



中华人民共和国国家标准

GB/T 14506.1~14506.28—93

硅酸盐岩石化学分析方法

Methods for chemical analysis of silicate rocks

1993-06-19发布

1994-02-01实施

国家技术监督局 发布

中华人民共和国国家标准

硅酸盐岩石化学分析方法 氢氧化铵-氯化铵-磺基水杨酸-丁二肟 底液极谱法同时测定镍量和钴量

GB/T 14506.21-93

Silicate rocks—Determination of nickel and cobalt content
—Ammonium hydroxide-ammonium chloride-sulfosalicylic
acid-dimethyl glyoxime medium polarographic method

1 主题内容与适用范围

本标准适用于黑云母花岗岩、流纹岩、花岗闪长岩、石英角闪安山岩、橄榄玄武岩、辉长岩、粗安岩、霓霞正长岩、砂岩、页岩以及其他成分相近的硅酸盐岩石中镍和钴的测定。

测定范围：5~200 $\mu\text{g/g}$ 镍和钴。

本标准遵守 GB/T 14505 的规定。

2 引用标准

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

GB/T 14506.1 硅酸盐岩石化学分析方法 重量法测定吸附水量

3 方法提要

在 pH8~9 的氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液中，以磺基水杨酸络合铁、铝、钛等元素，从而避免了大量氢氧化物对微量镍、钴的吸附，加入少量丁二肟后，镍、钴产生灵敏的吸附催化电流，借以进行微量镍和钴的极谱测定。镍和钴的峰电位分别约为 -1.03V 和 -1.18V（对饱和甘汞电极）。镍和钴的含量在 0.2~10.0 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 之间时，峰高与浓度呈线性关系。

试样的前处理可以用两种方法：其一是试样用盐酸-硝酸-氢氟酸分解，硫酸或高氯酸冒烟后，用盐酸提取。其二是试样经碱熔融，水提取，滤出氢氧化物后，用盐酸溶解，然后进行极谱测定。

在测定条件下，当 25mL 体积中含镍和钴各 1 μg 时，分别加入 500 μg 锰，250 μg 二氧化钛，200 μg 锌，50 μg 铜、铅，10 μg 钒、砷（Ⅲ或Ⅴ）、铈、铋、锡，5 μg 铬、铟、镉、铊、铀，2 μg 钨，1 μg 钼，5mg 铁，10mg 铝时，均不影响镍和钴的测定。镍与钴之比为 1:12 和 50:1 时，相互不干扰。

4 试剂

4.1 过氧化钠。

4.2 氢氧化钠。

4.3 氢氧化钠溶液（1%）。

4.4 盐酸（ $\rho 1.19/\text{mL}$ ），优级纯。

4.5 盐酸（1+1）。

4.6 盐酸（1+99）。

国家技术监督局 1993-06-19 批准

1994-02-01 实施

- 4.7 硝酸(ρ 1.42g/mL),优级纯。
- 4.8 氢氟酸(ρ 1.15g/mL),优级纯。
- 4.9 高氯酸(ρ 1.67g/mL),优级纯。
- 4.10 无水乙醇。
- 4.11 磺基水杨酸溶液[$c(\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{COOH})\text{SO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O})=2\text{mol/L}$]:称取 102g 磺基水杨酸,置于 250mL 烧杯中,加水溶解,稀释至 200mL,搅匀。
- 4.12 氢氧化铵(55+45)。
- 4.13 氯化铵溶液[$c(\text{NH}_4\text{Cl})=5\text{mol/L}$]:称取 53.5g 氯化铵,置于 250mL 烧杯中,加水溶解,升至室温后,稀释至 200mL,搅匀。
- 4.14 丁二肟溶液(1%):无水乙醇溶液。
- 4.15 铁溶液:称取 1.430 0g 光谱纯三氧化二铁,置于 150mL 烧杯中,加入 5mL 盐酸(4.4),加热溶解后,用水移入 100mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 10mg 铁。
- 4.16 镍标准溶液:
- 4.16.1 称取 0.100 0g 高纯金属镍,置于 150mL 烧杯中,加入 10mL 硝酸(1+1),盖上表面皿,加热溶解后,用水吹洗表面皿后移去,蒸干,用盐酸(4.4)蒸干赶硝酸两次,每次 5mL。加入 10mL 盐酸(4.4)溶解盐类,用水移入 1 000mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 100.0 μg 镍。
- 4.16.2 移取 50.0mL 镍标准溶液(4.16.1),置于 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 10.0 μg 镍。
- 4.17 钴标准溶液:
- 4.17.1 称取 0.100 0g 高纯金属钴,置于 150mL 烧杯中,加入 10mL 盐酸(4.4),盖上表面皿,加热溶解后,用水吹洗表面皿后移去,移入 1 000mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 100.0 μg 钴。
- 4.17.2 移取 50.0mL 钴标准溶液(4.17.1),置于 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 10.0 μg 钴。
- 4.18 镍、钴混合标准溶液:移取 50.0mL 镍标准溶液(4.16.2)和 50.0mL 钴标准溶液(4.17.2),置于同一 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 1mL 含 1.0 μg 镍和 1.0 μg 钴。

5 仪器

示波极谱仪

参比电极:饱和甘汞电极。

6 试样

- 6.1 试样粒度应小于 74 μm 。
- 6.2 试样应在 105℃预干燥 2~4h,置于干燥器中,冷却至室温。
- 6.3 对易吸水的岩石,应取空气干燥试样,在称样的同时按 GB/T 14506.1 进行吸附水的测定,最终以干态计算结果。

7 分析步骤

7.1 测定数量

同一试样,在同一实验室,应由同一操作者在不同时间内进行 2~4 次测定。

7.2 试样量

- 7.2.1 酸溶时,称取 0.100 0g 试样,精确至 0.000 1g。镍钴含量大于 100 $\mu\text{g/g}$ 时,称取 0.050 0g 试样。
- 7.2.2 碱熔时,称取 0.500 0g 试样,精确至 0.000 1g。

7.3 空白试验

随同试样进行双份空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。

7.4 校正试验

随同试样分析同类型的标准试样。

7.5 测定

7.5.1 试样的分解

7.5.1.1 酸溶:将试样(7.2.1)置于50mL 聚四氟乙烯烧杯中,以少量水润湿,加入10mL 盐酸(4.4),盖上表面皿,置于电热板上,加热片刻,加入3mL 硝酸(4.7),继续加热,约半小时后,用水吹洗表面皿后移去,蒸发溶液至1mL 左右,加入5mL 氢氟酸(4.8)及0.5mL 高氯酸(4.9),低温加热至试样分解完全,蒸发至冒白烟,稍冷,用水吹洗杯壁,再蒸发至白烟冒尽,稍冷。

7.5.1.2 碱熔:将试样(7.2.2)置于石墨或优质高铝坩埚中,加入3g 过氧化钠(4.1),搅匀,再覆盖约1g 过氧化钠(4.1),或加3g 氢氧化钠(4.2)和1g 过氧化钠(4.1),加盖,放入高温炉中,从低温升至700℃,保持10min,取出,稍冷却;置于200mL 烧杯中,加入70mL 沸水及0.5mL 无水乙醇(4.10),盖上表面皿,立即置于小电炉上煮沸后移置在高温电热板上,保持沸腾状态约10min 以赶尽过氧化氢(注意:防止飞溅),取下,用水吹洗表面皿和杯壁,并加水至体积约为70mL,冷却后,用中速滤纸过滤,用氢氧化钠溶液(4.3)洗涤烧杯和沉淀,此时坩埚不必取出,滤液弃去。在原烧杯内加入10mL 盐酸(4.5),在小电炉上加热至近沸,搅动坩埚及盖,使附着的沉淀溶解,趁热倾入漏斗中溶解沉淀,用50mL 容量瓶承接,用热盐酸(4.6)洗净坩埚和盖、烧杯和滤纸,最后用热水洗数次。冷却后,用水稀释至刻度,摇匀。移取5.0或10.0mL 溶液,置于50mL 烧杯中,蒸干,低温脱水半小时,稍冷。

7.5.2 趁烧杯尚保持余热时(7.5.1.1或7.5.1.2),加入1mL 盐酸(4.5)溶解盐类,必要时加入少许水盖上表面皿加热助溶,加入2.5mL 碘基水杨酸溶液(4.11),搅匀,用水移入25mL 容量瓶中,加入3mL 氢氧化铵(4.12),摇匀,冷却;加入5mL 氯化铵溶液(4.13)及0.5mL 丁二肟溶液(4.14),用水稀释至刻度,摇匀。放置半小时。

注:底液中各组成的浓度不同程度影响溶液的pH,及镍、钴的峰高和峰电位,均应准确加入。

7.5.3 极谱测定

将部分溶液倾入电解池中,用示波极谱仪导数部分进行测定,起始电位为-0.86V,同时进行工作曲线的极谱测定。从工作曲线上查得相应的镍和钴的含量。

注:如果试样中镍、钴之比相差较大,同一溶液中的镍或钴之一与工作曲线上镍或钴量不相适应时,则在测定某一元素后,将试样溶液和试样空白溶液按比例稀释后,测定另一元素。

7.6 工作曲线的绘制

取0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL 镍和钴的混合标准溶液(4.18),分别置于一组25mL 容量瓶中,加入0.5mL 铁溶液(4.15),以下手续按第7.5.2~7.5.3分析步骤进行。分别以镍和钴量为横坐标,与其对应的峰高为纵坐标,绘制镍和钴的工作曲线。

注:在测定0.00mL 及试样空白溶液(7.3)时,在荧光屏上呈现试剂液,但其跨度较大,且不是尖锐的峰状,峰电位比镍和钴的峰电位相应后移。切勿误读为镍和钴的峰高。

8 分析结果的计算

8.1 按式(1)或式(2)计算镍和钴的含量:

8.1.1 酸溶分解试样

$$\text{Ni 或 Co}(\mu\text{g/g}) = \frac{m_1 - m_0}{m} \dots\dots\dots (1)$$

8.1.2 碱熔分解试样

$$\text{Ni 或 Co}(\mu\text{g/g}) = \frac{(m_1 - m_0) \cdot V}{m \cdot V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得试样溶液的镍或钴量, μg ;
 m_0 ——从工作曲线上查得试样空白溶液的镍或钴量, μg ;
 V ——试样溶液总体积, mL ;
 V_1 ——分取试样溶液体积, mL ;
 m ——试样量, g 。

8.1.3 分析结果以 $\times.\times\times.\times\times.\times.\times\times\times\mu\text{g/g}$ 表示。

9 精密度

精密度表

元素	水平范围, $\mu\text{g/g}$	重复性 r	再现性 R
镍	5.0~134	$r=0.320\ 5+0.132\ 6m$	$R=1.512\ 2+0.211\ 2m$
钴	5.0~92.0	$r=0.438\ 6+0.090\ 1m$	$R=0.427\ 5+0.251\ 9m$

本精密度数据是在 1988~1989 年,由七个实验室对十个水平的试样所做的实验中确定的。

附加说明:

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部岩矿测试技术研究所归口。

本标准由地质矿产部南京综合岩矿测试中心负责起草。

本标准主要起草人杨静勤。