

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0393. 4—2021

锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、 铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶— 电感耦合等离子体质谱法

Methods for chemical analysis of strontium ores—
Part 4: Determination of chromium, copper, manganese, molybdenum,
nickel, lead, titanium, zinc—Pressurized acid
digestion – inductively coupled plasma mass spectrometry

2022-01-27 发布

2022-05-01 实施

目 次

前言	Ⅲ
引言	V
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 原理	2
5 试验条件	2
6 试剂或材料	2
7 仪器设备	3
8 样品	4
9 试验步骤	4
9.1 空白试验	4
9.2 验证试验	4
9.3 样品分解	4
9.4 测定	4
10 试验数据处理	5
10.1 结果计算方法	5
10.2 结果干扰校正	5
11 精密度	5
12 正确度	6
13 质量保证和控制	6
附录 A (资料性) 单元素标准储备溶液的配制	7
附录 B (资料性) 仪器参考工作条件	9
附录 C (资料性) 实验室间准确度协作试验数据统计结果	10
参考文献	18

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》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件是 DZ/T 0393《锑矿石化学分析方法》的第4部分。DZ/T 0393 已经发布了以下部分：

——第1部分：锑、铟、钙、镁、铁、铝含量的测定 混合熔剂半熔—电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第2部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔—硫酸钡重量法；

——第3部分：铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量的测定 混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第4部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会(SAC/TC 93)归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：孙德忠、许春雪、王蕾、马生凤、安子怡、陈宗定。

引 言

矿产资源是国民经济社会发展的重要物质基础,随着高新技术的发展,高新技术材料的需求也日益增长,发现和寻找稀有稀散元素矿产品将成为今后地质找矿的重点。

铈是稀有金属之一,由于其具有很强的吸收X射线辐射功能和独特的物理化学性能,被广泛应用于电子、化工、冶金、军工、轻工、医药和光学等各个领域。我国有丰富的铈矿资源,根据世界对铈需求的稳步增长和良好的铈矿找矿前景,我国的铈矿资源除满足国民经济发展过程中自身需求外,还可发展铈矿资源及其多种制品外向型矿业经济,参与国际竞争。因此,铈矿资源不但是世界上重要的战略性矿产资源,而且在我国国民经济中的地位与作用,也将日益上升、日趋重要。

现行的铈矿石化学分析标准方法都是容量法、比色法、重量法和原子吸收光谱法等单元素经典分析方法,并且铈矿石中痕量超痕量伴生元素分析标准方法尚属空白,为了完善铈矿石化学分析方法,亟须引入现代大型仪器分析技术。

DZ/T 0393 由四个部分构成。

——第1部分:铈、钍、钙、镁、铁、铝含量的测定 混合熔剂半熔—电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立混合熔剂半熔—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铈矿石中铈、钍、钙、镁、铁、铝含量的分析方法。

——第2部分:硫含量的测定 混合熔剂半熔—硫酸钡重量法,目的在于确立混合熔剂半熔—硫酸钡重量法测定铈矿石中硫含量的分析方法。

——第3部分:铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量的测定 混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法。目的在于确立混合酸分解—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铈矿石中铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量的分析方法。

——第4部分:铬、铜、锰、钼、镍、铅、钨、锌含量的测定 封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法。目的在于确立封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法测定铈矿石中铬、铜、锰、钼、镍、铅、钨、锌含量的分析方法。

DZ/T 0393. 4 采用了封闭酸溶样品前处理方法,结合灵敏度高、精密度好、抗干扰能力强等特点且具备多元素同时测定能力的电感耦合等离子体质谱仪(ICP—MS)检测技术,大大减少了试剂用量,减少检测工作的环境污染,有利于建立绿色实验室,保护生态环境。

本文件的四个部分明确了铈矿石样品的分解和测定条件,确定了包括方法检出限、测定范围、精密度、正确度等技术指标和检验参数。为实验室开展铈矿石相关样品分析提供技术依据,有效提升铈矿石中成矿元素、伴生元素和造岩元素的分析测试质量水平,为铈矿资源调查、相关矿产品的开发利用以及铈矿品位和储量评价提供有力的技术支撑。

锆矿石化学分析方法
第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定
封闭酸溶-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规定的条件。

1 范围

本文件规定了封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法测定锆矿石中的铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的方法。

本文件适用于锆矿石中铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法测定。

方法检出限和测定范围见表 1。

表 1 方法检出限和测定范围

成分	方法检出限 μg/g	测定范围 μg/g	成分	方法检出限 μg/g	测定范围 μg/g
铬	0.05	0.15~200	镍	0.03	0.1~200
铜	0.07	0.2~400	铅	0.15	0.5~200
锰	0.15	0.5~400	钛	1.0	3.0~4 000
钼	0.07	0.2~20	锌	0.7	2.0~400

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 6041 质谱分析方法通则

GB/T 6379.2 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

GB/T 6379.4 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 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

JJF 1159 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经硝酸、氢氟酸在封闭溶样器中加热分解,赶尽氢氟酸,再用硝酸(1+1)密封加热,用水稀释后制备成样品溶液。将溶液经雾化后由氩载气引入等离子体炬焰中,经过蒸发、解离、原子化和离子化等过程,大部分转化为带正电荷的离子,经离子采集系统进入质谱仪,质谱仪根据质荷比进行分离,以元素特定质量数(质荷比, m/z)定性,采用外标法,以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的质量浓度成正比进行定量分析。

5 试验条件

电感耦合等离子体质谱仪检测时的温度、湿度、电压和频率等试验条件应符合 GB/T 6041 和 JJF 1159 的相关要求。

6 试剂或材料

警示——氢氟酸有毒并有腐蚀性,操作时应戴防腐手套,防止与皮肤接触。

说明:本文件除非另有说明,分析中使用的均为优级纯试剂。

- 6.1 水:符合 GB/T 6682 规定的一级水。
- 6.2 氢氟酸($\rho=1.13\text{ g/mL}$)。
- 6.3 硝酸($\rho=1.42\text{ g/mL}$)。
- 6.4 硝酸溶液(1+1)。
- 6.5 硝酸溶液(1+4)。
- 6.6 硝酸溶液(5+95)。
- 6.7 硝酸溶液(2+98)
- 6.8 单元素标准储备溶液:具体配制参见附录 A;可优先使用市售有证单元素标准溶液。
- 6.9 标准工作溶液:直接分取单元素标准储备溶液(见 6.8)分别配制钛、钼及其他混合元素标准工作溶液(见表 2);可优先使用市售有证多元素混合标准溶液进行稀释。

表 2 标准工作溶液

序号	溶液名称	元素及元素组合	元素质量浓度 $\mu\text{g/mL}$	溶液介质
6.9.1	钛标准工作溶液	钛	100	硝酸溶液(1+4)(见 6.5)
6.9.2	钼标准工作溶液	钼	0.500	硝酸溶液(1+4)(见 6.5)
6.9.3	混合标准工作溶液 1	铈,镱,铅	5.00	硝酸溶液(1+4)(见 6.5)

表2 标准工作溶液(续)

序号	溶液名称	元素及元素组合	元素质量浓度 μg/mL	溶液介质
6.9.4	混合标准工作溶液 2	锰,铜,锌	10.0	硝酸溶液(1+4)(见 6.5)
注 1:配制质量浓度为 100 μg/mL 及以上的校准溶液,0℃~5℃下避光密闭保存,有效期 6 个月;稀释至 1 μg/mL~10 μg/mL 或其他适当质量浓度时,0℃~5℃下避光密闭保存,有效期 1 个月。 注 2:注意定期检查标准工作溶液,如发现混浊或在使用中发现元素含量发生变化,则需要重新配制。				

6.10 校准溶液系列:用标准工作溶液配制校准溶液系列。配制的钛校准溶液系列质量浓度见表 3,多元素混合校准溶液系列质量浓度见表 4,校准溶液的介质为硝酸溶液(5+95)(见 6.6)。

表3 钛校准溶液系列

序号	元素	钛系列 1 ng/mL	钛系列 2 ng/mL	钛系列 3 ng/mL	钛系列 4 ng/mL	钛系列 5 ng/mL
6.10.1	钛	50.0	200	500	1 000	2 000
注 1:配制的校准溶液 0℃~5℃下避光密闭保存,有效期 1 个月。 注 2:依据样品测定溶液中钛质量浓度,适当调整校准系列中钛质量浓度范围。						

表4 多元素混合校准溶液系列

序号	元素组合	组合系列 1 ng/mL	组合系列 2 ng/mL	组合系列 3 ng/mL	组合系列 4 ng/mL	组合系列 5 ng/mL
6.10.2	钪	0.10	0.20	0.50	0.80	1.00
6.10.3	铈,镨,铅	5.00	10.0	25.0	40.0	50.0
6.10.4	锰,铜,锌	10.0	50.0	100	160	200
注 1:配制的校准溶液 0℃~5℃下避光密闭保存,有效期 1 个月。 注 2:校准溶液元素质量浓度可以根据样品测定溶液的元素质量浓度进行调整。						

6.11 内标元素混合溶液($\rho=10.0\text{ ng/mL}$):直接分取钪和铈单元素标准储备溶液(见 6.8)配制内标元素混合溶液。

6.12 干扰元素标准溶液($\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/mL}$):分别配制钛、钙、铁单元素标准溶液,用以求干扰系数 k 。

6.13 氩气[$\varphi(\text{Ar})\geq 99.996\%$]。

7 仪器设备

7.1 电感耦合等离子体质谱仪。

7.2 分析天平:感量 0.1 mg。

7.3 电热恒温鼓风干燥箱:最高温度为 250℃,控温精度为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.4 多孔控温电热板:最高温度为 210℃,控温精度为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.5 试验所用仪器设备经过检定或校准合格,并在有效期内。

7.6 密封溶样罐:防腐铝合金或不锈钢外套,聚四氟乙烯内罐,容积为 15 mL。

8 样品

8.1 按照 GB/T 14505 的相关规定,样品的粒径应小于 $97\ \mu\text{m}$ 。

8.2 样品应在 $105\ ^\circ\text{C}$ 条件下干燥 $2\ \text{h}\sim 4\ \text{h}$,然后置于干燥器中,冷却至室温。

8.3 称取 50 mg 样品,精确至 0.1 mg,此为试验用样品。

9 试验步骤

9.1 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瓶试剂,加入同等的量。

9.2 验证试验

随同样品分析同类型、含量相近的标准物质。

9.3 样品分解

9.3.1 将试验用样品(见 8.3)置于密封溶样罐(见 7.6)的内罐中,加入 1 mL 氢氟酸(见 6.2)和 1 mL 硝酸(见 6.3),盖上进坞盖后,套上外套,拧紧密封。将密封溶样罐放入电热恒温鼓风干燥箱(见 7.3)中, $190\ ^\circ\text{C}$ 加热 40 h。

9.3.2 冷却后取出内罐,置于多孔控温电热板(见 7.4)上, $165\ ^\circ\text{C}$ 加热蒸干,再加入 0.5 mL 硝酸(见 6.3)加热蒸干,重复操作此步骤一次。

9.3.3 在内罐中加入 5 mL 硝酸溶液(1+1)(见 6.4),密封,放入干燥箱中, $155\ ^\circ\text{C}$ 加热 6 h。

9.3.4 冷却后取出内罐,将罐中溶液移入 50 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度摇匀,此为样品溶液。如含盐量较低可用样品溶液直接上机测定。

9.3.5 分取 5 mL 样品溶液(见 9.3.4)置于 10 mL 塑料比色管中,用硝酸溶液(5+95)(见 6.6)稀释至刻度,摇匀,此为样品测定溶液。

9.3.6 为了避免玻璃器皿可能造成锌污染,应用塑料器皿盛放样品溶液。

9.4 测定

9.4.1 按照仪器操作说明书规定条件启动仪器(参见附录 B 表 B.1)。选择分析同位素和内标元素(参见附录 B 表 B.2),编制样品分析表。

9.4.2 仪器参数最佳化试验:仪器点燃后至少稳定 30 min,然后用含 1 ng/mL 的铍、钪、铜、铈、钕混合溶液进行仪器参数最佳工作状态调节。在测定过程中通过三通在线引入内标元素混合溶液(见 6.11)。

9.4.3 分别测定硝酸溶液(5+95)(见 6.6)、校准溶液系列(见 6.10)、空白试验溶液(见 9.1)、验证试验溶液(见 9.2)、样品测定溶液(见 9.3.5)中待测元素和内标元素的质谱的信号强度。

9.4.4 校准曲线绘制:以硝酸溶液(5+95)(见 6.6)为校准空白零点,校准溶液系列(见 6.10)待测元素的质量浓度为横坐标,待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比为纵坐标,建立校准曲线。

9.4.5 从校准曲线上查得样品测定溶液(见 9.3.5)中待测元素的质量浓度。

9.4.6 测定每批样品溶液时,同时分析单元素干扰溶液(见 6.12),以获得干扰系数 k 并进行干扰校正。

9.4.7 每次测定间隔用硝酸溶液(2+98)(见6.7)清洗系统。

10 试验数据处理

10.1 结果计算方法

样品中各待测元素 B 以质量分数 $[w(B)]$ 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按式(1)计算:

$$w(B) = \frac{(\rho_{\text{tr}} - \rho_0)V_c V}{m V_1 \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_{tr} ——样品测定溶液(见9.3.5)中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

ρ_0 ——空白试验溶液(见9.1)中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V_0 ——样品溶液(见9.3.4)的总体积,单位为毫升(mL);

V ——样品测定溶液(见9.3.5)的体积,单位为毫升(mL);

m ——试验用样品(见8.3)的质量,单位为克(g);

V_1 ——分取样品溶液(见9.3.4)的体积,单位为毫升(mL)。

所得结果按 GB/T 14505 表示为: $\times\times\times\times\ \mu\text{g/g}\times\times\times\ \mu\text{g/g}\times\times\times\ \mu\text{g/g}\times\times\times\ \mu\text{g/g}$
 $0.\times\times\ \mu\text{g/g}$ 。

10.2 结果干扰校正

干扰校正系数 k 按式(2)计算:

$$k = \frac{\rho_{\text{eq}}}{\rho_{\text{in}}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ_{eq} ——干扰元素标准溶液(见6.12)测得的相当待测元素的等效质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

ρ_{in} ——干扰元素标准溶液(见6.12)的已知质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL)。

样品测定溶液待测元素的质量浓度 ρ_{tr} 按式(3)计算:

$$\rho_{\text{tr}} = \rho_{\text{gr}} - \sum_{j=1}^n k_{ij} \rho_{\text{in}j} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

ρ_{tr} ——扣除干扰后样品测定溶液(见9.3.5)待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

ρ_{gr} ——样品测定溶液(见9.3.5)中待测元素存在被干扰时测得的总质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

k_{ij} ——干扰元素 j 对待测元素 i 的干扰校正系数;

$\rho_{\text{in}j}$ ——样品测定溶液(见9.3.5)中干扰元素的实测质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL)。

11 精密度

11.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法,确定封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石中铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、钨含量的重复性和再现性(即方法精密度)统计结果见表5和参见附录C相关部分。

11.2 重复性条件下获得的两次独立测试结果,在表5给出的水平范围内,其绝对差值超过重复性限(r)的情况不超过5%,重复性限(r)按表5所列方程式计算。

11.3 再现性条件下获得的两次独立测试结果,在表5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%,再现性限(R)按表5所列方程式计算。

表5 封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法测定锆矿石中
铬、铜、锰、钼、镍、铅、钽、铋含量的方法精密度

元素	水平范围(m) $\mu\text{g/g}$	重复性限(r) $\mu\text{g/g}$	再现性限(R) $\mu\text{g/g}$
铬	5.15~36.3	$r=0.121 m^{0.6385}$	$R=1.36 m^{0.3388}$
铜	2.52~234	$r=0.114+0.0526 m$	$R=1.11+0.141 m$
锰	32.6~257	$r=0.0945 m^{0.93}$	$R=0.176 m$
钼	0.174~1.23	$r=0.0167+0.107 m$	$R=0.110+0.0928 m$
镍	2.54~18.7	$r=0.130+0.0764 m$	$R=1.13+0.0945 m$
铅	1.77~29.9	$r=0.184+0.0438 m$	$R=1.14+0.135 m$
钽	87.1~3470	$r=0.167 m^{0.9365}$	$R=26.6+0.111 m$
铋	6.17~60.8	$r=0.204 m^{0.6977}$	$R=3.77+0.0718 m$

注:精密度是依据 GB/T 6379.2,由 10 家实验室对 6 个含量水平样品,分别在重复性条件下测定 4 次,对数据统计剔除离群值后计算得到。

12 正确度

按 GB/T 6379.2 和 GB/T 6379.4 规定的方法,确定封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法测定锆矿石中铬、铜、锰、钼、镍、铅、钽、铋含量的重复性限与再现性限以及分析方法的偏倚,统计结果参见附录 C 相关部分。

13 质量保证和控制

13.1 每批样品分析,应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的平行试验(当样品数量不超过 5 个时,应进行 100%的平行试验)和 1 个或 2 个同矿种标准物质验证试验。

13.2 制备多元素混合工作液或校准溶液时,注意元素间的相容性和稳定性,并对单元素标准储备溶液进行检查,以避免杂质影响标准的准确度。新配制的标准溶液应转移至经过酸洗、干净的聚丙烯瓶中保存,并定期检查其稳定性。

13.3 试验用样品最小称样量为 0.05 g,最小稀释体积为 50 mL,在样品测定溶液被测元素含量满足方法检出限要求的情况下,可以适当增加稀释体积以减小样品测定溶液的基体效应。

13.4 分析者应能熟练操作电感耦合等离子体质谱仪,了解基体和同位素干扰,并能进行正确校正。

13.5 校准曲线一次拟合的相关系数大于或等于 0.999。

附录 A
(资料性)
单元标准储备溶液的配制

说明:配制好的标准储备溶液请使用能密封的硬质玻璃瓶或聚丙烯瓶储存。

A.1 钛标准溶液 $[\rho(\text{Ti}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$

准确称取 0.500 0 g 海绵钛(Ti, 纯度 99.99%), 置于烧杯中, 加入 200 mL 盐酸(1+1), 加热至溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中, 用盐酸(1+1)稀释至刻度, 摇匀。

A.2 铬标准溶液 $[\rho(\text{Cr}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$

准确称取 0.100 0 g 高纯金属铬粉(Cr, 纯度 99.99%), 置于烧杯中, 加入 40 mL 盐酸(1+1), 盖上表面皿, 低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.3 锰标准溶液 $[\rho(\text{Mn}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$

准确称取 0.347 1 g 高纯四氧化三锰(Mn_3O_4 , 纯度 99.99%), 置于烧杯中, 加入 25 mL 浓盐酸, 盖上表面皿, 加热至溶解。冷却后移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.4 镍标准溶液 $[\rho(\text{Ni}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$

准确称取 0.100 0 g 已置于干燥器 2 h 后的高纯镍粉(Ni, 纯度 99.99%), 置于烧杯中, 加入 10 mL 硝酸(1+1), 盖上表面皿, 微加热使镍完全溶解后, 加入适量水及 10 mL 硝酸(1+1)。冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.5 铜标准溶液 $[\rho(\text{Cu}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$

准确称取 0.100 0 g 高纯电解铜(Cu, 纯度 99.99%), 置于烧杯中, 加入 10 mL 硝酸(1+1), 盖上表面皿, 微加热使铜完全溶解后, 加入适量水及 10 mL 硝酸(1+1)。冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

注:电解铜处理, 将未进行处理的电解铜浸泡在盐酸(5+95)中, 煮沸 5 min, 取出用蒸馏水冲洗干净, 干燥后备用。

A.6 锌标准溶液 $[\rho(\text{Zn}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$

准确称取 0.124 5 g 经 800 °C 灼烧 1 h 的高纯氧化锌(ZnO , 纯度 99.99%), 置于烧杯中, 用水润湿。加入 40 mL 硝酸(1+1), 盖上表面皿, 低温加热至溶解。冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.7 钼标准溶液 $[\rho(\text{Mo}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$

准确称取 0.150 0 g 经 500 °C 灼烧 1 h 的高纯三氧化钼(MoO_3 , 纯度 99.99%), 置于烧杯中, 用水润湿, 加入浓氨水 10 mL, 盖上表面皿, 低温加热至溶解后, 继续加热至体积约 2 mL, 取下, 加入 20 mL 硝酸(1+1)。冷却后移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A.8 铅标准溶液 $[\rho(\text{Pb}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$

准确称取 0.107 7 g 高纯氧化铅(PbO , 纯度 99.99%), 置于烧杯中, 加入 20 mL 硝酸, 盖上表面皿,

低温加热至溶解。取下,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.9 铟标准溶液 [$\rho(\text{In})=0.100\text{ mg/mL}$]

准确称取 0.100 0 g 高纯金属铟(In,纯度 99.99%),置于烧杯中,加入 10 mL 浓盐酸溶解。将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.10 铼标准溶液 [$\rho(\text{Re})=1.000\text{ mg/mL}$]

准确称取 1.440 6 g 高纯铼酸铵(NH_4ReO_4 ,纯度 99.99%),置于烧杯中,用水溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

自然资源标准化信息系统

附录 B
(资料性)
仪器参考工作条件

以某电感耦合等离子体质谱仪为例,仪器参考工作条件见表 B.1;各元素分析同位素、内标同位素及干扰信息见表 B.2。

表 B.1 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件

仪器参数	设定值
ICP 功率 W	1 300
冷却气流量 L/min	18.0
辅助气流量 L/min	1.2
雾化气流量 L/min	0.90
进样泵速 r/min	24
清洗泵速 r/min	48

注:雾化器类型为玻璃同心雾化器。

表 B.2 分析同位素、内标同位素及干扰信息

分析同位素	内标元素	干扰信息 ^a	监测同位素
⁴³ Ti	¹¹³ In	—	—
⁵² Cr	¹¹³ In	⁴⁰ Ar ¹² C	—
⁵⁵ Mn	¹¹³ In	—	—
⁶⁰ Ni	¹¹³ In	⁴⁴ Ca ¹⁶ O	⁴³ Ca
⁶³ Cu	¹¹³ In	⁴⁷ Ti ¹⁶ O	⁴⁷ Ti
⁶⁶ Zn	¹¹³ In	⁵⁰ Ti ¹⁶ O	⁵⁰ Ti
⁹⁸ Mo	¹¹³ In	⁵⁸ Fe ⁴⁰ Ar	⁵⁸ Fe
²⁰⁸ Pb	¹⁸⁵ Re	—	—

^a干扰信息栏中的多原子离子干扰需采用求干扰系数的方法进行校正。

附录 C

(资料性)

实验室间准确度协作试验数据统计结果

根据 GB/T 6379.2 和 GB/T 6379.4, 确定了测定含量的重复性限与再现性限及分析方法的偏倚, 统计结果见表 C.1 至表 C.8。

表 C.1 锑矿石样品锑含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
参加实验室数(P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数(p)	10	10	9	10	10	10
总平均值($\bar{x}$) $\mu\text{g/g}$	32.9	23.1	7.09	13.4	5.15	36.3
认定值(μ) $\mu\text{g/g}$	32.6±2.2	24.6±1.8	7.6±0.9	14.3±1.3	—	—
重复性标准差(S_r) $\mu\text{g/g}$	0.7	0.8	0.13	0.6	0.19	0.7
重复性变异系数 %	2.0	3.7	1.9	4.3	3.7	1.9
重复性限(r) $\mu\text{g/g}$	1.9	2.4	0.37	1.6	0.55	1.9
再现性标准差(S_R) $\mu\text{g/g}$	1.8	1.5	0.80	1.1	0.95	1.4
再现性变异系数 %	5.5	6.3	11	8.5	19	3.9
再现性限(R) $\mu\text{g/g}$	5.1	4.1	2.26	3.2	2.70	4.0
分析方法偏倚(δ) $\mu\text{g/g}$	0.3	-1.5	-0.51	-0.9	—	—
$\delta - A \cdot S_R^*$ $\mu\text{g/g}$	-0.9	-2.5	-1.00	-1.6	—	—
$\delta + A \cdot S_R^*$ $\mu\text{g/g}$	1.4	-0.6	-0.01	-0.2	—	—
相对误差(RE) %	0.85	-6.3	-6.7	-6.2	—	—
* $A \cdot S_R$ 为分析方法偏倚的 95%置信区间, A 为计算估计值的不确定度系数。下同。						

表 C.2 锆矿石样品铜含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
参加实验室数(P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数(p)	10	10	10	10	9	10
总平均值($\bar{y}$) $\mu\text{g/g}$	234	58.0	2.52	56.1	3.16	14.8
认定值(μ) $\mu\text{g/g}$	237 $\pm$ 10	57.9 $\pm$ 2.3	2.2 $\pm$ 0.3	56.5 $\pm$ 2.8	2.57 $\pm$ 0.12	14.2 $\pm$ 0.6
重复性标准差(S_r) $\mu\text{g/g}$	5	1.5	0.09	0.8	0.10	0.2
重复性变异系数 %	2.1	2.6	3.7	1.4	3.1	1.7
重复性限(r) $\mu\text{g/g}$	14	4.2	0.27	2.2	0.27	0.7
再现性标准差(S_R) $\mu\text{g/g}$	16	2.8	0.53	3.4	0.65	0.6
再现性变异系数 %	6.8	4.8	21	6.0	21	4.4
再现性限(R) $\mu\text{g/g}$	45	7.9	1.51	9.5	1.84	1.8
分析方法偏倚(δ) $\mu\text{g/g}$	-3	0.1	0.32	-0.4	0.59	0.6
$\delta - A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	-13	-1.7	-0.02	-2.5	0.19	0.2
$\delta + A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	7	1.9	0.65	1.7	1.00	1.0
相对误差(RE) %	-1.4	0.22	14	-0.80	23	4.1

表 C.3 锆矿石样品锰含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
参加实验室数(P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数(p)	10	10	10	10	10	10

表 C.3 锑矿石样品锰含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果(续)

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
总平均值($\bar{y}$) $\mu\text{g/g}$	111	44.5	167	154	32.6	257
认定值(μ) $\mu\text{g/g}$	115.1 $\pm$ 7.3	46.3 $\pm$ 5.7	168.8 $\pm$ 8.9	156 $\pm$ 10	—	—
重复性标准差(S_r) $\mu\text{g/g}$	3	1.3	5	4	0.7	4
重复性变异系数 %	2.8	2.8	3.0	2.4	2.2	1.7
重复性限(r) $\mu\text{g/g}$	9	3.5	14	10	2.0	12
再现性标准差(S_R) $\mu\text{g/g}$	6	3.6	8	7	1.7	23
再现性变异系数 %	5.3	8.2	4.7	4.8	5.2	9.1
再现性限(R) $\mu\text{g/g}$	17	10.3	22	21	4.7	66
分析方法偏倚(δ) $\mu\text{g/g}$	-4	-1.8	-2	-2	—	—
$\delta - A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	-7	-4.1	-7	-6	—	—
$\delta + A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	0	0.5	3	3	—	—
相对误差(RE) %	-3.1	-3.9	-1.1	-1.0	—	—

表 C.4 锑矿石样品钼含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
参加实验室数(P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数(p)	10	10	10	10	10	9
总平均值($\bar{y}$) $\mu\text{g/g}$	1.23	1.15	0.197	0.400	0.174	1.23

表 C.4 锑矿石样品钼含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果(续)

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
认定值(μ) $\mu\text{g/g}$	1.27±0.09	1.16±0.09	0.21±0.04	0.41±0.03	—	—
重复性标准差(S_r) $\mu\text{g/g}$	0.06	0.06	0.016	0.017	0.011	0.04
重复性变异系数 %	4.9	4.9	8.0	4.3	6.6	3.4
重复性限(r) $\mu\text{g/g}$	0.17	0.16	0.044	0.049	0.032	0.12
再现性标准差(S_R) $\mu\text{g/g}$	0.08	0.07	0.048	0.048	0.045	0.09
再现性变异系数 %	6.9	5.8	24	12	26	6.9
再现性限(R) $\mu\text{g/g}$	0.24	0.19	0.135	0.134	0.127	0.24
分析方法偏倚(δ) $\mu\text{g/g}$	−0.04	−0.01	−0.013	−0.010	—	—
$\delta - A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	−0.10	−0.05	−0.043	−0.040	—	—
$\delta + A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	0.01	0.04	0.017	0.020	—	—
相对误差(RE) %	−3.4	−0.69	−6.2	−2.4	—	—

表 C.5 锑矿石样品镍含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
参加实验室数(P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数(p)	10	10	10	10	9	10
总平均值($\bar{y}$) $\mu\text{g/g}$	18.7	9.77	2.54	6.15	3.53	17.7
认定值(μ) $\mu\text{g/g}$	18.3±0.8	9.6±0.5	2.5±0.3	6.3±0.5	—	—

表 C.5 铈矿石样品镍含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果(续)

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
重复性标准差(S_r) $\mu\text{g/g}$	0.5	0.35	0.13	0.18	0.13	0.5
重复性变异系数 %	2.9	3.6	5.0	2.9	3.7	3.0
重复性限(r) $\mu\text{g/g}$	1.6	0.99	0.36	0.50	0.37	1.5
再现性标准差(S_R) $\mu\text{g/g}$	1.0	0.42	0.32	0.46	0.89	1.3
再现性变异系数 %	5.1	4.3	13	7.5	25	7.5
再现性限(R) $\mu\text{g/g}$	2.7	1.18	0.90	1.31	2.51	3.8
分析方法偏倚(δ) $\mu\text{g/g}$	0.4	0.17	0.04	-0.15	—	—
$\delta - A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	-0.2	-0.11	-0.16	-0.45	—	—
$\delta + A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	1.0	0.45	0.24	0.14	—	—
相对误差(RE) %	2.3	1.8	1.5	-2.4	—	—

表 C.6 铈矿石样品铅含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
参加实验室数(P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数(p)	10	10	9	9	10	10
总平均值($\bar{x}$) $\mu\text{g/g}$	29.9	24.7	1.94	6.88	1.77	6.33
认定值(μ) $\mu\text{g/g}$	29.9 $\pm$ 2.3	24.7 $\pm$ 1.4	2.0 $\pm$ 0.4	7.0 $\pm$ 0.7	—	—
重复性标准差(S_r) $\mu\text{g/g}$	0.8	0.3	0.11	0.12	0.10	0.14

表 C.6 锆矿石样品铅含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果(续)

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
重复性变异系数 %	2.6	1.4	5.8	1.7	5.4	2.2
重复性限(r) $\mu\text{g/g}$	2.2	1.0	0.32	0.34	0.27	0.40
再现性标准差(S_R) $\mu\text{g/g}$	2.2	1.0	0.50	0.86	0.39	0.84
再现性变异系数 %	2.6	1.4	5.8	1.7	5.4	2.2
再现性限(R) $\mu\text{g/g}$	6.2	2.8	1.42	2.44	1.11	2.36
分析方法偏倚(δ) $\mu\text{g/g}$	0	0	-0.06	-0.12	—	—
$\delta - A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	-1.4	-0.6	-0.37	-0.65	—	—
$\delta + A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	1.4	0.6	0.26	0.42	—	—
相对误差(RE) %	-0.03	-0.05	-2.9	-1.7	—	—

表 C.7 锆矿石样品钛含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
参加实验室数(P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数(p)	9	9	10	10	10	9
总平均值($\bar{y}$) $\mu\text{g/g}$	3 470	2 893	87.1	828	295	1 926
认定值(μ) $\mu\text{g/g}$	3 477±180	2 878±180	83.9±12.0	833±36	288±12	1 918±60
重复性标准差(S_r) $\mu\text{g/g}$	60	45	3.2	9	6	48
重复性变异系数 %	1.7	1.6	3.7	1.1	2.0	2.5

表 C.7 锑矿石样品钛含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果(续)

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
重复性限(r) $\mu\text{g/g}$	171	128	9.1	26	17	136
再现性标准差(S_R) $\mu\text{g/g}$	190	106	14.5	50	15	67
再现性变异系数 %	5.5	3.7	17	6.0	5.1	3.5
再现性限(R) $\mu\text{g/g}$	536	299	41.1	141	43	190
分析方法偏倚(δ) $\mu\text{g/g}$	-7	15	3.2	-5	7	8
$\delta - A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	-126	-52	-5.8	-36	-3	-36
$\delta + A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	112	82	12.3	26	16	52
相对误差(RE) %	-0.20	0.51	3.8	-0.58	2.4	0.41

表 C.8 锑矿石样品锌含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
参加实验室数(P)	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数(p)	10	10	9	10	9	9
总平均值($\bar{y}$) $\mu\text{g/g}$	51.4	33.6	6.17	15.6	8.31	60.8
认定值(μ) $\mu\text{g/g}$	50.7 $\pm$ 4.4	33.6 $\pm$ 2.0	5.0 $\pm$ 0.8	15.1 $\pm$ 1.7	7.19 $\pm$ 0.40	59.2 $\pm$ 1.8
重复性标准差(S_r) $\mu\text{g/g}$	1.1	0.8	0.21	0.7	0.31	1.1
重复性变异系数 %	2.2	2.4	3.3	4.7	3.8	1.9
重复性限(r) $\mu\text{g/g}$	3.2	2.3	0.58	2.1	0.89	3.2

表 C.8 锑矿石样品锌含量的重复性限与再现性限及分析方法偏倚统计结果(续)

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
再现性标准差(S_R) $\mu\text{g/g}$	2.9	2.1	0.76	1.6	2.44	2.6
再现性变异系数 %	5.7	6.1	12	10	29	4.3
再现性限(R) $\mu\text{g/g}$	8.3	5.8	2.16	4.6	6.90	7.5
分析方法偏倚(δ) $\mu\text{g/g}$	0.7	0	1.17	0.5	1.12	1.6
$\delta - A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	-1.1	-1.3	0.69	-0.5	-0.40	-0.1
$\delta + A \cdot S_R$ $\mu\text{g/g}$	2.6	1.3	1.65	1.5	2.63	3.3
相对误差(RE) %	1.4	0	23	3.3	16	2.7

参 考 文 献

- [1] DZ/T 0130.3—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分:岩石矿物样品化学成分分析
 - [2] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析:第三分册. 第四版. 北京:地质出版社,2011
-

特 别 声 明

一、地质出版社有限公司是自然资源类行业标准的合法出版单位、发行单位。我们发现，有不法书商以地质出版社有限公司的名义征订、发行我社出版的自然资源行业标准。在此声明，我社未委托任何单位或个人征订、发行我社出版的行业标准。读者订购时请注意甄别：凡征订者要求汇款的账户不是“地质出版社有限公司”者，所发行的标准涉嫌盗版。

二、正版自然资源行业标准的封面贴有数码防伪标志，读者可通过两种方式鉴别真伪：(1) 手机拨打 4006361315，按照语音提示操作（验证码在防伪标的涂层下），将有语音回告是否为正版；(2) 登录 <http://www.china3-15.com> 中国商品信息验证中心输入验证码，验证该标准是否为正版。防伪标涂层下的验证码一书一码，并且仅限查询一次，第二次查询将提示“该数码已被查询过，谨防假冒”。

三、标准订购与咨询请联系：010—66554646，66554578。

地质出版社有限公司特此声明。

中 华 人 民 共 和 国
地 质 矿 产 行 业 标 准
铈矿石化学分析方法
第 4 部分：铈、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定
封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法
DZ/T 0393.4—2021

责任编辑：王春庆 责任校对：王 瑛
地质出版社出版发行
北京市海淀区学院路 31 号
邮政编码：100083
网址：<http://www.gph.com.cn>
电话：(010) 66554646（邮购部）
(010) (010) 66554578（编辑室）

开本：880 mm×1230 mm 1/16
印张：1.75 字数：55 千字
2022 年 1 月北京第 1 版 2022 年 4 月河北第 1 次印刷

书号：12116.537 定价：35.00 元

如本书有印装问题 本社负责调换
版权专有 侵权必究