ICS 73.080
CCS D50/59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0424.X—XXXX

石墨矿化学分析方法 第6部分：锗含量的测定 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法

Methods for chemical analysis of graphite ores- Part 6: Determination of germanium content Microwave digestion-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）

（完成时间：2025年8月26日）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX－XX－XX发布 XXXX－XX－XX实施

中华人民共和国自然资源部 发 布

目　　次

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》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。

本文件为DZ/T 0424《石墨矿化学分析方法》的第6部分。DZ/T 0424已经发布了以下7部分：

——第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠熔融－电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第2部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融－电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第3部分：铜、铅、锌、钴、镍和铬含量的测定 微波消解－电感耦合等离子体质谱法；

——第4部分：镧、铈等15个稀土元素和钪含量的测定 微波消解－电感耦合等离子体质谱法；

——第5部分：砷和铋含量的测定 微波消解－氢化物发生－原子荧光光谱法；

——第6部分：锗含量的测定 微波消解－氢化物发生－原子荧光光谱法；

——第7部分：硒含量的测定 微波消解－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/TC 93）归口。

本文件起草单位：河北省地质实验测试中心、国家地质实验测试中心、黑龙江省地质矿产实验测试研究中心、河北省地质矿产勘查开发局第三地质大队。

本文件主要起草人：胡艳巧、陈超、安子怡、刘爱琴、王英凯、梁水荣、孟建卫、王磊、王立平、张雪梅、王鹏、赵良成。

引　　言

石墨矿中锗是一种重要的稀有金属元素，具有广泛的应用价值。因此，准确测定石墨矿中的锗含量对于评估矿石资源的价值和开发潜力具有重要的意义。石墨化学性质稳定，常温常压下难以分解，现阶段尚未涉及稀有金属元素的测定。为了准确测定石墨矿中的锗含量，本文件采用硝酸、硫酸、高氯酸和氢氟酸在微波消解仪中对石墨矿进行消解，磷酸浸提－氢化物发生原子荧光光谱法测定锗含量，满足相关领域石墨矿元素测定的要求，在石墨矿元素分析测定方面将得到广泛应用。DZ/T 0424拟由多个部分构成，前9部分构成如下：

——第1部分：硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 碳酸钠熔融－电感耦合等离子体原子发射光谱法（DZ/T 0424.1-2022）。目的在于测定石墨矿中硅、铝等8个元素的含量，确定用碳酸钠熔融－电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅、铝等8个元素含量的相关规则。

——第2部分：钾、钠、硅、铝、钙、镁、铁、钛、锰和磷含量的测定 偏硼酸锂熔融－电感耦合等离子体原子发射光谱法（DZ/T 0424.2-2022）。目的在于测定石墨矿中硅、铝等10个元素的含量，确定用偏硼酸锂熔融－电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅、铝等10个元素含量的相关规则。

——第3部分：铜、铅、锌、钴、镍和铬含量的测定 微波消解－电感耦合等离子体质谱法（DZ/T 0424.3-2022）。目的在于测定石墨矿中铜、铅等6个元素的含量，确定用高温微波消解－电感耦合等离子体质谱法测定铜、铅等6个元素含量的相关规则。

——第4部分：镧、铈等15个稀土元素和钪含量测定 微波消解－电感耦合等离子体质谱法。目的在于测定石墨矿中镧、铈等15个稀土元素和钪的含量，确定用高温微波消解－电感耦合等离子体质谱法测定镧、铈等15个稀土元素和钪含量的相关规则。

——第5部分：砷和铋含量的测定 微波消解－氢化物发生－原子荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中砷和铋的含量，确定用高温微波消解－氢化物发生－原子荧光光谱法测定砷和铋含量的相关规则。

——第6部分：锗含量的测定 微波消解－氢化物发生－原子荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中锗的含量，确定用高温微波消解－磷酸浸提氢化物发生－原子荧光光谱法测定锗含量的相关规则。

——第7部分：硒含量的测定 微波消解－氢化物发生－原子荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中硒的含量，确定用高温微波消解－王水浸提氢化物发生－原子荧光光谱法测定硒含量的相关规则。

——第8部分：硅、铝、钙、镁、铁等主、次元素含量的测定 熔融制样－X射线荧光光谱法。目的在于测定石墨矿中硅、铝、钙、镁、铁等多种元素的含量，确定用X射线荧光光谱法测定硅、铝、钙、镁、铁等多种元素含量相关规则。

——第9部分：汞含量的测定 固体进样直接测汞法。目的在于测定石墨矿中汞的含量，确定用固体进样测汞仪测定汞含量相关规则。

石墨矿化学分析方法
第6部分：锗含量的测定 微波消解－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

本文件描述了微波消解－氢化物发生－原子荧光光谱法测定石墨矿中锗含量的方法。

本文件适用于石墨矿中锗含量的微波消解－氢化物发生－原子荧光光谱法测定。

本文件方法检出限及测定范围见表1。

表1 方法检出限及测定范围

单位为微克每克

元素	检出限	测定范围
锗（Ge）	0.067	0.22~ 12.0
注：方法检出限为全流程空白溶液12次测定结果的3倍标准偏差；测定下限为全流程空白溶液12次测定结果的10倍标准偏差，测定上限根据校准溶液系列最高点乘以稀释倍数并参照石墨矿样品中锗含量确定。		

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 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 0130.3 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分：岩石矿物样品化学成分分析

DZ/T 0451 地质实验测试标准方法研制技术导则

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

采用四酸微波消解样品，再用硼氢化钾（KBH_4）将样品溶液中的锗（Ge）还原为三价状态的易挥发的氢化物（GeH_3）。以氩气作载气，用锗高强度空心阴极灯为激发电源，发射锗元素的特征谱线，在一定范围内样品中待测元素的浓度与其荧光强度成正比，通过测量荧光强度来计算样品溶液中待测元素的质量浓度。

5 试剂或材料

警示—本文件中所使用的氢氟酸、高氯酸、硫酸等均具有强烈的化学腐蚀性和刺激性，应避免直接接触，相关操作应由具备正规实验室工作经验的人员在通风橱中进行。

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

5.1　氢氟酸（ρ=1.13 g/mL）。
5.2　硝酸（ρ=1.42 g/mL）。
5.3　高氯酸（ρ=1.67 g/mL）。
5.4　硫酸（ρ=1.84 g/mL）。
5.5　磷酸（ρ=1.68 g/mL）。
5.6　磷酸溶液（2+8）：采用 2 份磷酸（5.5）与 8 份水混合，现用现配。
5.7　硝酸溶液（1+1）：采用 1 份硝酸（5.2）与 1 份水混合，现用现配。
5.8　氢氧化钾溶液（ρ=5 g/L）：称取 5 g 氢氧化钾溶于 1000 mL 水中，摇匀，现用现配。
5.9　硼氢化钾溶液（ρ=20 g/L）：称取 20 g 硼氢化钾溶于 1000 mL 5 g/L 氢氧化钾溶液（5.8）中，摇匀，现用现配。
5.10　锗元素标准储备液（$\rho_{(Ge)}$=100 μg/mL）：称取已于 600 ℃ 灼烧 1h 二氧化锗 0.1441 g 置于 250 mL 塑料烧杯中，加水约 50 mL，加入 3 颗粒状氢氧化钠（约 4 mg），缓慢加热溶解后，冷却，移入 1000mL 容量瓶中，加入 20 mL 磷酸（5.5），用水稀释至刻度，摇匀。或直接购买有证标准溶液。
5.10.1　锗标准工作溶液（$\rho_{(Ge)}$=10 μg/mL）：移取 10 mL 锗的标准储备溶液（5.10）置于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸溶液（5.7），用水定容至刻度，摇匀。
5.10.2　锗标准工作溶液（$\rho_{(Ge)}$=0.50 μg/mL）：移取 5 mL 锗的标准储备溶液（5.10.1）置于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸溶液（5.7），用水定容至刻度，摇匀。
5.11　氩气：φ(Ar)≥99.995 %。

6　仪器设备

6.1　原子荧光光谱仪：附锗元素高强度空心阴极灯。
6.2　微波消解仪：微波消解仪测温范围常温～280 ℃，测压范围大气压～10 MPa。
6.3　耐高温高压消解管：改性的聚四氟乙烯材质（TFM），规格 100 mL，最高使用温度不大于 260 ℃，最大耐压不大于 10 MPa。
6.4　控温电热板：最高温度不小于 300 ℃，控温精度±5 ℃。
6.5　分析天平：感量 0.1 mg。
6.6　鼓风干燥箱：最高温度不低于 150 ℃，控温精度±5 ℃。

7　样品

7.1　按照 GB/T 14505 的相关规定，样品粒径应小于 74 μm。
7.2　样品应在 105 ℃±5 ℃ 鼓风干燥箱（6.6）中烘干 2 h～3 h，置于干燥器中，冷却至室温。
7.3　称取 0.1 g 样品，精确至 0.1 mg。

8　试验步骤

8.1　空白试验

随同样品进行不少于2份空白试验，所用试剂应取自同一批次，加入同等的量，制备全流程空白溶液。

8.2　验证试验

验证每次分析不少于2个同类型、含量相近的标准物质或采用加标方式进行，与样品同时分析。

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

将样品（7.3）置于耐高温高压消解管（6.3）中，加入3 mL硝酸（5.2），1.5 mL氢氟酸（5.1），1.5 mL高氯酸（5.3），3 mL硫酸（5.4），旋紧管盖，置入微波消解仪中，按微波消解程序工作条件（见表

2）进行消解。冷却后取出，缓慢打开管盖排气，将溶液转移至聚四氟乙烯烧杯中，用少量水冲洗消解管内壁和内盖，将聚四氟乙烯烧杯置于240℃控温电热板（6.4）上，蒸发至硫酸白烟冒尽，加入5 mL磷酸溶液（5.6）于120 ℃加热溶解盐类至溶液清亮，取下冷却，转移至10 mL聚乙烯容量瓶中，用磷酸溶液（5.6）稀释至刻度摇匀，放置澄清备用，此为样品溶液。

表 2　微波消解程序参考工作条件

升温时间 min	温度 ℃	保温时间 min	功率 W
25	240	40	1700

8.5　校准溶液配制

分取0.00 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL、2.40 mL锗标准工作液（5.10.2）于50 mL容量瓶中，用水冲洗内壁后，用磷酸溶液（5.6）稀释至刻度，摇匀，此校准溶液系列的浓度分别为0.00 μg/L、4.00 μg/L、8.00 μg/L、12.0 μg/L、16.0 μg/L、24.0 μg/L。

8.6　测定

8.6.1　仪器调试

按仪器操作说明书要求启动仪器，调节仪器各项参数使仪器达到最佳测量状态。以硼氢化钾溶液（5.9）作还原剂，以磷酸溶液（5.6）作载流，测定待测溶液，记录锗的荧光强度。仪器参考条件见附录A。

8.6.2　校准曲线绘制

分别以锗的质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制校准曲线。从校准曲线上查得相应样品溶液中的锗的质量浓度。

8.6.3　样品测定

按测定条件进行样品溶液（8.4）的测定，同时测定空白试验（8.1）验证试验（8.2）和平行试验溶液（8.3）。

9　试验数据处理

样品中Ge元素含量以质量分数ω（B）计，数值以微克每克（μg/g）表示，按式（1）计算：

$$\omega(B)=\frac{(\rho-\rho_0)}{m}\times V\times 10^{-3} \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品测定溶液中待测物质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_0——空白试验溶液中待测物质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；

V ——样品测定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试验用样品质量的数值，单位为克（g）；

计算结果按GB/T 14505表示为：XX.X μg/g、X.XX μg/g、0.XX μg/g。

10　精密度

10.1　按照 GB/T6379.2 规定的方法，8 家对 6 个含量水平样品测定统计结果见表 3。

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 3 给出的水平范围内，其绝对差值不超过重复性限(r)(置信概率 95%)。重复性限(r)按表 3 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 3 给出的水平范围内，其绝对差值不超过再现性限(R)(置信率 95%)，再现性限(R)按表 3 所列方程式计算。

10.4　从实验室间试验结果得到的统计数据见附录 B。

表 3　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（Ge）	0.34~1.78	r=0.0826m	R=0.163m

11　正确度

按照DZ/T 0451规定的方法，实验室内根据6件石墨矿样品锗元素含量进行加标测定，液体加标浓度为样品浓度的0.5倍～2倍。锗元素的加标回收率为93.38%～105%。

12　质量保证和质量控制

12.1　对于批量测量，需根据待测样品锗元素的含量，制作校准曲线，测量值应在曲线的线性范围之内，若超出校准曲线测量范围，通过稀释的方法使检测值落入校准曲线中。（稀释后的最低浓度应至少为10 倍方法检出限）。

12.2　校准曲线一次拟合相关系数γ≥0.999。

12.3　每测试 10 个～20 个样品溶液后，应校对检查工作曲线是否发生偏倚，以监控仪器的稳定性，提高测量的准确性。

12.4　重复样品抽取比例按 DZ/T 0130.3 执行。当过程失控，应查找原因，纠正错误后，重新进行校核。

附 录 A
（资料性）
仪器参考工作条件

以某原子荧光光谱仪为例，测定锗含量仪器参考工作条件见表A.1。

表A.1 原子荧光光谱仪测定条件

仪器参数	设定值
灯电流（mA）	80
负高压（V）	300
辅助灯电流（mA）	40
原子化器高度（mm）	8
载气流速（mL/min）	400
屏蔽气流速（mL/min）	900

附 录 B
（资料性）
实验室间试验结果的统计数据

根据GB/T6379.2采用8家协作实验室对6件石墨矿样品的测试结果进行统计分析，确定了测量方法的重复性限与再现性限，统计结果见表B.1。

表B.1 石墨矿样品中锗含量的重复性限和再现性限统计结果

统计参数	GBW03118	GBW03119	GBW03120	GBW(E)070030	CGL003	CDN-GR-2
参加实验室数（p）	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数（p）	8	8	8	8	8	8
总平均值（y-）/（μg/g）	1.33	1.27	0.34	1.78	1.45	1.52
重复性标准差（s_r）/（μg/g）	0.039	0.033	0.014	0.048	0.030	0.046
重复性变异系数/（%）	2.96	2.58	4.07	2.68	2.04	3.02
重复性限（r）（2.8×s_r）/（μg/g）	0.11	0.092	0.039	0.13	0.084	0.13
再现性标准差（s_R）/（μg/g）	0.063	0.086	0.018	0.087	0.12	0.068
再现性变异系数/（%）	4.72	6.77	5.41	4.88	8.02	4.49
再现性限（R）（2.8×s_R）/（μg/g）	0.18	0.24	0.051	0.24	0.33	0.19

参 考 文 献

[1] 岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析[M].第二分册，第四版.北京：地质出版社，2011.2。