

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

钨化学分析方法 第2部分：铋和砷含量的测定

原子荧光光谱法

Methods for chemical analysis of tungsten concentrates   
 Part 2:Determination of bismuth and arsenic content

Atomic fluorescence spectroscopy

讨论稿

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 63

**GB/T 4324.2－202X**

代替GB/T 4324.2-2012

**发 布**

1. 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》的规定起草。

本文件是GB/T 13747《钨化学分析方法》的第2部分。GB/T 4324已经发布了以下部分：

——第1部分：钨化学分析方法 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法

——第 部分：钨化学分析方法 镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法

——第2部分：钨化学分析方法 铋量的测定 氢化物原子吸收光谱法

——第3部分：钨化学分析方法 锡量的测定 氢化物原子吸收光谱法

——第4部分：钨化学分析方法 锑量的测定 氢化物原子吸收光谱法

——第5部分：钨化学分析方法 砷量的测定 氢化物原子吸收光谱法

——第6部分：钨化学分析方法 铁量的测定

——第7部分：钨化学分析方法 钴量的测定

——第8部分：钨化学分析方法 镍量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法 火焰原子吸收光谱法和丁二酮肟重量法法

——第10部分：钨化学分析方法 铜量的测定

——第11部分：钨化学分析方法 铝量的测定

——第12部分：钨化学分析方法 硅量的测定 氯化-硅钼蓝分光光度法

——第13部分：钨化学分析方法 钙量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

——第15部分：钨化学分析方法 镁量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法

——第17部分：钨化学分析方法 钠量的测定 火焰原子吸收光谱法

——第18部分：钨化学分析方法 钾量的测定 火焰原子吸收光谱法

——第19部分：钨化学分析方法 钛量的测定

——第20部分：钨化学分析方法 钒量的测定

——第21部分：钨化学分析方法 铬量的测定

——第22部分：钨化学分析方法 锰量的测定

——第23部分：钨化学分析方法 硫量的测定

——第24部分：钨化学分析方法 磷量的测定 铍为载带沉淀剂-钼蓝分光光度法

——第25部分：钨化学分析方法 氧量的测定 脉冲加热惰气熔融-红外吸收法

——第26部分：钨化学分析方法 氮量的测定 脉冲加热惰气熔融-热导法和奈氏试剂分光光度法

——第27部分：钨化学分析方法 碳量的测定

——第28部分：钨化学分析方法 钼量的测定

——第29部分：钨化学分析方法 氯化挥发后残渣量的测定 重量法

——第30部分：钨化学分析方法 灼烧损失量的测定 重量法

本文件代替GB/T4324.2—2012 《钨化学分析方法 第2部分：铋量的测定 氢化物原子吸收光谱法》及GB/T4324.5—2012《钨化学分析方法 第5部分：砷量的测定 氢化物原子吸收光谱法》，与GB/T4324.2.—2012和GB/T4324.5—2012相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 增加了要素“规范性引用文件”（见第2章）和“术语和定义”（见第3章）；

b) 增加原子荧光光谱法，铋和砷的检测下限分别由0.00003%和0.00005%均修改为0.00001%；

c) 将两个分析方法合并为一个；

d) 更改了“引用标准”（见第2章）；

e) 更改了“允许差”为“精密度”条款；

f) 增加了试验报告条款。

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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、赣州有色冶金研究所有限公司、赣州华兴钨制品有限公司。

本文件主要起草人：XXX、XXX

本文件及所代替文件的历次版本发布情况为：

1. ——GB/T 4324.2-1984、GB/T 4324.5-1984；
2. ——GB/T 4324.2-2012、GB/T 4324.5-2012；

本次为第2次修订。

引 言

1. 钨是一种重要的战略资源，以其作为重要工业原料生产的钨及钨合金由于具有高熔点、高比重、高硬度的特点，广泛应用于机械加工、冶金、采矿、电子电讯、建筑工业、兵器工业、航空航天等领域。GB/T 4324旨在通过实验研究过建立一套完整、切实可行、且适应于钨精矿产品生产和贸易需求的化学成分分析的方法标准。限于文件篇幅、使用需求、适用范围以及各分析方法之间的技术独立性等方面原因，GB/T 4324拟由18个部分组成。

——第1部分：钨化学分析方法 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法

——第 部分：钨化学分析方法 镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法

——第2部分：钨化学分析方法 铋和砷含量的测定 氢化物原子吸收光谱法及原子荧光光谱法

——第3部分：钨化学分析方法 锡量的测定 氢化物原子吸收光谱法

——第4部分：钨化学分析方法 锑量的测定 氢化物原子吸收光谱法

——

——第6部分：钨化学分析方法 铁量的测定

——第7部分：钨化学分析方法 钴量的测定

——第8部分：钨化学分析方法 镍量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法 火焰原子吸收光谱法和丁二酮肟重量法法

——第10部分：钨化学分析方法 铜量的测定

——第11部分：钨化学分析方法 铝量的测定

——第12部分：钨化学分析方法 硅量的测定 氯化-硅钼蓝分光光度法

——第13部分：钨化学分析方法 钙量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

——第15部分：钨化学分析方法 镁量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法

——第17部分：钨化学分析方法 钠量的测定 火焰原子吸收光谱法

——第18部分：钨化学分析方法 钾量的测定 火焰原子吸收光谱法

——第19部分：钨化学分析方法 钛量的测定

——第20部分：钨化学分析方法 钒量的测定

——第21部分：钨化学分析方法 铬量的测定

——第22部分：钨化学分析方法 锰量的测定

——第23部分：钨化学分析方法 硫量的测定

——第24部分：钨化学分析方法 磷量的测定 铍为载带沉淀剂-钼蓝分光光度法

——第25部分：钨化学分析方法 氧量的测定 脉冲加热惰气熔融-红外吸收法

——第26部分：钨化学分析方法 氮量的测定 脉冲加热惰气熔融-热导法和奈氏试剂分光光度法

——第27部分：钨化学分析方法 碳量的测定

——第28部分：钨化学分析方法 钼量的测定

——第29部分：钨化学分析方法 氯化挥发后残渣量的测定 重量法

——第30部分：钨化学分析方法 灼烧损失量的测定 重量法

钨化学分析方法序列标准化文件主要依据钨产品标准中技术指标而起草。国家标准《钨化学分析方--铋量的测定》（GB/T 4324.2-2012）和《钨化学分析方--砷量的测定》（GB/T 4324.5-2012）自颁布实施以来已有10年，随着近年来客户对氧化钨等钨制品要求不断提高，以便生产出性能更优的合金产品，这就促使钨行业上下游客户对产品检测的准确性和效率提出了更高的要求，另外通过合并试样处理方法能提高分析效率，加之分析技术的进步，新设备及新方法的研制成功，使得对原有分析方法进行修订成为必要。

钨化学分析方法

第2部分：铋量和砷量的测定

1 范围

本文件规定了钨粉、钨条、三氧化钨、蓝色氧化钨、紫色氧化钨、碳化钨、钨酸、偏钨酸铵、仲钨酸铵中铋和砷含量的测定方法。

本文件适用于钨粉、钨条、三氧化钨、蓝色氧化钨、紫色氧化钨、碳化钨、钨酸、偏钨酸铵、仲钨酸铵中铋、砷含量的测定。包含二个方法。方法:1：铋测定范围：0.00003％～0.020%。，砷测定范围：0.00005％～0.020%；方法2：铋测定范围：0.00001％～0.020%。，砷测定范围：0.00001％～0.020%；测定范围重叠部分以方法2为仲裁分析方法。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法1： 氢化物原子吸收光谱仪

4.1铋量的测定

4.1.1 原理

钨粉、钨条、蓝色氧化钨、细、中颗粒碳化钨用过氧化氢及氢氧化钠分解；三氧化钨、钨酸、仲钨酸铵、偏钨酸铵用氢氧化钠分解；紫色氧化钨、粗颗粒碳化钨灼烧成三氧化钨后用氢氧化钠分解。用柠檬酸络合主体钨，在硫酸介质中，用硫脲消除干扰，经流动注射-氢化物发生器与原子吸收光谱仪联用测定铋量。

4.1.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和符合GB/T 6682要求的实验室二级水。

4.1.2.1 过氧化氢（ρ1.10g/mL），优级纯。

4.1.2.2 硝酸（ρ1.42g/mL），优级纯。

4.1.2.3 硝酸（1+9），优级纯。

4.1.2.4 氢氧化钠溶液（200g/L），优级纯。

4.1.2.5 柠檬酸溶液（500g/L）。

4.1.2.6 硫酸（1+3），优级纯。

4.1.2.7 硫脲溶液 (100g/L)。

4.1.2.8 抗坏血酸溶液（100g/L）。用时现配。

4.1.2.9 硼氢化钾溶液（15g/L）：称取3g硼氢化钾和0.6g氢氧化钠，溶于200mL水中。用时现配。

4.1.2.10 钨基体:与试样组成相似，且不含被测元素或含量极微。

4.1.2.11 铋标准贮存溶液：称取0.1000g金属铋（99.99%以上），置于200mL烧杯中，加10mL硝酸（4.1.2.2），加热溶解，移至1000mL容量瓶中，冷却至室温。用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含0.1mg铋。

4.1.2.12 铋标准溶液A：移取10.00mL铋标准溶液（4.1.2.11）于200mL容量瓶中，用硝酸（4.1.2.3）稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含5μg铋。

4.1.2.13 铋标准溶液B：移取20.00mL铋标准溶液（4.1.2.12）于200mL容量瓶中，用硝酸（4.1.2.3）稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含0.5μg铋。

4.1.2.14 酚酞溶液（10g/L）:称取1g酚酞溶于100m无水乙醇溶液中。

4.1.2.15 硫酸载液（1+99）。

4.1.3 仪器设备

4.1.3.1 原子吸收光谱仪，附铋空心阴极灯，分析波长223.1nm。

4.1.3.2 流动注射氢化物发生器

4.1.3.2.1 原子化温度:800℃～850℃。

4.1.3.2.2 载气：氮气（纯度≥99.99%以上），输出压强0.25MPa，流量200mL/min。

4.1.3.3 当仪器（4.1.3.1）和仪器（4.1.3.2）联用之后，在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——特征浓度：在与测量溶液基体相一致的溶液中，铋的特征浓度应不大于0.4ng/mL。

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度平均吸光度的0.5%。

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于0.7。

4.1.4 试样

4.1.4.1 钨条应粉碎并通过0.125mm筛网。

4.1.4.2 细颗粒碳化钨平均粒度为1μm～3μm，中颗粒碳化钨平均粒度大于3μm～9μm，粗颗粒碳化钨平均粒度大于9μm。

4.1.5 试验步骤

4.1.5.1 试料

按表1称取试样，精确至0.0001g。

表1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *w*  % | 称样量  g | 分取试液体积  mL |
| 0.00003～0.00025 | 1.00 | —— |
| >0.00025～0.0010 | 0.20 | —— |
| >0.0010～0.0050 | 0.50 | 10.00 |
| >0.0050～0.020 | 0.20 | 5.00 |

4.1.5.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

4.1.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。称取与试样等质量的钨基体（4.1.2.10），随同试料做空白试验。

警告—加热过氧化氢空白时，溶液体积应始终保持不少于5mL（中间反复加水2～3次）,以防过氧化氢爆炸。

4.1.5.4 测定

4.1.5.4.1 试料的处理

4.1.5.4.1.1 钨粉、钨条：将试料(4.1.5.1)置于100mL烧杯中，以少量水润湿，分次加入8mL～10mL过氧化氢（4.1.2.1），待剧烈反应停止后，置于电炉上加热至样品完全溶解，加热蒸至近干。沿杯壁冲洗少量水，加5mL氢氧化钠溶液（4.1.2.4），在电炉上溶解至清亮并冒大气泡，取下冷却。

4.1.5.4.1.2 三氧化钨、钨酸、偏钨酸铵、仲钨酸铵：将试料(4.1.5.1)置于100mL烧杯中，用少量水润湿，加入5mL氢氧化钠溶液(4.1.2.4)，在电炉上溶解至清亮并冒大气泡，取下冷却。

4.1.5.4.1.3 蓝色氧化钨、细、中颗粒碳化钨：将试料（6.1）置于100mL烧杯中，用少量水润湿，加入10mL～30mL过氧化氢（4.1.2.1），加热蒸至近干。沿杯壁冲洗少量水，加5mL氢氧化钠溶液（4.1.2.4），在电炉上溶解至清亮并冒大气泡，取下冷却。

4.1.5.4.1.4 紫色氧化钨、粗颗粒碳化钨：将试料（4.1.5.1）置于100mL石英锥形瓶中，于750℃高温炉中氧化完全，以下按4.1.5.4.1.3项进行。

4.1.5.4.2 将溶液移至100mL容量瓶中。

4.1.5.4.3 当铋含量小于或等于0.0010%时，按6.4.5进行。

4.1.5.4.4 用水稀释至刻度，摇匀。分取10mL溶液于100mL烧杯中。

4.1.5.4.5 加入8mL柠檬酸溶液（4.1.2.5），混匀，冷却。加入1～2滴酚酞溶液(4.1.2.14)，用氢氧化钠溶液（4.1.2.4）调至红色，在不断摇动下，加入6mL硫酸（4.1.2.6），用水稀释至约40mL，于低温电炉上加热，保持微沸5min以上（注意不要飞溅，保持体积不小于30mL），冷却至室温。加入5mL硫脲溶液（4.1.2.7）、5mL抗坏血酸溶液（4.1.2.8），将溶液移至100mL容量瓶中，用水洗涤烧杯两次并将液体移至容量瓶中,用水稀释至刻度，摇匀。

4.1.5.4.6 将试样连同空白溶液在原子吸收光谱仪上，经流动注射—氢化物发生器，于波长223.1nm处，测量其吸光度。

4.1.5.4.7 在工作曲线上查出相应的铋的质量浓度。

4.1.5.5 工作曲线的绘制

4.1.5.5.1 按表1试样量称取钨基体（4.1.2.10）,分别置于一组100mL烧杯中，按表2加入铋标准溶液（4.1.2.12或4.1.2.13）。以下根据试样种类分别按4.1.5.4.5—4.1.5.4.6项进行。

4.1.5.5.2 减去试剂空白溶液的吸光度，以铋质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

表2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *W*  % | 0.00003～0.0010 | ＞0.0010～0.0050 | ＞0.0050～0.020 |
| 铋标准溶液 | 3.13 | 3.12 | 3.12 |
| 铋标准溶液加入量  mL | 0 | 0 | 0 |
| 0.50 | — | — |
| 1.00 | 1.00 | 2.00 |
| 2.00 | 2.00 | 4.00 |
| 3.00 | 3.00 | 6.00 |
| 4.00 | 4.00 | 8.00 |
| 5.00 | 5.00 | 10.00 |

4.1.5 试验数据处理

铋含量以铋的质量分数*wBi*计，数值以%表示，按公式（1）计算：

…………………………（1）

式中：

*ρ1*——从工作曲线上计算得到试液中经空白校正的铋的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*v*——试液定容的的体积，单位为毫升（mL）；

*v1*——试液测定的体积，单位为毫升（mL）；

*v2*——试液分取的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试样量，单位为克（g）。

4.1.6 精密度

4.1.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%。重复性限（r）按以下数据采用线性内插法求得：

表3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*  % | 0.000052 | 0.00049 | 0.0050 |
| *r*  % | 0.000006 | 0.00005 | 0.0005 |

4.1.6.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表4所列允许差。

表4

|  |  |
| --- | --- |
| *w*  % | 允许差  % |
| 0.00003～0.00020 | 0.00002 |
| >0.00020～0.00080 | 0.00006 |
| >0.00080～0.0020 | 0.0002 |
| >0.0020～0.0050 | 0.0005 |
| >0.0050～0.0100 | 0.0011 |
| >0.0100～0.0200 | 0.0021 |

4.2 砷量的测定

4.2.1 原理

钨粉、钨条、蓝色氧化钨、细、中颗粒碳化钨用过氧化氢及氢氧化钠分解；三氧化钨、钨酸、仲钨酸铵、偏钨酸铵用氢氧化钠分解；紫色氧化钨、粗颗粒碳化钨灼烧成三氧化钨后用氢氧化钠分解。以磷酸络合钨，在盐酸介质中，用硫脲、抗坏血酸和三氯化钛将五价砷还原成三价，经流动注射-氢化物发生器与原子吸收光谱仪联用测定砷量。

4.2.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.2.2.1 过氧化氢（ρ1.10g/mL），优级纯。

4.2.2.2 磷酸（ρ1.69g/mL）。

4.2.2.3 氢氧化钠溶液（100g/L）。

4.2.2.4 盐酸（1+4）。

4.2.2.5 硫脲溶液（100g/L）。

4.2.2.6 抗坏血酸溶液（50g/L）。

4.2.2.7 三氯化钛溶液：移取10mL浓三氯化钛溶液[15%～20%(w/w)]，以盐酸（1+9）稀释至100mL。用时现配。

4.2.2.8 硼氢化钾溶液（10g/L）：称取2g硼氢化钾和0.6g氢氧化钠，溶于200mL水中。用时现配。

4.2.2.9 钨基体：应与试样性质基本相似，并且不含被测元素或含量极微。

4.2.2.10 砷标准贮存溶液：称取0.1320 g预先经110℃烘干之三氧化二砷基准试剂，置于烧杯中，加1mL氢氧化钠溶液（4.2.2.3）溶解，用盐酸（1+9）中和，移至1000mL的容量瓶中，用盐酸（1+9）稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含0.1mg砷。

4.2.2.11 砷标准溶液A：移取10.00mL砷标准贮存溶液(4.2.2.10)于200mL的容量瓶中，用盐酸溶液（1+9）稀至刻度，摇匀，此溶液1mL含5μg砷。

4.2.2.12 砷标准溶液B：移取20.00 mL砷标准溶液A(4.2.2.11)于200mL的容量瓶中，用盐酸溶液（1+9）稀至刻度，摇匀，此溶液1mL含0.5μg砷。

4.2.2.13 酚酞溶液（10g/L）：称取1g酚酞溶于100mL无水乙醇溶液中。

4.2.2.14 盐酸载液（1+99）。

4.2.3 仪器设备

4.2.3.1 原子吸收光谱仪，附砷空心阴极灯，分析波长197.3nm。

4.2.3.2 流动注射氢化物发生器

4.2.3.2.1 原子化温度:800℃～850℃。

4.2.3.2.2 载气：氮气（纯度≥99.99%以上），输出压强0.25MPa，流量200mL/min。

4.2.3.3 当仪器（4.2.3.1）和仪器（4.2.3.1）联用之后，在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——特征浓度：在与测量溶液基体相一致的溶液中，铋的特征浓度应不大于0.4ng/mL。

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度平均吸光度的0.5%。

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于0.7。

4.2.4 试样

4.2.4.1 钨条应粉碎并通过0.125mm筛网。

4.2.4.2 细颗粒碳化钨平均粒度为1μm～3μm，中颗粒碳化钨平均粒度大于3μm～9μm，粗颗粒碳化钨平均粒度大于9μm。

4.2.5 试验步骤

4.2.5.1 试料

按表1称取试样，精确至0.0001g。

表1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *w*  % | 称样量  g | 分取试液体积  mL |
| 0.00003～0.00025 | 1.00 | —— |
| >0.00025～0.0010 | 0.20 | —— |
| >0.0010～0.0050 | 0.50 | 10.00 |
| >0.0050～0.020 | 0.20 | 5.00 |

4.2.5.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

4.2.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。称取与试样等质量的钨基体（4.2.10），随同试料做空白试验。

警告—加热过氧化氢空白时，溶液体积应始终保持不少于5mL（中间反复加水2～3次）,以防过氧化氢爆炸。

4.2.5.4 测定

4.2.5.4.1 试料的处理

4.2.5.4.1.1 钨粉、钨条：将试料(4.2.5.1)置于100mL烧杯中，以少量水润湿，分次加入8mL～10mL过氧化氢（4.2.2.1），待剧烈反应停止后，置于电炉上加热至样品完全溶解，加热蒸至近干。沿杯壁冲洗少量水，加5mL氢氧化钠溶液（4.2.2.3），在电炉上溶解至清亮并冒大气泡，取下冷却。

4.2.5.4.1.2 三氧化钨、钨酸、偏钨酸铵、仲钨酸铵：将试料(4.2.5.1))置于100mL烧杯中，用少量水润湿，加入5mL氢氧化钠溶液(4.2.2.3)，在电炉上溶解至清亮并冒大气泡，取下冷却。

4.2.5.4.1.3 蓝色氧化钨、细、中颗粒碳化钨：将试料（4.2.5.1)）置于100mL烧杯中，用少量水润湿，加入10mL～30mL过氧化氢（4.2.2.1），加热蒸至近干。沿杯壁冲洗少量水，加5mL氢氧化钠溶液（4.2.3.3），在电炉上溶解至清亮并冒大气泡，取下冷却。

4.2.5.4.1.4 紫色氧化钨、粗颗粒碳化钨：将试料（4.2.5.1)）置于100mL石英锥形瓶中，于750℃高温炉中氧化完全，以下按4.2.5.4.1.2项进行。

4.2.5.4.2 将溶液移至100mL容量瓶中。

4.2.5.4.3 当砷含量小于或等于0.0025%时，按4.2.5.4.5项进行。

4.2.5.4.4 用水稀释至刻度，摇匀。分取10mL溶液于100mL烧杯中。

4.2.5.4.5 用水稀释至约50mL，加入1～2滴酚酞乙醇溶液（4.2.3.11），在不断摇动下，用磷酸（4.2.3.2）中和至无色再过量10mL。加入10mL盐酸（4.2.3.4）摇匀。加入10mL硫脲溶液（4.2.3.5）、2mL抗坏血酸溶液（4.2.3.6）、2mL三氯化钛溶液（4.2.3.7），用水稀释至刻度，摇匀，放置30min。

4.2.5.4.6 将试样连同空白溶液在原子吸收光谱仪上，经流动注射—氢化物发生器，于波长197.3 nm处，测量其吸光度。

4.2.5.4.7 在工作曲线上查出相应的砷的质量浓度。

4.2.5.5 工作曲线的绘制

4.2.5.5.1 按表1试样量称取钨基体（4.2.3.10）,分别置于一组100mL烧杯中，按表2加入砷标准溶液（4.2.3.12或4.2.3.13）。以下根据试样种类分别按4.2.5.4.5～4.2.5.4.6项进行。

4.2.5.5.2 减去试剂空白溶液的吸光度，以砷质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

表2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *W*  % | 0.00003～0.0010 | ＞0.0010～0.0050 | ＞0.0050～0.020 |
| 砷标准溶液 | 3.13 | 3.12 | 3.12 |
| 砷标准溶液加入量  mL | 0 | 0 | 0 |
| 0.50 | — | — |
| 1.00 | 1.00 | 2.00 |
| 2.00 | 2.00 | 4.00 |
| 3.00 | 3.00 | 6.00 |
| 4.00 | 4.00 | 8.00 |
| 5.00 | 5.00 | 10.00 |

4.2.6 试验数据处理

砷含量以砷的质量分数*wBi*计，数值以%表示，按公式（1）计算：

…………………………（1）

式中：

*ρ1*——从工作曲线上计算得到试液中经空白校正的砷的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*v*——试液定容的的体积，单位为毫升（mL）；

*v1*——试液测定的体积，单位为毫升（mL）；

*v2*——试液分取的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试样量，单位为克（g）。

4.2.7 精密度

4.2.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%。重复性限（r）按以下数据采用线性内插法求得：

表3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*  % | 0.000052 | 0.00049 | 0.0050 |
| *r*  % | 0.000006 | 0.00005 | 0.0005 |

4.2.7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值不应大于表4所列允许差。

表4

|  |  |
| --- | --- |
| *w*  % | 允许差  % |
| 0.00003～0.00020 | 0.00002 |
| >0.00020～0.00080 | 0.00006 |
| >0.00080～0.0020 | 0.0002 |
| >0.0020～0.0050 | 0.0005 |
| >0.0050～0.0100 | 0.0011 |
| >0.0100～0.0200 | 0.0021 |

5 方法二 原子荧光光谱法

5.1 原理

钨粉、钨条、蓝色氧化钨、细、中颗粒碳化钨用过氧化氢及氢氧化钠分解；三氧化钨、钨酸、仲钨酸铵、偏钨酸铵用氢氧化钠分解；紫色氧化钨、粗颗粒碳化钨灼烧成三氧化钨后用氢氧化钠分解。用柠檬酸络合主体钨，在盐酸介质中，用硫脲和抗坏血酸将五价砷还原成三价，并消除干扰，经流原子荧光光谱仪测定铋和砷含量。

5.2　试剂或材料

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

5.2.1 过氧化氢（ρ1.10g/mL），优级纯。

5.2.2 硝酸（ρ1.42g/mL），优级纯。

5.2.3 硝酸（1+9），优级纯。

5.2.4 氢氧化钠溶液（200g/L），优级纯。

5.2.5 盐酸（1+9），优级纯。

5.2.6 柠檬酸溶液（500g/L）。

5.2.7 盐酸（1+4），优级纯。

5.2.8 硫脲溶液 (50g/L)。

5.2.9 抗坏血酸溶液（100g/L）。用时现配。

5.2.10 硼氢化钾溶液（15g/L）：称取3g硼氢化钾和0.6g氢氧化钠，溶于200mL水中。用时现配。

5.2.11 钨基体:与试样组成相似，且不含被测元素或含量极微。

5.2.12 铋标准贮存溶液：称取0.1000g金属铋（99.99%以上），置于200mL烧杯中，加10mL硝酸（3.2），加热溶解，移至1000mL容量瓶中，冷却至室温。用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含0.1mg铋。

5.2.13 铋标准溶液A：移取10.00mL铋标准溶液（5.2.12）于200mL容量瓶中，用硝酸（5.2.3）稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含5μg铋。

5.2.14 铋标准溶液B：移取20.00mL铋标准溶液（5.2.13）于200mL容量瓶中，用硝酸（5.2.3）稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含0.5μg铋。

5.2.15 砷标准贮存溶液：称取0.1320 g预先经110℃烘干之三氧化二砷基准试剂，置于烧杯中，加1mL氢氧化钠溶液（5.2.4）溶解，用盐酸（5.2.5）中和，移至1000mL的容量瓶中，用盐酸（5.2.5）稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含0.1mg砷。

5.2.16 砷标准溶液A：移取10.00mL砷标准贮存溶液(5.2.15)于200mL的容量瓶中，用盐酸溶液（5.2.7）稀至刻度，摇匀，此溶液1mL含5μg砷。

5.2.17 砷标准溶液B：移取20.00 mL砷标准溶液A(3.11)于200mL的容量瓶中，用盐酸溶液（5.2.5）稀至刻度，摇匀，此溶液1mL含0.5μg砷。

5.2.18 酚酞溶液（10g/L）:称取1g酚酞溶于100m无水乙醇溶液中。

5.2.19 盐酸载液（1+99）。

5.3　仪器设备

5.3.1　原子荧光光谱仪。在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标的原子荧光光谱仪均可使用：

——检出限：不大于0.1 ng∕mL。

——精密度：最高浓度标准溶液荧光强度及“零” 浓度溶液荧光强度相对于最高浓度标准溶液荧光强度平均值的变异系数应分别不大于5.0％和1.0％。

——工作曲线线性：将工作曲线浓度等分成五段，最高段的荧光强度差值与最低段的荧光强度差值的比，应不小于0.90。

5.3.2　砷高性能灯。

5.4　样品

5.4.1 钨条应粉碎并通过0.125mm筛网。

5.4.2 细颗粒碳化钨平均粒度为1μm～3μm，中颗粒碳化钨平均粒度大于3μm～9μm，粗颗粒碳化钨平均粒度大于9μm。

5.5　试验步骤

5.5.1　试料

按表5称取试样，精确至0.0001g。

表5

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *w*  % | 称样量  g | 分取试液体积  mL |
| 0.00003～0.00025 | 1.00 | —— |
| >0.00025～0.0010 | 0.20 | —— |
| >0.0010～0.0050 | 0.50 | 10.00 |
| >0.0050～0.020 | 0.20 | 5.00 |

5.5.2　平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

5.5.3　空白试验

随同试料做空白试验。称取与试样等质量的钨基体（4.2.10），随同试料做空白试验。

警告—加热过氧化氢空白时，溶液体积应始终保持不少于5mL（中间反复加水2～3次）,以防过氧化氢爆炸。

5.4.4 测定

5.4.4.1 试料的处理

5.4.4.1.1 钨粉、钨条：将试料（5.4.1）)置于100mL烧杯中，以少量水润湿，分次加入8mL～10mL过氧化氢（5.2.1），待剧烈反应停止后，置于电炉上加热至样品完全溶解，加热蒸至近干。沿杯壁冲洗少量水，加5mL氢氧化钠溶液（5.2.4），在电炉上溶解至清亮并冒大气泡，取下冷却。

5.4.4.1.2 三氧化钨、钨酸、偏钨酸铵、仲钨酸铵：将试料(6.1)置于100mL烧杯中，用少量水润湿，加入5mL氢氧化钠溶液(3.4)，在电炉上溶解至清亮并冒大气泡，取下冷却。

5.4.4.1.3 蓝色氧化钨、细、中颗粒碳化钨：将试料（5.4.1）置于100mL烧杯中，用少量水润湿，加入10mL～30mL过氧化氢（5.2.1），加热蒸至近干。沿杯壁冲洗少量水，加5mL氢氧化钠溶液（5.2.4），在电炉上溶解至清亮并冒大气泡，取下冷却。

5.4.4.1.4 紫色氧化钨、粗颗粒碳化钨：将试料（5.4.1）置于100mL石英锥形瓶中，于750℃高温炉中氧化完全，以下按5.4.4.1.2项进行。

5.4.4.2 将溶液移至100mL容量瓶中。

5.4.4.3 当铋含量小于或等于0.0010%时或当砷含量小于或等于0.0025%时，按6.4.5项进行。

5.4.4.4 用水稀释至刻度，摇匀。分取10mL溶液于100mL烧杯中。

5.4.4.5 用水稀释至约50mL，加入1～2滴酚酞乙醇溶液（3.11），在不断摇动下，用柠檬酸（3.2）中和至无色再过量20mL。加入10mL盐酸（3.4）摇匀。加入5mL硫脲溶液（3.5）、2mL抗坏血酸溶液（3.6）、2mL三氯化钛溶液（3.7），用水稀释至刻度，摇匀，放置30min。

5.4.4.6 将试样连同空白溶液在原子荧光光谱仪上，测量其吸光度。

5.4.4.7 在工作曲线上查出相应的铋和砷的质量浓度。

5.4.5 工作曲线的绘制

5.4.5.1 按表1试样量称取钨基体（3.10）,分别置于一组100mL烧杯中，按表2加入铋标准溶液（5.2.13或5.2.14）和砷标准溶液（5.2.16或5.2.17）。以下根据试样种类分别按5.4.4.1～5.4.4.6项进行。

5.4.5.2 减去试剂空白溶液的吸光度，分别以铋质量浓度、砷质量浓度为横坐标，对应吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

表6

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *W*  % | 0.00001～0.0010 | ＞0.0010～0.0050 | ＞0.0050～0.020 |
| 铋标准溶液 | 5.2.14 | 5.2.13 | 5.2.13 |
| 砷标准溶液 | 5.2.17 | 5.2.16 | 5.2.16 |
| 铋标准溶液加入量  mL | 0 | 0 | 0 |
| 0.50 | — | — |
| 1.00 | 1.00 | 2.00 |
| 2.00 | 2.00 | 4.00 |
| 3.00 | 3.00 | 6.00 |
| 4.00 | 4.00 | 8.00 |
| 5.00 | 5.00 | 10.00 |

5 试验数据处理

铋含量和砷含量分别以铋或砷的质量分数*w*计，数值以%表示，按公式（1）计算：

…………………………（1）

式中：

*ρ1*——从工作曲线上计算得到试液中经空白校正的铋或砷的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*v*——试液定容的的体积，单位为毫升（mL）；

*v1*——试液测定的体积，单位为毫升（mL）；

*v2*——试液分取的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试样量，单位为克（g）。

4.7 精密度

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表1给出的平均值范围内，测试结果差的绝对值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%。重复性限（*r*）按表1数据采用线性内插法或外延法求得。

表7 重复性限（方法一）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*w/% |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |

4.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表2给出的平均值范围内，测试结果差的绝对值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%。再现性限（*R*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得。

表8 再现性限（方法一）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*w/% |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |

6 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——本文件编号；

——使用的方法；

——结果；

——观察到的异常现象；

——试验日期。

附 录 A

（资料性）

碘酸钾滴定法精密度试验原始数据

方法2的精密度数据是在2023年由7家试验室对铋和砷量的4个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的铋和砷量在重复性条件下独立测定11次。测量原始数据见表9和表10。

表9 原子荧光法测定铋量精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平数 | 铋量的质量分数*w*/%，（n=11） | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

表10 原子荧光法测定砷量精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平数 | 砷量的质量分数*w*/%，（n=11） | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |