



中华人民共和国国家标准

GB/T 14352.10—2010
代替 GB/T 14352.10—1993

钨矿石、钼矿石化学分析方法 第 10 部分：砷量测定

Methods for chemical analysis of tungsten ores and molybdenum ores—
Part 10: Determination of arsenic 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
中国国家标准化管理委员会

发布



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:锗量测定;
- 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 10 部分。

本部分代替 GB/T 14352.10—1993《钨矿石、钼矿石化学分析方法 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法测定砷量》。

本部分与 GB/T 14352.10—1993 相比,主要变化如下:

- 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:张培新、肖灵。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 14352.10—1993。



钨矿石、钼矿石化学分析方法 第10部分:砷量测定

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、钼矿石中砷量的测定方法。

本部分适用于钨矿石、钼矿石中砷量的测定。

测定范围:5 $\mu\text{g/g}$ ~1 500 $\mu\text{g/g}$ 的砷。

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,其随后所有的修改单(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 原理

试料用硝酸、硫酸分解,于硫酸介质中,在碘化钾存在下,用氯化亚锡将五价砷还原为三价砷,再用无砷锌粒将三价砷还原为气态砷化氢。逸出的砷化氢,用含有三乙醇胺的二乙基二硫代氨基甲酸银(Ag-DDTC)的三氯甲烷溶液吸收。Ag-DDTC中的银离子被还原成红棕色胶态银,在分光光度计上,于波长 530 nm 处测量吸光度,计算砷量。

4 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。

4.1 无砷锌粒(粒径为 2 mm~3 mm)。

4.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

4.3 三氯甲烷。

4.4 硫酸(1+1),警告:不当的稀释易发生危险。

4.5 碘化钾溶液(300 g/L)。

4.6 酒石酸溶液(500 g/L)。

4.7 氯化亚锡溶液(200 g/L):

称取 20 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加入 25 mL 盐酸(ρ 1.19 g/mL),加热溶解,冷却后用水稀释至 100 mL,投入 1 g 锡粒,贮于棕色瓶中。

4.8 硫酸铁铵溶液(20 mg Fe/mL):

称取 173 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,加入水和 10 mL 硫酸(4.4),搅拌溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.9 乙酸铅脱脂棉:

GB/T 14352.10—2010

将脱脂棉浸入含有乙酸溶液(体积分数 0.5%)—乙酸铅(100 g/L)的溶液中,浸透后取出,挤干,室温凉干后备用。

4.10 Ag-DDTC-三乙醇胺-三氯甲烷吸收液:

称取 2.0 g Ag-DDTC,置于盛有 485 mL 三氯甲烷(4.3)和 15 mL 三乙醇胺(1.12 g/mL)的棕色瓶中,加塞摇匀,使之溶解,放置过夜后使用。

注 1: Ag-DDTC 的制备:将硝酸银溶液(17 g/L)在不断搅拌下徐徐倒入等体积的二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(23 g/L)中。此时生成浅黄色的 Ag-DDTC 沉淀。沉淀用水倾洗三次,用布氏漏斗抽滤,并用水洗涤三次。沉淀置于 105 ℃~110 ℃烘箱内烘干,在玛瑙研钵中研细,贮存于棕色瓶中。

注 2: 放置过夜后如遇混浊或仍有未溶时,使用前过滤除去。

4.11 砷标准溶液:

a) 砷标准储备溶液[$\rho(\text{As})=100.0 \mu\text{g/mL}$]:称取 0.132 0 g 光谱纯三氧化二砷(警告:三氧化二砷为剧毒化学药品,用时小心!),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L)溶解,用硫酸(4.4)中和至微酸性,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;

注:三氧化二砷预先在 100 ℃~105 ℃烘 1 h,置于干燥器中冷至室温。

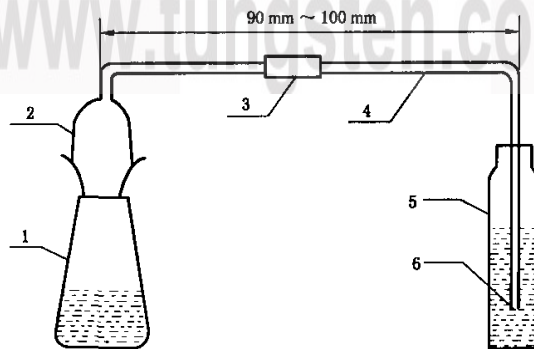
b) 砷标准溶液[$\rho(\text{As})=5.0 \mu\text{g/mL}$]:分取 25.00 mL 砷标准储备溶液[4.11a)],置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5 仪器和设备

5.1 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

5.2 分光光度计。

5.3 砷化氢发生器及吸收装置如图 1。



1——100 mL 锥形瓶;

2——带磨口塞玻璃球管(球径 12 mm~15 mm),内盛乙酸铅脱脂棉(4.9);

3——橡胶管;

4——导气管(内径 5 mm);

5——10 mL 带塞比色管;

6——导气管下口(内径 1 mm)。

图 1 砷化氢发生器及吸收装置

6 试样

6.1 按 GB/T 14505 的相关要求,加工试样粒径应小于 97 μm 。

6.2 试样应在 105 ℃预干燥 2 h,含硫矿物的试样在 60 ℃~80 ℃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。

7 分析步骤

7.1 试料

根据试样中砷量按表 1 称取试料量,精确至 0.1 mg。

表 1 试料量

砷量/ ($\mu\text{g/g}$)	试料量/ g	分取试液体积/ mL
<10	1	20.00
>10~100	0.5	20.00
>100~500	0.2	10.00
>500~1 000	0.1	10.00
>1 000~1 500	0.1	5.00

7.2 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。

7.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

7.4 试料分解

7.4.1 将试料(7.1)置于 150 mL 烧杯中,用适量水润湿,加入 10 mL~20 mL 硝酸(4.2),盖上表面皿,加热分解完全,用少量水洗去表面皿,蒸至小体积,加入 10 mL 硫酸(4.4),继续蒸发至冒浓白烟 3 min,取下冷却。用水吹洗杯壁,再继续冒浓白烟 5 min,取下冷却。用水吹洗杯壁,加入 15 mL 水,加热溶解,冷至室温,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.4.2 按表 1 分取试液(A 液),置于 100 mL 砷化氢发生瓶中,补足硫酸(4.4)至 6 mL,加入 3 mL 硫酸铁铵溶液(4.8)和 5 mL 酒石酸溶液(4.6),用水稀释至体积为 34 mL,加入 3 mL 碘化钾溶液(4.5)、3 mL 氯化亚锡溶液(4.7),放置 10 min~15 min。

注 1: 经硫酸两次冒烟,剩下硫酸(1+1)约 5 mL。

注 2: 每加一种试剂均应充分摇匀。

7.4.3 于砷化氢气体吸收管中加入 10.00 mL 吸收液(4.10),向砷化氢气体发生瓶中加入 5 g 无砷锌粒(4.1),立即塞紧瓶塞,接好吸收装置,反应 40 min。

7.4.4 反应后取出气体导管,用适量三氯甲烷(4.3)冲洗气体导管,洗液合并入吸收管中,并用三氯甲烷(4.3)稀释至 10 mL,加塞摇匀备测。

注: 有关说明参见附录 A。

7.5 校准溶液系列配制

分取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 砷标准工作溶液[4.11b)],分别置于一组砷化氢气体发生瓶中,加入 6 mL 硫酸(4.4)、3 mL 硫酸铁铵溶液(4.8)和 5 mL 酒石酸溶液(4.6),加水调整体积至 34 mL。加入 3 mL 碘化钾溶液(4.5)、3 mL 氯化亚锡溶液(4.7)。放置 10 min~15 min。以下按分析步骤(7.4.3~7.4.4)进行测定。

注: 每加一种试剂均应充分摇匀。

7.6 测定

在分光光度计上,用 1 cm 比色皿,以 Ag-DDTC-三乙醇胺-三氯甲烷吸收液(4.10)作参比,于波长 530 nm 处测量校准溶液、试料溶液、空白试验溶液和验证试验溶液的吸光度。

7.7 校准曲线绘制

以砷量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上查得相应的砷量。



GB/T 14352.10—2010

8 结果计算

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

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

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得分取试料溶液的砷量,单位为微克(μg);

m_0 ——从校准曲线上查得空白溶液的砷量,单位为微克(μg);

V ——溶液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试料量,单位为克(g);

V_1 ——分取溶液的体积,单位为毫升(mL)。

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

9 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
砷	9.93~347.9	$r=2.999\ 1+0.085\ 2\ m$	$R=3.620\ 6+0.163\ 7\ m$

注:本精密度数据是由 5 个实验室对 4 个水平的试样进行试验确定。



附录 A
(资料性附录)
有关说明

- A.1 加入酒石酸溶液和三乙醇胺溶液可消除 100 mg 铁、120 mg 镍、35 mg 钴的干扰,加入碘化钾溶液、氯化亚锡溶液以确保五价砷还原成三价砷,并可消除 15 倍于砷锑的干扰。
- A.2 锌粒纯度,粒度,还原时间均影响砷的回收率。
- A.3 在测定试料溶液中,25 mg 铜、1 mg 钴、5 mg 镍、20 mg 钛、5 mg 铅、1 mg 钨、4 mg 锰、10 mg 钙、10 mg 镁、60 mg 铁、0.2 mg 铋、0.5 mg 铌、1 000 mg 氟均不干扰测定。

www.tungsten.com.cn