

# 团体标准

T/CSTM XXXXX—202X

## 钒钛磁铁矿 铂、钯、铑、铱、钌、钇量的 测定 锑试金—电感耦合等离子体质谱法

Vanadium Titanium Magnetite ore—Determination of platinum, palladium, rhodium, iridium, osmium, ruthenium contents—Antimony fire assay and inductively coupled plasma mass spectrometric

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中关村材料试验技术联盟

发布



## 前 言

本文件参照 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》，GB/T 20001.4 《标准编写规则第 4 部分：试验方法标准》给出的规则起草。

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。

本文件由中国材料与试验团体标准化委员会钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20）提出。

本文件由中国材料与试验团体标准化委员会钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20）归口。

本文件为首次发布。



# 钒钛磁铁矿 铂、钯、铑、铱、钼、钨、钽量的测定

## 铈试金—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

本文件描述了铈试金-电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中的铂、钯、铑、铱、钼、钨、钽含量的方法。

本文件适用于钒钛磁铁矿中铂、钯、铑、铱、钼、钨、钽量的测定，测量范围见表 1。

表 1 各元素测定范围

元素	测定范围/(ng/g)
铂	0.33~5 000
钯	0.12~5 000
铑	0.21~1 000
铱	0.50~1 000
钼	0.60~1 000
钨	0.14~1 000

### 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 602 化学试剂杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 4842 氩气

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线的容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器单标线吸量管

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定

GB/T 37837-2019 四级杆电感耦合等离子体质谱方法通则

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

### 3 术语和定义

#### 3.1 熔融

试料与氧化铈等配料混合，在还原条件下，于试金炉中熔融，铈捕集试料中的贵金属形成铈扣。

[来源：岩石矿物分析，第四版，2011]

#### 3.2 灰吹

将铈扣放在仰放的瓷坩埚盖上熔化并氧化，生成的三氧化二铈挥发除去，铂族元素和少量其它金属以铈化物的形式留在合粒中。

[来源：岩石矿物分析，第四版，2011]

## 4 原理

钒钛磁铁矿试料经配料, 高温熔融, 获得含有铂族元素的锑扣和易碎性的熔渣。将锑扣灰吹, 得锑合金粒, 用王水消解锑合金粒, 用电感耦合等离子体质谱法测定溶液中铂、钯、铑、铱、钇、钆元素的含量。

## 5 试剂和材料

5.1 除非另有规定, 在分析中均使用符合国家标准分析纯化学试剂, 所用纯水为符合 GB/T 6682 规定的三级水。

5.2 碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ): 无水, 工业级, 粉状。

5.3 三氧化二锑 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ): 使用前先进行铂族元素空白试验。

5.4 硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ): 工业级, 熔融无水四硼酸钠。

5.5 碳酸钾 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ): 工业级。

5.6 面粉: 市售普通面粉。

5.7 玻璃粉: 自制, 使用前用稀王水浸泡处理。

5.8 王水: 将 3 份盐酸 ( $\rho \approx 1.18 \text{ g/mL}$ ) 和 1 份硝酸 ( $\rho \approx 1.42 \text{ g/mL}$ ) 混合; 用时现配。

5.9 王水 (1+1): 取 50 mL 王水 (5.8) 加到 50 mL 水中, 混匀。

5.10 酒石酸。

5.11 酒石酸溶液: 125 mg/L。

5.12 单元素标准储备溶液

可使用有证单元素标准溶液 (浓度为 1 000  $\mu\text{g/mL}$  或 100  $\mu\text{g/mL}$ )。也可用高纯度的金属 (纯度  $\geq 99.99\%$ ) 或盐类 (基准或高纯试剂) 并按 GB/T 602 配制, 配制方法参见附录 C。

5.13 铂族元素混合标准储备溶液

直接分取单元素标准储备液 (5.12) 制备混合标准储备液, 也可用市售多元素混合标准储备溶液进行稀释得到。各元素含量 1  $\mu\text{g/mL}$ , 介质为王水 (5+95)。

5.14 铂族元素校准溶液

将混合标准储备溶液 (5.13) 用王水 (5+95) 稀释成不同浓度的标准系列溶液。得到浓度为 0.00 ng/mL、0.50 ng/mL、1.00 ng/mL、5.00 ng/mL、10.00 ng/mL、20.00 ng/mL、50.00 ng/mL 混合标准溶液。

5.15 内标元素混合溶液

直接分取铟和铪单元素标准储备溶液 (5.12) 配制内标混合溶液, 铟和铪含量各为 20 ng/mL。

5.16 清洗溶液: 硝酸 (2+98)。

## 6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪: 按 GB/T 37837-2019 规程操作, 工作参数见附录 B。

6.1.2 氩气: 应符合 GB/T 4842 要求, 体积分数  $\geq 99.99\%$ 。

6.2 常规火试金设备。

6.2.1 试金炉: 最高温度不低于 1 100  $^{\circ}\text{C}$ 。

6.2.2 瓷坩埚: 100 mL。

6.3 天平: 感量为 0.1 mg。

6.4 恒温水浴锅。

## 7 样品

7.1 试样制备

试样应通过 0.074 mm 孔筛, 并在 105  $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  干燥箱中预干燥 2 h, 置于干燥器中冷却至室温备用。

## 7.2 取样

采用多点多次取样的方式，从试样中分取试料。

## 8 试验步骤

### 8.1 试料

称取10 g样品（7），精确至0.1 g。

### 8.2 空白试验

随同试料做空白试验，平行测定三份，取其平均值。所用试剂应取自同一瓶，加入同等的量。

### 8.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

### 8.4 分析试液的制备

#### 8.4.1 配料

8.4.1 根据钽铌磁铁矿样品基体的特点，按下列方法进行配料：

（a）混合熔剂 I：8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （5.2）、6 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ （5.5）、6 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ （5.3）、6 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （5.4）、4 g 玻璃粉（5.7）、0.8 g 面粉（5.6）。

（b）混合熔剂 II：8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （5.2）、6 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ （5.5）、6 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ （5.3）、6 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （5.4）、4 g 玻璃粉（5.7）。

#### 8.4.2 熔融

称取 10 g（精确到 0.1 g）试样于 250 mL 锥形瓶中，加入 40 g 混合熔剂 I（样品与熔剂质量比为 1:4），充分混匀后转入瓷坩埚，均匀覆盖 2 g 混合熔剂 II，放入已升温至 950 °C 试金炉（6.2.1）中熔炼 20 min~30 min，待熔体平静无气泡时取出，冷却砸碎坩埚，取出铈扣。

#### 8.4.3 灰吹

将铈扣置于仰放的瓷坩埚盖上，于试金炉（6.2.1）中 900 °C 下灰吹，在灰吹过程中需经常观察，当铈合金颗粒直径约 1.5 mm 时，快速取出，冷却，用镊子取下，用毛刷擦净表面。

#### 8.4.4 试液制备

将铈合金颗粒放入 25 mL 比色管，用 2.5 mL 王水（5.9）于沸水浴中消解 1 h，取下冷却，移取 10 mL 酒石酸溶液（5.11），定容，摇匀静置，备上机测定。

### 8.5 测定

按照仪器操作说明启动仪器，采用清洗溶液（5.16）清洗仪器及管路，预热 30 min 后，将仪器参数调试至最佳，按照附录 A 中的要求选择同位素和内标元素，在线引入内标混合溶液（5.15），分别测量标准校准溶液（5.14）、分析试液（8.4）、空白试验溶液（8.2）及验证试验溶液（8.3）中各元素的计数值。

### 8.6 标准曲线的绘制

以标准校准系列中元素的质量浓度为横坐标，标准溶液系列测定计数值为纵坐标，绘制校准标准曲线。从标准曲线上查得分析试液、空白试验溶液及验证试验溶液中各元素的计数值。

## 9 结果计算

按式（1）计算试样中铂族元素的含量：

$$\omega(B) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m}$$

式中：

$\omega$  (B) —试样中铂族元素含量，单位为微克每克 ( $\mu\text{g/g}$ )；

$\rho$ —测定溶液中铂族元素浓度，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ )；

$\rho_0$ —实验室试剂空白溶液中铂族元素浓度，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ )；

V—测定溶液体积，单位为毫升 (mL)；

m—被称取试样的质量，单位为克 (g)。

## 10 精密度

按照GB/T 6379.2，在重复性条件下获得的两个独立测试结果的绝对差值不超过重复性限 (r)，超过重复性限 (r) 的情况不大于5%，重复性限 (r) 按表2所列方程式计算。用于试验的试样见附录B。

表 2 精密度

单位为纳克每克

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Ru	0.48~65	$r = 0.388\ 1m - 0.131\ 8$	$R=0.599\ 6m+0.207\ 5$
Pt	1.94~14.77	$r = 0.049\ 1m + 0.285$	$R=0.052\ 1m-0.374\ 4$
Pd	1.34~4.99	$r = 0.168\ 6m-0.034\ 2$	$R=0.251\ 7m-0.063\ 5$
Rh	0.46~1.18	$r = 0.260\ 5m -0.038\ 8$	$R=0.254\ 7m+0.065\ 5$
Ir	0.15~42	$r = 0.121m + 0.018\ 8$	$R=0.153\ 5m+0.033\ 7$
Os	0.68~0.88	$r = 0.262\ 1m -0.077\ 6$	$R=0.414\ 4m-0.148\ 1$

**注：**表中 m 为 n 次测定含量平均值。

## 11 试验报告

试验报告应当包括下列内容：

- a) 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料；
- b) 引用文件编号；
- c) 结果及其表示；
- d) 使用的分析线；
- e) 测定中发现的异常现象；
- f) 对结果可能已产生影响的本文件中未作规定的各种操作或任选操作。



附录 A  
(规范性)

分析同位素、内标和方法检出限

本部分测定元素的分析同位素、内标和方法检出限见表A.1。

表 A.1 分析同位素、内标和方法检出限

分析同位素	内标	方法检出限 <sup>a</sup> / (ng/g)
<sup>195</sup> Pt	<sup>185</sup> Re	0.41
<sup>106</sup> Pd	<sup>115</sup> In	0.51
<sup>103</sup> Rh	<sup>115</sup> In	0.13
<sup>193</sup> Ir	<sup>185</sup> Re	0.20
<sup>192</sup> Os	<sup>185</sup> Re	0.20
<sup>102</sup> Ru	<sup>115</sup> In	0.12

<sup>a</sup>方法检出限是指：测定样品流程空白11次，计算标准偏差，以3倍标准偏差计算检出限。

附录B  
(资料性)

以某四级杆电感耦合等离子体质谱仪为例的工作参数见B.1。

表 B.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

附录 C  
(资料性)

单元素标准储备溶液的配制

B.1 铂标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 光谱纯金属铂，置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 王水 (4.9)，在电热板上加热溶解后，加入 0.2 g 氯化钠，在水浴上蒸发至干。用盐酸 (4.8) (2+1) 反复蒸干以除去硝酸。加入 20 mL 盐酸 (4.8) (2+1) 溶解，移入 100 mL 容量瓶中，用盐酸 (4.8) (2+1) 稀释至刻度，摇匀。

B.2 钡标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 光谱纯金属钡丝于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸 (4.7) 至完全溶解，用水转移至 100 mL 容量瓶中，加硝酸 (4.7) 5 mL，用水稀释至刻度，摇匀。

B.3 铊标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.368 2 g 氯铊酸铵溶于盐酸 (4.8) (1+9) 中，移入 100 mL 容量瓶中，并以盐酸 (4.8) (1+9) 稀释至刻度，摇匀。

B.4 铟标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.229 4 g 氯铟酸铵溶于盐酸 (4.8) (1+9) 中，移入 100 mL 容量瓶中，并以盐酸 (4.8) (1+9) 稀释至刻度，摇匀。

B.5 钨标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.328 9 g 氯钨酸铵置于 200 mL 烧杯中，加入 0.2 g~0.3 g 硫酸亚铁铵和 25 mL 水，待盐类溶解后，慢慢加入 25 mL 硫酸 ( $\rho$ 1.84 g/mL)，在电热板上加热至冒白烟，再继续保持 5 min，取下冷却，稀释至 100 mL，摇匀。

B.6 钼标准储备液 (200  $\mu$ g/mL)

称取 0.115 4 g 氯钼酸铵于 200 mL 烧杯中，加 0.3 mg 硫酸亚铁铵和 25 mL 水，待盐类溶解后，加入 25 mL 硫酸 ( $\rho$ 1.84 g/mL) 于电热板加热至微冒白烟，并继续保持 5 min 后取下，冷却移入 250 mL 容量瓶，稀释至刻度，摇匀。

B.7 铀标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 高纯金属铀，置于烧杯中，加入 10 mL 盐酸 (4.8) 溶解。将溶液移入 100 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

B.8 镱标准溶液 (1.000 mg/mL)

准确称取 0.100 0 g 高纯金属镱，置于烧杯中，加入 10 mL 盐酸 (4.8) 溶解。将溶液移入 100 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

附录 D  
(资料性)  
精密度试验用试样

精密度试验用试样见表D.1。

表 D.1 精密度试验用试样

元素/含量/ $10^{-9}$	A-1 四川攀枝花太和	A-2 四川攀枝花海堡幽	A-3 陕西紫阳	A-4 陕西岚皋	A-5 新疆巴楚
Ru	0.54	0.60	0.50	0.48	0.65
Rh	1.18	0.66	0.46	0.49	0.63
Pd	4.99	2.10	1.34	1.72	4.20
Os	0.75	0.85	0.75	0.88	0.68
Ir	0.23	0.19	0.12	0.15	0.42
Pt	14.77	3.63	1.94	2.03	5.22

附录E  
(资料性)

起草单位和主要起草人

本标准主要起草单位：中国地质科学院矿产综合利用研究所、攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司、四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心、青海省地质矿产测试应用中心、四川西冶检测科技有限公司、四川省冶金地质勘查局六〇五大队。

本标准主要起草人：、绍坤、雷勇、刘淑君、张裕书、李刚、易建春、赵朝辉、潘钢、肖颖、余滔、刘力维、裴玲芳、石华、张明、杨劲松、钟郑飞、罗贵玉。

### 参考文献

- [1]岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析（第三分册）[M].北京:地质出版社, 2011: 655-661.
- [2]林玉南, 钟学谊, 付育勋, 等. 铊试金和铋试金富集贵金属[J]. 分析化学, 1974, 2 (2):31-37.
- [3]林玉南, 胡金星, 沈振兴, 等. 铋试金富集痕量金的研究-地质样品中 ng/g 级金的测定[J].分析化学, 1988,16(1):1-4.
- [4]邵坤, 范建雄, 杨常艳. 铋试金-电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿原矿中铂族元素[J].冶金分析, 2018,38(5):18-24.
-