

中华人民共和国国家标准

GB/T 14352.15—2010
代替 GB/T 14352.15—1993

钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 15 部分：锗量测定

Methods for chemical analysis of tungsten ores and molybdenum ores—
Part 15: Determination of germanium content

www.tungsten.com.cn

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
中国国家标准化管理委员会

发布

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：铼量测定。

本部分为 GB/T 14352 的第 15 部分。

本部分代替 GB/T 14352.15—1993《钨矿石、钼矿石化学分析方法 蒸馏分离-苯芴酮-十六烷基三甲基溴化铵光度法测定锗量》。

本部分与 GB/T 14352.15—1993 相比，主要变化如下：

- 增加了警示、警告内容；
- 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 14352.15—1993。



钨矿石、钼矿石化学分析方法 第15部分:钨量测定

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、钼矿石中钨量的测定方法。

本部分适用于钨矿石、钼矿石中钨量的测定。

测定范围:1 $\mu\text{g/g}$ ~200 $\mu\text{g/g}$ 的钨。

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

试样经硝酸-氢氟酸-硫酸解除硅,冒硫酸烟赶尽氟,再经过氧化钠碱熔,在盐酸介质中蒸馏 GeCl_4 ,与其他干扰元素分离,在稀盐酸介质中,有亚硫酸钠存在下,钨与苯芴酮-十六烷基三甲基溴化铵形成稳定的橙红色三元络合物,在分光光度计上,于波长 508 nm 处测量吸光度,计算钨量。

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 无水亚硫酸钠。

4.3 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

4.4 氢氟酸(ρ 1.13 g/mL),警告:氢氟酸有毒并有腐蚀性,操作时应戴手套,防止皮肤接触。

4.5 磷酸(ρ 1.7 g/mL)。

4.6 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.7 硫酸(1+1),警告:不当的稀释易发生危险。

4.8 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=1.0 \text{ mol/L}$ 。

4.9 氢氧化钠溶液 $c(\text{NaOH})=10.0 \text{ mol/L}$ 。

4.10 亚硫酸钠溶液(200 g/L)。

4.11 十六烷基三甲基溴化铵溶液(简称 CTAB)(10 g/L):

称取 1 g 十六烷基三甲基溴化铵溶于 100 mL 沸水中,搅拌使其溶解至清亮,冷却后使用。

4.12 苯芴酮乙醇溶液(0.6 g/L):

称取 60 mg 苯芴酮溶于含有 2 mL 盐酸(4.6)的 100 mL 无水乙醇中,搅拌至全部溶解。

GB/T 14352.15—2010

4.13 锗标准溶液:

- 锗标准储备溶液 $[\rho(\text{Ge})=100.0 \mu\text{g}/\text{mL}]$:称取 0.144 1 g GeO_2 (99.99%) 于 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 沸水, 不断搅拌溶解, 冷却, 用水稀释至 1 000 mL 容量瓶中, 摇匀;
- 锗标准溶液 $[\rho(\text{Ge})=10.0 \mu\text{g}/\text{mL}]$:分取 10.00 mL 锗标准储备溶液[4.13a)], 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀;
- 锗标准溶液 $[\rho(\text{Ge})=1.0 \mu\text{g}/\text{mL}]$:分取 10.00 mL 锗标准溶液[4.13b)], 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀。

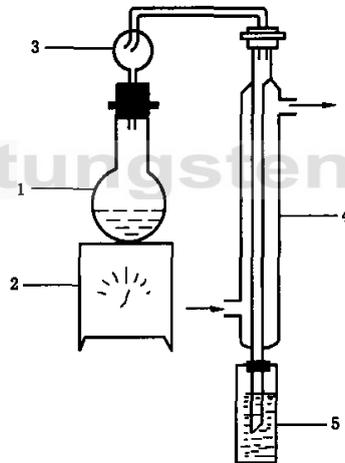
4.14 酚酞溶液(1 g/L)。

5 仪器和设备

5.1 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

5.2 分光光度计。

5.3 简易蒸馏装置见图 1。



- 1—平底烧瓶;
2—万用电炉;
3—氮球;
4—冷凝管;
5—吸收管。

图 1 简易蒸馏装置

6 试样

6.1 按 GB/T 14505 的相关要求,加工试样粒径应小于 $97 \mu\text{m}$ 。

6.2 试样应在 105°C 预干燥 2 h,含硫矿物的试样在 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 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

根据试样中锗量按表 1 称取试料量,精确至 0.1 mg。

表 1 试料量

钨量/($\mu\text{g/g}$)	试料量/g	分取试液体积/mL
1~10	1	25.00
>10~20	1	25.00
>20~40	0.5	25.00
>40~100	0.2	25.00
>100~200	0.1	25.00

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 30 mL 刚玉坩埚中,放入高温炉中,从低温升至 550 $^{\circ}\text{C}$,灼烧 2 h,取出冷却。加水润湿,缓慢加入 3 mL 硝酸(4.3),放置片刻,加入 5 mL 氢氟酸(4.4)、1 mL~2 mL 硫酸(4.7),于低温控温板上加热溶解,沿壁滴加硝酸(4.3)两次,待溶液蒸至小体积后,升高温度冒硫酸烟,取下,冷却,用水吹洗杯壁,继续蒸至硫酸烟冒尽,取下,冷却,用玻棒压碎溶块,加入 4 g~6 g 过氧化钠(4.1),搅匀,沿壁旋转使过氧化钠盖住有样品的地方,于 680 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中熔融,摇动熔体至均匀,取出冷却,用 20 mL 热水在 100 mL 塑料烧杯中提取,放置过夜,次日用水和少量盐酸(4.6)洗出刚玉坩埚,滴加盐酸(4.6)中和至氢氧化物溶解。

7.4.2 将溶液转移到 250 mL 平底烧瓶中,用水洗烧杯至 40 mL 左右,加入 2 mL 磷酸(4.5),补加等体积的盐酸(4.6),将烧瓶迅速装在已装有冷凝水管的装置中,冷凝管的下端用 50 mL 容量瓶承接,内盛 10 mL 水收集蒸出液,打开电炉和冷凝水管,进行蒸馏,待下端收集液总体积为 35 mL 左右,揭开冷凝管上端橡皮塞,关闭电炉,用少量水吹洗冷凝管,取出溶液,加入约 0.5 g~1 g 无水亚硫酸钠(4.2),用水稀释至刻度,摇匀。此溶液的酸度约为 3 mol/L。

7.4.3 分取 5.00 mL 溶液于 50 mL 烧杯中,滴加 1 滴酚酞溶液(4.14),用已知浓度的氢氧化钠溶液(4.8)滴定溶液的准确酸度,确定显色时补加酸碱的毫升数。

7.4.4 分取 25.00 mL 溶液置于另一个 50 mL 容量瓶中,按照分析步骤(7.4.3)标定的酸度,补加盐酸(4.6)或氢氧化钠溶液(4.9)使溶液最后酸度为 $c(\text{HCl})=1.2\text{ mol/L}\sim 1.5\text{ mol/L}$,加入 1 mL 亚硫酸钠溶液(4.10),摇匀,加入 5 mL 十六烷基三甲基溴化铵溶液(4.11),摇匀,加入 3 mL 苯芴酮乙醇溶液(4.12),摇匀,立即用水稀至刻度,摇匀。

注:有关说明见附录 A。

7.5 校准溶液系列配制

视钨量分取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 或 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 钨标准溶液[4.13c],分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 20 mL 水,加入 6.3 mL 盐酸(4.6),摇匀,加入 1 mL 亚硫酸钠溶液(4.10),摇匀,加入 5 mL 十六烷基三甲基溴化铵溶液(4.11),摇匀,加入 3 mL 苯芴酮乙醇溶液(4.12),摇匀,立即用水稀至刻度,摇匀。

7.6 测定

在分光光度计上,于波长 508 nm 处,用 1 cm~3 cm 比色皿,以校准溶液系列空白溶液作参比,测量校准溶液、试料溶液、空白试验溶液和验证试验溶液的吸光度。

7.7 校准曲线绘制

以钨量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上查得相应的钨量。

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:

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

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得分取试料溶液的锗量,单位为微克(μg);

m_0 ——从校准曲线上查得的空白溶液的锗量,单位为微克(μg);

V ——溶液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试料量,单位为克(g);

V_1 ——分取溶液体积,单位为毫升(mL)。

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

9 精密度

方法精密度见表 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
锗	1.65~19.0	$r = (-0.003\ 5) + 0.190\ 2m$	$R = 0.585\ 8 + 0.157\ 9m$
注:本精密度数据是由 4 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 试料若能被硝酸-氢氟酸-磷酸或硝酸-氢氟酸-硫酸分解,可采用四氯化碳萃取分离的方法。
- A.2 试料中含锡 20 mg,钨、铝 100 mg 的范围内,有磷酸存在,经蒸馏分离均不干扰锆的测定。
- A.3 室温在 15 ℃以下时,显色较易出现混浊,影响比色测定。
- A.4 锆的含量较高时,可不加表面活性剂,以明胶作保护剂,线性范围较宽,0 μg/mL~1.2 μg/mL 符合比耳定律,最高可测定 0.×% 锆量,分析手续如下:

移取 10 mL~25 mL 试料溶液置于 50 mL 容量瓶中,按标定的酸度(7.4.3)补加盐酸(4.6)或氢氧化钠溶液(4.9),使溶液最后酸度为 1.2 mol/L。加入 4 mL 明胶溶液(5 g/L),摇匀,加入 5 mL 苯酚乙醇溶液(4.12),摇匀,用水稀至刻度,立即摇匀,放置 30 min 后,于波长 526 nm 处,用 1 cm 比色皿,以水作参比测量吸光度。

www.tungsten.com.cn