



中华人民共和国国家标准

GB/T 14352.8—2010
代替 GB/T 14352.8—1993

钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 8 部分：镍量测定

Methods for chemical analysis of tungsten ores and molybdenum ores—
Part 8: Determination of nickel 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 发布
中国国家标准化管理委员会



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:锆量测定;
- 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 8 部分。

本部分代替 GB/T 14352.8—1993《钨矿石、钼矿石化学分析方法 丁二肟-磺基水杨酸-氢氧化铵-氯化铵底液极谱法测定镍量》。

本部分与 GB/T 14352.8—1993 相比,主要变化如下:

- 增加火焰原子吸收光谱法测定镍量的方法;
- 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:黄光明、汤志云、江冶。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 14352.8—1993。



钨矿石、钼矿石化学分析方法 第8部分:镍量测定

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、钼矿石中镍量的测定方法。

本部分适用于钨矿石、钼矿石中镍量的测定。

测定范围:极谱法 $5 \mu\text{g/g} \sim 500 \mu\text{g/g}$ 的镍,火焰原子吸收分光光度法为 $10 \mu\text{g/g} \sim 1\,000 \mu\text{g/g}$ 的镍。

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,其随后所有的修订单(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 丁二肟-磺基水杨酸-氨水-氯化铵底液极谱法

3.1 原理

试料经碱熔、水浸取,镍、钴、铁等呈氢氧化物沉淀,可与锌、钨、钼、锡、砷、钒、镨等元素分离。在盐酸介质中,用磷酸三丁酯萃淋树脂分离大部分铁,在氨水-氯化铵-磺基水杨酸-丁二肟底液中,峰电位约为 -1.00 V (对饱和甘汞电极),用示波极谱导数部分测镍与丁二肟产生的催化波峰电流值,计算镍量。

3.2 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。

3.2.1 过氧化钠。

3.2.2 氢氧化钠。

3.2.3 磷酸三丁酯萃淋树脂(也可用聚三氟氯乙烯-磷酸三丁酯自制)。

3.2.4 无水乙醇。

3.2.5 高氯酸($\rho 1.67 \text{ g/mL}$),警告:易爆品,小心操作!

3.2.6 盐酸(1+1)。

3.2.7 盐酸(1+99)。

3.2.8 氢氧化钠溶液(10 g/L)。

3.2.9 磺基水杨酸溶液 $c[(\text{HO})(\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH})\text{SO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mol/L}$ 。

3.2.10 氨水溶液(1+1)。

3.2.11 氯化铵溶液 $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 5 \text{ mol/L}$ 。

3.2.12 丁二肟乙醇溶液(10 g/L)。

3.2.13 镍标准溶液:

GB/T 14352.8—2010

- a) 镍标准储备溶液 $[\rho(\text{Ni})=100.0 \mu\text{g}/\text{mL}]$:称取0.1000 g 金属镍(99.99%),置于100 mL 烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加入10 mL 硝酸(1+1)溶解,低温蒸干。用少量水洗去表面皿,加5 mL 盐酸(3.2.6),低温蒸干,重复一次。加入20 mL 盐酸(3.2.6)溶解镍盐,冷却,移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;
- b) 镍标准溶液 $[\rho(\text{Ni})=2.0 \mu\text{g}/\text{mL}]$:分取10.00 mL 镍标准储备溶液[3.2.13a)],置于500 mL 容量瓶中,用盐酸(3.2.7)稀释至刻度,摇匀。

3.3 仪器

3.3.1 分析天平:三级,感量0.1 mg。

3.3.2 示波极谱仪(参比电极:饱和甘汞电极),警告:应按照示波极谱仪的使用规程,避免汞可能引起的危害!

3.4 试样

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

3.4.2 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。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

根据试样中镍量按表 1 称取试料量,精确至 0.1 mg。

表 1 试料量

镍量/ ($\mu\text{g}/\text{g}$)	试料/ g	试液总体积/ mL	分取试液体积/ mL
5~20	0.5	—	—
>20~50	0.2	—	—
>50~100	0.2	50	10.00
>100~500	0.1	50	10.00

3.5.2 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。

3.5.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

3.5.4 试料分解

3.5.4.1 将试料(3.5.1)置于石墨坩埚(或刚玉坩埚)中,加 3 g 过氧化钠(3.2.1),搅匀,表面覆盖 1 g 过氧化钠(3.2.1),置于已升温的高温炉中, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 熔融 10 min,取出,冷却,放入 250 mL 烧杯中,加入约 100 mL 热水及 3 滴乙醇(3.2.4),煮沸 10 min,取下冷却,用中速滤纸过滤,用氢氧化钠溶液(3.2.8)洗涤烧杯及沉淀。沉淀用 15 mL 盐酸(3.2.6)溶解于原烧杯中,用热盐酸(3.2.7)洗净坩埚及滤纸。将承接液低温蒸干,脱水 30 min,取下,加入 10 mL~15 mL 盐酸(3.2.6),盖上表面皿,微热溶解干涸物。取下冷却(A 液)。

注:煮沸后体积不小于 70 mL。

3.5.4.2 根据镍的含量($>50 \mu\text{g}/\text{g}$),将溶液(A 液)用盐酸(3.2.6)移入 50 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。按表 1 分取试液,补加盐酸(3.2.6)至 15 mL(B 液)。

3.5.4.3 往溶液(A 液或 B 液)中加入约 2 g 磷酸三丁酯萃淋树脂(3.2.3),充分搅拌。若矿样铁含量高,可酌情多加几次磷酸三丁酯萃淋树脂(3.2.3),每次约 0.5 g,充分搅拌,直至溶液颜色褪至浅黄色为止。然后,在漏斗上用棉花过滤,用盐酸(3.2.6)洗涤,滤液用 50 mL 烧杯承接,加入 2 mL 高氯酸(3.2.5),加热至白烟冒尽,取下冷却。

3.5.4.4 加入 1 mL 盐酸溶液(3.2.6),盖表面皿微热。冷却后,加入 2.5 mL 碘基水杨酸溶液(3.2.9),摇匀,加入 3.3 mL 氨水溶液(3.2.10),摇匀,放置至室温后,加入 5 mL 氯化铵溶液(3.2.11)及 0.5 mL 丁二肟乙醇溶液(3.2.12),移入 25 mL 比色管中,用蒸馏水稀至刻度,摇匀,放置 30 min。

3.5.5 校准溶液系列配制

分取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00 mL 镍标准溶液[3.2.13b)],分别置于一组 25 mL 烧杯中,低温蒸至近干,以下操作按分析步骤(3.5.4.4)进行。

3.5.6 测定

倾出部分溶液于电解池中,选择适当的电流倍率,于起始电位为-0.80 V 处,用示波极谱仪导数部分进行校准溶液、试料溶液、空白试验溶液和验证试验溶液的测定,记录峰电流值。

3.5.7 校准曲线绘制

以镍量为横坐标,峰电流为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上查得相应的镍量。

3.6 结果计算

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

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

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得分取试料溶液的镍量,单位为微克(μg);

m_0 ——从校准曲线上查得空白的镍量,单位为微克(μg);

V ——试液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试料量,单位为克(g);

V_1 ——分取试料溶液体积,单位为毫升(mL)。

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

3.7 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
镍	17.9~231	$r=0.4215+0.1372m$	$R=1.5063+0.2406m$
注:本精密度数据是由 5 个实验室对 6 个水平的试样进行试验确定。			

4 火焰原子吸收分光光度法

4.1 原理

试样经氢氟酸、王水、高氯酸分解,用盐酸、硼酸溶液溶解盐类,在盐酸介质中,使用空气-乙炔火焰,于原子吸收分光光度计上,波长 232.0 nm 处,测定吸光度,计算镍量。

4.2 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。

4.2.1 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。

4.2.2 高氯酸(ρ 1.67 g/mL),警告:易爆炸,小心操作!

4.2.3 无水乙醇。

4.2.4 王水:盐酸(ρ 1.19 g/mL)+硝酸(ρ 1.42 g/mL)= 3+1,新鲜配制。

4.2.5 盐酸(1+1)。

4.2.6 硼酸溶液(60 g/L)。

4.2.7 镍标准溶液:

GB/T 14352.8—2010

a) 镍标准储备溶液 $[\rho(\text{Ni})=100.0 \mu\text{g}/\text{mL}]$:

称取 0.100 0 g 金属镍(99.99 %),置于 100 mL 烧杯中,盖上表皿,沿杯壁加入 20 mL 硝酸(1+1),加热溶解,低温蒸干。用适量水洗去表面皿,加入 5 mL 盐酸($\rho 1.19 \text{ g}/\text{mL}$),低温蒸干,重复一次。加入 10 mL 盐酸($\rho 1.19 \text{ g}/\text{mL}$)溶解镍盐,用水移入 1 000 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀;

b) 镍标准溶液 $[\rho(\text{Ni})=10.0 \mu\text{g}/\text{mL}]$:

分取 50.00 mL 镍标准溶液储备溶液[4.2.7a)],置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.3 仪器

4.3.1 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

4.3.2 原子吸收分光光度计,附镍空心阴极灯。

4.4 试样

4.4.1 按 GB/T 14505 的相关要求,加工试样粒径应小于 97 μm 。4.4.2 试样应在 105 $^{\circ}\text{C}$ 预干燥 2 h,含硫矿物的试样在 60 $^{\circ}\text{C}$ ~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。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

根据试样中镍量按表 3 称取试料量,精确至 0.1 mg。

表 3 试料量

镍量/ ($\mu\text{g}/\text{g}$)	试料量/ g
10~100	1
100~500	0.5
500~1 000	0.2

4.5.2 空白试验

随同试料做双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

4.5.3 校准试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

4.5.4 测定

将试料(4.5.1)置于聚四氟乙烯坩埚中,加入 10 mL 氢氟酸(4.2.1)、10 mL 王水(4.2.4)、0.5 mL 高氯酸(4.2.2),加盖,在低温电热板上微热 30 min,用适量水洗去盖子,继续在电热板上加热至高氯酸白烟冒尽。取下冷却,加入 5 mL 盐酸(4.2.5)、5 mL 硼酸溶液(4.2.6),温热溶解盐类。取下,冷至室温后,用水移入 50 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀,澄清。

注:有关说明见附录 A。

4.5.5 校准溶液系列配制

分取 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL、30.00 mL 镍标准溶液[4.2.7b)],分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(4.2.5)、5 mL 硼酸溶液(4.2.6),用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.6 测定

警告:应按照原子吸收分光光度计的使用规程点燃或熄灭空气-乙炔火焰,以避免可能引起的爆炸危险!

参照附录 A 表 A.1 仪器工作条件,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。

4.5.7 校准曲线绘制

以镍量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上查得相应的镍量。

4.6 结果计算

镍量以质量分数 $w(\text{Ni})$ 计,数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(2)计算:

$$w(\text{Ni}) = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得试料溶液的镍量,单位为微克(μg);

m_0 ——从校准曲线上查得空白溶液的镍量,单位为微克(μg);

m ——试料量,单位为克(g)。

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

4.7 精密度

方法精密度见表 4。

表 4 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
镍	17.8~40.4	$r=0.4067+0.0294m$	$R=1.6432+0.0191m$
注:本精密度数据是由 4 个实验室对 5 个水平的试样进行试验确定。			





附录 A
(资料性附录)
本部分的有关说明

A.1 使用塞曼原子吸收分光光度计的参考工作条件如表 A.1。

表 A.1 仪器参考工作条件

波长/ nm	灯电流/ mA	单色器通带/ nm	燃烧器高度/ mm	空气压力/ MPa	乙炔压力/ MPa
232.0	10	0.2	10.0	0.16	0.03

A.2 在本实验条件下,分别共存下列含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)的元素(离子),不影响镍的测定:钙、镁、铁、锌各(5 000),锰(4 000);钾、铝、铅、铬各(2 000);钠、钡、钨、钼、铜各(1 000);锂、铈、硼、硅、锡、钛、钒、钴、镉各(500);铋(400);砷、汞各(200);金、银各(100);铍、镓、铟、铊各(50);铷、铯(30);铂(20)。

www.tungsten.com.cn