



中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.14—2014
代替 GB/T 14353.14—1993

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 14 部分：锗量测定

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ore—
Part 14: Determination of germanium content

2014-12-05 发布

2015-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 14353《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》分为 18 个部分：

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

本部分为 GB/T 14353 的第 14 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 14353.14—1993《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 四氯化碳萃取分离 溴化十六烷基三甲胺-苯芴铜光度法测定锗量》。

本部分与 GB/T 14353.14—1993 相比，主要变化如下：

- 增加了“原子荧光光谱法测定铜矿石、铅矿石和锌矿石中锗量”的分析方法；
- 删除了“四氯化碳萃取分离 溴化十六烷基三甲胺-苯芴铜光度法测定锗量”的分析方法；
- 增加了有关“警告”的内容：在标准名称后，标出了危险的一般性提示；在相关危险试剂后给出了警告（见 4.2, 4.3）；
- 在“精密度”中，增加了有关精密度的表述（见第 9 章）；
- 增加了第 6 章“试样”和第 10 章“质量保证与控制”；
- 增加了附录 B“实验室间试验结果数据的统计处理”和参考文献。

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(SAC/TC 93)归口。

本部分起草单位：陕西省地质矿产实验研究所。

本部分主要起草人：李小寒、董亚妮、牟乃仓、田萍。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14353.14—1993。

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

第 14 部分: 锗量测定

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 14353 的本部分规定了铜矿石、铅矿石和锌矿石中原子荧光光谱法测定锗量。

本部分适用于铜矿石、铅矿石和锌矿石中锗量的原子荧光光谱法测定。

测定范围: $0.060 \mu\text{g/g} \sim 100 \mu\text{g/g}$ 的锗。

方法检出限: 锗 $0.021 \mu\text{g/g}$ 。

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(包含所有的修改单)适用于本文件。

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

试料采用氢氟酸-硝酸-硫酸分解, 热磷酸(1+4)提取。在磷酸(1+4)介质中, 锗与硼氢化钾反应生成氢化物气体, 以氩气为载气导入电热石英炉中, 火焰中的氢基与氢化物碰撞解离成自由原子, 以锗的高强度空心阴极灯作为光源, 在原子荧光光谱仪上测量锗的荧光强度, 根据原子荧光强度计算试料中的锗量。

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 硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$)。

4.2 氢氟酸($\rho = 1.13 \text{ g/mL}$)。警告: 氢氟酸有毒, 并有强腐蚀性, 使用时应佩戴防腐手套, 防止与皮肤接触!

4.3 硫酸(1+1)。警告: 不当地稀释会发生危险!

4.4 磷酸溶液(1+4)。

4.5 硼氢化钾溶液 [$\rho(\text{KBH}_4) = 30 \text{ g/L}$]:

称取 30 g 硼氢化钾于烧杯中, 用氢氧化钾溶液 [$\rho(\text{KOH}) = 5 \text{ g/L}$] 搅拌溶解, 并稀释至 1 000 mL, 摇匀, 使用时临时配制。

4.6 锗标准溶液按下列步骤配制:

a) 锗标准储备溶液 [$\rho(\text{Ge}) = 100 \mu\text{g/mL}$]

准确称取 0.144 1 g 经 600 °C 灼烧过的光谱纯二氧化锗于 250 mL 烧杯中, 加水约 50 mL, 加入

3 颗粒状氢氧化钠,缓慢加热搅拌溶解,冷却后,用水移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 20 mL 磷酸($\rho=1.68\text{ g/mL}$),用水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 含 100 μg 的锆。

b) 锆标准工作溶液 [$\rho(\text{Ge})=0.1\text{ }\mu\text{g/mL}$]

移取锆标准储备溶液[4.6 a)],用水逐级稀释,使最终溶液 1 mL 含 0.1 μg 锆。

5 仪器

5.1 原子荧光光谱仪,配锆高强度空心阴极灯。

5.2 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

6 试样

6.1 按照 GB/T 14505 的相关规定,加工试样的粒径应小于 97 μm 。

6.2 试样在 60 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

7 分析步骤

7.1 试料

称取 0.1 g~0.5 g 试样,精确至 0.1 mg。

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的标准物质。

7.4 试料分解

7.4.1 将试料(7.1)置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿,加入 10 mL 硝酸(4.1)、10 mL 氢氟酸(4.2)、8 滴硫酸(4.3),在电热板上加热至硫酸冒白烟(电热板温度 200 $^{\circ}\text{C}$ ~220 $^{\circ}\text{C}$),取下,用少许水冲洗杯壁,再加入 10 mL 磷酸溶液(4.4),在电热板上加热溶解盐类至溶液清亮。

7.4.2 取下烧杯,将试液用磷酸溶液(4.4)移入 50 mL 比色管中并稀释至刻度,摇匀,备用。

7.5 校准溶液系列的配制

移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、15.00 mL 锆标准溶液[4.6 b)],分别置于一组 50 mL 容量瓶中,用磷酸溶液(4.4)稀释至刻度,摇匀备用。

7.6 测定

按仪器操作程序,调节仪器各参数使仪器达最佳测量状态(参考附录 A),以硼氢化钾溶液(4.5)作还原剂,以磷酸溶液(4.4)作载流,分别测定校准溶液和试料溶液中锆的荧光强度,同时测定空白试验溶液的荧光强度。

7.7 校准曲线的绘制

以锆量为横坐标,荧光强度为纵坐标,绘制校准曲线,从曲线上得到相应的锆量。

8 结果计算

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

$$w(\text{Ge}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times 10^{-3}}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ_1 ——从校准曲线上得到试料溶液中的锗量,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- ρ_0 ——从校准曲线上得到空白试验溶液中的锗量,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V ——试料溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g)。

计算结果表示为 $0.0 \times \times \mu\text{g/g}$ 、 $0.\times \times \mu\text{g/g}$ 、 $\times.\times \times \mu\text{g/g}$ 、 $\times \times.\times \mu\text{g/g}$ 。

9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 1 给出的水平范围内,其绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按表 1 所列方程式计算。
在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 1 给出的水平范围内,其绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 1 所列方程式计算。
从实验室间试验结果得到的统计数据见附录 B。

表 1 方法精密度 单位为微克每克

| 元素 | 水平范围 m | 重复性限 r | 再现性限 R |
|----------------------------------|-----------|---------------------------|--------------------------|
| 锗 | 0.91~26.1 | $r=0.098\ 34\ m+0.014\ 9$ | $R=0.179\ 1\ m-0.056\ 2$ |
| 注:精密度数据由 7 个实验室对 5 个水平的试样进行试验确定。 | | | |

10 质量保证和控制

- 10.1 每次分析测试,应同时采用空白试验、重复分析、标准物质验证等方法进行质量保证与控制。
- 10.2 每分析批,应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的重复样品分析(当样品数量不超过 5 个时,应进行 100%的重复样品分析)和 1 个至 2 个同矿种标准物质验证试验。
- 10.3 重复性分析,两次测定结果的绝对差应小于表 1 给出的重复性限 r ;再现性分析,不同实验室测定结果的绝对差应小于表 1 给出的再现性限 R 。否则应查找原因,纠正错误后,重新进行校核。

附 录 A
(资料性附录)

仪器参考工作条件及共存离子的干扰消除

A.1 仪器参考工作条件

仪器参考工作条件见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 原子荧光光谱仪的参考工作条件

| 灯电流 mA | 负高压 V | 载气流量 L/min | 屏蔽气流量 L/min | 原子化器的高度 mm |
|-----------|----------|---------------|----------------|---------------|
| 90 | 300 | 550 | 1 100 | 8 |

表 A.2 断续流动程序的参考工作条件

| 步骤 | 时间 s | 转速 r/min | 读数 |
|----|---------|-------------|-----|
| 1 | 3 | 0 | NO |
| 2 | 10 | 100 | NO |
| 3 | 3 | 0 | NO |
| 4 | 16 | 120 | YES |
| 5 | 0 | 0 | NO |

A.2 共存离子的干扰消除

A.2.1 溶液中铜含量为 320 mg/L、铅含量为 320 mg/L、锌含量为 1 000 mg/L 以内,对锆的测定没有干扰。

A.2.2 如果干扰元素的含量超过干扰允许量,可以通过稀释或减少取样量的办法来消除干扰。

附 录 B
(资料性附录)
实验室间试验结果数据的统计处理

B.1 方法重复性限、再现性限

根据 GB/T 6379.2—2004 确定了测量方法的重复性限与再现性限,统计分析结果见表 B.1。

表 B.1 方法重复性限和再现性限的统计分析结果

| 标准物质 | GBW07235 | GBW07237 | GBW07164 | GBW07163 | GBW07165 |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 参加实验室数目 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 可接受结果的数目 | 6 | 7 | 6 | 7 | 6 |
| 平均值/(μg/g) | 0.91 | 1.44 | 3.12 | 5.72 | 26.1 |
| 推荐值/(μg/g) | 0.9 | 1.4 | 3.3 | 6.5 | 25 |
| 重复性标准差(S_r) | 0.033 1 | 0.067 5 | 0.134 7 | 0.231 6 | 0.776 3 |
| 重复性变异系数 | 3.7% | 4.8% | 4.1% | 3.6% | 3.1% |
| 重复性限($2.8\times S_r$) | 0.093 | 0.189 | 0.377 | 0.648 | 2.17 |
| 再复性标准差(S_R) | 0.033 1 | 0.209 2 | 0.282 3 | 0.993 8 | 1.206 3 |
| 再复性变异系数 | 3.7% | 14.9% | 8.5% | 15.3% | 4.8% |
| 再复性限($2.8\times S_R$) | 0.093 | 0.586 | 0.790 | 2.78 | 3.38 |

B.2 方法正确度评估

根据 GB/T 6379.4—2006 确定标准测量方法正确度的基本方法,对方法正确度进行了统计评估,置信区间($\delta-AS_R\leq\delta\leq\delta+AS_R$)包含 0,测量方法的偏倚在置信水平 $\alpha=5\%$ 下不显著,统计分析结果见表 B.2。

表 B.2 方法正确度统计分析

| 标准物质 | GBW07235 | GBW07237 | GBW07164 | GBW07163 | GBW07165 |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 单元测定次数(n) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 可接受结果的验室数(p) | 6 | 7 | 6 | 7 | 6 |
| 重复性标准差(S_r) | 0.033 1 | 0.067 5 | 0.134 7 | 0.231 6 | 0.776 3 |
| 再现性标准差(S_R) | 0.033 1 | 0.209 2 | 0.282 3 | 0.993 8 | 1.206 3 |
| $\gamma=S_R/S_r$ | 1.000 0 | 3.100 7 | 2.096 0 | 4.290 9 | 1.553 8 |
| A^a | 0.462 0 | 0.714 7 | 0.737 0 | 0.727 3 | 0.680 8 |
| 测试结果总平均值/(μg/g) | 0.91 | 1.44 | 3.12 | 5.72 | 26.1 |

表 B.2 (续)

| 标准物质 | GBW07235 | GBW07237 | GBW07164 | GBW07163 | GBW07165 |
|-------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 标准物质认定值/(μg/g) | 0.9 | 1.4 | 3.3 | 6.5 | 25 |
| 测量方法的偏倚(δ) | 0.013 | 0.038 | −0.177 | −0.778 | 1.09 |
| δ−AS _R | −0.002 3 | −0.111 5 | −0.385 0 | −1.500 8 | 0.268 8 |
| δ+AS _R | 0.028 3 | 0.187 5 | 0.031 0 | −0.055 2 | 1.911 2 |
| RE% | 1.44 | 2.71 | −5.36 | −11.97 | 4.36 |
| ^a A=1.96√ $\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2pn}$ 。 | | | | | |



参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.2—2004 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
- [2] GB/T 6379.4—2006 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

