**粗锌化学分析方法**

**第9部分 锗量的测定**

**苯芴酮分光光度法**

**（送审稿）**

**编制说明**

**昆明冶金研究院**

**2018-3-9**

《**粗锌化学分析方法第9部分：锗含量的测定苯芴酮分光光度法》**

**行业标准送审稿编制说明**

1. 工作简况
	1. 立项目的和意义

粗锌是锌金属精炼重要原料，粗锌的分析检测，国内外没有统一的标准，根据近年来生产、贸易及分析技术发展等要求，很有必要及时制定《粗锌化学分析方法》系列行业标准分析方法，为我国锌冶炼行业粗锌产品检验和质量异议的处理，提供标准方法和技术支持。

我国现行的GB/T 12681-2004 锌及锌合金化学分析方法系列标准是针对锌及锌合金产品的配套检测标准，由于粗锌杂质元素含量复杂，因此该系列标准不能满足粗锌生产和贸易检测需求。

分光光度法是锗元素检测常用分析方法，技术上稳定可靠，在国内外被广泛使用，适合作为粗锌中锗量测定的标准方法。同时，分光光度计在国内分析检测行业内普及范围广，易于获得，实用性强。因此，以此制定科学完善的分析标准，在生产、贸易过程中对杂质元素进行规范的检测和有效的质量控制，对锌产业的发展有积极的促进作用和长远的现实意义。

* 1. 任务来源

根据2017年国家有色金属标准化技术委员会《关于召开《粗锌化学分析方法》等13项有色重金属标准工作会议的通知》（有色标委[2017]10号）、《关于转发2017年第二批有色金属国家、行业协会标准制（修）订项目计划的通知》（有色标委[2017]31号）以及全国有色金属标准化技术委员会标准制修订工作安排，由昆明冶金研究院承担《粗锌化学分析方法 第9部分：锗含量的测定 胶束增溶分光光度法》（计划项目编号：2017-0142T-YS）的制定工作，任务完成时间为2019年。根据试验情况和会议代表的意见，标准名称更改为《粗锌化学分析方法 第9部分：锗量的测定 苯芴酮分光光度法》，更改后的名称更符合本分析方法的内容。

* 1. 起草单位

昆明冶金研究院创建于1953年，是国家高新技术企业、云南省创新型试点企业，是国家级企业技术中心——云南冶金集团股份有限公司技术中心的核心研发机构，是云南省选冶新技术重点实验室、国家博士后科研工作站、国家科技部国际合作基地的依托单位，同时也是云南省湿法冶金工程技术研究中心、云南省铝电解节能减排工程技术研究中心、云南省铅冶金工程技术研究中心、云南省锰系列产品工程技术研究中心及云南省多晶硅产业化关键技术工程研究中心的主要依托单位，拥有云南省锗钛系列高新技术产品的技术开发创新团队、云南省铝电解冶金新技术创新团队、云南省加压湿法冶金技术应用研究创新团队、昆明市低成本多晶硅技术创新团队和昆明市钛及钛产品开发科技创新团队。现有资源开发（选矿）、冶金、物质成分、分析测试、材料、工程设计和环保等多个研究部门，主要从事矿产资源开发利用、技术研发与技术服务；冶金、环保技术开发与服务；新材料研究与开发；采、选、冶工程设计、民用建筑设计；矿石及金属产品中多元素分析、合金材料相分析和结构测定；矿物组成与赋存状态、各种材料成份结构分析等。本院分析测试研究部现有教授级高工3人、高级工程师22人，具有优良的科研传统和较强的研究能力；配备了目前世界上最为高端的诸多精密分析仪器，拥有ICP-AES、ICP-MS、GD-MS（辉光放电质谱）、X射线荧光光谱仪、X射线衍射仪、MLA（矿物解离度定量测定仪）、电子探针、光电直读光谱、原子荧光、原子吸收、高频红外碳硫分析仪等多套设备，技术力量和人才实力非常雄厚。

* 1. 工作过程简况
1. 成立标准编制组

2016年12月，为了标准制定工作的顺利开展，昆明冶金研究院组织成立了《粗锌化学分析方法 第9部分：锗含量的测定 胶束增溶分光光度法》行业标准编制组，明确了工作指导思想，制定了工作原则，确定了编制组成员和任务分工、试验计划，由昆明冶金研究院编写了工作方案。编制组首先对收集的国内外资料进行分析整理和研讨，为标准的编制提供技术支撑和参考。与此同时，组织专业技术人员做了大量粗锌中锗的测定试验，对拟定的标准所涉及的内容、范围、实验步骤等内容进行了认真研讨，制定了标准讨论稿。

1. 征求意见稿

之后编制组广泛征求了相关行业管理部门、检测部门、生产企业、用户等单位的意见。截至2017年月，发出征求意见函份，收到回函份，其中包含建议或意见的有份。根据各企业、机构反馈的意见及前期实验情况和实验结果不断改进，又对标准文本的内容作了进一步的完善，形成了预审稿。

1. 送审稿

2017年5月18～20日，全国有色金属标准化技术委员会组织行业专家在韶关召开了讨论会，对标准预审稿进行充分讨论，代表对讨论稿提出以下几条意见：

* 对溶样过程的描述进行优化；
* 补充条件试验；
* 增加其它蒸馏装置的描述；
* 修改计算公式的表述；
* 分配了各单位应进行的验证试验。

编制组根据专家意见在全行业征集了试验情况，对标准征求稿进行了修改，形成了标准送审稿。

1. 编写原则和确定标准主要内容
2. 编写原则

本标准是在编制组试验研究的基础上，结合长期的生产实践情况来制定编写的，主要针对应用单位对粗锌中锗元素含量的检测需求为依据进行编制。本标准起草过程中遵循如下原则：

一是普遍适用性原则，根据国内粗锌生产和使用企业的具体情况，力求做到标准的合理性与实用性，标准规定的检测方法中实验仪器、试剂易购买，实验条件易达到，检测范围能普遍满足各行业对杂质含量的要求。

二是先进性和科学性的原则，实验结果具有可靠性，标准规定的检测方法在同一实验室检测结果应具有长期稳定性，不同实验室之间的检测结果具有一致性，标准能积极有效的规范粗锌中杂质含量的分析方法，也能满足国内外进出口贸易市场以及不同行业对粗锌杂质含量分析的需求。

三是规范性原则，标准在格式上严格按照GB/T1.1-2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则第4部分化学分析方法》的要求进行编写。

1. 确定标准主要内容

本标准是初次制定，之前没有粗锌化学分析的相关标准，本标准制定了锗元素的测定方法，使标准在粗锌的相关生产、贸易过程中充分发挥作用。

1. 标准主要内容
2. 标准题目的确定

本标准的内容拟定为《粗锌化学分析方法第9部分锗含量的测定苯芴酮分光光度法》，此题目完全能够高度概括标准主旨和中心，能够反映出作为行业基础标准的作用。

1. 范围

本标准规定了采用苯芴酮分光光度法测定粗锌中锗元素含量的分析检测方法，适用于粗锌中锗含量的测定。测定范围：0.0010%~0.50%之间。

1. 规范性引用文件

本标准引用最新的分析类基础标准（《GB/T8170数值修约规则与极限数值的表示及判定》、《GB/T6682分析实验室用水规格和试验方法》）。

1. 试剂

选用分析纯试剂，水为符合GB/T 6682标准规定的一级水。

1. 仪器设备

分光光度计

蒸馏装置，本着适用性与通用性及操作性的原则，本标准选用以下蒸馏装置，也可采用市售的其它蒸馏装置。



图1蒸馏装置图

说明：

1——电炉

2——250 mL锥形瓶

3——橡胶塞

4——φ8 mm玻璃管

5——100 mL比色管

6——冷却水槽

1. 分析步骤
2. **称样量**

称样量主要根据试样粒度、样品代表性、溶样时间长短、含量范围、仪器检出限决定。稀释体积主要根据测定范围决定。

1. 测定次数

样品测定过程中数据会有一定的波动，为了保证分析结果的准确性，所以规定至少独立称取两份试样进行同时测定，结果的波动应在允许差范围内，取其平均值。

1. 空白试验

所用试剂中或多或少都会含有一定量的锗。在分析高含量元素时，空白值对待测样品最终结果虽然有一定影响,但由于样品元素含量高,所以影响不大。但在分析低含量或超低含量元素时却影响很大，有时低元素的含量与空白值基本相当，甚至空白值会大于被分析样品的元素含量，因为空白值不仅影响测定下限，也影响灵敏度与精密度，因此要求在每批样品测量中必须连同空白样，一起测定,同时未知样品测量必须扣除空白值的影响，以提高分析的精密度和准确度。

1. 分析试液的制备

由于比色法测定锗含量的干扰元素主要是锌、砷、锑、锡、铁等元素，在粗锌样品中很常见且较锗含量要高，严重影响锗的测定，因此采用高锰酸钾与磷酸存在下蒸馏分离干扰元素。

1. 工作曲线的绘制

由于苯芴酮分光光度法灵敏度很高，显色范围0.06μg/mL~0.40μg/mL，曲线系列采用0μg/mL、0.08μg/mL、0.16μg/mL、0.24μg/mL、0.32μg/mL、0.40μg/mL6个点，以水调零用，1cm比色皿测定吸光度，减去“0”浓度标准溶液吸光度后，以吸光度为纵坐标，锗的质量为横坐标，绘制工作曲线。

1. 样品测量

为提高分析数据的准确性，在试料溶液的测定中，通常都要扣除试剂空白，再从工作曲线上查出试样的锗量。

1. **试验结果与讨论**
2. 测定波长的验证

在分光光度计上，选择400 nm~600 nm波长范围内，分别扫描标准空白及锗（0.24μg/ml）络合物的吸收光谱，在λ520 nm处，无干扰峰，且灵敏度完全满足分析要求，络合物在3小时内吸光度无变化。

1. 工作曲线确定

锗的质量浓度在0～0.40 μg/mL符合朗伯比尔定律，线性回归方程为y=0.02389x+0.16598，相关系数r=0.99934。

1. 溶样条件验证

粗锌样品，通常用稀硝酸可溶解完全，硅高时可滴加几滴氢氟酸溶解样品，在高锰酸钾存在下，利用磷酸沸点比硝酸高约90℃，可用磷酸赶尽硝酸，加入盐酸蒸馏分离可能存在的干扰。

1. 高锰酸钾的加入量

通过试验高锰酸钾(3.4.1)的加入量在0.3g~0.5g即可满足试验要求。赶尽硝酸后，加水溶液呈高锰酸钾的本色——紫红色，表明高锰酸钾过量，符合试验要求。

1. 亚硫酸钠的加入量验证

通过试验亚硫酸钠（3.4.2）的加入量在0.2~0.3g时，满足试验要求。

1. CTMAB**的加入量**

在不同CTMAB加入量下的回收率，数据见表1，在不同的锗含量条件下，CTMAB的加入量为2.5ml~5.0 mL时，回收率110%~100%，随着CTMAB加入量继续增加，回收率有下降趋势。因此， CTMAB的加入量确定为5.0 mL比较合适。

1. CTMAB加入量对回收率的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| CTMAB/ml | Ge/(μg/50ml) | 实测值/μg/50ml | 回收率/% |
| 1.0 | 4.0 | 3.67 | 91.63% |
| 2.5 | 8.0 | 8.83 | 110.34% |
| 5.0 | 12.0 | 12.20 | 101.69% |
| 7.5 | 16.0 | 15.07 | 94.19% |

于一组50ml容量瓶中各加入1.6 mL锗标准溶液（5μg/mL），各加入0.20g~0.30g亚硫酸钠，分别加入CTMAB(0.5%) 1.0、2.5、5.0、7.5、10ml，苯芴酮（0.06%）各3ml,并各补加5mL浓盐酸，以水稀释至刻度，摇匀，放置5~10min，于分光光度计波长520nm处测量吸光度，数据见表2，

1. CTMAB加入量对吸光度的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| CTMAB/ml | Ge/(μg/50ml) | 吸光度A |
| 0 | 0 | 0.141 |
| 1.0 | 8.0 | 0.310 |
| 2.5 | 8.0 | 0.354 |
| 5.0 | 8.0 | 0.331 |
| 7.5 | 8.0 | 0.319 |
| 10.0 | 8.0 | 0.318 |

由表2可知，CTMAB的加入量为2.5mL~5.0mL时，吸光度最大，随着CTMAB加入量继续增加，回收率有下降趋势。考虑到CTMAB的胶束增溶作用，因此， CTMAB的加入量确定为5.0 mL比较合适。

1. 苯芴酮的加入量

于一组50ml容量瓶中分别加入0.8、1.6、2.4、3.2 mL锗标准溶液（5μg/mL），各加入0.30g亚硫酸钠，各加入CTMAB(0.5%) 5.0ml，分别加入苯芴酮（0.06%）1.0、2.0、3.0、5.0ml，并各补加5ml浓盐酸，以水稀释至刻度，摇匀，放置5~10min，于分光光度计波长520nm处测量吸光度，计算在不同苯芴加入量下的回收率，数据见表3，由表3数据可知，在不同的锗含量条件下，苯芴酮的加入量为3.0 mL时，回收率100%左右，随着苯芴酮加入量继续增加，回收率在提高，考虑到吸光度的增加将导致工作曲线向下弯曲。因此，苯芴酮的加入量为3.0 mL比较合适。

1. **苯芴酮的加入量对回收率的影响**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 苯芴酮/ml | Ge/(μg/50ml) | 吸光度A |  | 实测值/μg/50ml | 回收率/% |
| 1.0 | 4.0 | 0.131 |  | -1.48 | -36.88% |
| 2.0 | 8.0 | 0.293 |  | 5.31 | 66.36% |
| 3.0 | 12.0 | 0.458 |  | 12.21 | 101.74% |
| 5.0 | 16.0 | 0.656 |  | 20.50 | 128.09% |

于一组50ml容量瓶中各加入1.6 mL锗标准溶液（5μg/mL），各加入0.20g~0.30g亚硫酸钠，各加入CTMAB(0.5%) 5.0ml，分别加入苯芴酮（0.06%）0.5ml、1.0、2.0、3.0、4.0ml、5.0ml，并各补加5ml浓盐酸，以水稀释至刻度，摇匀，放置5~10min，于分光光度计波长520nm处测量吸光度，测定结果见表4，由表4可知在苯芴酮的加入量为3.0mL时，吸光度最大，因此选择3.0 mL比较合适。

1. 苯芴酮的加入量对吸光度的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 苯芴酮/ml | Ge/(μg/50ml) | 吸光度A | 苯芴酮/ml | Ge/(μg/50ml) | 吸光度A |
| 0.5 | 0 | 0.021 | — | — | — |
| 1.0 | 8.0 | 0.165 | 1.0 | 0 | 0.052 |
| 2.0 | 8.0 | 0.264 | 2.0 | 0 | 0.102 |
| 3.0 | 8.0 | 0.335 | 3.0 | 0 | 0.164 |
| 4.0 | 8.0 | 0.391 | 4.0 | 0 | 0.247 |
| 5.0 | 8.0 | 0.448 | 5.0 | 0 | 0.316 |

1. **盐酸对吸光度的影响**

于一组50ml比色管中分别加入0.8、1.6、2.4、3.2 mL锗标准溶液（3.4.12），各加入0.30g亚硫酸钠，各加入CTMAB(3.4.9) 5.0ml、苯芴酮（3.4.10）3.0ml，分别补加盐酸（3.4.3）1.0、2.5、5.0、10.0ml，以水稀释至刻度，摇匀，放置5~10min，于分光光度计520nm处测量吸光度，计算在不同盐酸浓度下的回收率，数据见表5，由表5可知，在盐酸（3.4.3）加入量为5ml时，回收率最高，随着盐酸加入量继续增加，回收率下降。因此，盐酸的加入量为5.0 mL比较合适

1. **盐酸对回收率的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 盐酸/ml | Ge/(μg/50ml) | 实测值/μg/50ml | 回收率/% |
| 1.0 | 4.0 | 2.41 | 60.28% |
| 2.5 | 8.0 | 7.13 | 89.13% |
| 5.0 | 12.0 | 12.06 | 100.50% |
| 10.0 | 16.0 | 14.91 | 93.19% |

于一组50ml比色管中各加入1.6mL锗标准溶液（3.4.12），各加入0.20g~0.30g亚硫酸钠，各加入CTMAB(3.4.9) 5.0ml、苯芴酮（3.4.10）3.0ml，分别补加盐酸（3.4.3）0、1.0、2.5、5.0、7.5、10.0ml，以水稀释至刻度，摇匀，放置5~10min，于分光光度计520nm处测量吸光度，数据见表6，由表6可知在盐酸（3.4.3）加入量为5ml时，吸光度最大，随着盐酸加入量继续增加，吸光度下降。因此，盐酸的加入量为5.0 mL比较合适。

1. 盐酸对吸光度的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 盐酸/ml | Ge/(μg/50ml) | 吸光度A |
| 0 | 0 | 0.789 |
| 1.0 | 8.0 | 0.324 |
| 2.5 | 8.0 | 0.324 |
| 5.0 | 8.0 | 0.331 |
| 7.5 | 8.0 | 0.327 |
| 10.0 | 8.0 | 0.314 |

1. **溶液放置时间对吸光度的影响**

分取2 mL 锗标准溶液(3.4.12)于50mL容量瓶中，加入5ml盐酸（3.4.3），加入0.30g亚硫酸钠（3.4.2）、CTMAB(3.4.9 )5mL、苯芴酮（3.4.10）3mL，用水稀释至刻度，摇匀，放置5～10min，于分光光度计波长520nm处，以试剂空白调零，用1cm比色皿测定放置不同时间后的溶液吸光度。在没有任何杂质干扰的情况下，显色反应5 min后即可达到稳定，而随着时间的延长，吸光度有缓慢下降趋势。考虑到实际样品中杂质元素的干扰，放置10 min后即可进行测定。

1. 干扰离子
2. 硝酸根的干扰

在本试验中，锗与其它元素经蒸馏分离，不干扰测定，主要干扰离子为硝酸根，硝酸根在用磷酸发烟时已经赶尽（硝酸沸点122℃，磷酸沸点213℃），因此，本试验没有干扰。将本实验中的馏出液任取1个，于离子色谱上进行测定，未检出硝酸根离子。

1. 其它干扰。

取一组含锗蒸馏溶液(3#,4#,5#)，定容于100ml容量瓶中，经ICP测试；取同一组样品，同等称样量，经稀硝酸溶解后于ICP上测定，两组分析结果对比如表7。

1. **其它干扰元素**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 处理方式 | 元素浓度，μg/ml |
| Al | As | Cd | Cu | Fe | Pb | Sb | Sn | Zn |
| 3# | 蒸馏后测定 | 0.085 | <0.05 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.053 | <0.05 | <0.05 | <1 |
| 4# | 0.073 | <0.05 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.051 | <0.05 | <0.05 | <1 |
| 5# | 0.044 | <0.05 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | <1 |
| 3# | 直接测定 | 5.5 | 16.4 | 5.4 | 7.6 | 12.4 | 80 | 27.4 | 0.61 |  |
| 4# | 5.4 | 58 | 35 | 22 | 16 | 140 | 70 | 1.5 |  |
| 5# | 8 | 92 | 1.1 | 33 | 16 | 172 | 100 | 0.4 |  |

从表7得出，蒸馏后大部分元素都与锗分离完全，不干扰锗的测定。且从加标回收率试验中也得出此结论。

按表8称取一组试样于250ml锥形瓶中分别加入表8所列可能的混标干扰元素200μg、500μg、1000μg，并按试样方法进行溶解蒸馏，并分别定容于100ml容量瓶中，于ICP上进行测定，测定结果见表9。

1. **干扰试验**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 编号  | 加标量μg | 称样量g | 测量结果（ICP原始测量结果）,μg/ml |
| Al | As | Cd | Cr | Cu | Fe |
| 3# | 200 | 0.51 | 0.0126 | 0.0017 | -0.0001 | 0.0007 | 0.0002 | 0.0013 |
| 3# | 500 | 0.50 | 0.0055 | -0.0021 | 0 | 0.0003 | 0.0008 | -0.0007 |
| 3# | 1000 | 0.56 | 0.0074 | -0.0009 | 0.0001 | 0.001 | 0 | -0.0005 |
| 4# | 200 | 0.56 | 0.0138 | -0.021 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0002 |
| 4# | 500 | 0.52 | 0.0169 | -0.0177 | 0.0009 | -0.0002 | 0.0005 | -0.0011 |
| 4# | 1000 | 0.51 | 0.0148 | -0.0166 | 0.0002 | -0.0002 | 0.0009 | -0.0003 |
| 5# | 200 | 0.51 | 0.011 | -0.039 | 0.0001 | -0.0001 | 0.0003 | -0.0014 |
| 5# | 500 | 0.53 | 0.0133 | -0.0359 | 0.0003 | -0.0001 | 0.0009 | -0.001 |
| 5# | 1000 | 0.51 | 0.0094 | -0.0311 | 0.0002 | 0.0009 | 0.0002 | -0.0011 |
| 6# | — | 1.04 | 0.0157 | 0.0013 | 0.004 | 0.0007 | 0.0002 | -0.0013 |
| 　 |
| 编号  | 加标量μg | 称样量g | 测量结果（ICP原始测量结果）,μg/ml |
| Ni | Pb | Sb | Sn | Ti | V |
| 3# | 200 | 0.51 | -0.0002 | -0.0276 | -0.0057 | -0.0096 | 0.0002 | 0.0007 |
| 3# | 500 | 0.50 | -0.0001 | -0.0214 | -0.0122 | -0.0088 | 0.0001 | 0.0013 |
| 3# | 1000 | 0.56 | -0.0006 | -0.0214 | -0.0131 | -0.0091 | 0.0007 | 0.0009 |
| 4# | 200 | 0.56 | -0.0004 | -0.0196 | -0.016 | -0.0094 | 0.0004 | 0.0009 |
| 4# | 500 | 0.52 | -0.0004 | -0.0263 | -0.013 | -0.0052 | 0.0002 | 0.001 |
| 4# | 1000 | 0.51 | -0.0002 | -0.0188 | -0.0107 | -0.0069 | 0.0001 | 0.0018 |
| 5# | 200 | 0.51 | -0.0007 | -0.0208 | -0.0117 | -0.0019 | -0.0001 | 0.0003 |
| 5# | 500 | 0.53 | -0.0011 | -0.0214 | -0.0085 | -0.0085 | 0.0001 | 0.0007 |
| 5# | 1000 | 0.51 | -0.0005 | -0.0176 | -0.0088 | -0.0094 | -0.0001 | 0.0004 |
| 6# | — | 1.04 | -0.0006 | -0.0156 | -0.0068 | -0.0074 | -0.0001 | 0.0008 |

从表8中数据得出，Al、As、Cd、Cr、Cu、Fe 、Ni、Pb、Sb、Sn、Ti、V没有蒸出，对本方法没有干扰。

1. **精密度试验**

选取6个试验样品，每个样品独立分析11次，结果见表9。

1. **精密度试验结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | **6#** | **1#** | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.00077 | 0.0022 | 0.0053 | 0.0196 | 0.193 | 0.498 |
| 2 | 0.00067 | 0.0025 | 0.0051 | 0.0192 | 0.187 | 0.535 |
| 3 | 0.00062 | 0.0023 | 0.0048 | 0.0203 | 0.195 | 0.499 |
| 4 | 0.00075 | 0.0026 | 0.0049 | 0.0204 | 0.189 | 0.503 |
| 5 | 0.00065 | 0.0027 | 0.005 | 0.0196 | 0.185 | 0.512 |
| 6 | 0.00082 | 0.0026 | 0.0049 | 0.0193 | 0.201 | 0.494 |
| 7 | 0.00075 | 0.0024 | 0.0048 | 0.019 | 0.203 | 0.501 |
| 8 | 0.00063 | 0.0023 | 0.0051 | 0.0193 | 0.201 | 0.521 |
| 9 | 0.0008 | 0.0028 | 0.0052 | 0.0198 | 0.2 | 0.513 |
| 10 | 0.00072 | 0.0024 | 0.0053 | 0.0204 | 0.195 | 0.509 |
| 11 | 0.00085 | 0.0025 | 0.0049 | 0.0205 | 0.198 | 0.488 |
| 平均均值 | 0.00073 | 0.0025 | 0.0050 | 0.0198 | 0.195 | 0.507 |
| SD | 0.000079 | 0.00018 | 0.00018 | 0.00055 | 0.00611 | 0.0133 |
| RSD,% | 10.79 | 7.34 | 3.7 | 2.78 | 3.13 | 2.62 |

1. 加标回收率试验

在1#、2#、6#、0#试样中分别按表11加入锗标准溶液（3.4.12）进行加标标准回收率试验，分析结果见表10。

1. **加标回收试验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 称样量/g | 试样含锗量/µg | 加入量/µg | 测得量/µg | 回收率/% |
| 0#高纯锌 | 0.500 | 0.3 | 8.0 | 8.125 | 97.81% |
| 6# | 0.500 | 4 | 4.0 | 7.853 | 96.33% |
| 0.500 | 4 | 8.0 | 12.362 | 104.53% |
| 1# | 0.500 | 12.5 | 4.0 | 16.640 | 103.50% |
| 0.500 | 12.5 | 50.0 | 60.215 | 95.43% |
| 2# | 0.500 | 25 | 50.0 | 74.402 | 98.80% |
| 0.500 | 25 | 100.0 | 122.354 | 97.35% |

从表10中得出，加标回收率在95%~105%之间，满足测量要求。

1. 底液回收率试验

选取3#~5#试验样，一次蒸馏结束后，残液冷却后，补加10 mL水和10ml盐酸进行二次蒸馏试验，结果如表11，从表11中数据可知，残留的锗量也不影响分析数据的准确性。

1. 底液回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 称样量/g | 实际含量/% | 残留量/% | 测量方式 |
| 3# | 0.50 | 0.020 | 0.0003 | ICP |
| 0.50 | 0.020 | 0.0004 | 分光光度法 |
| 4# | 0.50 | 0.20 | 0.0010 | ICP |
| 0.50 | 0.20 | 0.0012 | 分光光度法 |
| 5# | 0.50 | 0.50 | 0.0015 | ICP |
| 0.50 | 0.50 | 0.0016 | 分光光度法 |

1. 比对验证试验

选择6个不同元素含量水平的粗锌试样，分别送往不同的实验室：云南驰宏锌锗、浙江华友钴业、广东先导材料、云南祥云飞龙、中金岭南等单位进行分析方法的复验和验证，6个单位分别提供了试验报告或复验报告，结果见表12。

1. 不同实验室的比对验证

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% |
| 昆明冶金研究院 | 浙江华友钴业 | 清远先导材料 | 中金岭南 | 云南驰宏锌锗 | 云南祥云飞龙 |
| 1# | 0.0022 | 0.0023 | 0.0028 | 0.0027 | 0.0022 | 0.0025 |
| 0.0025 | 0.0024 | 0.0027 | 0.0024 | 0.0023 | 0.0025 |
| 0.0023 | 0.0021 | 0.0026 | 0.0026 | 0.0022 | 0.0025 |
| 0.0026 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0024 | 0.0025 | 0.0026 |
| 0.0027 | 0.0026 | 0.0023 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0026 |
| 0.0026 | 0.0029 | 0.0023 | 0.0029 | 0.0022 | 0.0024 |
| 0.0024 | 0.0028 | 　 | 0.0025 | 0.0024 | 0.0027 |
| 0.0023 | 0.0024 | 　 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0028 |
| 0.0028 | 　 | 　 | 0.0024 | 0.0022 | 0.0027 |
| 0.0024 | 　 | 　 | 0.0027 | 0.0025 | 0.0026 |
| 0.0025 | 　 | 　 | 0.0027 | 0.0023 | 0.0028 |
| 平均 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0026 | 0.0023 | 0.0026 |
| 2# | 0.0053 | 0.0056 | 0.005 | 0.0049 | 0.0047 | 0.0049 |
| 0.0051 | 0.0053 | 0.0049 | 0.0051 | 0.0048 | 0.0049 |
| 0.0048 | 0.0055 | 0.005 | 0.0053 | 0.005 | 0.005 |
| 0.0049 | 0.0056 | 0.0045 | 0.0047 | 0.0051 | 0.0049 |
| 0.005 | 0.0054 | 0.0046 | 0.0046 | 0.005 | 0.0048 |
| 0.0049 | 0.0051 | 0.0049 | 0.0048 | 0.0049 | 0.0049 |
| 0.0048 | 0.0057 | 　 | 0.005 | 0.0049 | 0.0050 |
| 0.0051 | 　 | 　 | 0.0051 | 0.0048 | 0.0049 |
| 0.0052 | 　 | 　 | 0.0049 | 0.0048 | 0.0048 |
| 0.0053 | 　 | 　 | 0.0047 | 0.0051 | 0.005 |
| 0.0049 | 　 | 　 | 0.0053 | 0.0051 | 0.005 |
| 平均 | 0.005 | 0.0055 | 0.0048 | 0.0049 | 0.0049 | 0.0049 |
| 3# | 0.0196 | 0.0207 | 0.0191 | 0.0204 | 0.0177 | 0.0187 |
| 0.0192 | 0.0213 | 0.0195 | 0.0201 | 0.0179 | 0.0193 |
| 0.0203 | 0.0202 | 0.0185 | 0.0195 | 0.0188 | 0.02 |
| 0.0204 | 0.0208 | 0.019 | 0.0201 | 0.018 | 0.019 |
| 0.0196 | 0.0216 | 0.0201 | 0.0198 | 0.0182 | 0.0187 |
| 0.0193 | 0.0201 | 0.0178 | 0.0193 | 0.0185 | 0.0195 |
| 0.019 | 0.0203 | 　 | 0.0204 | 0.0184 | 0.019 |
| 0.0193 | 　 | 　 | 0.0195 | 0.0185 | 0.0195 |
| 0.0198 | 　 | 　 | 0.0198 | 0.0185 | 0.0195 |
| 0.0204 | 　 | 　 | 0.0203 | 0.0186 | 0.0191 |
| 0.0205 | 　 | 　 | 0.0205 | 0.0186 | 0.0191。 |
| 平均 | 0.0198 | 0.0207 | 0.019 | 0.02 | 0.0183 | 0.0192 |
| 4# | 0.193 | 0.1961 | 0.187 | 0.188 | 0.188 | 0.191 |
| 0.187 | 0.1939 | 0.196 | 0.196 | 0.188 | 0.192 |
| 0.195 | 0.1975 | 0.186 | 0.194 | 0.192 | 0.193 |
| 0.189 | 0.1968 | 0.191 | 0.201 | 0.19 | 0.194 |
| 0.185 | 0.1965 | 0.199 | 0.195 | 0.186 | 0.196 |
| 0.201 | 0.1985 | 0.198 | 0.184 | 0.186 | 0.187 |
| 0.203 | 0.1974 | 　 | 0.205 | 0.185 | 0.187 |
| 0.201 | 　 | 　 | 0.196 | 0.183 | 0.19 |
| 0.2 | 　 | 　 | 0.192 | 0.183 | 0.193 |
| 0.195 | 　 | 　 | 0.202 | 0.197 | 0.198 |
| 0.198 | 　 | 　 | 0.207 | 0.196 | 0.198。 |
| 平均 | 0.1952 | 0.1967 | 0.1928 | 0.1964 | 0.1885 | 0.1921 |
| 5# | 0.498 | 0.509 | 0.485 | 0.503 | 0.475 | 0.502 |
| 0.535 | 0.512 | 0.471 | 0.485 | 0.502 | 0.49 |
| 0.499 | 0.509 | 0.498 | 0.486 | 0.493 | 0.516 |
| 0.503 | 0.501 | 0.466 | 0.498 | 0.484 | 0.509 |
| 0.512 | 0.516 | 0.475 | 0.509 | 0.488 | 0.498 |
| 0.494 | 0.514 | 0.486 | 0.502 | 0.477 | 0.505 |
| 0.501 | 0.508 | 　 | 0.499 | 0.496 | 0.515 |
| 0.521 | 　 | 　 | 0.486 | 0.492 | 0.506 |
| 0.513 | 　 | 　 | 0.509 | 0.5 | 0.512 |
| 0.509 | 　 | 　 | 0.503 | 0.479 | 0.511 |
| 0.488 | 　 | 　 | 0.507 | 0.48 | 0.512。 |
| 平均 | 0.5066 | 0.5099 | 0.4802 | 0.4988 | 0.4878 | 0.5064 |
| 6# | 0.00077 | 　 | 0.00079 | 0.00078 | 　 | 0.00066 |
| 0.00067 | 　 | 0.00068 | 0.00067 | 　 | 0.00077 |
| 0.00062 | 　 | 0.00075 | 0.00081 | 　 | 0.00075 |
| 0.00075 | 　 | 0.00082 | 0.00074 | 　 | 0.0007 |
| 0.00065 | 　 | 0.00061 | 0.00075 | 　 | 0.00068 |
| 0.00082 | 　 | 0.00077 | 0.00069 | 　 | 0.00069 |
| 0.00075 | 　 | 　 | 0.00082 | 　 | 0.00074 |
| 0.00063 | 　 | 　 | 0.00077 | 　 | 0.00066 |
| 0.0008 | 　 | 　 | 0.00078 | 　 | 0.00068 |
| 0.00072 | 　 | 　 | 0.00066 | 　 | 0.0007 |
| 0.00085 | 　 | 　 | 0.00073 | 　 | 0.0072。 |
| 平均 | 0.0007 | 　 | 0.0007 | 0.0007 | 　 | 0.0007 |

1. 标准水平分析
	1. 标准水平简析

通过文献检索，网上查询，国内没有关于粗锌中锗含量的苯芴酮分光光检测方法的相关行业标准，在国外标准库中也没有查到欧盟标准或者国际标准，本标准制定了粗锌中锗元素含量测定方法，要求规定细致，能适应中国粗锌发展的需要。根据国内粗锌发展规模和生产水平，及本标准依据的国内、国际先进企业质量水平，确定该标准总体水平应为国际先进水平。

* 1. 标准创新点
	2. 本标准初次制定了粗锌中锗元素的分析方法。
	3. 本版标准提供了分光光度计分析粗锌时关于仪器参数设置的相关资料性附录，给粗锌分析者提供了更多的指导。
1. 与现行相关法律、法规、规章及相关标准的关系

本标准属于粗锌的化学分析方法标准，领域内没有强制性标准，本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

1. 专利及涉及知识产权

本文件起草过程中没有检索到专利和知识产权问题。

1. 重大意见分歧的处理和结果

无

1. 标准作为推荐性行业标准的建议

本标准为我国粗锌的化学分析方法标准之一，内容规定了粗锌中锗元素含量的分析方法和要求，通过试验结果表明，方法较简单、快速、实用，具有较好的精密度和准确度，能够满足粗锌产品中锗元素含量测定的要求，适用于用户对粗锌中锗含量进行分析检测要求，具有较好的适用性和科学性。因此，建议《粗锌化学分析方法第9部分锗含量的测定苯芴酮分光光度法》》作为推荐性行业标准发布实施。

1. 贯彻标准的措施建议

本标准为粗锌的化学分析方法标准之一，为使标准能更好地发挥作用，提高生产粗锌企业的产品质量水平，规范粗锌的国内外生产、使用以及进出口贸易中过程中杂质元素的检测方法。建议针对本标准制定切实可行的贯彻措施，做好宣传培训工作，使各相关单位的质检部门充分掌握标准中所规定的检测方法，并加强示范推广，让标准在粗锌的生产和应用过程中得以广泛推广。同时，对标准执行情况进行跟踪调查，及时发现标准执行中的问题，不断修改完善，提升标准水平，提高标准的科学性、合理性、协调性和可操作性。

1. 废止现行有关标准的建议

本标准为新制定标准，不影响其它标准的废止。

1. 其它应予说明的事项

无

1. 推广应用的预期效果

本标准是粗锌分析方法标准，将对我国粗锌的生产、贸易具有较强的指导作用，对保证行业内粗锌产品质量具有重要的作用。在理论成果方面，将形成完善规范的粗锌的化学分析方法，为粗锌产品质量控制提供技术保障，对提高我国粗锌的产品质量有积极的促进作用。

**粗锌分析方法行业标准编制组**

 **2018-3-9**