

《钨矿石、钼矿石化学分析方法
第 1 部分：钨含量的测定 电感耦合等离
子体质谱法》（报批稿）

编制说明

江苏省地质调查研究院

2021 年 9 月

目 次

第一章 工作简况.....	1
第一节 任务来源.....	1
第二节 编制过程.....	2
第三节 主要编制人员.....	8
第四节 参加方法精密度协作试验的单位.....	9
第二章 标准编制原则和标准主要内容的确定依据.....	11
第一节 标准编制的主要原则.....	11
第二节 标准主要内容的确定依据.....	13
第三章 主要试验(或验证)的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果.....	15
第一节 概述.....	15
第二节 条件试验.....	17
第三节 方法质量水平.....	25
第四节 方法试验验证结论.....	42
第五节 技术经济论证及预期的经济效果.....	42
第四章 采用国外先进标准的程度及与同类标准水平对比情况.....	45
第五章 与有关现行法律和标准的关系.....	46
第六章 重大分歧意见的处理经过和依据.....	47
第七章 标准作为强制性或推荐性标准的建议.....	48
第八章 贯彻标准的要求和措施建议.....	49
第九章 废止现行有关标准的建议.....	50
第十章 其它应予说明的问题.....	51

《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》（报批稿） 编制说明

第一章 工作简况

第一节 任务来源

制定《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 23 部分：铼量的测定 半熔-电感耦合等离子体质谱法（GB/T 14352.23-20XX）》、《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 24 部分 铈量的测定 酸溶-碱融-电感耦合等离子体质谱法（GB/T 14352.24-20XX）》2 个化学分析国家标准方法，是 2016 年国家重点研发计划“国家质量基础的共性技术研究与应用”专项“典型产业链资源循环利用关键技术标准研究”项目（编号：SQ2016YFZG020076）之“重要矿产和土地资源节约集约综合利用标准研究”课题（编号：2016YFF0201604）之“钨矿石、钼矿石中铼和铈分别采用电感耦合等离子体质谱法测定标准方法研制”任务之一（编号：2016YFF0201604-5）。工作起止年限是 2016 年 7 月至 2019 年 6 月，项目承担单位：中国标准化研究院；课题承担单位：中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所；任务项目承担单位：江苏省地质调查研究院。

2017 年 5 月 2 日，全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC4）组织委员在北京召开标准审查

会，对标准文本草案进行了立项审查。

2019年11月，经自然资源部批准，本标准正式列入2019年自然资源行业标准制修订工作计划（见自然资办发〔2019〕49号文《自然资源部办公厅关于印发2019年度自然资源标准制修订工作计划的通知》），计划号为201913014。名称由《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第23部分：铼量的测定 半熔-电感耦合等离子体质谱法（GB/T 14352.23-20XX）》修定为《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》。

第二节 编制过程

2015年12月6日《科技部 财政部关于改革过渡期国家重点研发计划组织管理有关事项的通知》（国科发资〔2015〕423号）下达后，本项工作随即开始启动，2016年2月先通过项目预申报审查，2016年4月通过了由科技部组织的专家组的项目申报立项审查，于2016年6月由科技部下达项目任务书。根据任务书，项目组编写了实施方案，2016年9月通过科技部组织的专家组实施方案的审查，根据专家意见对实施方案进行了修改，修改后上报，按照批准后的实施方案开展制订工作。确定了工作内容为制定《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第23部分：铼量的测定 半熔-电感耦合等离子体质谱法（GB/T 14352.23-20XX）》、《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第24部分 铈量的测定 酸溶-碱融-电感耦合等离子体质谱法（GB/T 14352.24-20XX）》2个化学分析国家标准方法。此标准方法为其中

的一项。

通过方法试验研究最终制定了《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》标准方法，本部分为标准方法的编制说明。

一、起草阶段（形成征求意见稿）

按照合同和实施方案要求、标准制订工作程序及工作部署：

1、成立项目组

2016年2月成立了项目组，项目组由蔡玉曼为项目负责人、曹磊为技术负责人，成员由多年从事电感耦合等离子体质谱法测定的同志组成，负责标准制订工作。按照分工，本部分标准制定和编制说明编写主要由蔡玉曼、李明、张培新等负责。

2、资料收集工作

从2016年3月开始，本项目小组根据总体要求，查询了钨矿石、钼矿石中铼的测定相关标准。目前国内与钨矿石、钼矿石相关的有《钨矿石、钼矿石化学分析方法 铼量的测定》GB/T 14352.18—2010，采用有机相萃取分光光度法；《钼精矿化学分析方法 铼量的测定 硫氰酸盐分光光度法》YS/T 555.10，采用的是分光光度法；国际有《钼精矿 铼含量测定方法》GOST 2082.16-1981，采用分光光度法等。

另外还收集了当前铼的电感耦合等离子体质谱法测定相关文献共27篇，了解了铼电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石、钼矿石的发展现状。电感耦合等离子体质谱仪在国外和国内已经广泛应用于岩石、矿物、土壤、沉积物等样品的测定，质谱荷质比干扰相对于光谱技术要少，线性范围可达7~9个数量级，样品的制备和引入相对于

其他技术简单,既可用于元素分析,还可进行同位素组成的快速测定。在实际工作中对基体相对复杂的矿物分析方面显示出极大的优越性。通过对以上标准及文献进行统计分析,了解了相关技术参数和要求。

3、项目组人员培训

按照项目组的总体安排,本项目小组人员多次参加了标准编写培训。其中2017年3月30日项目组成员2人参加了在天津由课题组组织的标准方法编制培训;2人参加了2017年9月26-27日在成都由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会组织的标准方法编制培训。通过培训熟悉和了解掌握标准编写规则,包括《标准化工作指南 第1部分:标准化和相关活动的通用术语》(GB/T 20000.1-2014)、《标准编写规则 第1部分:术语》(GB/T 20001.1-2001)、《标准编写规则 第2部分:符号标准》(GB/T 20001.2-2015)、《标准编写规则 第3部分:信息分类编码》(GB/T 20001.3-2001)、《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》(GB/T 20001.4-2015)和《分析化学术语》(GB/T 14666-2003)等。

4、召开了课题启动会

项目组于2016年11月28日召开了项目研究启动会,进一步明确项目组成员职责、分工和协作,确保研制工作的顺利开展。

5、项目进度督促检查

《典型产业链资源循环利用关键技术标准研究》项目牵头单位和《重要矿产和土地资源节约集约综合利用标准研究》课题牵头单位每个季度组织会议进行项目进展汇报,其中2016年11月北京、2017

年1月北京、2017年3月天津、2017年6月济南、2017年9月北京、2017年11月北京、2017年12月郑州、2018年4月南京、2018年5月北京、2018年7月北京、2018年12月北京、2019年6月北京分别进行了项目季度或者年度总结、年度检查、成果预验收、标准审查等汇报，由聘请的专家们对研制过程中存在的问题以及标准文本、编制说明、研究报告等编写进行剖析答疑，确保项目进程和标准研制质量。

2017年7月研制单位内部组织了项目组年中总结汇报，汇报项目研究进展情况和需要解决的问题以及下一步工作，努力按照预先设计好的技术路线，保质保量按期完成标准研制工作。

6、方法验证

2016年9月至2017年5月，项目组开展了标准方法验证试验和实验室内的方法检出限、正确度、精密度试验，并编写了方法初稿。

7、编写科技查新（自查）报告

2017年3月，为使标准文本草案通过全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC4）立项审查，项目组通过查询国外国内相关数据库如：国际标准组织（ISO）、国际电工委员会（IEC）、澳大利亚标准协会（AS）、韩国标准（KS）、国家标准文献共享服务平台（NSLI）、CNKI中国博士学位论文全文数据库、CNKI中国优秀硕士学位论文全文数据库、台湾华艺学士文献数据库等近三十个数据库，参照技术要点和主题词，利用检索策略，通过对数据库的检索，检得相关文献16篇。最后得出在查新范围内，

有关电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石、钼矿石中铼和锆方面，国内外未见相关公开标准文献发布。

8、精密度协作试验

2017年6月，项目组开始组织方法精密度协作试验工作，与选定的8家实验室陆续签订了技术服务合同，编写了《钨矿石、钼矿石化学分析方法精密度协作试验作业指导书》。9月选用了8个钨矿石、钼矿石样品分别发往选定的8家实验室，根据标准方法初稿和精密度协作试验作业指导书进行对不同浓度水平的铼进行方法精密度协作试验。至2018年3月16日精密度协作试验结果全部收回。

9、精密度协作试验结果统计

2018年3月16日至3月底，全部精密度协作试验数据收回，完成数据统计。根据8家实验室的精密度试验分析数据，依据《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 6379.2-2004)和《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 6379.4-2006)，运用相应的软件进行数据统计检验，进行重复性 r 、再现性 R 、重复性标准差 S_r 、再现性标准差 S_R 和方法偏倚等统计量计算。

在进行相关标准的收集和调研以及专家意见汇总的基础上，按照标准方法编写要求，依据标准制修订的基本原则要求进行标准文本的征求意见稿编写。编写完成后，经项目组成员多次审核、校对，提出修改意见，修改后形成标准文本征求意见稿及编制说明（以下简称

“《征求意见稿》”）。

二、征求意见阶段（形成送审稿）

2017年12月14日在郑州由课题牵头单位中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所组织一次汇报会聘请国内相关领域的10位专家进行会审，对标准文本和编制说明初稿提出意见。从2018年4月上旬开始进行第二次征求意见，项目组采取函审的方式将《征求意见稿》向国内地矿、冶金、有色、核工业等相关行业的10位专家发出征求意见通知、征求意见表和标准文本、编制说明征求意见稿。至2018年6月上旬征求意见表全部收回。项目组结合两次征求意见把各位专家的意见、建议进行了认真的归纳、总结，形成了专家意见汇总表。在征求意见过程中总共收集意见共收集意见36条，采纳32条，未采纳4条。对采纳的意见和建议在标准方法和编制说明中进行修订，并对不采纳的意见和建议进行了说明。详细情况见《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》征求意见稿汇总处理表中的表1 标准征求意见稿汇总处理表。

2018年6月至2019年2月，根据专家意见表，对标准文本和编制说明逐条进行修改，最终最终形成了《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》（送审稿）及编制说明。

三、审查阶段（形成报批稿）

2019年6月21日至23日，全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC4）组织委员在北京召

开标准审查会，对江苏省地质调查研究院提交的《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》（送审稿）、编制说明及征求意见汇总处理表进行审查。审查结论为“同意通过审查，修改完善后作为自然资源部行业标准申报”。TC全体委员人数为25人，实际投票21人，20人同意通过，1人回避；技术专家2人，同意通过。

2019年7月至2019年9月，标准起草人根据会议纪要和标准审查专家纪录表上专家提出的意见对标准方法（送审稿）及编制说明修改完善后形成报批稿。审查专家意见汇总处理情况见《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》征求意见汇总处理表中的表2 地质矿产实验测试分技术委员会审查意见汇总表。

2021年9月，随着《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 1.1—2020）》的发布和实施，标准主要起草人学习了新版《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 1.1—2020）》，又按照GB/T 1.1—2020对标准方法报批稿的文本格式按照新的起草规则进行了修改，增加了“3 术语和定义”部分，对标准方法的文字的其他细节部分也按新的规则进行了修改。2021年9月修改完成最终形成《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（报批稿）》、编制说明及征求意见汇总处理表。

第三节 主要编制人员

主要编制人员情况，见表1。

表 1 项目人员一览表

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制订标准的具体贡献
1	蔡玉曼	本科	岩矿分析	研究员级高级工程师	36	项目负责人，主持项目实施，资料收集、标准方法及编制说明编写
2	曹磊	硕士	物理化学	高级工程师	17	技术负责、方法及编制说明编写
3	高孝礼	本科	岩矿分析	研究员级高级工程师	38	负责人员协调、方法及编制说明编写
4	李明	硕士	无机化学	工程师	14	资料收集、主要方法验证、方法及编制说明编写
5	张培新	博士	化学分析	高级工程师	34	资料收集、主要方法验证、方法及编制说明编写
6	张琦	博士	应用化学	工程师	10	资料收集、参与方法验证、方法及编制说明编写
7	黄光明	本科	岩矿分析	高级工程师	34	参与方法验证、方法及编制说明编写
8	江冶	大专	化学分析	高级工程师	36	参与方法验证、方法及编制说明编写
9	肖玉芳	硕士	材料分析	工程师	15	参与方法验证、方法及编制说明编写

第四节 参加方法精密度协作试验的单位

参加方法精密度协作试验的有如下 8 家单位，均为地矿行业实验室，代表着地矿行业实验室的平均测试水平：

- 1) 国土资源部南宁矿产资源监督检测中心；
- 2) 国土资源部西安矿产资源监督检测中心；
- 3) 国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心；
- 4) 国土资源部武汉矿产资源监督检测中心；
- 5) 国土资源部福州矿产资源监督检测中心；
- 6) 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所；

7) 国家地质试验测试中心;

8) 国土资源部南京矿产资源监督检测中心。

第二章 标准编制原则和标准主要内容的确定依据

第一节 标准编制的主要原则

分析方法技术成熟可靠，有广泛的应用基础；分析技术比较先进，有助于先进技术方法的推广应用。标准方法同时具备适用性、先进性、可证实性及规范性原则。

1、标准分析方法的适用性

本标准适用于电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定钨矿石、钼矿石中的铼，在试验验证的基础上得出铼的检出限为 $0.005 \mu\text{g/g}$ ，测定范围为 $0.05 \mu\text{g/g} \sim 300 \mu\text{g/g}$ ，满足钨矿石、钼矿石中的铼的测定要求。

2、标准分析方法的先进性

电感耦合等离子体质谱仪在国外和国内已经广泛应用于岩石、矿物、土壤、沉积物等样品的测定，元素质子数简单，干扰相对于光谱技术要少，线性范围可达7~9个数量级，样品的制备和引入相对于其他分析技术简单，既可用于元素分析，还可进行同位素组成的快速测定，测定精密度（RSD）可到0.1%。在实际工作中对基体相对复杂的矿物分析方面显示出极大的优越性。

电感耦合等离子体质谱法测定铼是目前最为有效的方法，该方法在灵敏度以及分析效率上都优于其他方法，与分光光度法等测定铼相比，检出限低、测定范围宽。该方法简便，省时省力，所用试剂少、环保、易于推广掌握使用。

3、标准分析方法可证实性

该方法通过分析条件验证试验、样品准确度（包括加标回收）和精密度试验等一系列基本测量为基础，求得分析方法的检测结果相互之间相容或一致，这样的检测系统可超越时间和空间，使检测数据的准确度统一在基本测量单位上，从而达到同一特性量值的分析测试数据在国际间也准确一致。因此在按照方法确定的条件下进行试验在准确度、精密度上都能得到证实。

4、标准分析方法编写的规范性

按照实施方案要求，标准编写依据《标准的结构和编写》（GB/T 1.1-2020）、《标准化工作指南 第1部分：标准化和相关活动的通用术语》（GB/T 20000.1-2014）、《标准编写规则 第1部分：术语》（GB/T 20001.1-2001）、《标准编写规则 第2部分：符号标准》（GB/T 20001.2-2015）、《标准编写规则 第3部分：信息分类编码》（GB/T 20001.3-2001）、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）和《分析化学术语》（GB/T 14666-2003）等进行标准方法编写，并按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）第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T 6379.4-2006《测量方法与结果的准确度 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》等通过精密度协作试验及正确度验证。标准方法结构合理、所用术语规范、符号信息和分类编码正确，通过精密度和正确度试验，确定了方法可重复与可再现，方法偏倚不显著。

第二节 标准主要内容的确定依据

本标准方法的主要技术指标包括方法检出限、线性范围（检测范围）、精密度、正确度等。本方法的主要实验参数是通过相关的条件试验来确定的。

1、方法检出限

方法检出限是指特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检测出待测物质的最小浓度或最小量。所谓“检出”是指定性检出，即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。

取舍待测元素含量很低的钨、钼矿石样品，按照方法中规定的仪器条件，将仪器调整到最佳状态，全过程连续测定 11 次，测定结果的 3 倍标准偏差即为方法检出限。

2、线性范围（检测范围）

线性范围是指方法的校准曲线的直线部分所对应的待测物质的浓度或量的变化范围。配制一系列的标准系列，由低到高分别检测，当有拐点出现时，即为曲线线性的最高点，从而确定检测的线性范围，同时参考检出限，确定检测范围。检测下限确定为方法检出限的 10 倍，由于 ICP-MS 线性范围很宽，测定最高含量是结合了一般钨矿石、钼矿石样品中铼的赋存含量确定的。

3、精密度试验

根据 8 家试验室的精密度协作试验的数据，根据 GB/T6379.2-2004/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》中相关内容进行统计计算，计算出各元素重复性 r 和重复性标准差 S_r 、再现性 R 和再现性标准差 S_R ，以及精密度 r 与水平浓度 m 的关系。

4、正确度试验

4.1 有证标准物质验证

按方法试验对已有数据的有证国家标准物质进行检测，按GB / T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度 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 6379.4-2006《测量方法与结果的准确度 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法》进行方法偏倚计算，确定方法偏倚不显著。

4.2 加标回收试验

进行加标回收试验，取含有一定基体的样品，加入高低两种浓度的标准，按照方法进行测定原样品中元素的含量和加标后样品中元素的含量，计算加标回收率，回收率符合规定要求。

$$\text{回收率 (\%)} = \frac{\text{加标后样品中元素量} - \text{未加标样品中元素量}}{\text{加标量}} \times 100$$

4.3 与其它测定方法结果进行比较

另外与其它测定方法的结果进行比较，根据两种方法测定结果计算相对误差（RD）与DZ/T 0130-2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》中钨矿石、钼矿石元素测定规定的允许误差比较，误差在允许范围之内。

第三章 主要试验(或验证)的分析、综述报告、技术经济论证及

预期的经济效果

第一节 概述

钨在地壳中的平均含量为 1.3×10^{-6} ，目前在地壳中仅发现有 20 余种钨矿物和含钨矿物，钨的重要矿物均为钨酸盐，在成矿作用过程中能与 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 络阴离子结合的阳离子仅有几个，主要有 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} ，其次为 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Y^{3+} 等，即黑钨矿族：钨锰矿、钨铁矿、黑钨矿；白钨矿族：白钨矿（钙钨矿）、钼白钨矿、铜白钨矿；钨华类矿物：钨华、水钨华、高铁钨华、钇钨华、铜钨华、水钨铝矿；不常见的钨矿物：钨铅矿、斜钨铅矿、钼钨铅矿、钨锌矿、钨铋矿、铈钨烧绿石、钛钇钍矿（含钨）、硫钨矿等。尽管已发现的钨矿物和含钨矿物有 20 余种，但其中具有开采经济价值的只有黑钨矿和白钨矿。上述各类钨矿石基本上是多组分矿石，共生或伴生的元素通常有：铋、钼、铍、铜、铅、锌、砷、铈、铌、钽、锆、钍、铪、稀土、锂、硫等，有时伴生一些铀、钍、硒、碲、镓、锗、镉、铊、铟等，可以综合回收利用。

钼在地壳中的元素丰度约为 1×10^{-6} ，在岩浆岩中以花岗岩类含钼最高，达 2×10^{-6} 。钼在地球化学分类中，属于过渡性的亲铁元素。在内生成矿作用中，钼主要与硫结合，生成辉钼矿（ MoS_2 ），常与铜或钨伴生。辉钼矿是自然界中已知的 30 余种含钼矿物中分布最广并具有现实工业价值的钼矿物。其他较常见的含钼矿物还有铁钼华（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ），

钼酸钙矿 (CaMoO_4)，钼铅矿 (PbMoO_4)，钼钨钙矿 $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$ ，钨钼铅矿 ($3\text{PbWO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$)，蓝钼矿 ($\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 等等。钼矿石中常伴有钨、铜、铅、锌、金、银、铋、铍、锂、铼和硫等，尤其铼是钼矿石重要的副产品，需要综合评价和利用。

铼 (Re) 是一种贵重的高度分散金属元素，在地壳中含量极低，平均含量约为 $1 \times 10^{-7}\%$ 。因其具有高熔点、高沸点、高密度、高强度、耐腐蚀等优良特性，在现代工业、航空航天、国防等领域具有广泛的应用前景。在自然界中尚未发现铼的独立矿物存在，而是分散存在于各种硫化矿物及超基性岩类矿物中，铼多以微量伴生于铀、铂、钼、铜、铅、锌等矿物中，是地质找矿的指示元素。世界上已探明铼储量的 99% 铼与辉钼矿或硫化铜矿物共生。因此，对钨矿石、钼矿石中铼的测定对地质找矿具有十分重要的意义。

目前铼分析方法中，样品前处理有氧化镁烧结法、酸溶法、碱熔法、逆王水法、硫-镍试金法、玻璃封管法、微波消解法等，分离富集铼常见的方法有萃取分离法、离子交换法、液膜法、沉淀法、氧化还原法和泡沫塑料吸附法等，测定主要有分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等。氧化镁烧结法通过高温烧结，将铼氧化至七价呈可溶性高铼酸盐，样品分解比较完全，试液含盐量较少，对测定的影响较小；电感耦合等离子质谱法测定具有检出限低、灵敏度高、分析速度快、自动化程度高，而且能够同时检测多种元素，在地质矿产样品分析中体现出较强的竞争优势和发展潜力，是目前矿石中铼的主要测定手段。对钨矿石、钼矿石采用氧化镁烧结前处理，利用电感耦合等离子质谱法测定铼，具有方法准确性高、精密度好、灵敏度高、检出限低等特点，方法简便，利于推广应用。目前国内还没有钨矿石、钼矿石中铼采用电感耦合等离子体质谱法测定的标准方法，

所研制的标准方法处于领先地位。

第二节 条件试验

一、试验用样品选择

目前已经发布的国家标准物质钨矿石、钼矿石、钨钼矿、铼钼矿、钼精矿等样品不是很多，能够采购到的共 9 个样品，其中钼和钨的含量以及铼的含量见表 2。从表 2 看出，无论是钨还是钼的含量都有一个梯度，钨含量最高到 7.96%，钼含量最高到 50.08%，而且钼矿石中含有钨，钨矿石中含有钼，两种矿物界限划分并不是非常分明的。已有的钨、钼矿石标准物质中铼的含量也由低到高，最高达 23.3 μg/g。

表 2 钨矿石、钼矿石中钨含量和钼含量汇总

标准物质名称	标准物质编号	Mo 含量 %	W 含量 %	Re 含量 μg/g	备注
钼矿石	GBW07238	1.51	0.36	(0.35)	带 () 的值表示参考值；±后面数据为不确定度。
钼矿石	GBW07239	0.11	0.10	(0.12)	
钨矿石	GBW07240	0.0042	0.015	(0.12)	
钨矿石	GBW07241	0.098	0.22	(0.08)	
钨钼矿	GBW07369	0.361	7.96	0.35±0.03	
铼钼矿	GBW07373	9.09	0.037	10.9±0.7	
钼矿石	GBW07143	0.54	0.0557	0.31±0.04	
钼精矿	GBW07144	50.08	0.0732	23.3±2.0	
钼矿石	GBW (E) 070024	0.615	0.238	0.33±0.12	

二、方法原理

(一) 样品分解方法原理

样品分解方法采用已经有的国家标准方法《钨矿石、钼矿石化学分析方

法 第 18 部分：铼量测定》（GB/T 14532.18-2010）以及参考文献[3]等中样品分解方法,即氧化镁烧结-水提取的方法,铼氧化至七价呈可溶性高铼酸盐。本实验条件下,试样经氧化镁烧结,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。

（二）方法测定原理

利用电感耦合等离子体作为离子源,热水浸取液由载气(氩气)带入雾化系统进行雾化后,以气溶胶形式进入等离子体中心区,在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离,转化成的带电荷的正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即元素的质量数进行分离并定性、定量的分析。在一定浓度范围内,元素质量数上的响应值与其浓度成正比,采用校准曲线法定量测定试料溶液中的待测元素的量。

三、试料的分解

（一）试验用的钨矿石、钼矿石样品

样品分解过程采用了标准物质 GBW(E)070024,此样是典型的含钼和含钨的钨、钼矿石,钼和钨含量适中,所要分析测试的铼含量适中而且是推荐值,利于试验数据的比对。

（二）试验步骤

称取 0.5g 试样于已铺有 2.00 g 氧化镁的瓷坩埚中,充分搅匀,表面再覆盖 1.00 g 的氧化镁,放入马弗炉中,炉门微开,从室温升至 650℃,保持 90 min。取出后趁热用 30 mL 左右的沸水浸取,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。根据样品中铼含量 $\leq 40 \mu\text{g/g}$ 直接测定，铼含量在 $40 \mu\text{g/g} \sim 300 \mu\text{g/g}$ 的分取 5 mL 溶液到 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀后待测。

使用调谐液调整仪器各项参数，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，编辑优化后的仪器工作条件，在线引入铼内标使用溶液后，观测内标灵敏度，分别测量校准溶液和试料溶液中铼元素的计数值。以校准溶液系列中铼的量为横坐标，校准溶液系列测定计数值为纵坐标，绘制校准曲线。从校准曲线上查得试料溶液相应的铼元素量。

1、样品焙烧前处理

1.1 熔剂的选择

称取钨钼矿石标准物质分别用氧化钙、氧化镁、氧化钙与氧化镁混合、氧化钙与高锰酸钾混合、氧化镁与硝酸钠混合、氧化镁与硝酸钙混合等试剂焙烧处理，从回收率、空白值、氧化能力等比较，得出氧化镁最佳。

2.2 焙烧温度

称取钨、钼矿石标准物质分别在 400°C 、 500°C 、 550°C 、 600°C 、 650°C 、 700°C 、 750°C 进行焙烧，通过回收率得出焙烧温度在 650°C 最佳。

3.3 焙烧时间保温

称取钨、钼矿石标准物质分别升温到 650°C 保温 30min、60min、90min、120min、150min 通过回收率比较得出升温到 650°C 保温 90min 最佳。

2、样品取样量与熔剂用量

通过焙烧熔剂 MgO 用量与样品质量试验，MgO：样品用量比为 4:1 或 2:1 时回收率最佳，实验选择取样量为 0.5 g，MgO 用量为 2.00 g。

3、浸取条件的选择

称取钨矿石、钼矿石标准物质对焙烧后样品的浸取条件试验，最终以样品从马弗炉取出后趁热用热水浸提，在电热板上煮沸 15 min，冷却后定容待测。

在本实验条件下，试样经氧化镁烧结，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。对溶液中含盐量采用电感耦合等离子体发射光谱进行测试，见表 3，结果表明，测定溶液中的含盐量均低于 0.1%，在电感耦合等离子质谱仪允许的范围之内。

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，否则铼浸出不完全，导致结果偏低。

4、不同分解方法比较

样品采用过氧化钠全熔、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸分解以及氧化镁半熔方法比较，测试结果见表 4。三种样品前处理方法结果相当，证明氧化镁半熔的方法对样品中铼的分解提取是完全的。

表3 钨、钼矿石样品氧化镁半熔后溶液中含盐量计算

单位为 $\mu\text{g/mL}$

样品编号	分析项目	A1396	B2497	Ba455	Ca317	Ce404	K7664	La333	Li670	Mg285	Mo204	Na589	Ni231	Sb206	Si251	Sr407	V 310	含量
		Al	B	Ba	Ca	Ce	K	La	Li	Mg	Mo	Na	Ni	Sb	Si	Sr	V	
钼矿石 GBW07238	1	0.00	0.46	0.03	127	0.19	1.5	0.00	0.04	15.8	0.68	4.3	0.02	0.22	2.10	0.35	0.05	153
	2	0.04	0.26	0.02	123	0.00	2.3	0.00	0.04	15.8	0.63	4.8	0.00	0.19	2.10	0.34	0.05	150
	3	0.11	0.33	0.02	135	0.00	2.3	0.00	0.05	10.3	0.64	4.5	0.02	0.00	4.00	0.37	0.05	158
	平均值	0.05	0.35	0.02	128	0.06	2.0	0.00	0.04	14.0	0.65	4.5	0.01	0.14	2.73	0.35	0.05	153
钨矿石 GBW07241	1	0.15	0.12	0.02	111	0.00	7.4	0.00	0.35	14.6	0.14	5.2	0.00	0.00	1.50	0.40	0.08	141
	2	0.12	0.09	0.02	112	0.00	7.5	0.00	0.35	17.4	0.00	4.9	0.03	0.00	1.30	0.42	0.08	144
	3	0.05	0.09	0.02	116	0.00	7.1	0.01	0.34	14.9	0.00	4.8	0.03	0.12	1.40	0.41	0.12	145
	平均值	0.11	0.10	0.02	113	0.00	7.3	0.00	0.35	15.6	0.05	5.0	0.02	0.04	1.40	0.41	0.09	144
钨锡铋矿 GBW07369	1	0.00	0.11	0.05	132	0.05	7.1	0.00	0.07	12.5	0.04	5.7	0.03	0.00	1.60	0.47	0.10	160
	2	0.00	0.00	0.04	115	0.00	6.5	0.00	0.07	17.5	0.13	5.5	0.02	0.00	2.80	0.43	0.11	148
	3	0.07	0.00	0.05	123	0.50	3.7	0.00	0.06	15.6	0.09	4.1	0.01	0.06	2.00	0.45	0.13	150
	平均值	0.02	0.04	0.05	123	0.18	5.8	0.00	0.07	15.2	0.09	5.1	0.02	0.02	2.13	0.45	0.11	153
铼钼矿 GBW07373	1	0.22	0.00	0.04	149	0.00	7.6	0.02	0.07	142	5.00	7.4	0.02	0.00	1.50	0.48	0.11	313
	2	0.38	0.02	0.03	140	0.00	7.6	0.00	0.08	147	7.00	5.2	0.00	0.00	1.90	0.44	0.13	310
	3	0.43	0.00	0.04	143	0.00	7.5	0.00	0.07	124	6.80	5.6	0.03	0.00	1.00	0.44	0.12	289
	平均值	0.34	0.01	0.04	144	0.00	7.6	0.01	0.07	138	6.27	6.1	0.02	0.00	1.47	0.45	0.12	304
钼矿石 GBW07143	1	0.11	0.00	0.03	55.8	0.00	4.5	0.01	0.05	15.6	0.11	5.9	0.00	0.00	1.40	0.32	0.15	84
	2	0.00	0.00	0.03	59.0	0.05	3.6	0.00	0.04	13.5	0.18	5.5	0.03	0.00	1.40	0.36	0.15	84
	3	0.00	0.00	0.03	56.9	0.00	3.1	0.01	0.05	15.6	0.16	5.2	0.01	0.00	2.20	0.33	0.15	84
	平均值	0.04	0.00	0.03	57.2	0.02	3.7	0.01	0.05	14.9	0.15	5.5	0.01	0.00	1.67	0.34	0.15	84
钼精矿 GBW07144	1	12.00	0.33	0.01	66.6	0.00	1.9	0.00	0.06	596	228	3.9	0.07	0.00	3.00	0.23	0.15	912
	2	8.80	0.21	0.01	66.6	0.04	1.6	0.00	0.05	538	167	4.2	0.06	0.00	3.00	0.22	0.19	790
	3	9.50	0.20	0.01	71.1	0.00	1.4	0.00	0.06	500	183	3.3	0.02	0.00	2.60	0.24	0.17	772
	平均值	10.10	0.25	0.01	68.1	0.01	1.6	0.00	0.06	545	193	3.8	0.05	0.00	2.87	0.23	0.17	825
空白	空白1	0.19	0.00	0.00	8.6	0.10	3.6	0.01	0.01	24.1	3.50	1.9	0.05	0.00	0.00	0.02	0.01	42
	空白2	0.32	0.00	0.01	15.6	0.00	5.2	0.00	0.00	42.3	4.10	2.9	0.00	0.23	0.00	0.04	0.00	71
	平均值	0.26	0.00	0.01	12.1	0.05	4.4	0.01	0.01	33.2	3.80	2.4	0.02	0.12	0.00	0.03	0.01	56

表 4 不同分解方法测定结果比较

样品名称	测定值 μg/g		
	碱熔（全熔）	酸溶（四酸）	氧化镁（半熔）
钼矿石	0.064	0.052	0.066, 0.060
钨矿石	0.064	0.051	0.041, 0.059

5、稀释倍数的影响

对于铼含量较高的样品，采用稀释后测定。对样品原液、稀释 5 倍、稀释 10 倍进行比较。分析结果表明，当铼含量低于 40 μg/g 的样品不同的稀释倍数，分析结果之间误差均不明显，直接用原液测定；当铼含量高于 40 μg/g 的样品，直接用原液测定超过了校准曲线的最高点，不同的稀释倍数分析结果之间误差均不明显，采用稀释 10 倍比较合适，稀释后的含量基本落在校准曲线的中间段，即抽取部分原液用水稀释 10 倍后再进行测定。

四、仪器工作条件的选择

1、同位素的确定

铼有两个同位素 ^{185}Re 和 ^{187}Re ，丰度分别为 37.4% 和 62.6%，这两个同位素均不存在同量异位素的干扰，试验证明两个同位素没有显著性差异，选择 ^{185}Re 同位素为测定对象。

2、基体效应与内标校正

通过试验 ^{103}Rh 对仪器测定 ^{185}Re 过程中信号漂移的补偿作用， ^{103}Rh 对 ^{185}Re 的测定有一定的校正作用，内标校正后的测定结果准确度高，并且精密度相对较好。选择 5 μg/L 的 ^{103}Rh 溶液为内标。

铼标准溶液 [$\rho(\text{Rh}) = 1.000 \text{ mg/mL}$] 配制方法：准确称取 0.3860 g 光谱纯氯铼酸铵 [$(\text{NH}_4)_3\text{ReCl}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$]，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。也可以购买铯标准溶液直接使用。

3、调谐液的选择

根据电感耦合等离子体质谱仪操作系统推荐，选择常用的锂、钴、铟、铀混合质谱调谐液，浓度为 $[\rho(B) = 1 \text{ ng/mL}]$ ，由自行配制或者购置有证的锂、钴、铟、铀各标准储备溶液逐级稀释混合，最终配制成硝酸（2+98）介质。调谐液的作用主要是在仪器测定前用调谐液调整仪器各项参数，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。

锂、钴、铟、铀标准储备溶液配制方法：

锂标准溶液 $[\rho(\text{Li}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$ ：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。

钴标准溶液 $[\rho(\text{Co}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$ ：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。

铟标准溶液 $[\rho(\text{In}) = 1.000 \text{ mg/mL}]$ ：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。

铀标准溶液 $[\rho(\text{U}) = 0.500 \text{ mg/mL}]$ ：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。

也可购买锂、钴、铟、铀标准溶液直接使用。

4、其它工作条件选择

根据电感耦合等离子体质谱仪操作系统推荐，功率、冷却气流量、辅助气流量、雾化器压力、测量方式、扫描次数、停留时间、每个质量通道数、样品间隔冲洗时间、蠕动泵转速等仪器工作条件见表5。

表5 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/bar	0.90
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

五、标准溶液及校准曲线配制

因不同样品的成分差异较大，基体匹配较为困难，建议用纯标准物质做校准溶液。选择单标物质时注意不应有对待测元素有干扰的物质存在，否则对结果测定有影响。

1、铼标准溶液

铼标准储备溶液[$\rho(\text{Re})=100.0 \mu\text{g/mL}$]：自行配制或者购置有证铼标准溶液液作为标准储备溶液。

铼标准储备溶液[$\rho(\text{Re})=1.000 \text{mg/mL}$]配制方法：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。

铯标准溶液 [$\rho(\text{Re}) = 10.0 \mu\text{g/mL}$]：由铯标准储备液逐级稀释，最终配制成硝酸（2+98）介质。

2、校准溶液系列的配制

用铯标准溶液按表 6 配制校准溶液系列，分别置于一组的 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。对于校准曲线是用水介质还是用（2+98） HNO_3 介质，通过试验比对，见图 2，两者基本没有差别，建议用水稀释。

表6 铯校准溶液系列

单位为 $\mu\text{g/L}$

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

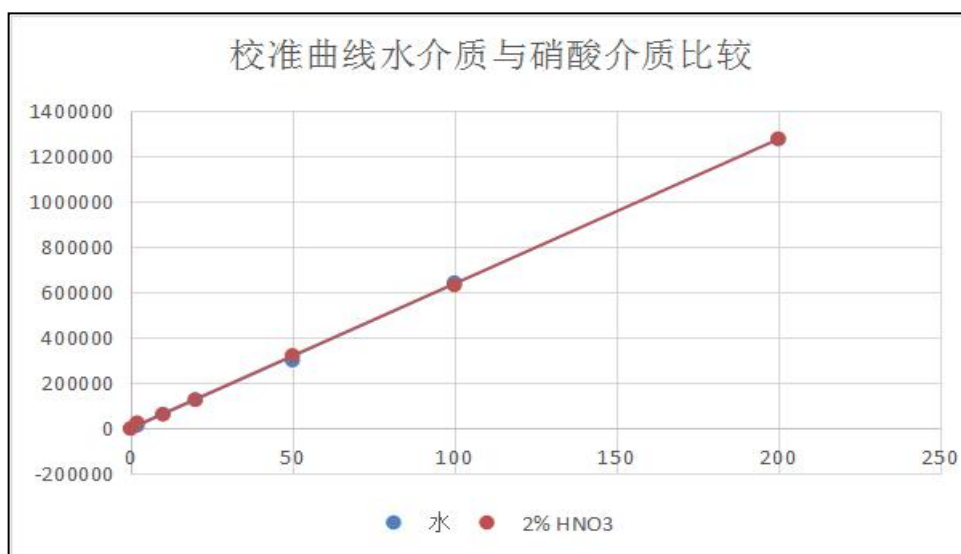


图 2 校准曲线水介质与硝酸介质比较

第三节 方法质量水平

一、校准曲线线性回归方程

校准曲线铯的浓度系列为 $0 \mu\text{g/L}$ 、 $0.1 \mu\text{g/L}$ 、 $1 \mu\text{g/L}$ 、 $5 \mu\text{g/L}$ 、 $10 \mu\text{g/L}$ 、 $20 \mu\text{g/L}$ 、 $50 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 、 $200 \mu\text{g/L}$ 、 $300 \mu\text{g/L}$ ，根据测定结果见图3、图4，铯在185和187两个同位素的校准曲线， ^{185}Re 回归方程为：

$y=1.0517x-1.4268$, 相关系数 $R=0.9998$; ^{187}Re 回归方程为: $y=1.0517x-1.4268$, 相关系数 $R=0.9999$ 。铼同位素无论是在185还是187线性关系都非常好, 均能满足相关系数大于0.9995的要求。

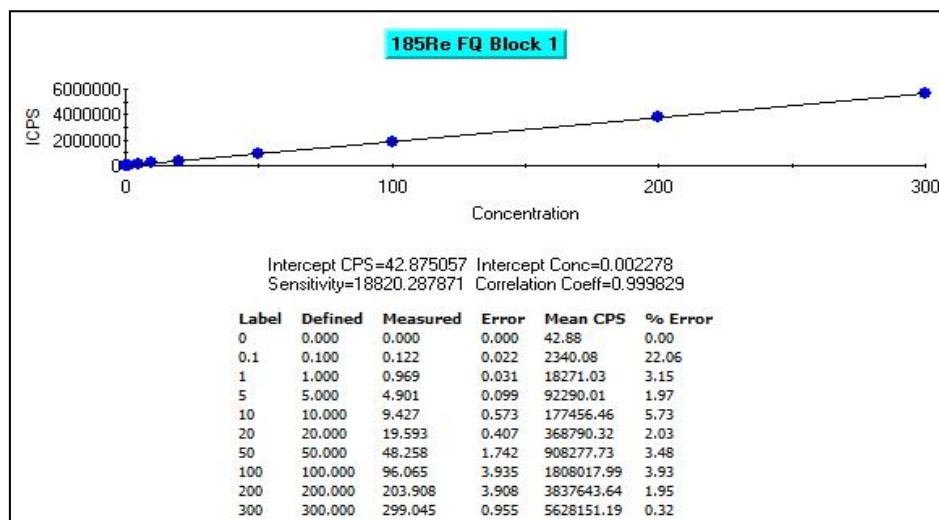


图3 ^{185}Re 的校准曲线

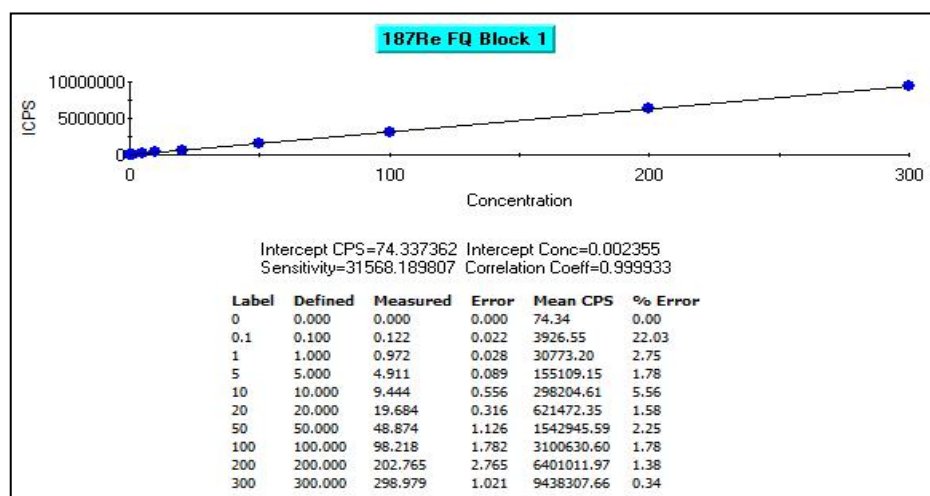


图4 ^{187}Re 的校准曲线

根据钨钼矿石实际样品的含量, 校准曲线最终确定为0 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$, Re同位素选定为 ^{185}Re , 其校准曲线见图5, 相关系数为0.99986, 满足测定的要求。

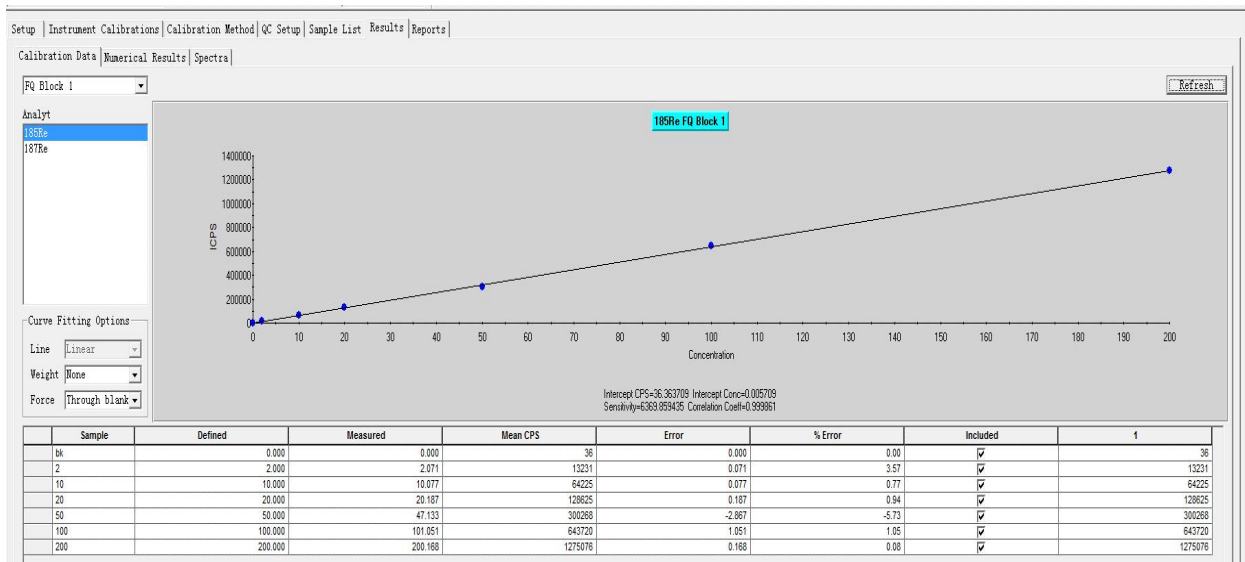


图 5 最终确定 ^{185}Re 的校准曲线

二、检出限和测定范围

本方法引入的试剂最大量的是氧化镁熔剂。对购买的不同厂家和等级的氧化镁试剂进行了空白试验，空白试验结果如下表7。从不同厂家生产的不同级别的氧化镁熔剂分析来看，Re的空白含量皆比较低，均能满足要求。

表7 不同氧化镁熔剂中空白试验

单位为 $\mu\text{g/g}$

生产厂家	级别	Re含量	
阿拉丁（进口）	优级纯	0.00018	0.00016
国药（国产）	分析纯	0.00014	0.00018
山浦（国产）	分析纯	0.0028	0.0030
西陇（国产）	分析纯	0.00006	0.00014

按方法进行测定12份空白，检出限通过测定结果的3倍标准偏差计算求得，铼的测定值见表8，综合不同厂家生产的试剂空白值，计算确定铼的检出限为 $0.0005 \mu\text{g/g}$ ，按检出限的10倍计测定下限为 $0.002 \mu\text{g/g}$ 。

考虑到基体对测定的影响，另外采用了一个铼含量较低的钨钼矿石样品进行了全过程11次测定，其结果见表8，通过计算其标准偏差s为 $0.0017 \mu\text{g/g}$ ，从而计算出检出限为 $0.005 \mu\text{g/g}$ ，测定下限为 $0.02 \mu\text{g/g}$ 。

表 8 铼的检出限

样品性质	测定值 μg/g	平均值 μg/g	标准偏差 s μg/g	检出限 μg/g
纯试剂空白样	0.000598, 0.000763, 0.000241, 0.000497, 0.000525, 0.000398, 0.000454, 0.000360, 0.000750, 0.000516, 0.000248, 0.000607	0.000496	0.000170	0.0005
铼含量较低的 钨钼矿石样品	0.004, 0.005, 0.002, 0.004, 0.007, 0.008, 0.007, 0.006, 0.005, 0.005, 0.006	0.0053	0.0017	0.005

从两种检出限的实验方法来看检出限还是有差别的，依据样品基体存在的影响采用通过实际样品测定计算出的检出限和测定下限。结合一般钨矿石、钼矿石样品中铼的赋存含量和校准曲线，确定铼的检出限为 0.005 μg/g，铼的测定范围为 0.02 μg/g~300 μg/g。

三、方法的准确度

1、实验室内试验方法准确度

对钨矿石、钼矿石有证标准物质按照确定的方法进行准确度试验，计算相对标准偏差RE，与《地质矿产试验室测试质量管理规范 第3部分：岩石矿物样品化学成分分析》（DZ / T 0130. 3-2006）中规定的允许误差 Y_B 相比，都在允许误差范围内。详见表9。

表9 钨矿石、钼矿石中Re测定方法准确度统计

标准物质名称	标准物质编号	Re 测定值 μg/g	Re 标准值 μg/g	RE %	Y_B 相对误差允许限 %	判定
钼矿石	GBW07238	0.368	(0.35)	5.14	±10.1	合格
		0.355		1.43		合格
钨锡铋矿	GBW07369	0.362	0.35± 003	3.43	±10.1	合格
		0.369		5.43		合格
铼钼矿	GBW07373	10.67	10.9± 0.7	-2.11	±4.64	合格
		10.88		-0.18		合格

标准物质名称	标准物质编号	Re 测定值 μg/g	Re 标准值 μg/g	RE %	Y _B 相对误差允许限 %	判定
		10.55		-3.21		合格
		10.91		0.09		合格
钼矿石	GBW07143	0.289	0.31±	-6.77	±10.34	合格
		0.302	0.04	-2.58		合格
钼精矿	GBW07144	23.91	23.3±	2.62	±3.72	合格
		24.01	2.0	3.05		合格
		23.38		0.34		合格
钼矿石	GBW(E)070024	0.312	0.33±	-5.45	±10.22	合格
		0.322	0.12	-2.42		合格

2、方法标准回收率

对于钨、钼矿石标准物质和未知样品进行了加标回收试验,以验证准确度,加标的量成倍数关系,由低到高,分别计算回收率。加标回收试验结果见表10。从表10中可知,回收率都在90%~107%之间,满足《地质矿产试验室测试质量管理规范 第3部分:岩石矿物样品化学成分分析》(DZ/T 0130.3-2006)中规定回收率90%~110%的要求。

表10 对钼矿石、钨矿石进行加标回收试验结果

样品名称	样品编号	Re 测定值 ng/g	Re 加标量 ng/g	回收率 %
钼矿石	GBW07143	271.7		
		555.8	300	94.70
		831	600	93.22
钼矿石	GBW(E)070024	298		
		614	300	105.33
		918	600	103.33
钼矿石	未知样品1	2.125		
		112.2	120	91.73
		224.3	240	92.57
钨矿石	未知样品2	3.784		
		78.41	80	93.28
		147.6	160	90.00
钨矿石	未知样品3	11.59		
		95.08	80	104.36
		173.6	160	101.26
钼矿石	未知样品4	29.69		
		140.5	120	92.34
		249.2	240	91.46

3、与其它测定方法结果比对

采用钨锡铋矿标准物质GBW07369和铌钼矿标准物质GBW07373进行本法测定Re量与其他前处理方法电感耦合等离子体质谱法测定Re量两种方法比较，分析结果如下表11。结果表明，两种方法RE值均小于±5%，两个方法之间RD均小于±10%，没有明显差别，说明采用该法结果是可靠的。

表11 不同方法Re测定结果比较

样品名称	样品编号	Re 推荐值 μg/g	本法 ICP-MS		它法测定		RD %
			测定值 μg/g	RE %	测定值 μg/g	RE %	
钨锡铋矿 标准物质	GBW07369	0.35± 0.03	0.362, 0.369	4.43	0.32, 0.35, 0.35, 0.35	-2.14	3.68
铌钼矿	GBW07373	10.9±0.7	10.67, 10.88	-1.15	10.4, 10.6, 10.5, 10.7	-3.21	1.08

注：它法 ICP-MS 测定前处理方法简要流程：准确称取 2.000g 样品于 30mL 瓷坩埚中，加 2g 氧化镁混匀后在覆盖一层氧化镁。置于马沸炉中从低温升温至 680℃ 保温 2h，取出冷却。转入 100mL 烧杯中加入 50mL 水和 8 滴过氧化氢，在电热板上加热至沸 5min~10min，取下冷却。过滤在 150mL 锥瓶中，以水洗烧杯和滤纸 6 次~8 次，加入 2mL 酒石酸（150g/L）加入一块经过处理的约 0.2g 聚氨酯泡沫塑料，置振荡器上振荡 1h，取出泡沫塑料，用水冲洗，挤干。置于已准确装有 5mL 硝酸（1mol/L）的 10mL 比色管中，用玻璃棒挤压泡塑至无气泡，并置于沸水浴中解脱 1 小时，趁热取出泡塑，待溶液冷却至室温，摇匀，上电感耦合等离子体质谱仪测定。（该方法是用于参加钨锡铋矿标准物质 GBW07369 和铌钼矿标准物质 GBW07373 定值分析的方法。）

4、实验室间试验方法准确度

按照 GB / T 6379.2-2004 《测量方法与结果的准确度 第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB / T 6379.4-2006 《测量方法与结果的准确度 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》的要求，优选了7家试验室连同本单位共8家实验室，依据提供的分析方法，对多个钨矿石、钼矿石标准物质有数值的元素铌进行准确度试验，分别进行4次独立测定。将检测数据汇总，应用柯克伦法和格拉布斯法进行检验其歧离

值和异常值，如有异常值则进行剔除，歧离值参与计算，统计计算标准方法的重复性限和再现性限以及方法的偏倚。分析数据汇总见表12，其中NN表示国土资源部南宁矿产资源监督检测中心，SY表示国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心，FZ表示国土资源部福州矿产资源监督检测中心，BJ表示国家地质试验测试中心，XA表示国土资源部西安矿产资源监督检测中心，ZZ表示中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所，WH表示国土资源部武汉矿产资源监督检测中心，NJ表示江苏省地质调查研究院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）。根据准确度数据计算统计RE结果（见表12），RE结果均在允许误差范围内。计算重复性变异系数为重复性标准差 s_r 与标准值的比值，再现性变异系数为再现性标准差 s_R 与标准值的比值， $\gamma = s_R / s_r$ ， $A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}$ 。从表13的统计参数显示，测量方法偏倚 δ 的相对偏差(RE)均在允许的误差范围内，表明大量测试结果的算术平均值与标准值之间有较好的一致性。将测量方法偏倚的95%概率的置信区间（ $\delta - A s_R$ ）、（ $\delta + A s_R$ ）与0比较，置信区间基本包含0，测量方法对该元素该水平的检测偏倚不显著。

表 12 ICP-MS 测定 Re 准确度 RE 统计

标准物质编号	Re 推荐值 $\mu\text{g/g}$	实验室代号	Re 测定值 $\mu\text{g/g}$				平均值 $\mu\text{g/g}$	RE %	允许差 %
GBW07238	(0.35)	NN	0.33	0.34	0.32	0.33	0.37	6.06	30.00
		FJ	0.36	0.35	0.35	0.36			
		SY	0.39	0.39	0.37	0.36			
		NJ	0.42	0.41	0.42	0.42			
		WH	0.37	0.38	0.37	0.38			
		BJ	0.35	0.35	0.36	0.35			
		ZZ	0.36	0.38	0.38	0.40			
		XA	0.39	0.38	0.38	0.38			
GBW07369	0.35 ± 0.03	NN	0.32	0.31	0.32	0.32	0.35	0.93	30.00
		FJ	0.35	0.32	0.33	0.33			
		SY	0.37	0.40	0.38	0.40			
		NJ	0.38	0.38	0.38	0.38			
		WH	0.35	0.35	0.35	0.35			
		BJ	0.30	0.30	0.33	0.33			

标准物质编号	Re 推荐值 $\mu\text{g/g}$	实验室 代号	Re 测定值 $\mu\text{g/g}$				平均值 $\mu\text{g/g}$	RE %	允许差 %
		ZZ	0.35	0.37	0.38	0.37			
		XA	0.36	0.37	0.36	0.36			
GBW07373	10.9 ± 0.7	NN	10.70	10.40	10.40	10.80	10.79	-1.01	26.35
		FJ	11.48	11.15	11.40	11.54			
		SY	10.54	10.60	10.90	10.88			
		NJ	10.54	10.60	10.90	10.88			
		WH	11.10	11.31	11.34	11.27			
		BJ	10.01	9.93	10.11	10.18			
		ZZ	10.50	10.80	10.90	11.00			
		XA	10.64	10.70	10.85	10.90			
GBW07143	0.31 ± 0.04	NN	0.24	0.23	0.23	0.24	0.27	-11.81	30.00
		FJ	0.26	0.26	0.25	0.26			
		SY	0.30	0.30	0.30	0.30			
		NJ	0.30	0.30	0.30	0.30			
		WH	0.33	0.30	0.30	0.31			
		BJ	0.24	0.23	0.25	0.26			
		ZZ	0.29	0.26	0.30	0.27			
		XA	0.25	0.25	0.27	0.26			
GBW07144	23.3 ± 2	NN	25.4	25.4	25.8	25.7	23.86	2.42	23.24
		FJ	23.9	24.0	23.4	24.1			
		SY	23.4	23.5	24.2	24.2			
		NJ	23.4	23.5	24.2	24.2			
		WH	21.7	22.1	22.1	22.0			
		BJ	23.9	23.2	23.5	23.8			
		ZZ	23.1	23.8	24.0	24.1			
		XA	24.4	24.7	24.8	24.6			

表 13 ICP-MS 测定 Re 数据统计表

统计参数	水 平				
	GBW07238	GBW07369	GBW07373	GBW07143	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) ($\mu\text{g/g}$)	0.00935	0.01056	0.16838	0.01031	0.33085
重复性变异系数	2.906	2.755	2.578	2.874	3.182
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) ($\mu\text{g/g}$)	0.02646	0.02986	0.47624	0.02915	0.93579

统计参数	水 平				
	GBW07238	GBW07369	GBW07373	GBW07143	GBW07144
再现性标准差 (S_R) ($\mu\text{g/g}$)	0.02718	0.02909	0.43399	0.02962	1.05293
再现性变异系数	0.703	0.704	0.706	0.703	0.701
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) ($\mu\text{g/g}$)	0.07688	0.08227	1.22752	0.08378	2.97813
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
$\delta + AS_R^a$ ($\mu\text{g/g}$)	0.04	0.022	0.195	-0.016	1.303
相对误差 (RE) (%)	9.57	4.36	2.6	-4.77	1.14

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

四、方法精密度

1、仪器精密度

采用 2ng/mL 铍标准溶液连续测定 12 次，计算精密度 RSD，RSD 为 1.05%，偏差在规定的范围内，详见表 14。

表 14 仪器精密度统计

Re 测定值 ng/mL	Re 测定平均值 ng/mL	标准偏差 s ng/mL	RSD %
2.02、2.01、2.01、2.00、1.98、1.99、 1.97、2.00、2.02、2.04、1.97、2.00	2.00	0.021	1.05

2、实验室内精密度

采用标准物质和未知样品进行 4 份测定，计算精密度 RSD，RSD 皆小于 10%，符合规定的要求，详见表 15。

表 15 实验室内精密度统计

样品名称	样品编号	Re 测定值 μg/g	Re 测定平均值 μg/g	RSD %	标准值 μg/g
铼钼矿	GBW07373	10.67, 10.88, 10.55, 10.91	10.75	1.58	10.9± 0.7
钼精矿	GBW07144	23.91, 24.01, 23.38, 24.21	23.88	1.52	23.3± 2.0
钼矿石	未知样品 RE7	62.69, 62.89, 63.18, 64.36	63.28	1.18	-
钼矿石	未知样品 RE8	166.3, 167.5, 164.3, 162.8	165.2	1.26	-
钼矿石	未知样品 1	20.71, 20.25, 20.48, 20.52	20.49	0.61	-
钼矿石	未知样品 2	0.045, 0.044, 0.046, 0.046	0.045	2.42	-
钨矿石	未知样品 3	0.0083, 0.0082, 0.0092, 0.0085	0.0086	5.22	-
钼精矿	未知样品 4	422, 422, 420, 423	422	0.32	-

3、实验室精密度协作试验结果

选择了 RE-1、RE-2、RE-3、RE-4、RE-5、RE-6、RE-7、RE-8 共 8 个钨钼矿石分别发给南宁、西安、沈阳、武汉、福州、郑州、国家地质试验测试中心 7 家实验室，加上本单位江苏省地质调查研究院（国土资源部南京矿产资源监督检测中心）一共 8 家实验室进行精密度协作试验。

其中 RE-1~RE-6 是钨钼矿石标准物质，对应的标准物质名称、编号见下表 16。所选择的钨矿石、钼矿石 W 和 Mo 含量具有高低不等差异，Re 含量也有梯度，尤其在低含量段多加了一些样品，保证方法能涵盖。

表 16 精密度协作试验用标样样品信息

精密度协作样品编号	对应标准物质名称	对应标准物质编号	对应标准物质代号	Mo 含量 %	W 含量 %	Re 含量 μg/g
RE-1	钼矿石	GBW07238	GSO-Mo-1	1.51	0.36	(0.35)
RE-2	钨矿石	GBW07241	GSO-W-2	0.098	0.22	(0.08)
RE-3	钨锡铋矿	GBW07369	/	0.361	7.96	0.35± 0.02

精密度协作样品编号	对应标准物质名称	对应标准物质编号	对应标准物质代号	Mo 含量 %	W 含量 %	Re 含量 $\mu\text{g/g}$
RE-4	铋钼矿	GBW07373	/	9.09	0.037	10.9 ± 0.7
RE-5	钼矿石	GBW07143	GMo-3	0.54	0.0557	0.31 ± 0.04
RE-6	钼精矿	GBW07144	GMo-4	50.08	0.0732	23.3 ± 2

注：（）值表示参考值，±后面的值表示不确定度。

由于现有的钨钼矿石标准物质中 Re 的含量最高到 $23.3 \mu\text{g/g}$ 左右，实际工作中常常遇到含 Re 很高的钼精矿，Re 含量有高达 $400 \mu\text{g/g}$ 以上。为保证样品分析测试能覆盖高含量样品，并能达到方法检测的范围，采用一个高含量的钼精矿样品与钼矿石标准物质 GBW07143 (GMo-3) 一起配制编号为 RE-7 和 RE-8 二个分别含 Re 分别在 $50 \mu\text{g/g} \sim 100 \mu\text{g/g}$ 和 $150 \mu\text{g/g} \sim 200 \mu\text{g/g}$ 之间的样品作为精密度协作试验样品，保证精密度协作试验样品能与测定范围相匹配，配制重量各约 40g。RE-7 和 RE-8 配制样品见表 17。

表 17 精密度试验用配制样品表

样品名称	配制样品 RE-7	配制样品 RE-8
配制用钼精矿重量 (g)	7.7	19
配制用 GMo-3 重量 (g)	34	21.1
总重量 (g)	41.7	40.1
Mo 含量 (%)	9.7	24.0
W 含量 (%)	0.056	0.058
Re 初测结果 ($\mu\text{g/g}$)	62.69, 62.89, 63.18, 64.36	166.3, 167.5, 164.3, 162.8
Re 测定 RSD (%)	1.18	1.26

一般钼精矿是钼矿石加工到 0.074mm (200 目) 以细进行选矿的产物，样

品粒径很细，钼矿石标准物质 GBW07143 (GMo-3) 都是到 0.074mm (200 目) 以细且是均匀的，称取不同重量的两个样品后进行混合，在玛瑙研钵中研磨混匀、分装。经实验室多次测定 Re 的结果以及采用酸溶-ICP-AES 方法对 RE-7 和 RE-8 两个样品进行主量、次量项目多次测定 (见表 17、表 18)，RSD 统计结果均小于 10%，符合要求，说明样品是均匀的。同时对分装出的 8 个样品先进行 Re 含量的测定，测定结果见表 19，从表 20 统计结果看，在 95%置信度下 F 检验值没有超过临界值，证明样品是均匀的。

表 18 精密度试验用配制样品主量、次量项目测定结果

样品	项目	Al ₂ O ₃	Ba	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	Ce	Cr	Cu	La	Li	Mn	Ni	P	Pb	Sr	Ti	Y	Zn
		%	μg/g	%	%	%	%	%	%	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g
RE-7	测定值	4.24	488	13.57	7.59	0.53	3.06	0.69	87.7	48.5	3008	42.9	8.83	6343	49.5	1098	63.6	30.7	1007	39.6	372
		4.31	489	13.73	7.69	0.53	3.09	0.69	90.6	45.7	3155	39.3	8.78	6483	48.1	1121	57.3	29.6	1006	39.8	319
		4.35	493	13.75	7.56	0.53	3.09	0.71	88.8	49.3	3097	41.1	8.83	6395	48.8	1121	52.7	33.3	1015	38.9	324
		4.25	480	13.46	7.53	0.52	3.05	0.66	97.3	48.0	3045	43.3	8.86	6319	48.2	1097	58.6	30.6	994	38.4	299
	平均值	4.29	488	13.63	7.59	0.53	3.07	0.69	91.1	47.87	3076	41.6	8.82	6385	48.7	1109	58.0	31.0	1005	39.2	328
	RSD%	1.25	1.11	1.01	0.91	0.77	0.54	2.58	4.71	3.25	2.08	4.36	0.38	1.14	1.36	1.22	7.70	5.09	0.87	1.68	9.53
RE-8	测定值	3.90	1005	9.32	6.39	0.46	2.26	0.48	163	84.7	7991	89.0	7.46	4268	43.9	926	142	33.3	825	38.5	236
		3.88	995	9.35	6.40	0.46	2.24	0.49	146	89.6	7935	82.2	7.18	4275	43.8	913	139	31.7	800	40.4	234
		3.78	981	8.98	6.19	0.44	2.17	0.46	160	85.8	7785	84.5	6.97	4160	41.4	847	151	32.6	816	36.8	227
		3.88	1013	9.30	6.34	0.45	2.25	0.48	157	86.5	7996	86.8	7.83	4255	45.4	939	155	33.0	847	38.5	242
	平均值	3.86	998	9.24	6.33	0.45	2.23	0.47	156	86.6	7927	85.6	7.36	4240	43.6	906	147	32.6	822	38.6	235
	RSD%	1.41	1.39	1.86	1.49	1.80	1.74	2.66	4.61	2.40	1.24	3.40	5.06	1.27	3.80	4.51	5.05	2.06	2.39	3.87	2.68

表 19 2 个配制的精密度协作样品 Re 均匀性检验结果

样品编号	RE-7		RE-8	
	Re 测定值 ($\mu\text{g/g}$)			
	1-1	1-2	2-1	2-2
1	62.9	63.2	167	166
2	62.7	63.3	166	168
3	64.1	63.8	167	165
4	63.4	62.5	163	165
5	64.2	64.4	163	165
6	62.8	63.5	164	167
7	63.7	63.1	166	167
8	64.2	63.2	165	163

表 20 样品均匀性 F 检验结果

测试参数	RE-7	RE-8
Re 测定平均值 (X) / $\mu\text{g/g}$	63.4375	165.4375
单元数 n	8	8
Re 测定最小值 (min)	62.5	163
Re 测定最大值 (max)	64.4	168
标准偏差 (S)	0.58295	1.59034
相对偏差 (RSD%)	0.92	0.96
单元间方差 S_1^2	0.49679	3.20536
单元内方差 S_2^2	0.2025	1.9375
F 实测值	2.45326	1.65438
$F_{0.01(v1, v2)}$	6.18	6.18
$F_{0.05(v1, v2)}$	3.5	3.5
U_{bb}	0.38359	0.7962

样品RE-2的数据结果目测离散性较大，本次统计对RE-2全部剔除。7个钨钼矿石精密度协作数据统计见表21。

表 21 测定铼精密度协作试验数据表

样品 编号	参加 实验 室	精密度协作试验数据				m 平均 值	S_r	S_R	r	R	部颁 规定 允许 误差 (%)	实测 极大 误差 r (%)	回归 方程 计算 误差 r (%)
		$w(\text{Re})/\mu\text{g/g}$											
		1	2	3	4								
RE-1	NN	0.33	0.34	0.32	0.33	0.37	0.00935	0.02718	0.02646	0.07688	44.48	13.59	8.09
	FJ	0.36	0.35	0.35	0.36								
	SY	0.39	0.39	0.37	0.36								
	NJ	0.42	0.41	0.42	0.42								
	WH	0.37	0.38	0.37	0.38								
	BJ	0.35	0.35	0.36	0.35								
	ZZ	0.36	0.38	0.38	0.4								
	XA	0.39	0.38	0.38	0.38								
RE-3	NN	0.32	0.31	0.32	0.32	0.35	0.01056	0.02909	0.02986	0.08227	44.85	14.12	8.36
	FJ	0.35	0.32	0.33	0.33								
	SY	0.37	0.4	0.38	0.4								
	NJ	0.38	0.38	0.38	0.38								
	WH	0.35	0.35	0.35	0.35								
	BJ	0.3	0.3	0.33	0.33								
	ZZ	0.35	0.37	0.38	0.37								
	XA	0.36	0.37	0.36	0.36								
RE-4	NN	10.7	10.4	10.4	10.8	10.8	0.16838	0.43399	0.47624	1.22752	26.39	7.49	3.60
	FJ	11.5	11.2	11.4	11.5								
	SY	10.4	10.1	11	10.4								
	NJ	10.5	10.6	10.9	10.9								
	WH	11.1	11.3	11.3	11.3								
	BJ	10	9.93	10.1	10.2								
	ZZ	10.5	10.8	10.9	11								
	XA	10.6	10.7	10.9	10.9								
RE-5	NN	0.24	0.23	0.23	0.24	0.28	0.01031	0.02962	0.02915	0.08378	46.35	20.78	9.58
	FJ	0.26	0.26	0.25	0.26								
	SY	0.33	0.32	0.33	0.35								
	NJ	0.3	0.3	0.3	0.3								
	WH	0.33	0.3	0.3	0.31								
	BJ	0.24	0.23	0.25	0.26								
	ZZ	0.29	0.26	0.30	0.27								
	XA	0.25	0.25	0.27	0.26								

续表 21

样品 编号	参加 实验室	精密度协作试验数据				m 平均 值	S_r	S_R	r	R	部颁 规定 允许 误差 (%)	实测 极大 误差 r (%)	回归 方程 计算 误差 r (%)
		$w(\text{Re})/\mu\text{g/g}$											
		1	2	3	4								
RE-6	NN	25.4	25.4	25.8	25.7	23.8	0.33085	1.05293	0.93579	2.97813	23.16	8.63	3.51
	FJ	23.9	24.0	23.4	24.1								
	SY	23.8	23.1	22.4	22.3								
	NJ	23.4	23.5	24.2	24.2								
	WH	21.7	22.1	22.1	22.0								
	BJ	23.9	23.2	23.5	23.8								
	ZZ	23.1	23.8	24.0	24.1								
	XA	24.4	24.7	24.8	24.6								
RE-7	NN	64.5	63.8	63.1	64.5	62.9	0.69992	1.43177	1.97967	4.04967	19.60	3.84	3.47
	FJ	60.3	61.2	62.1	60.5								
	SY	63.4	62.0	62.2	62.6								
	NJ	62.7	62.9	63.2	64.3								
	WH	65.1	64.2	64.9	64.7								
	BJ	62.4	60.5	62.7	61.0								
	ZZ	61.8	62.3	62.6	61.6								
	XA	64.1	63.5	64.5	64.0								
RE-8	NN	179	180	179	181	167	1.6457	6.43616	4.65475	18.2042	16.44	6.82	3.45
	FJ	158	160	160	161								
	SY	168	159	167	164								
	NJ	166	167	164	163								
	WH	163	167	165	167								
	BJ	171	174	173	173								
	ZZ	163	165	160	166								
	XA	165	165	165	164								
n=7	$r=0.017\ 1 + 0.034\ 2\ m$						$R=0.048\ 2 + 0.099\ 4\ m$						

精密度数据统计依据GB/T 6379.2-2004/ISO5725-2: 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》中相关内容进行柯克伦检验和格拉布斯检验。根据实验室数

量和样品水平数据及测定次数,输入相应的柯克伦临界值和格拉布斯临界值,输入检测数据后进行计算,当数据为歧离值时该数据用“*”标识、当数据为离群值时该数据用“**”标识。本次7个水平样品精密度协作试验数全部通过格拉布斯检验(Grubbs)和柯克伦(Cochron)检验(见表22、表23),没有任何数据剔除。数据统计计算重复性 r 和重复性标准差 S_r 、再现性 R 和再现性标准差 S_R 。根据计算得到的重复性 r 和重复性标准差 S_r 、再现性 R 和再现性标准差 S_R 进行精密度与水平 m 的关系计算得到精密度公式,见表24,线性图见图6。

表22 Grubbs 检验计算结果

协作样品编	RE-1	RE-3	RE-4	RE-5	RE-6	RE-7	RE-8
G_p :	1.783	1.302	1.476	1.306	1.688	1.332	2.031
G_1 :	1.590	1.324	1.790	1.350	1.877	1.534	1.155
1%临界值	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274	2.274
5%临界值	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126	2.126

表23 Cochran 检验计算结果

协作样品编	RE-1	RE-3	RE-4	RE-5	RE-6	RE-7	RE-8
C	0.381	0.336	0.206	0.392	0.232	0.299	0.323
1%临界值	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521	0.521
5%临界值	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438	0.438

表24 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
Re	0.27~167	$r=0.017\ 1 + 0.034\ 2\ m$	$R=0.048\ 2 + 0.099\ 4\ m$

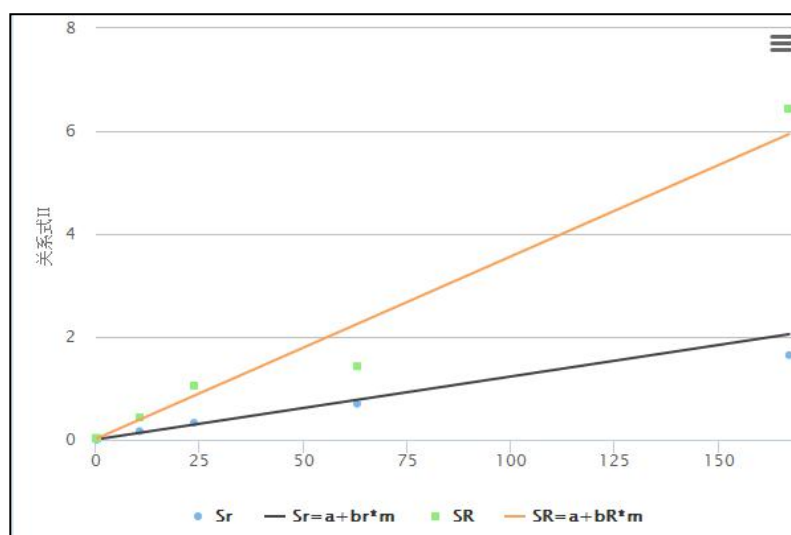


图6 S_r 、 S_R 与水平 m 的线性关系

计算方法各元素重复性限(两次重复检测之差的控制区间)与测定平均值的相对偏差,并与岩石矿物样品化学成分重复分析相对偏差允许限(DZ/T 0130.3-2006《地质矿产试验室测试质量管理规范 第3部分:岩石矿物样品化学成分分析》)进行比较。结果表明(表20),各元素测定重复性限的相对偏差均低于允许限,分析方法精密度满足《地质矿产试验室测试质量管理规范》的要求。

第四节 方法试验验证结论

根据以上的一系列验证试验结果表明,ICP-MS测定铼线性范围宽,工作曲线线性相关系数好,方法准确度、精密度数据以及加标回收等都符合要求,误差在规定范围内。编写的《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第1部分:铼量的测定 电感耦合等离子体质谱法》依据充分,检测数据准确可靠。

第五节 技术经济论证及预期的经济效果

矿产资源是国民经济社会发展的重要物质基础,随着高新技术的发展,

高新技术材料的需求也在增加，发现和寻找稀有稀散元素矿产品将会成为今后地质找矿的重点。

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。通过氧化镁烧结分解钨矿石、钼矿石中铼是经典的前处理方法，结合灵敏度高、精密度好、抗干扰能力强等特点的电感耦合等离子体质谱仪检测技术，大大降低了检测成本，提高了工作效率。标准方法明确了钨矿石、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。让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。

第四章 采用国外先进标准的程度及与同类标准水平对比情况

本次制订《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》未查询到与该产品相关的国际和国内标准，该标准是自行研制的地质矿产行业标准方法，处在世界先进位置。

第五章 与有关现行法律和标准的关系

本标准在起草时遵循了《中华人民共和国标准化法》等法律法规规定，按照GB/T 1.1-2020《标准化工工作导则 第一部分：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》的要求进行编写，与GB/T 14352《钨矿石、钼矿石化学分析方法》系列协调一致，是钨矿石、钼矿石化学分析方法系列的补充。

第六章 重大分歧意见的处理经过和依据

在本标准制定过程中无重大分歧意见，对一些不准确之处、与专业名词进行了进一步规范，起草小组根据专家意见进行了认真修改，通过了充分的研究与讨论，无重大意见。

第七章 标准作为强制性或推荐性标准的建议

由于本标准不涉及以下几个方面的技术要求：

- 1、有关国家安全的技术要求；
- 2、保障人体健康和人身、财产安全的要求；
- 3、产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生、环境保护、电磁兼容等技术要求；
- 4、工程建设的质量、安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 5、污染物排放限值和环境质量要求；
- 6、保护动植物生命安全和健康的要求；
- 7、防止欺骗、保护消费者利益的要求；
- 8、国家要求控制的重要产品的技术要求。

因此，建议本标准为推荐性标准。

第八章 贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后,建议由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会制定标准贯彻实施计划。有条件的实验室,可根据需要选择采用本标准开展钨矿石、钼矿石样品中铼量成分分析,以加强对本标准的推广应用。

第九章 废止现行有关标准的建议

无。

第十章 其它应予说明的问题

无。