

中华人民共和国国家标准

GB/T 14352.14—2010
代替 GB/T 14352.14—1993

钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 14 部分：镓量测定

Methods for chemical analysis of tungsten ores and molybdenum ores—
Part 14: Determination of gallium content

2010-11-10 发布

2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
钨矿石、钼矿石化学分析方法
第 14 部分：镓量测定
GB/T 14352.14—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.5 字数 9 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷

*

书号：155066·1-41002

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68533533

前 言

GB/T 14352《钨矿石、钼矿石化学分析方法》共有 18 个部分：

- 第 1 部分：钨量测定；
- 第 2 部分：钼量测定；
- 第 3 部分：铜量测定；
- 第 4 部分：铅量测定；
- 第 5 部分：锌量测定；
- 第 6 部分：镉量测定；
- 第 7 部分：钴量测定；
- 第 8 部分：镍量测定；
- 第 9 部分：硫量测定；
- 第 10 部分：砷量测定；
- 第 11 部分：铋量测定；
- 第 12 部分：银量测定；
- 第 13 部分：锡量测定；
- 第 14 部分：镓量测定；
- 第 15 部分：锗量测定；
- 第 16 部分：硒量测定；
- 第 17 部分：碲量测定；
- 第 18 部分：铕量测定。

本部分为 GB/T 14352 的第 14 部分。

本部分代替 GB/T 14352.14—1993《钨矿石、钼矿石化学分析方法 乙酸丁酯萃取分离-罗丹明 B 光度法测定镓量》。

本部分与 GB/T 14352.14—1993 相比，主要变化如下：

- 增加了警示内容；
- 修改了试样干燥温度。

本部分的附录 A 为资料性附录。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分起草单位：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）。

本部分主要起草人：肖灵、周康民。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14352.14—1993。

钨矿石、钼矿石化学分析方法

第 14 部分：镓量测定

警示：使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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

GB/T 14352 的本部分规定了钨矿石、钼矿石中镓量的测定方法。

本部分适用于钨矿石、钼矿石中镓量的测定。

测定范围： $2\ \mu\text{g/g}$ ~ $500\ \mu\text{g/g}$ 的镓。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 14352 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

3 原理

试料用过氧化钠熔融，水浸取，盐酸酸化，脱水除硅，在盐酸介质中，以三氯化钛还原铁、金、铈、镱、钼等元素，用乙酸丁酯萃取氯化镓络阴离子，与干扰元素分离。氯化镓络阴离子（ GaCl_4^- ）与罗丹明 B 生成红色固相化合物，用甲苯-甲基异丁酮萃取，有机相呈玫瑰紫色，于分光光度计上，波长 562 nm 处，测量吸光度，计算镓量。

4 试剂

本部分除非另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

4.1 过氧化钠。

4.2 乙酸丁酯。

4.3 三氯化钛（使用前应进行空白检查，杂质处理参见附录 A.3）。

4.4 盐酸（ $\rho\ 1.19\ \text{g/mL}$ ）。

4.5 盐酸 $c(\text{HCl})=5.5\ \text{mol/L}$ 。

4.6 氯化钠溶液（100 g/L）。

4.7 罗丹明 B 溶液（5 g/L）：

称取 0.5 g 罗丹明 B，溶解于 100 mL 盐酸（4.4）中。

4.8 甲苯-甲基异丁基酮溶剂（4+1）。

4.9 镓标准溶液：

- a) 镓标准储备溶液 [$\rho(\text{Ga})=200.0\ \mu\text{g/mL}$]：称取 50.0 mg 金属镓（99.99%），置于 50 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸（4.4）、几滴过氧化氢，盖上表面皿，在 140 °C 控温板上加热溶解后，用少量水洗去表面皿，继续在控温板上加热蒸干，加入 25 mL 盐酸（4.4）溶解镓盐，移入 250 mL 容

量瓶中,用盐酸(4.4)稀释至刻度,摇匀;

- b) 镓标准溶液[$\rho(\text{Ga})=20.0\text{ }\mu\text{g/mL}$]:分取 20.00 mL 镓标准储备溶液[4.9a)],置于 200 mL 容量瓶中,用盐酸(4.4)稀释至刻度,摇匀;
- c) 镓标准溶液[$\rho(\text{Ga})=2.0\text{ }\mu\text{g/mL}$]:分取 10.00 mL 镓标准溶液[4.9b)],置于 100 mL 容量瓶中,用盐酸(4.4)稀释至刻度,摇匀。

5 仪器

- 5.1 分析天平:三级,感量 0.1 mg。
- 5.2 分光光度计。

6 试样

- 6.1 按 GB/T 14505 的相关要求,加工试样粒度应小于 $97\text{ }\mu\text{m}$ 。
- 6.2 试样应在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预干燥 2 h,含硫矿物的试样在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的鼓风干燥烘箱内干燥 2 h~4 h,然后置于干燥器中,冷却至室温。

7 分析步骤

7.1 试料

根据试样中镓量按表 1 称取试料量,精确至 0.1 mg。

表 1 试料量

镓量/($\mu\text{g/g}$)	试料量/g	分取试液量/mL
1~5	1	10.00~20.00
>5~10	1	10.00
>10~50	0.5	10.00
>50~100	0.2	10.00
>100~250	0.1	10.00
>250~500	0.1	5.00

7.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

7.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

7.4 试料分解

7.4.1 将试料(7.1)置于镍坩埚中,加入 2 g~4 g 过氧化钠(4.1),搅拌均匀,上面覆盖 1 g 过氧化钠(4.1)置于已升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中,保持 5 min~10 min,待样品刚全熔,取出,冷却,放入已盛有 30 mL~40 mL 热水的 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,待剧烈反应停止后,用水洗出坩埚,加入 20 mL 盐酸(4.4),使氢氧化物溶解,在控温板上低温蒸干,搅拌至砂粒状,使二氧化硅脱水。加入 20 mL 盐酸(4.5),微热使可溶盐类溶解,冷却,用盐酸(4.4)移入 50 mL 带塞比色管中,用盐酸(4.5)稀释至刻度,摇匀,放置澄清。

注:试料含硫高,可预先在高温炉中逐步升高温度至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h。

7.4.2 参见表 1 分取 5.00 mL~20.00 mL 试液,置于 60 mL 分液漏斗中,补加盐酸(4.5)至 10 mL,滴加三氯化钛(4.3)至三价铁全部还原,并使溶液呈紫红色为止,放置 10 min~20 min,加入等体积的乙酸丁酯(4.2),萃取 2 min,待分层后,水相弃去,加入 5 mL 盐酸(4.5),振摇 1 min,分层后水相弃去,重复洗涤一次,然后加入 10 mL 水,反萃取 1 min,水相放入 50 mL 烧杯中,再加 10 mL 水,反萃取

1 min,水相合并,加入 0.5 mL 氯化钠溶液(4.6),置于低温控温板上加热蒸发至刚干,有钠盐析出,加入 4 mL 盐酸(4.5),微热,待钠盐溶解后,用盐酸(4.5)移入 25 mL 带塞比色管中,用盐酸(4.5)洗涤烧杯并稀至 10 mL。

7.4.3 向比色管中加入 0.5 mL 三氯化钛(4.3),摇匀,放置 10 min~20 min,加入 0.5 mL 罗丹明 B 溶液(4.7),摇匀,加入 5 mL 甲苯-甲基异丁基甲酮溶剂(4.8),萃取 1 min,待分层后,放置 30 min。

注:有关说明见附录 A。

7.5 校准溶液系列配制

分取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL 镓标准溶液[4.9c)],分别置于一组 25 mL 带塞比色管中,补加盐酸(4.5)至 10 mL,以下按分析步骤(7.4.3)进行。

7.6 测定

于分光光度计上,波长 562 nm 处,用 0.5 cm 比色皿,以水作参比,测量校准溶液、试料溶液、空白试验溶液和验证试验溶液中的吸光度。

7.7 校准曲线绘制

以镓量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。从校准曲线上查得相应的镓量。

8 结果计算

镓量以质量分数 $w(\text{Ga})$ 计,数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(1)计算:

$$w(\text{Ga}) = \frac{(m_1 - m_0) \cdot V}{m \cdot V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得分取试料溶液的镓量,单位为微克(μg);

m_0 ——从校准曲线上查得空白溶液的镓量,单位为微克(μg);

V ——试料溶液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试料量,单位为克(g);

V_1 ——分取试料溶液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示为 $\times\times\times$ 、 $\times\times$ 、 $\times$ 、 $\times$ 。

9 精密度

方法的精密度见表 2。

表 2 精密度 单位为微克每克

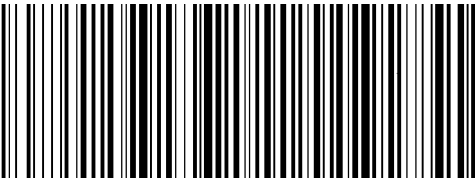
元 素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
镓	13.8~32.0	$r=0.534\ 5+0.051\ 3\ m$	$R=(-0.037\ 6)+0.128\ 5\ m$
注:本精密度数据是由 5 个实验室对 8 个水平的试样进行试验确定。			

附录 A
(资料性附录)
有关说明

A.1 在本实验条件下,Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ) 200 mg;W、Mo(VI) 50 mg;Co(Ⅱ) 20 mg,As(Ⅲ)、Sb(V)、Bi(Ⅲ) 6 mg;In(Ⅲ) 0.4 mg;Au 0.06 mg;Se(Ⅳ)、Te(Ⅳ)、Ge(Ⅳ) 0.05 mg,经萃取分离均不干扰测定。铈还原速度缓慢,加三氯化钛需放置 10 min 以上,可以消除干扰,测量溶液中,锡量超过 160 μg 有严重负干扰。锡量在 0.5 mg 以下,用过氧化钠熔样时,脱水除硅过程中,可以呈 SnCl₄ 状态挥发除去,锡含量高则需提高蒸干脱水温度至 190 ℃,用浓盐酸反复处理方能除去(有氯化钠存在,镓不会损失)。

A.2 锌汞齐的制备:称取 100 g~150 g 金属锌粒,用盐酸(5+95)洗涤锌粒表面的氧化物,以水冲洗 2 次~3 次,加入内含 2 mL~4 mL 盐酸(ρ 1.19 g/mL)的 150 mL 氯化高汞溶液(20 g/L)间歇搅拌 30 min,待锌粒表面非常明亮后,将上层溶液倾出,用水洗 4 次~5 次,将水倒尽,残留水用滤纸吸干。

A.3 三氯化钛杂质处理方法:将三氯化钛倒入新制备的锌汞齐(A.2)中,间歇搅拌 30 min 以上,倾出上层三氯化钛溶液于另一干燥的棕色瓶中,保存备用。



GB/T 14352.14—2010

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-41002