

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—202X

伴生铟锗矿石化学分析方法 第2部分：砷
和锑含量的测定 氢化物发生-原子荧光光
谱法

Methods for chemical analysis of associated indium and germanium minerals—Part 2
Determination of arsenic and antimony content—Hydride generation atomic
fluorescence spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(报批稿)

202X - XX - XX 发布

202X - XX - XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

目 次

前言	II
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂和材料	2
6 仪器设备	2
7 样品	3
8 试验步骤	3
8.1 空白试验	3
8.2 验证试验	3
8.3 平行试验	3
8.4 样品分解	3
8.5 校准溶液系列的配制	3
8.6 测定	4
9 试验数据处理	4
10 精密度	4
11 正确度	5
12 质量保证和控制	5
附录 A（资料性） 元素标准储备溶液的配制	6
附录 B（资料性） 仪器的参考工作条件	7
附录 C（资料性） 实验室间精密度协作试验数据统计结果	8

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件是DZ/T XXXXX《伴生铟锗矿石化学分析方法》的第2部分，DZ/T XXXXX已经发布了以下部分：

——第1部分：铟、锗、镓、铋和镉含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第2部分：砷和锑含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法。

请注意本文件的某些内容可能涉及到专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：辽宁省地质矿产研究院有限责任公司、国家地质实验测试中心、中国地质调查局沈阳地质调查中心。

本文件主要起草人：张世涛、闵广全、陈海英、宋帅娣、赵恩好、刘晶晶、张妍、安子怡、王瑞敏、邵文军。

引 言

DZ/T XXXXX《伴生铟锗矿石化学分析方法》旨在确立普遍适用于伴生铟锗矿石的标准化学分析方法，标准系列以现代分析仪器为依托，同时分析测定多种元素，为分散元素矿产资源综合利用与地质找矿提供技术支撑。

DZ/T XXXXX拟由两个部分组成。

——第1部分：铟、锗、镓、铋和镉含量的测定 电感耦合等离子体质谱法。目的在于确立电感耦合等离子体质谱法测定伴生铟锗矿石中铟、锗、镓、铋和镉含量的分析方法；

——第2部分：砷和锑含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法。目的在于确立原子荧光光谱法测定伴生铟锗矿石中砷和锑含量的分析方法。

目前，分散元素矿石的分析方法以经典的化学分析方法为主体，没有应用电感耦合等离子体质谱仪等大型仪器同时测定多种元素的国家标准方法或者行业标准方法，本文件的建立填补了这方面的空白，完善了伴生铟锗矿石分析方法。

伴生铟锗矿石化学分析方法 第2部分：砷和锑含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了原子荧光光谱法测定伴生铟锗矿石中砷和锑含量的方法。

本文件适用于分散元素矿、多金属矿、铜矿、铅锌矿和银矿中砷和锑含量的原子荧光光谱法测定。方法检出限和测定范围见表1。

表1 方法检出限和测定范围

单位为微克每克

元素	方法检出限	测定范围
As	0.12	0.40~5 000
Sb	0.048	0.16~1 500

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 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

GB/T 6379.4 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

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

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品经王水水浴分解，在稀盐酸介质中，用硫脲-抗坏血酸进行预还原，同时掩蔽铜、铁、银等干扰元素，在氢化物发生器中，砷、锑被硼氢化钾还原为氢化物，由氩气导入石英炉原子化器中，在原子荧光光谱仪上测量砷、锑的荧光强度。按标准曲线法计算砷、锑的含量。

5 试剂和材料

警示——盐酸具有强挥发性和强腐蚀性，操作时应戴防腐蚀手套，防止与皮肤接触；硝酸具有强腐蚀性，操作时应戴防腐蚀手套，防止与皮肤接触。

说明：除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯化学试剂和符合GB/T 6682的分析实验室用水（一级水）。

5.1 氢氧化钾（NaOH）。

5.2 硼氢化钾（KBH₄）。

5.3 硫脲（CH₄N₂S）。

5.4 抗坏血酸。

5.5 盐酸（HCl）： $\rho=1.19$ g/mL。

5.6 硝酸（HNO₃）： $\rho=1.42$ g/mL。

5.7 氢氧化钾溶液（5 g/L）：称取 5 g 氢氧化钾（5.1）溶于水中，溶解后，用水稀释至 1 000 mL，摇匀。

5.8 硼氢化钾溶液（20 g/L）：称取 20 g 硼氢化钾（5.2）于配好的氢氧化钾溶液（5.7）中，摇匀，现用现配。

5.9 硫脲-抗坏血酸混合溶液（50 g/L）：称取 5 g 硫脲（5.3）和 5 g 抗坏血酸（5.4），溶于 100 mL 水中，摇匀，用时配制。

5.10 王水：取 3 份盐酸（5.5）与 1 份硝酸（5.6）均匀混合，现用现配。

5.11 王水溶液（1+1）：取 1 份王水（5.10）与 1 份水均匀混合，现用现配。

5.12 盐酸溶液（1+9）：用 1 份盐酸（5.5）与 9 份水混合。

5.13 单元素标准储备溶液：具体配制方法见附录 A；也可购买市售的有证单元素标准溶液。

6 仪器设备

6.1 原子荧光光谱仪：配有砷空心阴极灯和锑空心阴极灯。

6.2 控温鼓风干燥箱：常温至 250 °C，控温精度 ± 2 °C。

6.3 恒温水浴锅。

6.4 具塞比色管：容积 50 mL。

6.5 分析天平：感量 0.1 mg。

7 样品

7.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，加工样品的粒径应小于 97 μm 。

7.2 样品应在 105 $^{\circ}\text{C}$ 条件下预干燥 2 h~4 h，置于干燥器中，冷却至室温。

7.3 称取 0.2 g 样品，精确至 0.1 mg。

8 试验步骤

8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所用试剂应与样品试验取自同一试剂瓶，加入同等的量，采用与样品分解相同的试验步骤。

8.2 验证试验

随同样品分析相同类型、含量相近的标准物质，制备验证试验溶液。

8.3 平行试验

随同样品进行平行试验，平行试验与样品试验同时进行，采用相同的试验步骤。

8.4 样品分解

8.4.1 将样品（7.3）置于 50 mL 具塞比色管（6.4）中，加入少许水润湿样品，加入 10 mL 王水溶液（5.11），加塞摇匀于沸水浴中消解 1 h，中间摇动一次，取下冷却。

8.4.2 用盐酸溶液（5.12）稀释至刻度，摇匀后放置澄清。

8.4.3 根据样品中砷、锑含量，按表 2 分取相应体积样品溶液于 100 mL 容量瓶中，依次补加 10 mL 盐酸（5.5）、5 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液（5.9），用水稀释至刻度，摇匀。于室温下放置 30 min，待测。

表2 样品溶液分取体积

As含量范围 $\mu\text{g/g}$	Sb含量范围 $\mu\text{g/g}$	分取体积 mL
<125	<50	20
125~1250	50~500	10
1250~2500	500~1000	5
2500~5000	1000~1500	2.5

8.5 校准溶液系列的配制

直接用单元素标准储备溶液（5.13）配制单元素校准溶液。配制的单元素校准溶液的质量浓度和介质见表3。

表3 校准溶液的质量浓度和介质

单位为纳克每毫升

元素	系列0	系列1	系列2	系列3	系列4	系列5	溶液介质
As	0	10.0	50.0	100	200	500	10% HCl
Sb	0	5.00	10.0	50.0	100	200	10% HCl

注：校准溶液中元素质量浓度可根据测定溶液中的元素质量浓度在确定的检测范围内进行调整。

8.6 测定

- 8.6.1 仪器启动后，点燃原子化器炉丝，预热仪器不少于 30 min 至仪器稳定。
- 8.6.2 设置原子荧光光谱仪工作条件（见附录 B 中表 B.1），在原子荧光光度计上，盐酸溶液（5.12）为载流，硼氢化钾溶液（5.8）为还原剂，测定待测溶液，记录各元素的荧光强度。
- 8.6.3 绘制校准曲线：以标准空白溶液为零点，以多个质量浓度水平的校准溶液（8.5）建立校准曲线。
- 8.6.4 测定每批样品时，同时测定空白溶液（8.1）、验证试验溶液（8.2）和平行试验溶液（8.3）。

9 试验数据处理

样品中待测元素的含量以质量分数 $\omega(B)$ 计，数值以“ $\mu\text{g/g}$ ”表示时，按式（1）计算：

$$\omega(B) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times V_0}{V_1 \times m \times 1000} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- $\omega(B)$ ——样品中待测元素B的质量分数，单位为微克每克（ $\mu\text{g/g}$ ）；
- ρ ——测定溶液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ ng/mL ）；
- ρ_0 ——空白溶液（8.1）中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ ng/mL ）；
- V_0 ——制备溶液的总体积，单位为毫升（mL）；
- V_1 ——分取制备溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- V ——测定溶液的体积，单位为毫升（mL）；
- m ——称取样品的质量，单位为克（g）。

所得结果按GB/T 14505表示为：0.××× %、××× $\mu\text{g/g}$ 、××.× $\mu\text{g/g}$ 、×.×× $\mu\text{g/g}$ 、0.×× $\mu\text{g/g}$ 、0.0×× $\mu\text{g/g}$ 。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，选择 5 个不同类型、不同含量水平的试样，在 9 个实验室进行了方法精密度协作试验，9 家实验室对 5 个含量水平试样分别在重复性条件下测定 4 次结果统计得到的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 4 和附录 C 相关部分。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 4 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 4 所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 4 给出的水平范围内，其绝对差值不超过再现性限（ R ），超过再现性限的情况不超过 5%，再现性限（ R ）按表 4 所列方程式计算。

表4 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
As	260~4 900	$r=0.819 6m^{0.529 9}$	$R=1.039m^{0.659 6}$
Sb	95~1 293	$r=5.043+0.030 3m$	$R=11.687+0.072 7m$
注：精密度数据由9个实验室对5个水平的试样进行试验确定。			

11 正确度

按 GB/T 6379.4 规定的方法，选择 5 个不同类型、不同含量水平的标准物质，在 9 个实验室进行了方法正确度试验，得到的方法正确度数据参见附录 C 相关部分。

12 质量保证和控制

12.1 分析每批样品时，应同时采用空白试验、重复样分析、标准物质验证等方法进行质量保证与控制。

12.2 校准曲线一次拟合的相关系数大于或等于 0.999。

12.3 样品分解后，如不能在 48 小时内完成检测，需在样品溶液中加入一定量的酒石酸溶液，防止高含量锑发生水解，造成结果偏低。

12.4 分析质量控制执行地质矿产实验室质量管理规范（DZ/T 0130）。

附 录 A
(资料性)
元素标准储备溶液的配制

A.1 砷标准溶液 [ρ (As) =100 $\mu\text{g}/\text{mL}$]

准确称取 0.132 0 g 三氧化二砷于 250 mL 烧杯中，加入 25 mL 氢氧化钠溶液 (100 g/L)，加热溶解完全，用盐酸中和至微酸性，冷却，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.2 锑标准溶液 [ρ (Sb) =100 $\mu\text{g}/\text{mL}$]

准确称取 0.100 0 g 高纯锑粉于 250 mL 烧杯中，加入 25 mL 硝酸、3 g 酒石酸，低温溶解，冷却后，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

附 录 B
(资料性)
仪器的参考工作条件

以某原子荧光光谱仪为例，仪器参考工作条件见表B.1。

表 B. 1 原子荧光光谱仪参考工作条件

元素	灯电流/ (mA)	负高压/ (V)	载气流量/ (mL/min)	屏蔽气流量/ (mL/min)	积分时间/ (s)	原子化器高度/ (mm)
As	30	280	500	1 000	11	8
Sb	40	280	500	1 000	11	8

附 录 C
(资料性)

实验室间精密度协作试验数据统计结果

通过准确度协作试验得到的方法与结果的准确度（正确度和精密度）统计结果见表C.1~C.2。

表 C.1 伴生锑矿石样品中砷含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	2785	263	1240	4925	1489
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	2800	260	1242	4900	1500
相对误差 (RE) (%)	-0.527	1.314	-0.163	0.501	-0.759
重复性标准差 S_r ($\mu\text{g/g}$)	25.550	6.080	8.138	24.175	16.206
重复性变异系数 (%)	0.917	2.308	0.656	0.491	1.089
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) ($\mu\text{g/g}$)	72.266	17.198	23.019	68.377	45.837
再现性标准差 S_R ($\mu\text{g/g}$)	71.318	13.463	34.997	86.224	63.260
再现性变异系数 (%)	2.561	5.111	2.822	1.751	4.250
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) ($\mu\text{g/g}$)	201.719	38.078	98.985	243.878	178.926
$\gamma = S_R / S_r$	2.791	2.214	4.300	3.567	3.904
A	0.664	0.670	0.658	0.660	0.659
测量方法偏倚 (δ)	-14.750	3.417	-2.028	24.528	-11.389
$\delta - AS_R^a$	-62.086	-5.600	-25.046	-32.356	-53.056
$\delta + AS_R^a$	32.586	12.434	20.991	81.412	30.279

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。

表 C.2 伴生锑矿石样品中锑含量的协作试验统计结果

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
参加实验室数 (p)	9	9	9	9	9
可接受结果的实验室数 (p)	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y}) ($\mu\text{g/g}$)	605	97	120	1305	262
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	610	95	121	1293	260
相对误差 (RE) (%)	-0.847	2.544	-0.918	0.958	0.620
重复性标准差 S_r ($\mu\text{g/g}$)	8.527	3.178	2.357	14.652	5.293
重复性变异系数 (%)	1.410	3.263	1.966	1.122	2.023
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$) ($\mu\text{g/g}$)	24.117	8.990	6.667	41.441	14.972

表 C.2 伴生钢锆矿石样品中锑含量的协作试验统计结果（续）

统计参数	水 平				
	GBW07163	GBW07164	GBW07831	GBW07833	GBW07165
再现性标准差 S_R ($\mu\text{g/g}$)	17.654	5.885	7.576	37.678	12.684
再现性变异系数 (%)	2.919	6.042	6.320	2.886	4.849
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$) ($\mu\text{g/g}$)	49.932	16.647	21.429	106.570	35.877
$\gamma = S_R / S_r$	2.070	1.852	3.214	2.572	2.396
A	0.672	0.677	0.661	0.666	0.667
测量方法偏倚 (δ)	-5.167	2.417	-1.111	12.389	1.611
$\delta - AS_R^a$	-17.032	-1.566	-6.121	-12.688	-6.854
$\delta + AS_R^a$	6.699	6.400	3.898	37.466	10.077

^a AS_R 为测量方法偏倚的95%置信区间。