ICS 73.060
D 42

中华人民共和国国家标准

GB/T 8151.13—2000

锌精矿化学分析方法　锗量的测定

Methods for chemical analysis of zinc concentrates
—Determination of germanium content

2000-02-16 发布　　2000-08-01 实施

国家质量技术监督局　发布

前　言

本标准采用两种化学分析方法测定锌精矿中锗量。方法1“氢化物发生-原子荧光光谱法测定锗量”作为仲裁检验方法。鉴于原子荧光光谱仪目前尚未普及，同时起草了方法2“萃取分离苯芴酮分光光度法测定锗量”。

本标准遵守：

GB/T 1.1—1993　标准化工作导则　第1单元：标准的起草与表述规则　第1部分：标准编写的基本规定

GB/T 1.4—1988　标准化工作导则　化学分析方法标准编写规定

GB/T 1467—1978　冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB/T 7729—1987　冶金产品化学分析　分光光度法通则

GB/T 17433—1998　冶金产品化学分析基础术语

本标准由国家有色金属工业局提出。

本标准的附录A为提示的附录。

本标准由中国有色金属工业标准计量质量研究所归口。

本标准由葫芦岛锌厂起草。

本标准方法1主要起草人：王　佐、冯志维；方法2主要起草人：王向红、李尊义。

中华人民共和国国家标准

锌精矿化学分析方法 锗量的测定

GB/T 8151.13—2000

Methods for chemical analysis of zinc concentrates
—Determination of germanium content

方法1 氢化物发生-原子荧光光谱法测定锗量

1 范围

本标准规定了锌精矿中锗含量的测定方法。

本标准适用于锌精矿中锗含量的测定，测定范围0.000 50%～0.10%。

2 方法提要

试料用氢氟酸、硝酸溶解。于20%磷酸-5%硫酸介质中，在氢化物发生器中，锗被硼氢化钾还原生成氢化物，用氩气导入石英炉原子化器中，于原子荧光光谱仪上测量其荧光强度。

3 试剂

3.1 硝酸(ρ1.42 g/mL)。

3.2 硫酸(ρ1.84 g/mL)。

3.3 磷酸(ρ1.69 g/mL)。

3.4 氢氟酸(ρ1.13 g/mL)。

3.5 硫酸(1+1)。

3.6 磷酸(1+1)。

3.7 混合酸溶液：在300 mL烧杯中加入100 mL水，然后加入50硫酸(3.5)，再加入200 mL磷酸(3.6)，冷却后用水稀释至500 mL。

3.8 硼氢化钾溶液(40 g/L)：称取20.0 g硼氢化钾溶解于500 mL氢氧化钾溶液(5 g/L)中，当天配制。

3.9 锗标准贮存溶液：准确称取0.100 0克金属锗(≥99.9%)于150 mL烧杯中，加入15 mL过氧化氢，2 mL氨水及少量水，沸水浴加热溶解，取下冷至室温后，用水洗入1 000 mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg锗。

3.10 锗标准溶液：移取5.00 mL锗标准贮存液(3.9)于500 mL容量瓶中，加入25 mL磷酸(3.6)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 μg锗。

4 仪器

原子荧光光谱仪，附锗特制高强度空心阴极灯。

在仪器工作条件下，凡能达到下列指标的原子荧光光谱仪均可使用：

检出限：不大于2 ng/mL。

国家质量技术监督局2000-02-16批准　　2000-08-01实施

精密度：工作曲线中最高浓度标准溶液荧光强度与“零”浓度溶液荧光强度相对于最高浓度标准溶液荧光强度平均值的变异系数，应分别不大于5.0%和1.0%。

注：本实验“零”浓度溶液为混合酸溶液(3.7)。

工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成五段，最高段的荧光强度差值与最低段的荧光强度差值之比，应不小于0.90。

仪器工作条件附录A(提示的附录)。

5 试样

5.1 样品应通过0.100 mm孔筛。

5.2 样品预先在105℃±5℃烘1 h，置于干燥器中冷至室温。

6 分析步骤

6.1 试料

按表1称取试料，精确至0.000 1 g。

表1

锗含量 %	称样量 g	试液总体积 mL	分取试液体积 mL	测定溶液体积 mL	补加磷酸 mL	补加硫酸 mL
0.000 5～0.002 5	0.200	50	全量	50	0	0
>0.002 5～0.005	0.200	100	全量	100	0	0
>0.005～0.010	0.100	100	全量	100	0	0
>0.010～0.050	0.100	100	20	100	16	4.0
>0.050～0.100	0.100	100	10	100	18	4.5

独立地进行二次测定，取其平均值。

6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

6.3 测定

6.3.1 将试料(6.1)置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入5 mL氢氟酸，10 mL硝酸，低温溶解，蒸至体积约1 mL时取下，稍冷后用水冲洗杯壁，加入5 mL硫酸(3.5)(稀释至100 mL容量瓶时加10 mL)、20 mL磷酸(3.6)(稀释至100 mL容量瓶时加40 mL)，低温加热溶解盐类，取下冷却，以水稀释至50 mL，干过滤部分溶液至50 mL烧杯中。

注：若样品含锗较高时，按表1分取试液至容量瓶中，按测定溶液体积补加相应的硫酸、磷酸，混匀，干过滤部分溶液于50 mL烧杯中。

6.3.2 在原子荧光光谱仪上，以混合酸为载流，硼氢化钾溶液为还原剂，以随同试料的空白溶液为参比，测量其荧光强度。从工作曲线上查得相应的锗浓度。

6.4 工作曲线的绘制

6.4.1 移取0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL锗标准溶液分别于一组100 mL的容量瓶中，加入10 mL硫酸(3.5)、40 mL磷酸(3.6)，用水稀释至刻度，混匀。

6.4.2 在与测定试样溶液相同的条件下，以混合酸为载流，硼氢化钾溶液为还原剂，以试剂空白为参比，测量锗标准溶液的荧光强度，以锗浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线。

7 分析结果的表述

按式(1)计算锗的百分含量：

$$Ge(\%)=\frac{c\cdot V_0\cdot V_2\times 10^{-9}}{m_0\cdot V_1}\times 100 \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：c——自工作曲线上查得的锗浓度，ng/mL；

V_0——试液总体积，mL；

V_1——分取试液体积，mL；

m_0——试料的质量，g。

所得结果表示至二位小数；若锗含量小于0.10%时，表示至三位小数；小于0.010%时，表示至四位小数；小于0.001 0%时，表示至五位小数。

8 允许差

实验室间分析结果差值应不大于表2所列允许差。

表2 %

锗含量	允许差
0.000 50～0.001 5	0.000 3
>0.001 5～0.005 0	0.000 8
>0.005 0～0.020	0.003 0
>0.020～0.050	0.007
>0.050～0.10	0.015

方法2 萃取分离苯芴酮分光光度法测定锗量

9 范围

本标准规定了锌精矿中锗含量的测定。

本标准适用于锌精矿中锗含量的测定。测定范围：0.000 50%～0.10%。

10 方法提要

试料用硝酸和磷酸溶解，在盐酸介质中，用四氯化碳萃取锗与杂质元素分离，在有机相中锗与苯芴酮形成橙黄色络合物，于分光光度计波长516 nm处测量其吸光度。

11 试剂

11.1 氢氧化钠。

11.2 四氯化碳。

11.3 无水乙醇。

11.4 盐酸(ρ1.19 g/mL)。

11.5 硝酸(ρ1.42 g/mL)。

11.6 磷酸(ρ1.69 g/mL)。

11.7 硫酸(1+6)。

11.8 亚硫酸钠水溶液(100 g/L)：三日内使用。

11.9 苯芴酮乙醇溶液(0.3 g/L)：称取0.150 g苯芴酮于500 mL烧杯中，加入200 mL无水乙醇(11.3)、15 mL硫酸(11.7)，溶解后过滤，以无水乙醇稀释至500 mL。避光贮存。

11.10 锗标准贮存溶液：称取0.144 1 g二氧化锗(≥99.99%)，加0.5 g氢氧化钠(11.1)，加水溶解后，加5 mL硫酸(11.7)，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg锗。

11.11 锗标准溶液：移取 10.00 mL 锗标准贮存液(11.10)于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 2 μg 锗。

12 仪器

分光光度计。

13 试样

13.1 样品应通过 0.100 mm 孔筛。

13.2 样品预先在 105℃±5℃烘 1 h，置于干燥器中冷至室温。

14 分析步骤

14.1 试料

按表 3 称取试料，精确至 0.000 1 g。

表 3

锗 含 量 %	试 料 量 g	试液总体积 mL	分取试液体积 mL
0.000 5～0.004 0	0.20	—	—
>0.004 0～0.020	0.20	50	10.00
>0.020～0.10	0.20	50	5.00

独立地进行二次测定，取其平均值。

14.2 空白试验

随同试料做空白试验。

14.3 测定

14.3.1 将试料(14.1)置于 100 mL 烧杯中，加 15 mL 硝酸，5 mL 磷酸，低温溶解试料至体积近 10 mL，用少量水吹洗烧杯壁，蒸至糊状，取下稍冷，再次用少量水吹洗烧杯壁，继续蒸至糊状，取下稍冷，加少量水溶解盐类，冷至室温。加 10 滴亚硫酸钠溶液(锰高时，加至紫红色褪去并过量 10 滴)。

14.3.2 按表 3 用少量水将试料(14.1)洗入或以水稀释后分取至 125 mL 分液漏斗中，用水补至体积 10 mL。

14.3.3 加 30 mL 盐酸于上述分液漏斗中，立即加入 20.0 mL 四氯化碳，振荡 1～2 min，静置 10 min 后，弃去数毫升有机相，分液漏斗颈内溶液用滤纸吸干，放出 10.0 mL 有机相于 10 mL 干燥的比色管内，加入 2.0 mL 无水乙醇和 1.0 mL 苯芴酮，混匀，放置 15 min。

14.3.4 移取部分溶液于 1 cm 干燥的吸收皿中，以随同试料的空白溶液为参比，于分光光度计波长 516 nm 处测量其吸光度。从工作曲线上查得相应的锗量。

14.4 工作曲线的绘制

14.4.1 移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 锗标准溶液分别于一组 125 mL 分液漏斗中，加 3 mL 磷酸，以水稀至体积 10 mL，以下按 14.3.3 条进行。

14.4.2 移取部分溶液于 1 cm 干燥的吸收皿中，以试剂空白为参比，于分光光度计波长 516 nm 处测量其吸光度，以锗量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

15 分析结果表述

按式(2)计算锗的百分含量：

$$Ge(\%) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：m_1——自工作曲线上查得的锗量，μg；

V_0——试液总体积，mL；

V_1——分取试液体积，mL；

m_0——试料的质量，g。

所得结果表示至二位小数；若锗含量小于0.10%时，表示至三位小数；小于0.010%时，表示至四位小数；小于0.001 0%时，表示至五位小数。

16 允许差

实验室间分析结果差值应不大于表4所列允许差。

表4 %

锗含量	允许差
0.000 50～0.001 5	0.000 4
>0.001 5～0.005 0	0.000 8
>0.005 0～0.020	0.002 5
>0.020～0.050	0.005
>0.050～0.10	0.012

附 录 A
（提示的附录）
仪器工作条件

使用 AFS-2201 型原子荧光光谱仪测定锗量的工作条件如表 A1 和表 A2。

表 A1 仪器工作条件

条 件	灯电流 mA	负高压 V	原子化器高度 mm	载气流量 mL/min	屏蔽气流量 mL/min	延迟时间 s	读数时间 s
工作参数	90	300	8	400	800	0	10

表 A2 蠕动泵工作参数

步 骤	速 度 n/min	时 间 s	重复次数	读 数	停 止
0	60	8	1	NO	NO
1	0	4	1	NO	NO
2	80	14	1	YES	NO
3	0	4	0	NO	YES