ICS 73.060
D 40

中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.17—2014

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第17部分:铊量测定

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ores—Part 17:Determination of thallium 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、钨量和钼量测定；

——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：铊量测定；

——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17部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

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：王龙山、熊英、李小寒、牟乃仓。

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第17部分：铊量测定

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、铅矿石和锌矿石中石墨炉原子吸收光谱法测定铊量。

本部分适用于铜矿石、铅矿石和锌矿石中铊量的石墨炉原子吸收光谱法测定。

测定范围：0.06 μg/g～40 μg/g 的铊。

方法检出限：铊 0.02 μg/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

试料经硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸分解，在10%硝酸介质中，在过氧化氢和铁盐存在下，用聚氨酯泡沫塑料富集，使铊与杂质元素分离，在沸水浴中解脱铊，加抗坏血酸作基体改进剂，在石墨炉原子吸收分光度计上，以铊空心阴极灯为光源，辐射出的铊元素特征光波，通过石墨炉中试料蒸汽时，被蒸汽中铊的基态原子所吸收，由辐射光强度减弱的程度，计算试料中的铊量。

4 试剂

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 过氧化氢(30% H_2O_2)。

4.2 硝酸(ρ=1.42 g/mL) 。

4.3 氢氟酸 (ρ=1.13 g/mL) 。**警告：氢氟酸有毒并具有强腐蚀性，操作时应戴防腐手套，防止与皮肤接触。**

4.4 硫酸 (ρ=1.84 g/mL)。

4.5 高氯酸(ρ=1.68 g/mL)。**警告：易爆品，使用时小心！**

4.6 聚氨酯型泡沫塑料(2 cm×1 cm×0.5 cm)。

4.7 硫酸(1+1)。**警告：不当的稀释易发生危险！**

4.8 硝酸(2+8)。

4.9 抗坏血酸溶液(20 g/L):

称取 2 g 抗坏血酸于 150 mL 烧杯中,加适量蒸馏水溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.10 铁盐溶液 [$\rho(Fe^{3+})$=100 mg/mL]:

称取 484 g 三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)于 250 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸与硝酸混合酸(1+1)及适量的水加热溶解后,用水移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

4.11 铊标准溶液按下列步骤配制:

a) 铊标准储备溶液 [ρ(Tl)=200 μg/mL]:称取 50.0 mg 金属铊(>99.99%)于 100 mL 烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加入 10 mL 硝酸(4.2)置于控温电热板上加热溶解,加 5 滴硫酸(4.4),蒸干,用水浸取,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;

b) 铊标准工作溶液 [ρ(Tl)=1 μg/mL]:吸取 5.00 mL 铊标准储备溶液 [4.11 a)]于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5 仪器

5.1 配有石墨炉的原子吸收光谱仪。

5.2 铊单元素空心阴极灯。

5.3 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

5.4 调速振荡器。

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 ℃~80 ℃烘箱中干燥 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

根据试样中铊量,称取 0.1 g~1 g 试样,精确至 0.1 mg。铊含量大于 5 μg/g,称取 0.1 g 试样。

7.2 空白试验

随同试料进行不小于 2 份空白试验,所用试剂应取自同一瓶试剂,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)置于聚四氟乙烯烧杯中,加入 8 mL 硝酸(4.2),10 mL 氢氟酸 (4.3), 1 mL 硫酸(4.7),2 mL 高氯酸(4.5)置于电热板上加热溶解并蒸发至三氧化硫白烟冒尽,取下冷却。加入 25 mL 硝酸(4.8),加热溶解盐类,冷却,转入 250 mL 锥形瓶中,用水稀释至约 50 mL。

7.4.2 加入 2 mL 过氧化氢(4.1),2 mL 铁盐溶液(4.10),放入一块泡沫塑料(4.6),排去气泡,于调速振荡器上振荡 30 min,取出泡沫塑料,用自来水冲洗泡沫塑料上残留的样品,再用去离子水冲洗挤干泡塑,然后放入盛有 10 mL 水的 25 mL 比色管中,于 100 ℃ 水浴中保持 20 min,趁热取出泡沫塑料,加入

1 滴硝酸(4.2),用水稀释至刻度,摇匀。

7.5 校准溶液系列的配制

移取 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铊标准溶液[4.11b)]分别置于 100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。得 1 mL 分别含 0 ng、20 ng、40 ng、60 ng、80 ng、100 ng 铊的标准系列溶液。取上述标准系列溶液各 3 mL 分别置于 250 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 硝酸(4.8),用水稀释至约 50 mL。以下分析步骤按 7.4.2 进行。

7.6 测定

参考仪器工作条件(参见附录 A),将待测溶液和抗坏血酸溶液(4.9)依次注入石墨炉中,分别测定校准溶液和试料溶液中铊的吸光度值,同时测定空白试验溶液的吸光度值。

7.7 校准曲线的绘制

以铊量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,从曲线上得到相应的铊量。

8 结果计算

铊量以质量分数 $w(\mathrm{Tl})$计,数值以 μg/g 表示,按式(1)计算:

$$w(\mathrm{Tl})=\frac{(\rho_1-\rho_0)\times V\times 10^{-3}}{m} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中:

ρ_1——从校准曲线上查得试料溶液中的铊量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

ρ_0——从校准曲线上查得的空白试验溶液中的铊量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V——试料溶液的总体积,单位为毫升(mL);

m——试料量,单位为克(g)。

计算结果表示为 0.0×× μg/g、0.××μg/g、×.×× μg/g、××.× μg/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参见附录 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
铊	0.06～5.0	$r=0.042\ 7\ m+0.012\ 1$	$R=0.077\ 8\ m+0.021\ 7$
注:方法精密度数据由 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～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

表 A.1、表 A.2 给出了测量时仪器的参考工作条件。

表 A.1 原子吸收分光光度计参考工作条件

波长 nm	灯电流 mA	单色器通带 nm	原子化器	氩气流量 mL/min	测量方式	背景扣除	进样体积 μL	基体改进剂 μL
276.8	6.0	0.8	普通管型	200	峰高	氘灯	20	5

表 A.2 石墨炉原子化器加热程序

步骤	温度 ℃	时间 s
干燥	80～120	45
灰化	600	15
原子化	1 600	2
除残	2 100	2

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统计分析

标准物质	GBW07287	GBW07235	GBW07237	GBW07233	GBW007164
参加实验室数目	7	7	7	7	7
可接受结果的数目	5	6	7	7	6
平均值/(μg/g)	0.067	0.37	1.05	2.04	5.06
推荐值/(μg/g)	0.06	0.36	1.0	1.8	5
重复性标准差(s_r)	0.004 7	0.013 3	0.067 3	0.054 1	0.060 6
重复性变异系数	7.83%	3.69%	6.73%	3.00%	1.21%
重复性限($2.8\times s_r$)	0.013	0.037	0.188	0.151	0.170
再现性标准差(s_R)	0.008 5	0.022 6	0.074 1	0.274 7	0.111 6
再现性变异系数	14.17%	6.28%	7.41%	15.26%	2.23%
再现性限($2.8\times s_R$)	0.024	0.063	0.207	0.769	0.312

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，部分试验样品检测结果置信区间($\delta - AS_R \leqslant \delta \leqslant \delta + AS_R$)包含 0，测量方法的偏倚在置信水平 $\alpha=5\%$ 下不显著，统计结果见表 B.2。

表 B.2 方法正确度统计分析

标准物质	GBW07233	GBW07234	GBW07236	GBW07241	GBW07240
单元测定次数(n)	3	3	3	3	3
可接受结果的验室数(p)	5	6	7	7	6
重复性标准差(S_r)	0.004 7	0.013 3	0.067 3	0.054 1	0.060 6
再现性标准差(S_R)	0.008 5	0.022 6	0.074 1	0.274 7	0.111 6
$\gamma = S_R/S_r$	1.808 5	1.699 2	1.101 0	5.077 6	1.841 6
A^a	0.782 1	0.701 7	0.497 0	0.731 2	0.717 2

表 B.2（续）

标准物质	GBW07233	GBW07234	GBW07236	GBW07241	GBW07240
测试结果总平均值/(μg/g)	0.067	0.37	1.05	2.04	5.06
标准物质认定值/(μg/g)	0.06	0.36	1.0	1.8	5
测量方法的偏倚(δ)	0.006 8	0.011 7	0.048 6	0.239	0.065
$\delta-AS_R$	0.000 4	−0.003 9	0.013 2	0.038 6	−0.020 0
$\delta+AS_R$	0.013 6	0.027 9	0.086 8	0.440 4	0.140 0
RE%	11.67	2.78	5.00	13.33	1.20

[a] $A=1.96\sqrt{\dfrac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$。

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