

钒钛磁铁矿 金量的测定 铅试金—电感耦合等离子
体质谱法
CSTM 编制说明及试验报告

(征求意见稿)

中国地质科学院矿产综合利用研究所

2023 年 4 月

钒钛磁铁矿 金量的测定 铅试金—电感耦合等离子体质谱法

一、工作简况

1.1 任务来源

经中国材料与试验团体标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查，CSTM 标准委员会批准 CSTM 标准《钒钛磁铁矿金量的测定铅试金—电感耦合等离子体质谱法》立项，标准项目归口管理委员会为 CSTM 钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20），标准计划编号为 CSTM LX 2000 00776-2021，标准起草单位为中国地质科学院矿产综合利用研究所。

1.2 本标准制定的目的和意义

钒钛磁铁矿是我国重要的矿产资源，共伴生元素多，尤其是伴生的稀有、稀散、稀贵元素，大部分含量已达到了综合利用的指标。金是重要的战略性关键金属，具有抗氧化、耐腐蚀，良好的导电、导热和延展性等优点，广泛应用于电子、信息、航空、航天及国防军工等领域。随着我国对金资源需求的日益增加，使得钒钛磁铁矿中伴生金资源高效利用问题受到了关注，因此在开发铁、钛、钒的同时兼顾伴生金的综合利用就非常有必要。

目前为止，国内外还没有电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿石中金含量的方法。综上，建立一种适用于钒钛磁铁矿石中金含量测定的分析方法，为钒钛磁铁矿石产品交易提供检验支持和贸易仲裁解决办法非常必要。该标准的建立可加强钒钛磁铁矿石中金含量测定方法的规范统一和标准化，对推动钒钛磁铁矿石生产、综合利用、贸易和质量检验都具有重要的技术和经济意义。

1.3 主要工作过程

起草(草案、调研)阶段:

2021 年中国地质科学院矿产综合利用研究所提出编制《钒钛磁铁矿金量的测定铅试金—电感耦合等离子体质谱法》团体标准的立项申请报告，2021 年 9 月获准立项，标准计划下达后，中国地质科学院矿产综合利用研究所分析测试中心成立了标准起草项目组，项目组成员由多年从事岩矿测试分析任务的同志组成。项目组编制了工作项目总体设计书。标准起草工作组讨论了具体的工作过程、拟定了相应的工作计划。

(1) 组建标准起草工作组

2021年10月组建了标准起草工作组，讨论具体的工作过程，拟定了相应的工作计划。

(2) 国内外有关标准的收集整理

2021年11月对钒钛磁铁矿石国内外国家标准、行业标准以及其他矿石金量的测定国家标准和行业标准进行收集整理，筛选，对标准的各项参数进行分析，了解有关标准的技术参数和要求。

(3) 工作组人员培训工作

2021年11月组织项目组人员对 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》、GB/T 20001.1-2001《标准编写规则第1部分：术语》、《技术制图字体、比例、图线》、化学分析方法标准编写中的有关问题等进行了学习。

(4) 确定实验方案

2021年12月经过标准编制工作组相关技术人员对对钒钛磁铁矿石国内外国家标准、行业标准以及其他矿石金量的测定国家标准和行业标准进行收集整理，筛选，确定具体的实验方案和试验步骤。

(5) 实验室方法验证

2022年1月—6月完成了5件代表性样品的采集及制备，分析方法的试验验证工作，包括样品前处理方法，选择仪器最佳测定条件，方法适用范围，方法检出限、实验室内方法精密度和准确度等工作。

(6) 标准方法草案形成

2022年7月根据前期实验结果起草编制了标准方法草案。

(7) 征求意见稿形成

2022年9月项目组将《钒钛磁铁矿金量的测定铅试金—电感耦合等离子体质谱法》标准初稿进行了内部讨论修改，形成了标准方法预征求意见稿及编制说明，报送至 CSTM 钒钛综合利用领域标准化委员会秘书处。

2022年10月 CSTM 钒钛综合利用领域标准化委员会秘书处工作人员对预征求意见稿及编制说明提出了修改意见与建议，编制组进一步对预征求意见稿及编制说明进行修改完善。

征求意见阶段：

2023年4月，将标准征求意见稿和编制说明发送到CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会审核发布后面向社会广泛征求意见。通过对反馈意见进行分类、归纳、整理和逐条讨论分析，确认采纳或不采纳的处理意见及处理依据，工作组采纳XX条，不采纳XX条，并进而对标准征求意见稿进行了补充、修改，于XXXX年XX月完成标准送审稿，提交CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会秘书处。

审查阶段：

于202X年X月完成标准送审稿，提交CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会秘书处。CSTM钒钛综合利用标准化领域委员会于XXXX年XX月XX日—XX日在XX省XX市召开《钒钛磁铁矿金含量的测定铅试金—电感耦合等离子体质谱法》标准审查会，到会XX分委员会委员XX名和专家XX名，对该标准进行了审查，获得一致通过，并认为该标准水平达到XX水平。工作组按照会议审查意见对标准送审稿作了进一步的修改、整理和完善。

报批阶段：

2023年XX月形成标准报批稿、编制说明及其他相关文件，报钒钛综合利用标准化领域委员会秘书处审查及CSTM标准委员会审批。

二、标准化对象简要情况及标准编制原则

1 标准化对象简要情况

本标准标准化对象为《钒钛磁铁矿金含量的测定铅试金—电感耦合等离子体质谱法》。本方法规定了铅试金—电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中的金含量的方法，其适用于天然钒钛磁铁矿中质量分数0.50 ng/g~5 000 ng/g金含量的测定。

本方法原理：试料经配料，高温熔融，获得适当质量的含有贵金属的铅扣与易碎性的熔渣。将铅扣灰吹，得金银合粒。用混合酸溶解合粒，电感耦合等离子体质谱法测定溶液中金的含量。

2 编制原则

2.1 标准编写按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》，GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部分：化学分析方法》，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》以及国内有关部门专家意见编制。

2.2 充分考虑标准方法的推广性，可操作性。

2.3 充分考虑了满足国家法律法规、安全卫生环保法规的要求。

2.4 注重先进性，参考国内外先进标准及公开文献。

2.5 分析方法的检出限、测定范围、精密度与准确度均能满足钒钛磁铁铁矿石样品的分析要求，有普遍适用性，易于推广应用。

3 编制依据

3.1 分析方法选择依据

本文参考《岩石矿物分析》第三版第六十三章《金和银矿石分析》、《现代金银分析》第六章《矿石中金、银的测定》、YS/T 1230.2-2018、YS/T 3027.1-2017、YS/T 1116.6-2016、YS/T 745.2-2016、GB/T 7739.1-2019、GB/T 20899.1-2019、GB/T 29509.1-2013、GB/T 17418.6-2010、GB/T 10574.13-2017等方法，进行了以下三方面的工作：①方法进行条件实验验证；②补充精密度实验；③按照GB/T 1.1-2020和GB/T 20001.4-2015的要求编写。

三、制修订标准与相关现有标准的主要区别

方法标准与相关国际\国外\国家\行业\地方\团体标准

主要参数对比表

标准号	本标准	YS/T 745.2-2016	GBT 20899.1-2019	GBT 20899.1-2019	GBT 20899.1-2019	GBT 20899.1-2019	DZ T 0279.4-2016
标准名称	钒钛磁铁矿金的测定铅—电感耦合等离子体谱法	铜阳极泥化学分析方法第2部分：金量和银量的测定火试金重量法	金矿石化学分析方法第1部分：金量的测定方法—火试金重量法	金矿石化学分析方法第1部分：金量的测定方法—火试金富集—火焰原子吸收光谱法	金矿石化学分析方法第1部分：金量的测定方法—活性炭富集—火焰原子吸收光谱法	金矿石化学分析方法第1部分：金量的测定方法—活性炭富集—碘量法	区域地球化学样品分析方法第4部分：金量测定泡沫塑料富集—电感耦合等离子体质谱法

范围	钒钛磁铁矿中金的测定范围 0.50ng/g~5000ng/g	铜阳极泥中金测定范围 0.100kg/t~20.000kg/t	金矿石中金的测定范围 0.20g/t~150.0g/t	金矿石中金的测定范围 0.10g/t~100.0g/t	金矿石中金的测定范围 0.10g/t~100.0g/t	金矿石中金的测定范围 0.30g/t~100.0g/t	区域地球化学样品水系沉积物和土壤中金量的测定范围 0.3ng/g~300ng/g
原理	试料经配料，高温熔融，获得适当质量的含有贵金属的铅扣与易碎的熔渣。将铅扣灰吹，得金银合粒。用水溶解合粒，电感耦合等离子体光谱法测定溶液中的含量。	试料与适量的熔剂熔融，以铅捕集金、银形成铅扣。其他杂质与熔剂生成易熔渣，利用铅扣与熔渣的密度不同，使铅扣与熔渣分离，将铅扣灰吹，得到金银合粒，用称量法测定合粒质量。利用硝酸溶解使金银分离，称重计金粒重量。	试料经配料、熔融，获得适当质量的含有贵金属的铅扣与易碎的熔渣。通过灰吹使金、银与铅扣分离，得到金银合粒，合粒经硝酸分金后，用重量法测定金量。	试料经配料、熔融，获得适当质量的含有贵金属的铅扣与易碎的熔渣。通过灰吹使金、银与铅扣分离，得到金银合粒，合粒经硝酸分金后，用火焰原子吸收光谱法在波长242.2nm处测定金吸光度值。	试料经焙烧后，用王水溶解，金以氯金酸形式进入溶液中，用活性炭富集金与干扰元素分离，灰化后采用王水溶解金，在盐酸介质中，用碘化钾使Au ³⁺ 还原为Au ⁺ ，释放出一定量的碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。	试料经焙烧后，用王水溶解，金以氯金酸形式进入溶液中，用活性炭富集金与干扰元素分离，灰化后采用王水溶解金，在盐酸介质中，用碘化钾使Au ³⁺ 还原为Au ⁺ ，释放出一定量的碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。	试料经王水分解，在15%王水介质中，用泡沫塑料振荡吸附金，硫脲溶液热解脱，采用ICP-MS测定。
制样要求	按GB/T10322.1-2014取样和制样，粒	试样粒度应不大于0.098mm，试样	试样粒度应不大于0.074mm，试样应在	试样粒度应不大于0.074mm，试样应在	试样粒度应不大于0.074mm，试样应在	试样粒度应不大于0.074mm	试样粒径小于74μm，试样在105℃条件下干燥2h~4h，置于

	度应小 100 μ m	应在 105 $^{\circ}$ C烘 干 2h, 并置于 干燥器 中冷到 室温备 用。	100~105 $^{\circ}$ C烘 干 1h, 并置 于干燥器 中冷至室 温。	烘干 1h, 并 置于干燥器 中冷至室 温。	100~105 $^{\circ}$ C烘 干 1h, 并置 于干燥器 中冷至室 温。	m, 试样 应在 100~105 $^{\circ}$ C烘 干 1h, 并置 于干燥器 中冷至 室温。	干燥器中备 用。	
试验 条件	1.应符合 GB/T378 37-2019 的规定; 2.氩气 应符合 GB/T484 2.要求, 体积分数 \geq 99.99%; 3.试金 炉,最高 操作温 度 1300 $^{\circ}$ C	1. 试 金炉工 作温度 不低于 1350 $^{\circ}$ C; 2. 试 金坩埚 为粘土 材质,容 积为 300mL 左右,骨 灰或水 泥灰皿	1. 试金 坩埚为粘 土材质, 容积为 300mL; 2. 镁砂 灰皿; 3. 熔融 电炉:最 高加热温 度不低于 1200 $^{\circ}$ C; 4. 灰吹 电炉:最 高加热温 度不低于 1000 $^{\circ}$ C; 5 铁模;粉 碎机	1.试金坩 埚为粘土材 质,容积为 300mL; 2.镁砂灰 皿; 3.熔融电 炉:最高加 热温度不低 于 1200 $^{\circ}$ C; 4.灰吹电 炉:最高加 热温度不低 于 1000 $^{\circ}$ C; 5.铁模; 粉碎机	1. 活 性 炭 吸 附 抽 滤 装 置 一 套; 2. 原 子 吸 收 光 谱 仪 中 金 的 特 征 灵 敏 度 不 大 于 0.23 μ g/m L, 11 次 标 准 溶 液 测 量 的 标 准 偏 差 不 超 过 评 价 吸 光 度 的 1.5%。	1. 活 性 炭 吸 附 抽 滤 装 置 一 套; 2. 容 量 法 相 关 器 皿	参 数	参 考 围
							RF 功 率/w	1300
							等 离 子 气 流 量 / (L / min)	15.0
							辅 助 气 流 量 / (L / min)	1.00
							雾 化 气 流 量 / (L / min)	0.77
仪 器 设 备	电 感 耦 合 等 离 子 体 质 谱	超 微 量 天 平, 感 量 0.001mg	天 平 1: 感 量 不 大 于 0.01g; 天 平 2: 感 量 不 大 于 0.001g	火 焰 原 子 吸 收 光 谱 仪	火 焰 原 子 吸 收 光 谱 仪	无	电 感 耦 合 等 离 子 体 质 谱 仪	

试剂材料	碱式碳酸铅、碳酸钠、硼酸、面粉、硝酸、盐酸	无水碳酸钠,氧化铅,二氧化硅,硼酸,氯化钠,以上均为工业级。淀粉,硝酸	碳酸钠、氧化铅(金量小于0.02g/t)、硼砂、玻璃粉、二氧化硅、硝酸钾,以上均为工业级,粉状。面粉、纯银	碳酸钠、氧化铅(金量小于0.02g/t)、硼砂、玻璃粉、二氧化硅、硝酸钾,以上均为工业级,粉状。面粉、纯银,硝酸	硝酸、盐酸、氟化氢铵、氯化钠、明胶、活性炭、滤纸	硝酸、盐酸、氟化氢铵、氯化钠、明胶、活性炭、滤纸、硫代硫酸钠	盐酸、硝酸、三氯化铁、硫脲、仪器调谐液、氩气、泡沫塑料
试验方法	<p>1. 配料:钒钛磁铁矿样品10g与10g碳酸钠、12g碱式碳酸铅、10g硼砂、3.5g面粉混匀,倒入瓷坩埚中,加入硝酸银溶液2-3滴。</p> <p>2. 熔融:将已装好料的坩埚放入已升温至1000℃的试金炉中熔融至反</p>	<p>样品与熔剂混匀后,将坩埚放入900℃试金炉内,在45~60min内升温至1100℃,保温5min后出炉。冷却后渣扣分离,将铅扣称重。将铅扣放入880℃的炉内灰吹,灰吹结束取出冷却。同时将熔渣</p>	<p>1.配料:样品首先进行还原力测试。将样品与配料混匀后置于粘土坩埚中,加入0.5~1.0mL硝酸银溶液,覆盖约10mm厚的覆盖剂。</p> <p>2. 熔融:将坩埚置于炉温为800℃的熔融电炉内,升温至930℃,保温15min,再升温至</p>	<p>1.配料:样品首先进行还原力测试。将样品与配料混匀后置于粘土坩埚中,加入0.5~1.0mL硝酸银溶液,覆盖约10mm厚的覆盖剂。</p> <p>2. 熔融:将坩埚置于炉温为800℃的熔融电炉内,升温至930℃,保温15min,再升温至1100~1200℃,保温10min出炉。</p> <p>3. 灰吹:</p>	<p>1. 焙烧和溶解:将试料置于方形瓷舟中,用水润湿,加入王水(1+1)100mL,盖上表面皿,置于电热板上低温加热1h,控制溶液体积不小于50mL,取下,加入15mL明胶溶液,稀释至100mL,使可溶性盐溶解,搅拌并冷却。</p> <p>2. 活性</p>	<p>1. 焙烧和溶解:将试料置于方形瓷舟中,用水润湿,加入王水(1+1)100mL,盖上表面皿,置于电热板上低温加热1h,控制溶液体积不小于50mL,取下,加入15mL明胶溶液,稀释至100mL,使可溶性盐溶</p>	<p>1. 焙烧:将试料置于长方形瓷舟中,送入高温炉内从低温升到650~700℃,保温1~2h,取出冷却。</p> <p>2. 酸溶分解:将试料倒入250mL锥形瓶中,加入30mL王水,保持微沸1h。</p> <p>3. 泡塑吸附分离:将试料加入70mL水及3mL三氯化铁溶液,放入一块泡塑,置振荡机上振荡30min。取出泡塑,用自来水洗去泡塑上的矿渣和</p>

<p>应停止，冷却后取出铅扣砸去熔渣。</p> <p>3. 灰吹：铅扣在 900℃ 的镁砂灰皿中灰吹至铅全部除尽，取出灰皿。</p> <p>4. 试液制备：合粒放入 10 mL 瓷坩埚中，用乙酸（36+64）溶液清洗后，放入 25 mL 比色管，用 1 mL 硝酸（1+1）于沸水浴中至合粒消解完全，再加入 1 mL 盐酸水浴加热至反应停止，冷却，定容，摇匀，根据实际含量稀释适当倍</p>	<p>和灰皿进行二次试金。将两次试金的银合粒置于瓷坩埚中，用热硝酸分银，剩下的金片清洗后烤干，在 550℃ 炉内退火 5min，取出冷却称重得金的质量。</p>	<p>1100~1200℃，保温 10min 出炉。将熔融物倒入铁模中，冷却后，渣扣分离，将铅扣锤成立方体并称重（25~50g），保留铅扣。</p> <p>3. 灰吹：将铅扣放入已在 950℃ 预热 20min 的镁砂灰皿中，于 900℃ 灰吹，待出现闪光点，取出冷却。刷去黏附杂质，锤成薄片。</p> <p>4. 分金：将金银薄片放入比色管，加入 10mL（1+7）硝酸，于沸水浴中加热。待合粒与酸反应停止后，倒出酸液，再</p>	<p>将熔融物倒入铁模中，冷却后，渣扣分离，灰吹成银合粒。</p> <p>4. 合粒消解：银合粒放入瓷坩埚中，依次采用硝酸，王水分解，制备成溶液。</p> <p>5. 测定：将试液于火焰原子吸收光谱仪波长 242.8nm 处，使用空气-乙炔火焰，测定金吸光度，自标准曲线查出相应的金浓度。</p>	<p>炭吸附：将试料溶液倾入已准备好的活性炭吸附抽滤装置抽滤，漏斗内溶液全部滤干后，用盐酸溶液洗涤烧杯、残渣和漏斗，取下布氏漏斗，用氟化氢铵溶液和盐酸溶液洗涤吸附柱，最后用水洗，停止抽气。</p> <p>3. 灰化：取出吸附柱内的活性炭纸浆块，放入 50mL 瓷坩埚中，在电炉上烤干，放入 700℃ 马弗炉内灰化完全，取出冷却。加入 3 滴氯化钠溶液，2mL 王水，置于水浴上</p>	<p>解，搅拌并冷却。</p> <p>2. 活性炭吸附：将试料溶液倾入已准备好的活性炭吸附抽滤装置抽滤，漏斗内溶液全部滤干后，用盐酸溶液洗涤烧杯、残渣和漏斗，取下布氏漏斗，用氟化氢铵溶液和盐酸溶液洗涤吸附柱，最后用水洗，停止抽气。</p> <p>3. 灰化与测定：取出吸附柱内的活性炭纸浆块，放入 50mL 瓷坩埚中，在电炉上烤干，放入 700℃ 马</p>	<p>酸，挤干，放入 10mL 比色管中。在比色管中加入 5mL 硫脲，于沸水浴中保持 30min，趁热取出泡塑，试液待测。</p>
---	--	--	--	--	---	--

	数, 备上机测定。		加入(1+2)硝酸于沸水浴中加热30min, 取出倒出酸液, 洗净金粒, 移入坩埚中, 在600°C灼烧2~3min, 冷却称重。		溶解, 蒸至近干, 取下冷却, 用盐酸浸出, 移入相应容量瓶中。 4. 测定: 将试液于火焰原子吸收光谱仪波长242.8nm处, 使用空气-乙炔火焰, 测定金吸光度, 自标准曲线查出相应的金浓度。	弗炉内灰化完全, 取出冷却。加入3滴氯化钠溶液, 2mL王水, 置于水浴上溶解, 蒸干。取下加入5mL乙酸, 于水浴上微热溶解, 加入0.1g氟化氢铵, 0.2~2mL EDTA溶液, 0.1~0.5g碘化钾, 搅拌均匀, 根据金的质量分数, 选择硫代硫酸钠溶液滴定至微黄色, 加3~5滴淀粉溶液, 继续滴定至蓝色消失。	
试验结果							

试验有效性判断	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r	重复性限 r
无法比对							

项目与国际标准或国外先进标准采用程度的考虑：该标准项目尚无对应的国际标准或国外先进标准。

与国内相关标准间的关系：国内无相关标准。

四、实验方法及结果分析

本方法规定了铅试金—电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中的金含量的方法，其适用于天然钒钛磁铁矿中质量分数0.5 ng/g~5 000 ng/g金含量的测定。

具体试验部分见《钒钛磁铁矿金量的测定铅试金—电感耦合等离子体质谱法》正文部分。

4.1 结果与讨论

4.1.1 空白值的测定

由于试剂纯度、试金熔融过程等的影响，存在的杂质可能会对测定结果有一定的影响，故需测定空白。测定空白值时，除不加试样外其余操作步骤与试验部分试验方法中的操作相同，记录测定结果。

4.1.2 试金配料比实验

根据钒钛磁铁矿样品基体特点，按10 g样品量，配料比为10 g碳酸钠、12 g 碱式碳酸铅、10 g硼砂、3.5 g面粉进行配料，与试料混匀，倒入瓷坩埚中，并加入硝酸银溶液2~3滴。

4.1.3 粉状碱式碳酸铅的制备方法

由于钒钛磁铁矿中金含量较低，需要对捕集剂铅进行提纯，从而减少铅中金含量。拟制备出粉末状碱式碳酸铅，具体的制备方法如下：称取1.2 kg 氧化铅，置于5 000 mL 烧杯中，加3 500 mL 自来水。在搅拌下加入600 mL 硝酸和100 mL

冰乙酸，搅拌25 min。另外取1 g 二苯基硫脲，溶于15 mL 热的冰乙酸中，趁热将此溶液倒入盛有铅盐溶液的烧杯中，继续搅拌2 h。加入1 g活性炭，再搅拌1 h，减压过滤。滤液盛于20 L 塑料桶中，不溶物弃去。另取800 g 碳酸钠，溶解在3 000 mL 热的自来水中。在搅拌状态下逐步把碳酸钠溶液加入铅盐溶液中，直至溶液的pH >8。放置澄清后，倾滤到布氏漏斗中，再用15 L自来水倾滤洗涤沉淀3次。把沉淀完全转移到布氏漏斗中，减压过滤，并用自来水洗涤沉淀5次，取出沉淀，于150 °C烘干，得到约1.35 kg碱式碳酸铅，研磨后备用。

4.1.4 仪器测定条件

以某四级杆电感耦合等离子体质谱仪为例的工作参数见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪工作参考条件

工作参数	设定数值	工作参数	设定数值
RF 功率/W	1 300	观测点/ 峰	3
冷却气流量/ (L/min)	15.0	积分时间/s	100
辅助气流量/ (L/min)	1.0	采样深度/mm	7.5
雾化气流量/ (L/min)	0.7	分辨率/ amu	0.8
测量方式	跳峰	扫描次数/ 次	5

五、主要试验（或验证）结果的分析、综述报告、技术经济论证，预期的经济效果等。

5.1 实验室内技术参数实验

5.1.1 方法检出限

方法检出限是衡量分析方法分析质量极为重要的分析技术指标，它与仪器的测定灵敏度、精密度和仪器检出限有关外，还与测定溶液的空白值和方法的总稀释倍数有关。按照试验方法做样品全流程空白，在选定的工作条件下，以样品空白溶液平行测定11次，计算标准偏差（s），以3倍标准偏差计算方法检出限，结果见表2，原始数据见表3。结果表明，本方法的方法检出限能满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

表 2 方法检出限

分析同位素	内标	方法检出限（3S）/(ng/g)

^{197}Au	^{185}Re	0.15
-------------------	-------------------	------

表3检出限原始数据

空白	测定值(ng/g)
1	0.116
2	0.145
3	0.193
4	0.106
5	0.165
6	0.097
7	0.125
8	0.144
9	0.078
10	0.172
11	0.017

5.1.2精密度实验

本次选取不同矿区具有代表性的钒钛磁铁矿石样品5件作为试验样品。其中水平A1~水平A5号样品，分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花海堡岫、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚等地有代表性的矿区。分别称取11份，按照试验方法进行测定，计算11次测定结果的相对标准偏差（RSD %），得到方法的精密度，结果见表4，原始数据见表5。结果表明，方法精密度（RSD）小于9%，本方法的分析精密度满足钒钛磁铁矿石分析要求。

表 4 方法精密度（RSD %）

样品 元素	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Au	4.38	4.69	7.20	8.03	3.40

表 5 精密度原始数据（(ng/g)）

样品 元素	A1	A2	A3	A4	A5
B-1	3.058	1.813	2.083	1.085	3.280
B-2	3.146	1.941	2.200	1.084	3.341
B-3	2.915	2.122	2.202	0.979	3.171
B-4	2.852	1.810	2.152	1.044	3.264
B-5	3.044	1.943	1.981	1.059	3.188
B-6	3.175	2.018	2.084	0.981	3.460
B-7	3.161	1.882	2.249	0.978	3.249
B-8	2.834	1.945	1.856	1.215	3.288
B-9	3.215	1.911	2.063	1.236	3.511

B-10	2.975	1.921	1.873	1.093	3.273
B-11	2.973	2.017	1.834	1.081	3.158

5.1.3 准确度实验

由于现有的钒钛磁铁矿国家和行业标准物质均未对金元素进行定值,因此本研究通过标准回收试验来验证方法的准确度。本次选取不同矿区具有代表性的钒钛磁铁矿石样品5件作为试验样品。其中水平A1~水平A5号样品,分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花海堡函、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚等地有代表性的矿区,按照试验方法进行测定,计算回收率,结果见表6,加标回收率在96%~105%之间,原始数据见表7、表8。结果表明,本方法的分析准确度满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

表 6 加标回收率

样品元素	标准加入量 (ng/g)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Au	1	96	102	98	103	105
Au	5	99.4	100.6	99.8	100.8	101.2

表 7 样品测定11次的平均值

样品元素	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Au (ng/g)	3.03	1.94	2.05	1.08	3.29

表 8 加标量及加入后测定值

样品元素	标准加入量 (ng/g)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Au	1	3.99	2.96	3.03	2.11	4.34
Au	5	8	6.97	7.04	6.12	8.35

5.2 实验室间精密度协作试验

试验选取不同矿区具有代表性的钒钛磁铁矿矿石样品 5 件作为协作试验样品。其中水平 A1~水平 A5 号样品,分别采自我国四川攀枝花太和、四川攀枝花海堡函、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚等地有代表性的矿区。共有 5 家实验室参与《钒钛磁铁矿 镧、铈等 15 项稀土元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法》精密度和正确度协作试验,实验室名称见表 9。

表 9 协作实验室

代码	协作试验单位	代码	协作试验单位

1	四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心	2	中国地质科学院矿产综合利用研究所
3	青海地质矿产测试应用中心	4	四川西冶检测科技有限公司
5	四川省冶金地质勘查局六〇五大队		

每个实验室按照 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 3-4 次，即在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法（标准草案），在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试，按要求每个结果给出 2 位或 3 位有效数字。

精密度试验的统计计算按 GB/T 6379.2—2004（ISO 5725—2:1994）《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》推荐的统计方法进行。

将收到共同试验数据按分析方法列表汇总，计算各水平的实验室单元标准差和单元平均值。对各水平试验数据首先用曼德尔统计量 h 和 k 进行一致性和离群性检验，结合 Cochran 法检验和 Grubbs 法检验，确定是否有离群值，随后将实验室测量值进行统计计算，并计算其重复性限 r 和再现性限 R ，最终确定的 r, R 。

5.2.1 协作实验统计结果

5.2.1.1 协作试验结果统计见表 10。

表 10 金的协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	5	5	5	5	5
可接受实验室数目	5	5	5	5	5
总平均值	2.73	2.02	2.24	1.25	3.92
重复性标准差 (Sr)	0.15	0.12	0.17	0.15	0.21
再现性标准差 (SR)	0.37	0.19	0.30	0.20	0.49
重复性限 (r)	0.42	0.33	0.48	0.43	0.59
再现性限 (R)	1.06	0.55	0.85	0.58	1.38

5.2.1.2 协作试验金原始数据见表 11，金含量以质量分数 ($w/10^{-9}$) 表示。

表 11 协作试验金原始数据，($w/10^{-9}$)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5

1	3.11	2.50	2.62	1.42	4.24
	2.57	2.38	2.78	1.78	3.74
	2.70	2.04	2.16	1.16	3.82
2	3.22	1.91	2.06	1.24	3.51
	2.98	1.92	1.87	1.09	3.27
	2.97	2.02	1.83	1.08	3.16
3	3.01	1.89	2.07	1.04	3.77
	2.96	1.96	2.04	1.08	3.63
	3.02	1.92	1.99	1.11	3.81
	3.05	1.93	2.03	1.05	3.74
4	2.37	1.85	2.42	1.32	4.74
	2.25	1.81	2.46	1.40	4.83
	2.17	2.01	2.14	1.14	4.18
5	2.39	2.05	2.48	1.36	4.05
	2.52	2.11	2.56	1.42	4.12
	2.33	2.06	2.39	1.29	4.16

5.2.1.3 单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总,计算单元平均值和单元标准差,单位为质量分数(w/10⁻⁹),结果分别见表 12、表 13。

表 12 单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}
1	2.79	3	2.31	3	2.52	3	1.45	3	3.93	3
2	3.05	3	1.95	3	1.92	3	1.14	3	3.31	3
3	3.01	4	1.93	4	2.03	4	1.07	4	3.74	4
4	2.26	3	1.89	3	2.34	3	1.29	3	4.58	3
5	2.41	3	2.07	3	2.48	3	1.36	3	4.11	3
平均值	2.71		2.03		2.26		1.26		3.94	

表 13 标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}
1	0.28	3	0.24	3	0.32	3	0.31	3	0.27	3
2	0.14	3	0.06	3	0.12	3	0.09	3	0.18	3
3	0.04	4	0.03	4	0.03	4	0.03	4	0.08	4

4	0.10	3	0.11	3	0.17	3	0.13	3	0.35	3
5	0.10	3	0.03	3	0.09	3	0.07	3	0.06	3

5.2.1.4 一致性和离群性的检查

对于表 12 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 14，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 1，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 14 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.19	1.67*	1.03	1.30	0.02
2	0.93	-0.43	-1.20	-0.71	-1.30
3	0.80	-0.57	-0.79	-1.14	-0.40
4	-1.30	-0.77	0.36	0.24	1.41
5	-0.88	0.28	0.87	0.69	0.40

注：显著水平 1%(离群)时 $h=1.72$ ，显著水平 5%(歧离)时 $h=1.57$ ，*表示该水平为歧离值。

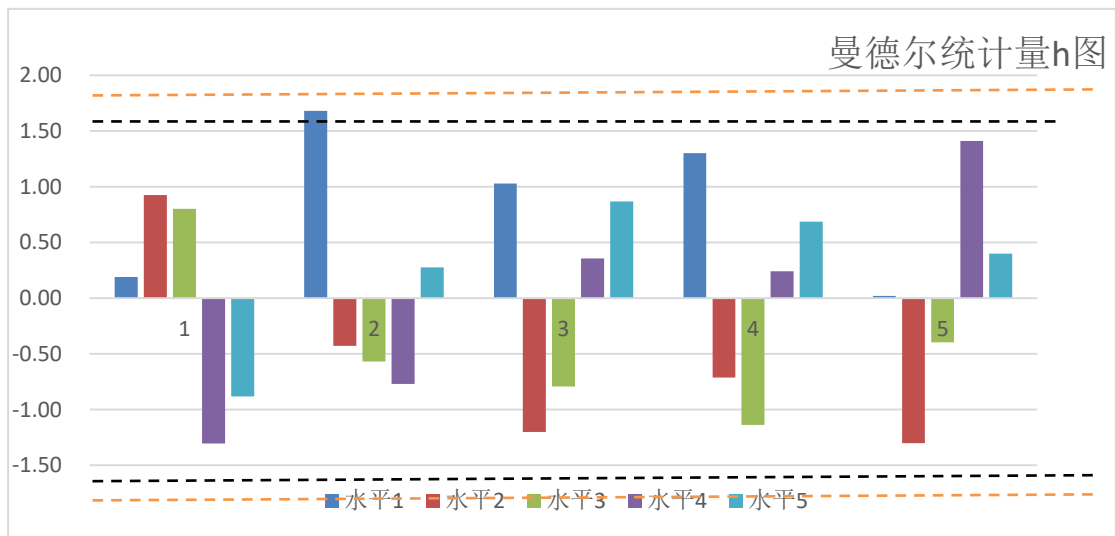


图 1 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 1 曼德尔统计量 h 值，表明水平 2 的一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值。该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 13 中的数据，计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 15，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 2，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 15 实验室内一致性检验 k_{ij} 表

实验室 i	水平 j
-------	------

	1	2	3	4	5
1	1.41	1.53	1.41	1.51	0.95
2	0.70	0.35	0.53	0.42	0.64
3	0.22	0.20	0.17	0.18	0.32
4	0.50	0.64	0.76	0.65	1.25
5	0.49	0.19	0.37	0.32	0.20

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.85$ ，显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.62$ ，*表示该水平为歧离值。

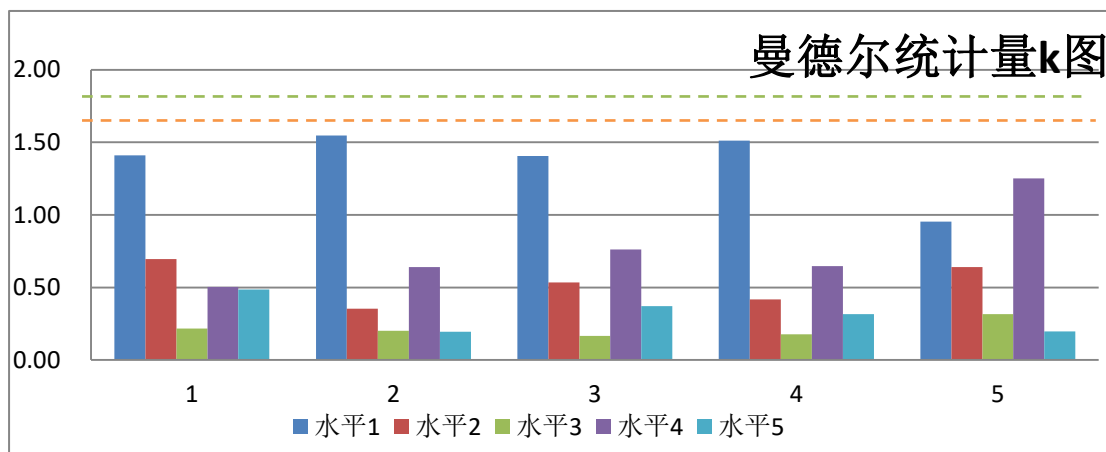


图 2 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 2 曼德尔统计量 k 值，表明数据中无歧离值和离群值。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 16。

表 16 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.66	0.78*	0.66	0.76*	0.52

注：显著水平 1%(离群)时 $C=0.788$ ，显著水平 5% 时 (歧离) $C=0.684$ ，*表示该水平为歧离值。

从表 16 可见，Cochran 法检验表明水平 2、水平 4 各有一个单元可以看作是歧离值，但没有离群值。该歧离值仍然参与后续计算。

5.2.1.5 总平均值、重复性和再现性值的计算结果

表 17 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
p_j	5	5	5	5	5
s_r^2	0.0219	0.0134	0.0287	0.0232	0.0437
s_L^2	0.1182	0.0238	0.0621	0.0186	0.1952
s_R^2	0.1401	0.0372	0.0908	0.0419	0.2389

\hat{m}	2.73	2.02	2.24	1.25	3.92
S_{rj}	0.15	0.12	0.17	0.15	0.21
S_{Rj}	0.37	0.19	0.30	0.20	0.49

5.2.1.6 精密度与 m 的关系

经线性迭代回归，分别得重复性和再现性的线性回归方程。

表 18 精密度与 m 的函数关系式

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Au	1.25~3.92	$r=0.0687m+0.2827$	$R=0.3326m+0.0748$
注：表中 m 为 n 次测定含量平均值。			

六、与现行相关法律、法规和强制性标准的关系

本标准符合国家现行相关法律、法规、规章和强制性国家标准要求。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中未出现重大分歧意见。

八、废止现行有关标准的建议

本标准不涉及对现行标准的废止。

九、其他应予说明的事项

无。