0.25\text{ }\mu\text{g}$ 铊。

3.2.15 铟标准贮存溶液:称取 0.115 g 氯铟酸铵(光谱纯)于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液(3.2.6),低温加热溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $50\text{ }\mu\text{g}$ 铟。

3.2.16 铟标准溶液($1\text{ }\mu\text{g/mL}$):移取 5.00 mL 铟标准贮存溶液(3.2.15)于 250 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $1\text{ }\mu\text{g}$ 铟。

3.2.17 铟内标溶液($0.02\text{ }\mu\text{g/mL}$):移取 5.00 mL 铟标准溶液(3.2.16)于 250 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 $0.02\text{ }\mu\text{g}$ 铟。

3.2.18 聚氨酯泡沫:使用前剪成 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$ 小块,每块约重 $0.2\text{ g}\sim 0.3\text{ g}$,用盐酸(3.2.7)溶液煮沸 30 min,洗净晾干后备用。

3.3 仪器

电感耦合等离子体质谱仪,质量扫描范围 $5\text{ amu}\sim 250\text{ amu}$ 。仪器经调谐后,凡能达到下列指标者均可使用:

——分辨率:在 10%峰高所对应的峰宽不超过 0.8 amu ;

——在涵盖待测元素的质量范围内,质量校正结果与真实值之差不超过 $\pm 0.1\text{ amu}$ 。

电感耦合等离子体质谱仪工作条件参数参见 A.2。

3.4 试样

3.4.1 样品粒度应不大于 0.074 mm 。

3.4.2 样品应在 $100\text{ }^\circ\text{C}\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

按表 3 称取试样(3.4),精确到 0.000 1 g。

表 3 试料量及相应比色管容积、硝酸加入量

铊质量分数/(μg/g)	试料量/g	比色管体积/mL	硝酸(3.2.8)加入量/mL
0.20~5.00	0.20	25	10.00
>5.00~50.0	0.10	50	50.00

3.5.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 测定

3.5.4.1 将试料(3.5.1)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿。加入 10 mL 盐酸(3.2.1),于电热板上低温加热约 10 min,取下稍冷,加入 3 mL 硝酸(3.2.2)、8 mL 氢氟酸(3.2.3)和 2 mL 高氯酸(3.2.4),继续加热至高氯酸白烟冒尽,取下冷却。

3.5.4.2 加入 30 mL 混酸(3.2.9),加热使盐类完全溶解,取下冷却。移入 250 mL 锥形瓶中,用少量水冲烧杯壁,加入 3.0 mL 过氧化氢(3.2.5)、1.0 mL 三氯化铁溶液(3.2.10),加水稀释至约 100 mL,加入 1 块聚氨酯泡沫(3.2.18),于振荡器(220 r/min)中振荡 40 min。取出泡沫,用水洗去残渣及酸,挤干水分,将泡沫置于表 3 相应体积的干燥比色管中,按表 3 加入硝酸(3.2.8),盖紧塞子,置于沸水浴中加热解脱 120 min,趁热挤干泡沫并取出,摇匀,冷却至室温,待测。

3.5.4.3 于电感耦合等离子体质谱仪上,在选定的仪器工作条件下,铊选用质量数 205,用¹⁹³Ir 内标溶液(3.2.17)作内标,以校准空白和校准标准溶液建立工作曲线。当工作曲线线性相关系数 $r \geq 0.999$,测量试液及随同空白中被测元素的信号强度,从工作曲线上查出相应铊的浓度。

3.5.5 工作曲线的绘制

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 铊标准溶液 C(3.2.14)于一组 250 mL 锥形瓶中,以下分析步骤按 3.5.4.2 操作,用 50.00 mL 硝酸(3.2.8)进行解脱。此时铊的标准工作曲线浓度分别计为:0.00 μg/L、5.00 μg/L、10.00 μg/L、25.00 μg/L、50.00 μg/L、100.0 μg/L。

3.6 分析结果的计算

按式(2)计算铊的质量分数 $w(Tl)$,数值以 μg/g 表示:

$$w(Tl) = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V}{m} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ρ ——自工作曲线上查得试液中铊的浓度,单位为微克每升(μg/L);
- ρ_0 ——自工作曲线上查得随同空白试液中铊的浓度,单位为微克每升(μg/L);

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);
 m ——试料的质量,单位为克(g)。
计算结果表示至小数点后两位。

3.7 精密度

3.7.1 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 数据采用线性内插法求得:

表 4 重复性限 单位为微克每克

铊的质量分数	0.32	1.38	11.99	23.07	53.21
重复性限(r)	0.08	0.20	1.80	3.00	5.00

3.7.2 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再现性限(R),超过再现性(R)的情况不超过 5%,再现性(R)按表 5 数据采用线性内插法求得:

表 5 再现性限 单位为微克每克

铊的质量分数	0.32	1.38	11.99	23.07	53.21
再现性限(R)	0.10	0.25	2.00	4.00	7.00



附 录 A
(资料性附录)
仪器工作参数

A.1 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铈的仪器工作参数见表 A.1。

表 A.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作参数

功率 W	雾化室气流量 L/min	观测高度 mm	泵流量 L/min	等离子体流量 L/min	辅助气体流量 L/min	时间 s	观测方式
1 300	0.80	15	1.50	15	0.2	25	轴向

A.2 采用电感耦合等离子体质谱法测定铈的仪器参数见表 A.2。

表 A.2 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
功率	1 400 W	雾化器流速(Ar)	0.90 L/min
冷却气(Ar)	13.0 L/min	进样泵速	30 r/min
辅助气(Ar)接口	0.8 L/min	进样冲洗时间	40 s
φ 采样锥(Ni)	1.2 mm	分辨率	0.6 amu~0.8 amu
φ 截取锥(Ni)	1.0 mm	单个元素积分时间	0.5 s
采样深度	150	扫描方式	跳峰

