

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—202X

伴生镓矿石化学分析方法
镓、钼和钨含量的测定 电感耦合等离子体
质谱法

Methods for chemical analysis of associated gallium minerals—Determination of
gallium, molybdenum and wolfram content—Inductively coupled plasma mass
spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(报批稿)

202X - XX - XX 发布

202X - XX - XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前言.....	II
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 试剂和材料.....	2
6 仪器设备.....	2
7 样品.....	3
8 试验步骤.....	3
8.1 空白试验.....	3
8.2 验证试验.....	3
8.3 平行试验.....	3
8.4 样品分解.....	3
8.5 校准溶液系列的配制.....	3
8.6 测定.....	3
9 试验数据处理.....	4
10 精密度.....	4
11 正确度.....	5
12 质量保证和控制.....	5
附录 A（资料性） 元素标准储备溶液的配制.....	6
附录 B（资料性） 仪器的参考工作条件.....	8
附录 C（资料性） 实验室间精密度协作试验数据统计结果.....	9

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及到专利。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：辽宁省地质矿产研究院有限责任公司、国家地质实验测试中心、中国地质调查局沈阳地质调查中心。

本文件主要起草人：张世涛、陈国娟、闵广全、邵九龙、陈海英、刘晶晶、宋帅娣、邵文军、王瑞敏、安子怡。

伴生镓矿石化学分析方法

镓、钼和钨含量的测定 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

本文件描述了电感耦合等离子体质谱法测定伴生镓矿石中镓、钼和钨含量的方法。

本文件适用于稀散元素矿、铝土矿、钨矿、多金属矿、铜矿和银矿中镓、钼和钨含量的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

单位为微克每克

元素	方法检出限	测定范围
Ga	0.16	0.56~500
Mo	0.13	0.44~200
W	0.14	0.46~200

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 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

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经氢氧化钠和过氧化钠熔融，水提取、酸化。试样由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离，转化成带正电荷离子经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据离子的质荷比进行分离并定性、定量分析。在一定质量浓度范围内，离子的质荷比所对应的信号响应值与其浓度成正比。采用校准曲线法定量测定样品溶液中待测元素的含量。

5 试剂和材料

警示——氢氧化钠和硝酸具有强腐蚀性，操作时应戴防腐蚀手套，防止与皮肤接触。

说明：除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯化学试剂和符合GB/T 6682的分析实验室用水（一级水）。

- 5.1 氢氧化钠（NaOH）。
- 5.2 过氧化钠（Na₂O₂）。
- 5.3 硝酸（HNO₃）： $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。
- 5.4 硝酸溶液（1+1）：取1份硝酸（5.3）与1份水混合。
- 5.5 单元素标准储备溶液：具体配制方法见附录A；也可购买市售有证的单元素标准溶液。
- 5.6 内标元素混合溶液：直接分取铯和铷单元素标准储备溶液（5.5）配制内标元素混合溶液，铯和铷的质量浓度为10 ng/mL，溶液介质为0.6 mol/L 盐酸溶液。
- 5.7 仪器调试储备溶液：直接分取单元素标准储备溶液（5.5）配制铍、钴、铟、铈、铀混合溶液（质量浓度为10 $\mu\text{g/mL}$ ），溶液介质为0.8 mol/L 硝酸溶液。
- 5.8 仪器调试溶液1：分取仪器调试储备溶液（5.7）配制铍、钴、铟、铈、铀混合溶液（质量浓度为200 ng/mL），溶液介质为0.8 mol/L 硝酸溶液。
- 5.9 仪器调试溶液2：分取仪器调试储备溶液（5.8）配制铍、钴、铟、铈、铀混合溶液（质量浓度为1 ng/mL），溶液介质为0.8 mol/L 硝酸溶液。
- 5.10 标准空白溶液：硝酸溶液（3+97），取3份硝酸（5.3）与97份水混合。
- 5.11 氩气[$\phi(\text{Ar})\geq 99.99\%$]。

6 仪器设备

- 6.1 电感耦合等离子体质谱仪：仪器能对范围为5 u~250 u 质量数进行扫描，最小分辨率在5%峰高处具1 u 峰宽。某四极杆电感耦合等离子体质谱仪的参考工作条件见附录B中表B.1。
- 6.2 马弗炉：最高温度可达到1000 $^{\circ}\text{C}$ ，控温精度 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.3 控温鼓风干燥箱：常温至250 $^{\circ}\text{C}$ ，控温精度 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.4 高铝坩埚：容积30 mL。

6.5 分析天平：感量 0.1 mg。

7 样品

7.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，加工样品的粒径应小于 97 μm 。

7.2 样品应在 105 $^{\circ}\text{C}$ 条件下预干燥 2 h~4 h，置于干燥器中，冷却至室温。

7.3 称取 0.5 g 样品，精确至 0.1 mg。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所用试剂应与样品试验取自同一试剂瓶，加入同等的量，采用与样品分解相同的试验步骤。

8.2 验证试验

随同样品分析相同类型、含量相近的标准物质，制备验证试验溶液。

8.3 平行试验

随同样品进行平行试验，平行试验与样品试验同时进行，采用相同的试验步骤。

8.4 样品分解

8.4.1 将样品（7.3）置于高铝坩埚中，加入 4 g 氢氧化钠（5.1），再加入 1 g 过氧化钠（5.2），搅匀后，于 700 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中熔融 10 min~15 min，取出冷却至室温，置于 250 mL 烧杯中。

8.4.2 以温水提取，洗出坩埚，冷却至室温后用水定容 100 mL，摇匀，澄清。

8.4.3 取清液 2.5 mL 于 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸溶液（5.4），摇动，待反应完全，用水稀释至刻度，摇匀，待测。

8.5 校准溶液系列的配制

直接用单元素标准储备溶液（5.5）配制多元素混合校准溶液。配制的多元素混合校准溶液的质量浓度见表2。

表2 校准溶液的质量浓度和介质

单位为纳克每毫升

元素组成	系列0	系列1	系列2	系列3	系列4	系列5	溶液介质
Ga	0	5.00	10.0	50.0	100	150	3% HNO ₃
Mo、W	0	2.50	5.00	10.0	20.0	50.0	3% HNO ₃
注：校准溶液中元素质量浓度可根据测定溶液中的元素质量浓度在确定的检测范围内进行调整。							

8.6 测定

- 8.6.1 仪器启动稳定后,用仪器调试溶液(5.9)进行仪器参数最佳化调试,仪器灵敏度、氧化物产率、双电荷离子产率等各项指数达到测试要求后,参照附录B中表B.1优化仪器工作条件。
- 8.6.2 建立分析方法,选择分析元素和内标(见附录B中表B.2),编制样品分析表。
- 8.6.3 绘制校准曲线:以标准空白溶液(5.10)为零点,以多个质量浓度水平的校准溶液(8.5)建立校准曲线。校准曲线每点数据至少采集3次,取平均值。
- 8.6.4 测定每批样品时,同时测定空白溶液(8.1)、验证试验溶液(8.2)和平行试验溶液(8.3)。

9 试验数据处理

样品中待测元素的含量以质量分数 $\omega(B)$ 计,数值以“ $\mu\text{g/g}$ ”表示时,按式(1)计算:

$$\omega(B) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times V_0}{V_1 \times m \times 1000} \dots \dots \dots (1)$$

式中:

- $\omega(B)$ ——样品中待测元素B的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);
- ρ ——测定溶液中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- ρ_0 ——空白溶液(8.1)中待测元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V_0 ——制备溶液的总体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——分取制备溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V ——测定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——称取样品的质量,单位为克(g)。

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

10 精密度

- 10.1 按GB/T 6379.2规定的方法,选择5个不同类型、不同含量水平的试样,在9个实验室进行了方法精密度协作试验,9家实验室对5个含量水平试样分别在重复性条件下测定4次结果统计得到的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表3和附录C相关部分。
- 10.2 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所列方程式计算。
- 10.3 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),超过再现性限的情况不超过5%,再现性限(R)按表3所列方程式计算。

表3 方法精密度

单位为微克每克

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Ga	15.0~90.3	$r = 0.2939 + 0.0119 m$	$R = 0.4678 + 0.0161 m$
Mo	2.10~137	$r = 0.0524 m^{0.7423}$	$R = 0.0634 m^{0.7825}$

表3 方法精密度 (续)

单位为微克每克

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
W	2.50~150	$r=0.030\ 1+0.016\ 4\ m$	$R=0.027\ 6+0.020\ 2\ m$
注：精密度数据由9个实验室对5个水平的试样进行试验确定。			

11 正确度

按 GB/T 6379.4 规定的方法，选择 5 个不同类型、不同含量水平的标准物质，在 9 个实验室进行了方法正确度试验，得到的方法正确度数据见附录 C 相关部分。

12 质量保证和控制

12.1 分析每批样品时，应同时采用空白试验、重复样分析、标准物质验证等方法进行质量保证与控制。

12.2 校准曲线一次拟合的相关系数大于或等于 0.999。

12.3 分析质量控制按 DZ/T 0130 执行。

附 录 A
(资料性)
元素标准储备溶液的配制

A.1 铍标准溶液 [ρ (Be) =0.500 mg/mL]

准确称取0.694 0 g经1 000 °C灼烧的光谱纯氧化铍 (BeO)，置于烧杯中，加入50 mL氢氟酸、25 mL硫酸，加热至冒尽白烟，残渣用200 mL盐酸溶液 (1+1) 溶解。冷却后移入500 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0.703 5 g高纯三氧化二钴 (Co₂O₃)，置于烧杯中，加入200 mL盐酸溶液 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.3 镓标准溶液 [ρ (Ga) =1.000 mg/mL]

准确称取0.672 0 g高纯三氧化二镓 (Ga₂O₃)，置于烧杯中，加入100 mL盐酸溶液 (1+1)，在水浴中加热至溶解。冷却后移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.4 钼标准溶液 [ρ (Mo) =1.000 mg/mL]

准确称取0.750 0 g经500 °C灼烧1 h的高纯三氧化钼 (MoO₃)，置于烧杯中，用水润湿，加入浓氨水50 mL，低温加热至溶解后，继续加热至体积约10 mL，加入100 mL硝酸溶液 (1+1)。冷却后移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.5 铟标准溶液 [ρ (In) =1.000 mg/mL]

准确称取0.500 0 g高纯金属铟 (In)，置于烧杯中，加入50 mL浓盐酸溶解。将溶液移入500 mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

A.6 钨标准溶液 [ρ (W) =1.000 mg/mL]

准确称取0.630 5 g经500 °C灼烧过的氧化钨 (WO₃)，置于烧杯中，加入10 g固体碳酸钠及少量水，低温加热至溶解。溶解完全后移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。摇匀后立即转移至塑料瓶中保存。

A.7 铀标准溶液 [ρ (U) =0.500 mg/mL]

准确称取0.295 0 g高纯八氧化三铀 (U_3O_8)，置于烧杯中，加入100 mL硝酸溶液 (1+1)，低温加热至溶解。冷却后移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A. 8 铑标准溶液 [ρ (Rh) =0.100 mg /mL]

准确称取0.193 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50 mL盐酸和少量氯化钠溶解。移入500 mL容量瓶中，用盐酸溶液 (1+9) 稀释至刻度，摇匀。

A. 9 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。

A. 10 铈标准溶液 [ρ (Ce) =1.000 mg /mL]

准确称取0.614 0 g经850 °C灼烧过的高纯二氧化铈 (CeO_2)，置于烧杯中，加入100 mL硝酸溶液 (1+1)，并加入10 mL过氧化氢，低温加热至溶解。冷却后移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

附 录 B
(资料性)
仪器的参考工作条件

以某四极杆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。各测定元素选用的分析同位素及内标同位素见表B. 2。

表 B.1 电感耦合等离子体质谱分析仪参考工作条件

工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率	1 200 W	泵速	35 r/pm
雾化气流量	0.78 L/min	停留时间	10 ms
辅助气流量	1.1 L/min	采样深度	200 step
冷却气流量	13 L/min	采样锥孔径	1.0 mm
扫描方式	跳峰	截取锥孔径	0.8 mm

表 B.2 测定元素的分析同位素及内标同位素

测定元素	选用的同位素	内标元素
Ga	71	¹⁰³ Rh
Mo	98	¹⁰³ Rh
W	182	¹⁸⁵ Re

附 录 C
(资料性)

实验室间精密度协作试验数据统计结果

通过准确度协作试验得到的方法与结果的准确度（正确度和精密度）统计结果见表C.1~表C.3。

表 C.1 伴生镓矿石样品中镓含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07832	GBW07182	GBW07163	GBW07164	GBW07240
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	91.6	71.9	26.2	15.4	17.7
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	90.3	72.0	26.0	15.0	17.8
相对误差 (RE) (%)	1.394	-0.165	0.589	2.532	-0.623
重复性标准差 S_r ($\mu\text{g/g}$)	1.647	0.928	0.577	0.565	0.431
重复性变异系数 (%)	1.798	1.291	2.202	3.669	2.435
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) ($\mu\text{g/g}$)	4.658	2.625	1.633	1.598	1.218
再现性标准差 S_R ($\mu\text{g/g}$)	1.732	1.614	1.242	0.758	0.495
再现性变异系数 (%)	1.891	2.245	4.740	4.922	2.797
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) ($\mu\text{g/g}$)	4.898	4.566	3.511	2.144	1.398
$\gamma = S_R / S_r$	1.051	1.739	2.150	1.342	1.148
A	0.723	0.680	0.671	0.697	0.713
测量方法偏倚 (δ)	1.261	-0.119	0.153	0.381	-0.114
$\delta - AS_R^a$	0.008	-1.217	-0.680	-0.148	-0.466
$\delta + AS_R^a$	2.514	0.978	0.986	0.909	0.239

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 C.2 伴生镓矿石样品中钼含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07832	GBW07182	GBW07163	GBW07164	GBW07240
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	18.4	2.14	24.3	136	4.18
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	18.5	2.10	24.0	137	4.20
相对误差 (RE) (%)	-0.541	1.941	1.293	-0.681	-0.421
重复性标准差 S_r ($\mu\text{g/g}$)	0.519	0.092	0.528	1.960	0.145
重复性变异系数 (%)	2.821	4.299	2.173	1.441	3.469
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) ($\mu\text{g/g}$)	1.467	0.260	1.493	5.544	0.411
再现性标准差 S_R ($\mu\text{g/g}$)	0.651	0.126	0.818	2.868	0.165
再现性变异系数 (%)	3.538	5.888	3.366	2.109	3.947

表 C.2 伴生镓矿石样品中钼含量的协作试验统计结果 (续)

统计参数	水 平				
	GBW07832	GBW07182	GBW07163	GBW07164	GBW07240
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) ($\mu\text{g/g}$)	1.841	0.356	2.312	8.112	0.466
$\gamma = S_R / S_r$	1.255	1.369	1.549	1.463	1.133
A	0.703	0.696	0.687	0.690	0.714
测量方法偏倚 (δ)	-0.056	0.041	0.314	-0.917	-0.017
$\delta - AS_R^a$	-0.513	-0.047	-0.247	-2.897	-0.135
$\delta + AS_R^a$	0.402	0.128	0.875	1.064	0.100

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 C.3 伴生镓矿石样品中钨含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07832	GBW07182	GBW07163	GBW07164	GBW07240
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	6.52	2.48	25.4	56.3	151
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	6.55	2.50	25.0	56.0	150
相对误差 (RE) (%)	-0.458	-0.800	1.600	0.536	0.667
重复性标准差 S_r ($\mu\text{g/g}$)	0.071	0.085	0.654	0.754	2.550
重复性变异系数 (%)	1.089	3.427	2.575	1.339	1.689
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) ($\mu\text{g/g}$)	0.200	0.240	1.849	2.133	7.211
再现性标准差 S_R ($\mu\text{g/g}$)	0.078	0.094	0.795	0.772	3.603
再现性变异系数 (%)	1.196	3.790	3.130	1.371	2.386
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) ($\mu\text{g/g}$)	0.220	0.266	2.249	2.183	10.192
$\gamma = S_R / S_r$	1.102	1.108	1.216	1.023	1.413
A	0.717	0.717	0.706	0.727	0.693
测量方法偏倚 (δ)	-0.029	-0.017	0.433	0.278	0.500
$\delta - AS_R^a$	-0.085	-0.084	-0.128	-0.283	-1.997
$\delta + AS_R^a$	0.026	0.051	0.995	0.839	2.997

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。