**乙二醇锑化学分析方法**

**第2部分：砷含量的测定**

**DDTC-Ag分光光度法**

**编 制 说 明**

（预审稿）

**锡矿山闪星锑业有限责任公司**

**2023年7月**

**乙二醇锑化学分析方法**

**第2部分：砷含量的测定 DDTC-Ag分光光度法**

**编制说明**

**一、 工作简况**

**1.1 任务来源**

 根据《工业和信息化部办公厅关于印发2021年第三批行业标准制修订项目计划的通知》（工信厅科函〔2021〕234号）的文件精神，行业标准《乙二醇锑化学分析方法 第2部分：砷含量的测定DDTC-Ag分光光度法》（项目编号：2021-1359T-YS）由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口，由锡矿山闪星锑业有限责任公司负责起草。完成年限为2023年。

**1.2 主要工作过程**

**1.2.1 任务落实**

锡矿山闪星锑业有限责任公司接到本标准制订任务后，立即组织成立了公司标准编制组，制订了研究内容、技术路线、进度安排和人员分工等。人员分工如表1。

 **表1 标准编制组人员及职责分工**

|  |  |
| --- | --- |
| 姓名 | 职责分工 |
| 宋应球 | 提出总体方案、收集资料和信息；组织收集样品、试验研究、数据处理、标准文本起草、试验报告和编制说明撰写及技术把关 |
| 梁继花 | 负责条件试验、组织精密度试验、撰写试验报告、执笔起草标准文本，配合收集制备样品  |
| 袁 渊 | 收集、制备样品，配合精密度试验和标准文本起草，对标准文本提出修改意见 |

2021年12月15日～17日，全国有色金属标准化技术委员会在海口召开了工作会议，对《乙二醇锑化学分析方法 第2部分 砷含量的测定 DDTC-Ag分光光度法》行业标准制订工作进行了任务落实。具体分工为：锡矿山闪星锑业有限责任公司作为负责起草单位，负责试验方案确定和实施、信息收集、资料汇总分析及编写执笔；湖南辰州矿业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、昆明冶金研究院有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、安化渣滓溪矿业有限公司、中金岭南股份有限公司韶关冶炼厂、大冶有色设计研究院有限公司等8家单位负责补充信息和标准数据的验证；锡矿山闪星锑业有限责任公司、湖南辰州矿业股份有限公司、长沙烨星锑业有限公司负责提供试验样品。各单位分工合作，共同完成标准的编制工作，并形成了任务落实会议纪要。

**1.2.2 样品收集及试验研究**

因新冠疫情的影响，从2022年3月开始，各企业乙二醇锑的生产极不正常，样品收集困难，未能收集到用于标准研制的统一样品，编制组利用锡矿山闪星锑业的样品进行试验研究工作。2022年5月~12月，编制组对水解分离基体锑，用氢化物发生-原子荧光法测定方案进行了大量试验，试图避免采用有机试剂萃取分离锑，实现建立相对安全、环保，操作更简便的标准方法，但因水解分离后的溶液中仍然存在的微量锑对测定造成干扰而未能成功。同时也进行了苯萃取分离基锑，DDTC-Ag分光光度法法测定的试验研究，包括对样品处理方式、萃取分离基体和杂质、反萃取、砷化氢发生-吸收及显色条件试验，干扰情况和准确度、精密度试验，于2022年10月形成了标准文本和试验报告。但因无统一样品，未交各验证单位验证。

**1.2.3 验证试验**

2023年5月，编制组收集和制备了3个有代表性的样品，并利用其中1个样品设计模拟样品2个，形成了砷含量成梯度的4个样品，补充了部分试验和标准文本，于6月11日寄给8家验证单位，标准讨论稿和试验报告也一同发出，开展验证试验。7月中旬以来，编制组陆续各验证单位发来的验证报告及反馈意见。反馈意见及处理如下：

（1）长沙矿冶院检测技术有限责任公司反馈意见：

1）“在《乙二醇锑化学分析方法第2部分：砷含量的测定 DDTC-Ag分光光度法》讨论稿5.10中砷标准溶液有证标准溶液需要明确是盐酸体系，价态为三价”。暂不采纳。预审会专家讨论确定。

2）“讨论稿8.4.1中将试料置于100mL锥形瓶中， 加入30mL盐酸（5.1）室温溶解至清亮。改为将试料置于100mL锥形瓶中，分次两加入30mL盐酸（5.1）室温溶解至清亮。便于洗涤锥形瓶。”。采纳。试料溶液从锥形瓶中转移至分液漏斗过程中，应洗涤锥形瓶。8.4.1内容修改为“将试料置于100mL锥形瓶中，加入20mL盐酸（5.1），摇动溶解至清亮。转移至125 mL分液漏斗中，用户10 mL盐酸（5.1）分次洗涤锥形瓶，洗液并入125 mL分液漏斗中，加入30mL苯（5.2）,振荡萃取1min，静置分层。”。

3）“8.4.3 中明确静置分层的时间”。不采纳。是否分层，均由操作人观察判断，无需明确分层时间。

4）“8.4.5中加入2L碘化钾溶液（5.7），摇匀，改为加入2 mL。”采纳。属笔误。

**二、标准编制原则和主要内容**

**2.1编制原则**

《乙二醇锑化学分析方法 第2部分：砷含量的测定 DDTC-Ag分光光度法》主要是解决国内乙二醇锑产品实际生产、贸易的需求状况。有色行业标准《乙二醇锑粉》（YS/T 972-2014）规定砷含量检测按GB/T 3253.1进行，此标准的测定下限为0.0020%，而乙二醇锑产品很大部分砷含量在0.0020%以下，用户对砷含量≤0.0015%产品的需求量很大，GB/T 3253.2无法满足需求。编制原则如下：

1）本标准编制，要求方法有高灵敏度，测定下限达到0.0005%，并具有科学性和可操作性；

2）力求做到标准方法精密度好、准确度高，以能适用乙二醇锑中砷含量的测定要求为基础；

3）本标准是根据GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的。

**2.2 标准技术内容确定及依据**

**2.2.1 方法选择**

现用于乙二醇锑中砷含量测定方法有DDTC-Ag分光光度法、砷钼蓝分光光度法、ICP法，前两种方法均采用苯萃取分离基体锑后显色，因乙二醇锑中砷含量低，砷钼蓝分光光度法的灵敏度不够， ICP法采用锑基体匹配，准确测定砷量＜0.0010%的试样难度大，灵敏度也不能满足要求。

本次标准制订前期分别进行了水解分离基体锑、苯萃取分离锑，用氢化物发生-原子荧光法测定试验。同时进行了苯萃取分离锑，DDTC-Ag分光光度法测定，并形成了试验报告，此法是我们近年采用的方法，也是申报本次标准制订的方法。

水解分离基体锑—氢化物原子荧光法测定做了大量试验，采取了很多措施，锑仍然分离不彻底，测定液中锑约8μg/mL左右,残留的锑产生氢化物影响砷的测定，加上水解的三氧化二锑沉淀可能吸附少部分砷，使砷的回收率偏低（小于80%）；苯萃取分离基体锑—氢化物原子荧光法测定时，测定液中残留少量苯产生气相干扰，也使得砷回收偏低，采取了调整溶液呈弱碱性保护砷后再加热驱除苯等措施，但效果仍不理想。因此最终选择苯萃取分离基体锑，DDTC-Ag分光光度法测定。

**2.2.2 测定范围**

测定范围主要考虑满足国内乙二醇锑产品实际生产、贸易对砷含量的检测需求。本标准的测定范围确定为0.0005%~0.0050%。

**2.2.3 乙二醇对As测定的影响**

移取1mL、2mL乙二醇（AR），加As标准溶液，加入30mL盐酸（*ρ*1.19 g/mL），室温溶解至清亮。移入125mL分液漏斗中，以下按试验步骤进行，测定结果如表1。

**表1 乙二醇对As测定的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入乙二醇量/mL | 加入As量/μg | 收回As量/μg | 回收率/% |
| 1 | 10 | 9.8 | 98.0 |
| 1 | 20 | 20.25 | 101.2 |
| 2 | 10 | 10.15 | 101.5 |
| 2 | 20 | 19.5 | 97.5 |

表1说明，用苯萃取分离锑时，乙二醇溶于水相，随同锑进入水相而分离，样品测定时，按称量1.00g计，水解产生的乙二醇＜1mL，不会影响砷的测定。

**2.2.4 苯用量**

称取1#乙二醇锑（砷含量按0.0001%计）样品1.00g，加入含砷20μg的砷标准溶液，按试验步骤进行，测定数据如表2。

**表2 苯用量对回收率的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入苯量/m L | 加入砷量/μg | 回收砷量/μg | 回收率/% |
| 一次 | 二次 |
| 20 | 10 | 20 | 17.66 17.81 18.21 | 88.3 89.0 91.0 |
| 30 | 10 | 20 | 20.09 18.44 18.93 | 100.4 92.2 94.6 |
| 30 | 15 | 20 | 18.74 19.00 19.12 | 93.7 95.0 95.6 |

试验表明，选择加苯40mL萃取，第一次30mL，第二次10mL，苯的用量足够，砷的回收率在92.2%~100.4％之间。

**2.2.5 盐酸（*ρ*1.19 g/mL）洗涤液的洗涤次数**

称取乙二醇锑1#样品（砷含量按0.0001%计）1.00g，加入含砷20μg的砷标准溶液，按试验步骤操作，改变盐酸（*ρ*1.19 g/mL）洗涤次数，测定结果如表3。

**表3洗涤次数对测定的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 洗涤次数 | 洗涤液用量/mL | 测定结果/% |
| 2 | 2\*5 | 0.0021 0.0019 0.0021 0.0018 0.0020 0.0022 |
| 3 | 3\*5 | 0.0020 0.0019 0.0020 |
| 4 | 4\*5 | 0.0020 0.0021 0.0019 |

数据表明，当称样量≤1.00g时，选用5mL盐酸（*ρ*1.19 g/mL）洗涤两次已满足需要，选择洗涤三次。

**2.2.6 锌粒的用量**

移取含砷20μg的砷标准溶液，加入不同量的锌粒，按试验步骤进行，测定砷量结果见表4。

**表4锌粒用量对砷测定结果的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 锌粒量/g | 回收砷量/μg | 回收率/% |
| 3.0 | 15.78 15.56 | 78.9 77.8 |
| 4.0 | 18.50 18.86 | 92.5 94.3 |
| 5.0 | 19.54 20.00 | 97.7 100 |
| 6.0 | 19.60 19.70 | 98.0 98.5 |

试验表明，锌粒用量为3.0g时，砷化氢发生不完全，回收率偏低，锌粒用量为4.0g~6.0g时，回收良好。选择加入锌粒量为5.0g。

**2.2.7 碘化钾、氯化亚锡用量**

称取乙二醇锑3#样品0.50g，按试验步骤操作，改变碘化钾溶液（300g/L）和氯化亚锡溶液（300g/L）的用量，测定结果如表5。

**表5 碘化钾、氯化化亚锡用量对测定的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 碘化钾加入量/mL | 氯化亚锡加入量/mL | 测定结果/% |
| 5 | 4 | 0.0023 0.0025 0.0024 0.0024 |
| 1 | 4 | 0.0024 0.0022 |
| 3 | 4 | 0.0025 0.0023  |
| 7 | 4 | 0.0023 0.0025 |
| 5 | 2 | 0.0023 0.0024 |
| 2 | 2 | 0.0026 0.0023 0.0026 0.0024 |
| 0 | 0 | 0.0043 0.0038 0.0059 |
| 0 | 2 | 0.0022 0.0022 |
| 0 | 4 | 0.0020 0.0022 |

从表5可以看出，加入1mL~7mL碘化钾溶液和2mL~4mL氯化亚锡溶液时，测定结果基本接近；不加碘化钾溶液时测定结果异常：当碘化钾溶液和氯化亚锡溶液均不加时，结果严重偏高，估计是经苯萃取分离锑后，溶液中仍会有微量的锑，产生锑化氢干扰测定，不加碘化钾溶液，加入氯化亚锡时，测定结果略有偏低。选择碘化钾溶液和氯化亚锡溶液均加入2mL。

**2.2.8 共存元素干扰**

称取三份乙二醇锑1#样品（砷含量按0.0001%计）1.00g，置于100mL锥形瓶中，移入含砷20μg的砷标准溶液，其中二份分别加入乙二醇锑中砷以外的主要共存杂质铁、铅的最大量50μg（移取铁、铅标准溶液），第三份加入铁、铅各50μg，按试验步骤，测定样品砷含量。结果见表6。

**表6 杂质干扰试验**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 杂质种类 | 加入量/μg | 砷量测定结果/% | 备注 |
| Fe  | 50 | 0.0019 0.0021 |  |
| Pb  | 50 | 0.0018 0.0022 |  |
| Fe 、Pb | 各50 | 0.0019 0.0022 |  |

 表6数据表明，乙二醇锑中存在的其它主要共存杂质铁、铅不影响砷含量的测定。

**2.2.9 工作曲线与标准曲线比较和选择**

按试验方法制作标准曲线和工作曲线，测得曲线各点吸光度如表7。

**表7 工作曲线与标准曲线选择**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 砷量（μg） | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 一元线性方程 |
| 标准曲线吸光度 | 0.056 | 0.132 | 0.265 | 0.406 | 0.535 | 0.660 | *A*=0.0263*m*+0.0066*r*=0.9992 |
| 工作曲线吸光度 | 0.066 | 0.131 | 0.267 | 0.408 | 0.535 | 0.656 | *A*=0.0259 *m* +0.0136*r*=0.9990 |

表7数据表明，通过苯两次萃取砷，萃取率高；工作曲线与标准曲线高度吻合，测定时制作标准曲线即可；在砷量＜25μg时，砷量与吸光度线性关系良好，符合比尔定律。

**2.2.10 方法灵敏度**

测定样品空白11次，吸光度分别为：0.066、0.065、0.066、0.063、0.065、0.064、0.063、0.062、0.065、0.064、0.065，所计算的标准偏差*S*为0.00129，采用上述标准曲线*A*=0.0263*m*+0.0066，按公式计算，检出限为0.15μg，测定下限为=0.000045%≈0.00005%。

**2.2.11样品加标回收**

称取乙二醇锑1#样品（砷含量按0.0001%计）1.00g，加入不同量的砷标准溶液，以下按试验步骤进行，测定砷量结果，计算加标回收率如表8。

**表8 样品加标回收情况**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入砷量/μg | 回收砷量/μg | 回收率/% |
| 5 | 4.67 5.10 | 93.4 102 |
| 10 | 9.65 9.72 | 96.5 97.1 |
| 15 | 14.45 14.99 | 96.3 99.9 |
| 20 | 19.62 20.15 | 98.1 100.8 |

试验表明，砷的回收率在93.4%~102%之间，回收良好。

**2.2.12 精密度试验**

根据任务分工，各实验室对乙二醇锑2#样品（模拟样品：1.00 g1#样品中加入含砷5μg的砷标准溶液）、3#样品（辰州矿业样品）、4#样品（锡矿山样品）、5#样品（模拟样品：0.30 g1#样品中加入含砷15μg的砷标准溶液），按拟定的试验方法操作，每个样品平行测定9次，进行精密度试验，结果见表9。

 **表9 精密度试验数据(n=9) %**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 样品 |
| 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1、起草单位 | 1 | 0.00053 | 0.0025 | 0.0036 | 0.0049 |
| 2 | 0.00054 | 0.0023 | 0.0037 | 0.0046 |
| 3 | 0.00057 | 0.0024 | 0.0037 | 0.0047 |
| 4 | 0.00050 | 0.0025 | 0.0040 | 0.0053 |
| 5 | 0.00041 | 0.0024 | 0.0038 | 0.0052 |
| 6 | 0.00051 | 0.0024 | 0.0038 | 0.0050 |
| 7 | 0.00051 | 0.0026 | 0.0036 | 0.0049 |
| 8 | 0.00044 | 0.0026 | 0.0038 | 0.0048 |
| 9 | 0.00049 | 0.0023 | 0.0041 | 0.0051 |
| 均值 | 0.00050 | 0.0024 | 0.0038 | 0.0049 |
| s | 4.9﹡10-5 | 1.13﹡10-4 | 1.69﹡10-4 | 2.3﹡10-4 |
| 2、验证单位1（一验） | 1 |  | 0.0026 | 0.0040 |  |
| 2 |  | 0.0025 | 0.0036 |  |
| 3 |  | 0.0023 | 0.0039 |  |
| 4 |  | 0.0024 | 0.0040 |  |
| 5 |  | 0.0025 | 0.0038 |  |
| 6 |  | 0.0026 | 0.0039 |  |
| 7 |  | 0.0026 | 0.0037 |  |
| 8 |  | 0.0024 | 0.0038 |  |
| 9 |  | 0.0024 | 0.0041 |  |
| 均值 |  | 0.0025 | 0.0039 |  |
| s |  | 0.00011 | 0.00014 |  |
| 3、验证单位2（一验） | 1 | 0.00048 | 0.0024 | 0.0040 | 0.0045 |
| 2 | 0.00049 | 0.0026 | 0.0038 | 0.0046 |
| 3 | 0.00050 | 0.0024 | 0.0038 | 0.0047 |
| 4 | 0.00048 | 0.0024 | 0.0040 | 0.0048 |
| 5 | 0.00040 | 0.0024 | 0.0038 | 0.0048 |
| 6 | 0.00043 | 0.0024 | 0.0038 | 0.0049 |
| 7 | 0.00051 | 0.0025 | 0.0040 | 0.0048 |
| 8 | 0.00044 | 0.0025 | 0.0038 | 0.0048 |
| 9 | 0.00049 | 0.0023 | 0.0040 | 0.0050 |
| 均值 | 0.00047 | 0.0024 | 0.0039 | 0.0048 |
| s | 3.07×10-5 | 0.86×10-4 | 1.05×10-4 | 1.3×10-4 |
| 4、验证单位3（一验） | 1 | 0.00051 | 0.0027 | 0.0035 | 0.0052 |
| 2 | 0.00050 | 0.0028 | 0.0034 | 0.0047 |
| 3 | 0.00053 | 0.0026 | 0.0037 | 0.0048 |
| 4 | 0.00044 | 0.0027 | 0.0035 | 0.0052 |
| 5 | 0.00043 | 0.0030 | 0.0034 | 0.0051 |
| 6 | 0.00052 | 0.0027 | 0.0035 | 0.0049 |
| 7 | 0.00053 | 0.0030 | 0.0037 | 0.0047 |
| 8 | 0.00057 | 0.0028 | 0.0035 | 0.0053 |
| 9 | 0.00044 | 0.0028 | 0.0034 | 0.0052 |
| 均值 | 0.00050 | 0.0028 | 0.0035 | 0.0050 |
| s | 4.90﹡10-5 | 1.36﹡10-4 | 1.17﹡10-4 | 2.37﹡10-4 |
| 5、验证单位4（一验） | 1 | 0.00043 | 0.0026 | 0.0040 | 0.0048 |
| 2 | 0.00048 | 0.0025 | 0.0039 | 0.0051 |
| 3 | 0.00050 | 0.0024 | 0.0042 | 0.0049 |
| 4 | 0.00052 | 0.0024 | 0.0037 | 0.0051 |
| 5 | 0.00047 | 0.0027 | 0.0039 | 0.0052 |
| 6 | 0.00050 | 0.0024 | 0.0043 | 0.0049 |
| 7 | 0.00052 | 0.0025 | 0.0040 | 0.0047 |
| 8 | 0.00048 | 0.0023 | 0.0037 | 0.0051 |
| 9 | 0.00050 | 0.0026 | 0.0038 | 0.0047 |
| 均值 | 0.00049 | 0.0025 | 0.0039 | 0.0049 |
| s | 2.94\*10-5 | 1.27\*10-4 | 2.45\*10-4 | 1.94\*10-4 |

**2.2.13 重复性及再现性**

为了确定《乙二醇锑化学分析方法 第2部分 砷含量的测定 DDTC-Ag分光光度法》的重复性和再现性，9家实验室对砷含量呈梯度变化的4个乙二醇锑样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法，对实验室内部各元素数据进行了格拉布斯检验，对数据的平均值、标准偏差进行了格拉布斯和科克伦检验，对各种检验后的数据，在剔除异常值保留歧离值后进行汇总，计算被测元素的重复性限和再现性限,结果见表9，具体计算过程见附录1。

**表98 精密度计算结果**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 1# | 3# | 4# |
| 总平均值 |  |  |  |
| T1 |  |  |  |
| T2 |  |  |  |
| T3 |  |  |  |
| T4 |  |  |  |
| T5 |  |  |  |
| sr2 |  |  |  |
| sL2 |  |  |  |
| sR2 |  |  |  |
| sr |  |  |  |
| sR |  |  |  |
| r |  |  |  |
| R |  |  |  |

**三、标准水平分析[采用国际标准和国外先进标准的程度（IDT、MOD或NEQ）、国际、国外同类标准水平的对比分析]**

未查到国际标准和国外先进标准。本标准填补了国内外乙二醇锑中锑含量测定分析标准空白，具有较强的适用性、科学性，达到国内先进水平

**四、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

 本标准所规定的内容，与国家法律、法规没有冲突。

**五、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明**

无

**六、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**七、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

本标准建议作为推荐性标准，不作为强制性标准。

**八、贯彻标准的要求和措施建议**

本标准属新制订的，适用乙二醇锑中砷含量的测定。本标准发布后，建议相关单位组织进行宣贯。各相关实验室应积极采用新标准进行分析，服务于乙二醇锑生产和贸易，满足国内、外市场及用户的需要。

**九、废止现行有关标准的建议**

无

**十、其他应予说明的事项**

无

**十一、预期效果**

乙二醇锑用作聚酯催化剂，国内年产量1.5万吨～2万吨，并有不断扩大趋势，已经成为重要的锑加工产品。砷是乙二醇锑产品中的严控杂质，受到贸易和供需各方的高度关注。必须建立科学、准确、适用的分析方法标准，以满足市场检测需要。本次制订和推广砷含量测定方法标准，将促进乙二醇锑产品质量的稳定和提高，促进市场贸易的繁荣，带来一定的社会效益。

乙二醇锑化学分析方法 第2部分：砷含量的测定 DDTC-Ag分光光度法》

行业标准编制组

 2023年7月15日

**附录1**

乙二醇锑化学分析方法

第2部分：砷含量的测定 DDTC-Ag分光光度法

**数据处理汇总**