

## 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4501.2—2017

### 镍精矿化学分析方法 第2部分:镓、 锗、硒、镉、铟、碲、镧、铊含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

Chemical analysis of nickel concentrate—Part 2: Determination of gallium,  
germanium, selenium, cadmium, indium, tellurium, lanthanum, thallium—  
Inductively coupled plasma mass spectrometry method

2017-05-12 发布

2017-12-01 实施

中 华 人 民 共 和 国  
国家质量监督检验检疫总局 发布

## 前 言

SN/T 4501《镍精矿化学分析方法》分为 3 个部分：

- 第 1 部分：镍、钴、铜、锰、镁、钙元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 2 部分：镓、锗、硒、镉、铟、碲、镧、铈含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第 3 部分：金、铂、钯含量的测定 电感耦合等离子体质谱法。

本部分为 SN/T 4501 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分主要起草单位：中华人民共和国甘肃出入境检验检疫局、金川集团有限公司。

本部分主要起草人：燕娜、侍金敏、喻生洁、赵生国、郑红文、何艳、王俊峰。



镍精矿化学分析方法 第2部分：镓、  
锗、硒、镉、铟、碲、镧、铊含量的测定  
电感耦合等离子体质谱法

1 范围

SN/T 4501 的本部分规定了镍精矿中镓、锗、硒、镉、铟、碲、镧、铊的电感耦合等离子体质谱测定方法。  
本部分适用于镍精矿中镓、锗、硒、镉、铟、碲、镧、铊的含量测定，其测定范围见表1。

表 1 测定范围 单位为毫克每千克

元素	含量
Ga	0.10~20.00
Ge	0.10~10.00
Se	1.00~500.00
Cd	0.10~50.00
In	0.010~10.00
Te	0.10~50.00
La	0.10~20.00
Tl	0.10~20.00

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 25952 散装浮选镍精矿取样、制样方法

3 方法原理

试样用硝酸、盐酸、氢氟酸和过氧化氢经密闭微波消解后，用硝酸溶解盐类。试样处理后，用电感耦合等离子体质谱仪测定。标准曲线内标法定量。



## 4 试剂和材料

除非另有说明外,仅使用优级纯以上级别的试剂,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

- 4.1 硝酸( $\rho=1.42$  g/mL)。
- 4.2 氢氟酸( $\rho=1.30$  g/mL)。
- 4.3 盐酸( $\rho=1.19$  g/mL)。
- 4.4 过氧化氢(30%)。
- 4.5 硝酸(5+95)。
- 4.6 硝酸(1+1)。
- 4.7 镓标准储备溶液(1 000 mg/L):按 GB/T 602 配制或采用有证标准物质。
- 4.8 锆标准储备溶液(1 000 mg/L):按 GB/T 602 配制或采用有证标准物质。
- 4.9 镉标准储备溶液(1 000 mg/L):按 GB/T 602 配制或采用有证标准物质。
- 4.10 铟标准储备溶液(1 000 mg/L):按 GB/T 602 配制或采用有证标准物质。
- 4.11 碲标准储备溶液(1 000 mg/L):按 GB/T 602 配制或采用有证标准物质。
- 4.12 镧标准储备溶液(1 000 mg/L):采用有证标准物质。
- 4.13 铊标准储备溶液(1 000 mg/L):按 GB/T 602 配制或采用有证标准物质。
- 4.14 硒标准储备溶液(1 000 mg/L):按 GB/T 602 配制或采用有证标准物质。
- 4.15 铯标准储备溶液(1 000 mg/L):采用有证标准物质。
- 4.16 钍标准储备溶液(100 mg/L):采用有证标准物质。
- 4.17 混合标准溶液 A:分别移取标准储备溶液(4.7~4.13)各 500 mL 置于 50 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 硝酸(4.1),加水稀释至刻度,混匀,此溶液每毫升分别含有镓 10.0  $\mu$ g、锆 10.0  $\mu$ g、镉 10.0  $\mu$ g、铟 10.0  $\mu$ g、碲 10.0  $\mu$ g、镧 10.0  $\mu$ g、铊 10.0  $\mu$ g。
- 4.18 混合标准使用 B:分别移取标准储备溶液(4.7~4.13)各 50  $\mu$ L 和 500  $\mu$ L 硒标准溶液(4.14)置于 50 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 硝酸(4.1),加水稀释至刻度,混匀,此溶液每毫升分别含有镓 1.00  $\mu$ g、锆 1.00  $\mu$ g、镉 1.00  $\mu$ g、铟 1.00  $\mu$ g、碲 1.00  $\mu$ g、镧 1.00  $\mu$ g、铊 1.00  $\mu$ g 和硒 10.0  $\mu$ g。
- 4.19 混合标准溶液 C:移取 1 000  $\mu$ L 混合标准溶液 B(4.18)置于 50 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 硝酸(4.1),加水稀释至刻度,混匀,此溶液每毫升分别含有镓 0.020  $\mu$ g、锆 0.020  $\mu$ g、镉 0.020  $\mu$ g、铟 0.020  $\mu$ g、碲 0.020  $\mu$ g、镧 0.020  $\mu$ g、铊 0.020  $\mu$ g 和硒 0.20  $\mu$ g。
- 4.20 铯、钍内标溶液:配成铯和钍的混合溶液,移取铯标准储备溶液(4.15)1 250  $\mu$ L 和钍标准储备溶液(4.16)12.50 mL 置于 50 mL 容量瓶中,加 2.5 mL 硝酸(4.1),加水稀释至刻度,混匀,此溶液每毫升分别含有铯 25.0  $\mu$ g、钍 25.0  $\mu$ g。
- 4.21 质谱调谐液:按电感耦合等离子体质谱仪设备制造商的要求使用。
- 4.22 氩气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

## 5 仪器和设备

- 5.1 微波消解仪:消解样品的参考条件参见附录 A。
- 5.2 电感耦合等离子体质谱仪:质量分辨率优于 $(0.8\pm 0.1)$  amu,典型的工作条件参考附录 B。
- 5.3 精密分析天平:感量 0.1 mg。
- 5.4 烘箱:温度能控制在  $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.5 控温电热板。



6 试样制备与保存

试样按 GB/T 25952 制备,通过孔径为 150 μm 的标准筛,于 105 ℃±5 ℃烘 2 h,然后置于干燥器中,冷却至室温备用。

7 分析步骤

7.1 试料

称取 0.10 g~0.12 g 的试样,精确至 0.000 1 g。

7.2 测定次数

称取两份试料进行平行测定,结果取其测定的平均值。

7.3 空白试验

空白试验应与测定平行进行。

7.4 试料的消解

将试料、(7.1)置于微波消解罐中,用少量水冲洗罐壁,依次加入 6 mL 硝酸(4.1)、2 mL 盐酸(4.3)和 2 mL 氢氟酸(4.2),放置半小时后,逐滴缓慢加入 2 mL 过氧化氢(4.4),放置半小时待剧烈反应停止,加盖套,置于转盘中,放入炉腔内,参照推荐的消解程序(表 A.1)和仪器操作规程启动微波加热。待冷却后取出微波消解罐,将罐置于控温电热板(5.5),140 ℃赶酸至近干。取下稍冷,加入 10 mL 硝酸(4.6),用水冲洗杯壁,加热至盐类溶解。于定容前加入 100 μL 内标溶液(4.20),定容于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,静置待测。

注:过氧化氢加入后反应剧烈,加入过氧化氢时务必逐滴滴加,并做好防护。

7.5 标准溶液

分别移取 0 μL、125 μL、500 μL、1 250 μL 混合标准使用溶液 C(4.19),100 μL、250 μL、1 000 μL、2.50 mL混合标准使用溶液 B(4.18)和 1 000 gL 混合标准使用溶液 A(4.17)于 9 个 50 mL 容量瓶中,同时加入 2.5 mL 硝酸(4.1)和 50 μL 内标溶液(4.20),加水稀释至刻度,混匀。标准溶液浓度见表 2。

表 2 标准溶液系列 单位为微克每升

元素	标准溶液系列								
	Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8
Ga	0	0.050	0.20	0.50	2.0	5.0	20.0	50.1	200.0
Ge	0	0.050	0.20	0.50	2.0	5.0	20.0	50.0	200.0
Se	0	0.50	2.0	5.0	20.0	50.0	200.0	500.0	0
Cd	0	0.050	0.20	0.50	2.0	5.0	20.0	50.0	200.0
In	0	0.050	0.20	0.50	2.0	5.0	20.0	50.0	200.0
Te	0	0.050	0.20	0.50	2.0	5.0	20.0	50.0	200.0
La	0	0.050	0.20	0.50	2.0	5.0	20.0	50.0	200.0



表 2 (续) 单位为微克每升

元素	标准溶液系列								
	Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8
Tl	0	0.050	0.20	0.50	2.0	5.0	20.0	50.0	200.0
注：工作曲线可根据待测样品含量配制，曲线须涵盖样品的浓度范围。									

7.6 定量测定

使用调谐液(4.21)调谐仪器各项指标,使灵敏度、氧化物、双电荷、背景值、分辨率等各项指标达到测定要求后,编辑测定方法、选择测定元素及内标元素,按顺序依次对标准系列、空白溶液、试样待测液进行测定。若测定结果超出标准曲线的测定范围,应将试样稀释后再测定。

待测元素及内标元素测定质量数见表 3,仪器的工作条件及参数见表 B.1,同位素的校准方程参见附录 C。

表 3 待测元素及内标元素测定质量数

元素	Ga	Ge	Se	Cd	In	Te	La	Tl
质量数	69	74	82	111	115	128	139	205
选用内标元素	<sup>103</sup> Rh	<sup>103</sup> Rh	<sup>103</sup> Rh	<sup>103</sup> Rh	<sup>103</sup> Rh	<sup>103</sup> Rh	<sup>103</sup> Rh	<sup>232</sup> Th

8 结果计算

按式(1)计算 8 种元素的质量分数:

$$\omega_i = \frac{(c - c_0) \times V \times K}{m} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $\omega_0$ ——试料中镓、锗、硒、镉、铟、碲、镧、铊的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $c$ ——试料溶液中待测元素的浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );
- $c_0$ ——空白溶液中待测元素的浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );
- $V$ ——试料溶液的总体积,单位为毫升(mL);
- $K$ ——再稀释因子;
- $m$ ——试料的质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位,若质量分数小于 0.10 mg/kg 时,表示到小数点后三位。

9 精密度

精密度数据是由 8 个实验室对目标元素含量的 5 个不同水平试样进行试验确定的。每个实验室对每个水平的目标元素含量在重复性条件下独立测定 2 次~6 次。共同试验数据按照 GB/T 6379.2 进行统计分析,所确定的精密度函数关系式见表 4。



表 4 精密度 单位为毫克每千克

元素	含量	重复性限 $r$	再现性限 $R$
Ga	0.5~5	$r=0.041\ 2m+0.126\ 7$	$R=0.103\ 2m+0.197\ 6$
Ge	1~3	0.22	0.39
Se	13~150	$r=0.056\ 2m+0.366\ 4$	$R=0.117\ 0m+0.560\ 6$
Cd	0.4~20	$r=0.053\ 4m+0.061\ 8$	$R=0.099\ 8m+0.135\ 2$
In	0.05~1	$r=0.097\ 3m+0.015\ 0$	$R=0.096\ 9m+0.073\ 1$
Te	1~14	$r=0.120\ 7m+0.143\ 5$	$R=0.183\ 0m+0.105\ 2$
La	0.1~7	$\lg r=0.779\ 8\ \lg m-0.806$	$\lg R=0.860\ 3\ \lg m-0.608$
Tl	0.2~8	$r=0.153\ 7m-0.123\ 0$	$R=0.155\ 8m+0.040\ 4$
注： $m$ 为两次测定数据的平均值，mg/kg。			

附 录 A  
(资料性附录)  
微波消解仪工作条件

微波消解仪的工作参数如表 A.1。

表 A.1 微波消解仪的工作参数

消解步骤	最大功率 W	爬升时间 <i>t</i> /min	保持时间 <i>t</i> /min
1	800	10	10
2	1 500	10	30



附 录 B  
(资料性附录)

电感耦合等离子体质谱仪工作条件

用电感耦合等离子体质谱仪测定 8 种元素的参考条件如表 B.1。

表 B.1 电感耦合等离子体质谱仪参考条件

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
功率	1 100 W	测量方式	跳峰
冷却气(Ar)流量	15.0 L/min	扫描次数	20
辅助气(Ar)流量	1.2 L/min	停留时间/通道	10 ms
雾化气(Ar)流量	0.8 L/min	每个质量通道数	3
采样锥(Ni)孔径	1.1 mm	总采集时间	~60 s
截取锥(Ni)孔径	0.9 mm		



附 录 C  
(资料性附录)  
同位素校准方程

元素的同位素校准方程如表 C.1。

表 C.1 同位素校准方程

元素	校准方程
<sup>74</sup> Ge	−0.116 645 * Se 77
<sup>82</sup> Se	−1.007 833 * Kr 83
<sup>115</sup> In	−0.014 038 * Sn 118
<sup>128</sup> Te	−0.072 617 * Xe 129