

ICS 73.060

CCS D 46

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T ××××.1—202×

钨矿石、钼矿石化学分析方法

第1部分：铼含量的测定 电感耦合等离子体
质谱法

Methods for chemical analysis of tungsten ores and molybdenum ores
Part 1: Determination of rhenium content—Inductively coupled plasma mass
spectrometry

(报批稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国自然资源部

发布

目 次

前言.....	III
引言.....	IV
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	1
5 试验条件.....	1
6 试剂或材料.....	1
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	2
9 试验步骤.....	2
9.1 空白试验.....	2
9.2 验证试验.....	2
9.3 样品的分解.....	2
9.4 校准溶液系列的配制.....	3
9.5 测定.....	3
9.6 校准曲线的绘制.....	3
10 试验数据处理.....	3
11 精密度.....	3
12 正确度.....	4
13 质量保证与控制.....	4
附录 A （资料性） 元素标准储备溶液的配制.....	5
附录 B （资料性） 仪器参考工作条件及注意事项.....	6

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DZ/T ××××—202×的第1部分。

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/TC93）归口。

本文件起草单位：江苏省地质调查研究院。

本文件主要起草人：蔡玉曼、李明、黄光明、高孝礼、曹磊、肖玉芳、江冶、张培新、张琦。

引 言

钨矿石、钼矿石是我国的优势资源，其基础储量、产量和出口量长期以来居世界前列。钨是一种耐热金属，钨矿石用于生产金属钨、碳化物、钨合金及其他钨的化合物，广泛用于电力、电子、石油、化工及军事领域，并随着用途的不同不断扩大，特别在尖端工业中。钼是一种难熔的金属，是冶金、电气、化工、航空和航天等制造业不可缺少的原料。我国有丰富的钨矿石和钼矿石资源，而且我国钨矿石、钼矿石基本上是多组分的矿石，铼是共生或伴生元素的元素之一，可以综合回收利用。铼是高熔点金属之一，由于具有特殊的物理化学性能，在工业、能源等领域已经得到了广泛的应用。根据世界对钨、钼、铼等需求的稳步增长及和良好的钨矿石、钼矿石找矿前景。我国的钨矿石、钼矿石资源除满足国民经济发展过程中自身需求外，还可发展钨矿石、钼矿石资源及其多种制品外向型矿业经济，参与国际竞争。因此，钨矿石、钼矿石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。

现行的钨矿石、钼矿石化学分析标准方法中铼的分析方法是有机试剂萃取分离富集-分光光度法，为了提高钨矿石、钼矿石中铼元素化学分析方法的灵敏度、准确度和分析速度，亟需引入现代大型仪器分析技术。

DZ/T XXXX的第1部分：铼含量的测定 电感耦合等离子体质谱法，目的在于确立氧化镁烧结，电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石、钼矿石中铼含量的分析方法。

本文件明确了钨矿石、钼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。使分析人员测定钨矿石、钼矿石时有据可依，从而为钨矿石、钼矿石中共生或伴生的铼元素准确测定提供可靠的质量保证，为钨矿石、钼矿石资源调查、相关矿产品的开发利用以及钨矿石、钼矿石中共生或伴生的铼元素品位和储量评价提供有力的技术支撑。

钨矿石、钼矿石化学分析方法

第1部分：铼含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石、钼矿石中铼含量的方法。
本文件适用于钨矿石、钼矿石中铼含量的电感耦合等离子体质谱法测定。
本文件铼含量检测方法检出限为0.005 $\mu\text{g/g}$ ，测定范围0.02 $\mu\text{g/g}$ ~300 $\mu\text{g/g}$ 。

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 6682-2008 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

样品用氧化镁烧结分解，铼氧化至七价呈可溶性高铼酸盐，水提取后稀释制备成样品溶液。将样品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进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。对于特定的质荷比，在一定浓度范围内，样品中待测元素浓度与质谱信号强度成正比。通过通过校准曲线，计算样品中铼含量。

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JJF1159规定的环境条件及其相关要求。

6 试剂或材料

本文件除非另有说明，在分析中均使用确认为分析纯的试剂。

6.1 纯水，符合 GB/T 6682—2008 规定的二级水。

6.2 氧化镁。

6.3 锂、钴、铟、铀混合质谱调谐液[$\rho(\text{Li、Co、In、U})=1\text{ ng/mL}$]：用按附录 A 配制成的标准储备溶液，或者用市售有证单元素标准储备溶液逐级稀释混合，或用市售有证混合标准储备溶液逐级稀释，最终配制成硝酸（2+98）介质。

6.4 铑内标溶液[$\rho(\text{Rh})=5\text{ ng/mL}$]：用按附录 A 配制成的标准储备溶液，或者用市售有证单元素标准储备溶液逐级稀释，最终配制成硝酸（0.1+99.9）介质。

6.5 铼标准溶液[$\rho(\text{Re})=10\text{ mg/L}$]：用按附录 A 配制成的标准储备溶液，或者用市售有证单元素标准储备溶液逐级稀释，最终配制成硝酸（2+98）介质。

7 仪器和设备

7.1 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）。

7.2 分析天平：感量 0.1 mg。

7.3 控温马弗炉：最高温度为 1200℃，控温精度±10℃。

7.4 电热恒温鼓风干燥烘箱：最高温度为 250℃，控温精度±1℃。

7.5 瓷坩埚：15 mL。

7.6 氩气：纯度≥99.99%。

8 样品

8.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，样品粒径应小于 0.097 mm。

8.2 样品应在 60℃~80℃的电热恒温鼓风干燥烘箱（7.4）内干燥 2 h~4 h，然后置于干燥器中，冷却至室温。

8.3 称取 0.5g 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试剂瓶，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 样品的分解

9.3.1 将试验用样品（8.3）于已铺有 2.00 g 氧化镁（6.2）的瓷坩埚（7.5）中，充分搅匀，表面再覆盖 1.00 g 的氧化镁（6.2），放入马弗炉（7.3）中，炉门微开，从室温升至 650℃，保持 90 min 后取出瓷坩埚。

9.3.2 瓷坩埚冷却后，放入 150 mL 烧杯中，趁热用约 50 mL 的沸水浸取，盖上表面皿，于电热板上加热煮沸 15 min，取下冷却后，溶液连同烧杯中的固体残渣一并转入 100 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度，摇匀，静置澄清，此为样品溶液。

9.3.3 根据表 1 样品中铼含量高低，选择直接测定，或者分取 5 mL 溶液到 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀，此为样品测定溶液。

表1 样品测定溶液稀释倍数

铯含量 μg/g	分取溶液体积 mL	稀释后定容体积 mL	稀释倍数 n
≤40	直接测定	—	1
40~300	5	50	10

9.4 校准溶液系列的配制

用铯标准溶液（6.5）按表 2 配制校准溶液系列，分别置于一组100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

表 2 铯校准溶液系列

单位为μg/L

元素	系列0	系列1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
铯	0	2	10	20	50	100	200

9.5 测定

启动仪器，使用调谐液（6.3）调整仪器各项参数，使灵敏度、氧化物干扰、双电荷干扰、分辨率等各项指数达到测定要求后，参照附录 B 表 B.1 优化仪器工作条件后编辑测定方法，在线引入铯内标溶液（6.4）后，观测内标灵敏度，分别测量校准溶液（9.4）、样品测定溶液（9.3.3）、空白试验溶液（9.1）和验证试验溶液（9.2）中铯元素的计数值。

9.6 校准曲线的绘制

以校准溶液系列中铯元素的质量浓度值为横坐标，校准溶液系列测定计数值为纵坐标，绘制校准曲线。从校准曲线上查得样品测定溶液相应的铯元素的质量浓度值。

10 试验数据处理

铯元素的含量计算结果以质量分数 $[w(\text{Re})]$ 计，单位以微克每克（μg/g）表示，按公式（1）计算：

$$w(\text{Re}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0)Vn}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_1 ——从校准曲线上查得样品测定溶液（9.3.3）中铯元素的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_0 ——从校准曲线上查得的空白试验溶液（9.1）中铯元素的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V ——样品溶液（9.3.2）总体积，单位为毫升（mL）；

n ——样品测定溶液（9.3.3）测定稀释倍数；

m ——称取试验用样品质量，单位为克（g）。

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

11 精密度

11.1 由 8 个实验室对 7 个不同含量水平的钨矿石、钼矿石样品中铯元素，分别在重复性条件下进行测定 4 次，结果统计得到的方法精密度数据见表 3。

11.2 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 3 求得。

11.3 在再现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 3 求得。

表3 方法精密度

单位为 $\mu\text{g/g}$

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
铼	0.27~167	$0.017\ 1 + 0.034\ 2\ m$	$0.048\ 2 + 0.099\ 4\ m$

12 正确度

8 个实验室对 5 个铼元素不同含量的钨矿石、钼矿石标准物质做 4 次测定，得到的方法正确度数据见表 4。

表4 方法正确度

统计参数	水 平				
	钼矿石 GBW07238	钨锡铼矿 GBW07369	铼钼矿 GBW07373	钼矿石 GBW07143	钼精矿 GBW07144
参加实验室数 (p)	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数 (p)	8	8	8	8	8
总平均值 (\bar{y}) / ($\mu\text{g/g}$)	0.37	0.35	10.79	0.27	23.86
标准值 (μ) / ($\mu\text{g/g}$)	(0.35)	0.35 ± 0.03	10.9 ± 0.7	0.31 ± 0.04	23.3 ± 2
重复性标准差 (S_r) / ($\mu\text{g/g}$)	0.009 4	0.010 6	0.168 4	0.010 3	0.330 9
重复性变异系数	2.91	2.76	2.58	2.87	3.18
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) / ($\mu\text{g/g}$)	0.026 5	0.029 9	0.476 2	0.029 2	0.935 8
再现性标准差 (S_R) / ($\mu\text{g/g}$)	0.027 2	0.029 1	0.434 0	0.029 6	1.053 0
再现性变异系数	0.70	0.70	0.71	0.70	0.70
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) / ($\mu\text{g/g}$)	0.076 9	0.082 3	1.227 5	0.083 8	2.978 1
测量方法偏倚 (δ) / ($\mu\text{g/g}$)	0.021	0.002	-0.111	-0.037	0.564
$\delta - AS_R^a$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.002	-0.019	-0.417	-0.058	-0.174
$\delta + AS_R^a$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.040	0.022	0.195	-0.016	1.303
相对误差 (RE) /%	9.57	4.36	2.60	-4.77	1.14

^a AS_R 为测量方法偏倚的 95% 置信区间。

13 质量保证与控制

13.1 在测试过程中，采用标准物质验证、空白试验、加标回收、方法比对和重复分析等方法进行质量保证与控制。

13.2 每批样品至少做两个空白试验，空白结果不高于分析方法的定量限。

13.3 每次样品分析应绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应大于或等于 0.999。当测定结果落在校准曲线低浓度范围时，去掉高浓度点后再进行线性回归，得到适合低浓度校准曲线。

13.4 仪器调谐时调节到氧化物产率在 1.5% 左右，双电荷产率在 3.5% 左右方可进行样品测定。

13.5 当方法的检出限受到试剂空白和仪器灵敏度的影响时，应进行空白试验确定该方法的测定下限。

附 录 A
(资料性)
元素标准储备溶液的配制

警示——本方法所用高纯八氧化三铀试剂具有放射性。每个实验室都有责任维护有关法则中关于本方法所提及的化学物质安全处理规定。参与化学分析的所有人员都应有化学实验室安全常识。

A.1 锂标准溶液 [ρ (Li) =1.000 mg/mL]

准确称取0.532 4 g 经105°C干燥的光谱纯碳酸锂 (Li_2CO_3)，置于烧杯中，加入5 mL水润之，盖上表面皿，缓慢滴加20 mL硝酸 (1+1)，低温加热至全部溶解，煮沸赶 CO_2 。冷却后移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.2 钴标准溶液 [ρ (Co) =1.000 mg/mL]

准确称取0.140 7 g 高纯三氧化二钴 (Co_2O_3)，置于烧杯中，加入40 mL盐酸 (1+1)，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 铟标准溶液 [ρ (In) =1.000 mg/mL]

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

A.4 铀标准溶液 [ρ (U) =0.500 mg/mL]

准确称取0.059 0 g 高纯八氧化三铀 (U_3O_8)，置于烧杯中，加入20 mL硝酸 (1+1)，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.5 铑标准溶液 [ρ (Rh) =1.000 mg/mL]

准确称取0.386 0 g 光谱纯氯铑酸铵 [$(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$]，置于烧杯中，加入10 mL盐酸和少量氯化钠溶解。移入100 mL容量瓶中，用盐酸 (1+9) 稀释至刻度，摇匀。

A.6 铼标准溶液 [ρ (Re) =1.000 mg/mL]

准确称取1.440 6 g 高纯铼酸铵 (NH_4ReO_4)，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。

附录 B

(资

料性)

仪器参考工作条件及注意事项

B.1 使用电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 参考工作条件如表 B.1。

表 B.1 仪器参考工作条件

工作参数		设定值
功率/W		1 200
冷却气流量/ (L/min)		13.0
辅助气流量/ (L/min)		0.70
雾化器压力/MPa		0.090
测量方式		跳峰
扫描次数		50
停留时间/ (ms)		10
每个质量通道数		3
样品间隔冲洗时间/s		35
蠕动泵转速/rpm	分析	30
	冲洗	70
铯分析同位素		185
铈内标分析同位素		103

B.2 在本实验条件下, 样品经氧化镁烧结, 大量的Fe、Mo、W、Nb、V、Ca、Mg、Al、Bi、Mn、Ag、Zn、Ni、Co、Cr、Sn、Cu、Te 经水提取后均不进入溶液或不干扰测定。

B.3 烧结物浸取时, 浸出液体积不宜太小, 煮沸后体积约有 30 mL即可, 煮沸时间不要少于 5 min, 否则铯浸出不完全, 导致结果偏低。