

YS/T 240.8-202X

代替 YS/T 240.8-2007

ICS 77.120.99

CCS H13

中华人民共和国工业和信息化部　发布

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布



铋精矿化学分析方法

第8部分：砷含量的测定

DDTC-Ag分光光度法和硫酸亚铁铵滴定法

Methods for chemical analysis of bismuth concentrate—

 Part 9：Determination of copper content—

DDTC-Ag spectrophotometric method and Ferrous ammonium sulfate titration method

 (送审稿)

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YS/T 240《铋精矿化学分析方法》的第8部分。YS/T 240-202X 《铋精矿化学分析方法》已经发布了以下部分：

——第1部分： 铋含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第2部分： 铅含量的测定 Na2EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法；

——第3部分： 二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法；

——第4部分： 三氧化钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第5部分： 钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第6部分： 铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第7部分： 硫含量的测定 燃烧-中和滴定法；

——第8部分： 砷含量的测定 DDTC-Ag分光光度法和硫酸亚铁铵滴定法；

——第9部分： 铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：三氧化二铝含量的测定 铬天青 S光度法和 Na2EDTA滴定法；

——第11部分：银和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第12部分：铅、锌、铜、砷、锑和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件代替YS/T 240.8-2007《铋精矿化学分析方法 砷量的测定 DDTC-Ag分光光度法和萃取-碘滴定法》，与YS/T 240.8-2007相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）增加了标准使用安全警示；

 b）增加了“规范性引用文件”（见第2章）；

 c）增加了“术语和定义”（见第3章）；

d）删除了方法一中只用于试剂配制的试剂（见4.2）；

e) 增加了方法二硫酸亚铁铵滴定法（见第5章）；

f）删除了方法二萃取-碘滴定法（见2007年版的方法2）。

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：广东省科学院工业分析检测中心，……

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

—— 1994年首次发布，2007年第一次修订；

—— 本次为第2次修订。

引言

我国铋的储量居世界第一位，同时也是最大的铋生产国，铋属于重要的有色金属基础原料，铋精矿是伴生矿物选冶过程中的重要固体副产物。铋精矿中不仅含有大量的铋、铅、铜、金、银等等有价金属，还含有硫、砷、镉等有害元素。YS/T 240-202X 《铋精矿化学分析方法》描述了铋精矿中主要元素和主要杂质元素含量的化学分析方法。

YS/T 240-202X 《铋精矿化学分析方法》由12个部分构成。

——第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第2部分：铅含量的测定 Na2EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法；

——第3部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法；

——第4部分：三氧化钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第5部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第7部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法；

——第8部分：砷含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和DDTC-Ag分光光度法；

——第9部分：铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：三氧化二铝含量的测定 铬天青S光度法和Na2EDTA滴定法；

——第11部分：银和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第12部分：铅、锌、铜、砷、锑和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件描述了铋精矿中砷含量的测定方法：方法一DDTC-Ag分光光度法和方法二硫酸亚铁铵滴定法。本次修订删除了使用苯和三氧化砷剧毒试剂的方法二萃取-碘滴定法，增加了采用常用试剂的方法二硫酸亚铁铵滴定法。通过准确测定铋精矿中的砷含量，能达到有效评定铋精矿品级，从而促使铋精矿生产企业优化工艺流程的生产需求，也能完全满足国内外贸易双方、第三方实验室检测的实际需求。采用统一的分析方法开展检测，有利于减少因检测方法差异造成的商业纠纷，具有很好的经济效益和社会效益。

铋精矿化学分析方法

第8部分：砷含量的测定

DDTC-Ag分光光度法和硫酸亚铁铵滴定法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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，并保证符合国家相关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了铋精矿中砷含量的测定方法。

本文件适用于铋精矿中砷含量的测定。方法一：DDTC-Ag分光光度法测定砷含量范围：0.010%～1.00%；方法二：硫酸亚铁铵滴定法测定砷含量范围：>1.00%～10.00%。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 DDTC-Ag分光光度法

4.1 原理

试料用硝酸溶解，加硫酸加热至冒白烟，于2 mol/L 盐酸、0.8 mol/L 硫酸介质中，在碘化钾、二氯化锡存在下，加入无砷锌粒，使砷变成砷化氢气体逸出，用DDTC-Ag三氯甲烷溶液作吸收剂，还原DDTC-Ag盐中银成酒红色单质胶状银，于分光光度计530 nm处测定其吸光度。

4.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.2.1 水，GB/T 6682，二级。

4.2.2 无砷锌粒：直径为1 mm~3 mm。

4.2.3 硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

4.2.4 盐酸（1+1）。

4.2.5 硫酸（1+1）。

4.2.6 碘化钾溶液（200 g/L）。

4.2.7 二氯化锡溶液（200 g/L）：称取20 g 二氯化锡溶于50 mL盐酸（4.2.3）中，加热溶解至清亮，加水至100 mL，混匀。用时现配。

4.2.8 DDTC-Ag-三氯甲烷溶液（3 g/L）：称取0.9 g 二乙氨基乙硫代甲酸银（DDTC-Ag）于500 mL 烧杯中，加入290 mL三氯甲烷及10 mL三乙醇胺，搅拌使其溶解，用脱脂棉过滤于棕色试剂瓶中。

4.2.9 乙酸铅脱脂棉：称取10 g 乙酸铅溶于含有10滴冰乙酸的100 mL水中，将20 g 脱脂棉浸入其中，2 h 后取出，晾干备用。

4.2.10 砷标准贮存溶液（0.1 mg/mL）：准确称取0.1321 g预先在硫酸干燥器中干燥的三氧化二砷基准试剂，置于250 mL 烧杯中，加入10 mL 氢氧化钠溶液(40 g/L)，低温加热溶解，取下，冷却，加入70 mL冷却后的沸水、5 mL硫酸（4.2.5），混匀。移入1 L 容量瓶中，以冷却后的沸水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含砷0.1 mg。

4.2.11 砷标准溶液(1 ug/mL) ：移取10.00 mL 砷标准贮存溶液（4.2.10）置于1 L 容量瓶中，以冷却后的沸水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含砷1 ug。

4.3 仪器

4.3.1 分光光度计。

4.3.2 砷化氢发生-吸收装置。

4.4 样品

4.4.1 样品粒度应小于0.100 mm。

4.4.2 样品应在100 ℃~105 ℃烘箱中烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

按表1称取样品（4.4），精确至0.000 1 g。

表1 试料量和分取试液体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 砷的质量分数% | 试料量g | 分取试液体积mL |
| 0.010～0.05 | 0.20 | 20.00 |
| ＞0.05～0.10 | 0.20 | 10.00 |
| ＞0.10～0.50 | 0.20 | 2.00 |
| ＞0.50～1.00 | 0.10 | 2.00 |

4.5.2 平行试验

平行做两份试验。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料（4.5.1）置于150 mL烧杯中，以少量水润湿，加入15 mL硝酸（4.2.3），盖上表面皿，加热溶解片刻，加入10 mL硫酸（4.2.5），继续加热溶解并蒸发至冒白烟，冷却，用水吹洗杯壁，蒸至约3 mL，取下冷却。加入10 mL水、20 mL盐酸（4.2.4），微热溶解盐类，冷至室温，将试液移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.2 按表1分取试液于砷化氢发生瓶中，加入5 mL硫酸（4.2.5），用水稀释至60 mL，加入30 mL盐酸（4.2.4）、5 mL碘化钾溶液（4.2.6）、5 mL二氯化锡溶液（4.2.7），摇匀，放置5 min。加入4 g锌粒（4.2.2），立即塞上带有导气管的瓶塞，导气管的玻璃球中预先装满乙酸铅脱脂棉（4.2.9）。然后将玻璃导管插入盛有5 mLDDTC-Ag-三氯甲烷吸收液（4.2.8）的比色管中，反应45 min。取出导管，用少量三氯甲烷洗涤导管，洗液并入吸收液中，用三氯甲烷稀释至5 mL。

4.5.4.3 将部分溶液移入3 cm比色皿中，以随同试料的空白溶液为参比，于分光光度计波长530 nm处测定其吸收度，从工作曲线上查出相应的砷量。

4.5.5 工作曲线的绘制

4.5.5.1 移取0 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL砷标准溶液（4.2.11），分别置于一组砷化氢发生瓶中，以下按4.5.4.2进行。

4.5.5.2 将部分溶液移入3 cm干燥的洗手池中，以试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长530 nm处测定其吸收度，以砷量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

砷含量以砷的质量分数*w*As计，按公式（1）计算：

$w\_{As}=\frac{m\_{3}⋅V\_{7}×10^{-6}}{m\_{2}⋅V\_{8}}×100\%$…………………………………….（1）

式中：

*m*2—— 自工作曲线上查得的砷量，单位为微克（ug）；

*V*1—— 试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m*1—— 试料的质量，单位为克（g）；

*V*2 —— 分取试液的体积，单位为毫升（mL）。

计算结果保留至小数点后两位。

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*）按表2数据采用线性内插法求得。

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAs*/ % | 0.011 | 0.062 | 0.12 | 0.51 | 1.00 |
| *r* / % | 0.001 | 0.003 | 0.03 | 0.04 | 0.06 |

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3数据采用线性内插法求得。

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAs*/ % | 0.011 | 0.062 | 0.12 | 0．51 | 1.00 |
| *R* / % | 0.002 | 0.005 | 0.04 | 0.05 | 0.08 |

5 硫酸亚铁铵滴定法

5.1 原理

试料用硝酸-氯酸钾饱和溶液和氟化铵分解，再用硫酸驱除硝酸后，在盐酸介质中以硫酸铜为催化剂，用次亚磷酸钠将溶液中的砷离子还原为单质砷，过滤分离其他杂质。以过量的重铬酸钾标准滴定溶液溶解单质砷，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定过量的重铬酸钾标准滴定溶液，间接测定砷的含量。

5.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.2.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2.2 盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

5.2.3 硫酸（1+1）。

5.2.4 硝酸-氯酸钾饱和溶液：将氯酸钾溶解于硝酸中，直至饱和。

5.2.5 氟化铵溶液（250 g/L）：称取25 g氟化铵溶于100 mL水中。

5.2.6 硫酸铜溶液（50 g/L）：称取5 g硫酸铜（CuSO4﹒5H2O）溶于100 mL水中，混匀。

5.2.7 次亚磷酸钠溶液（100 g/L）：称取100 g次亚磷酸钠（NaH2PO2﹒H2O）溶于1000 mL盐酸（1+1）中。

5.2.8 次亚磷酸钠洗液（5 g/ L）：称取2.5 g次亚磷酸钠（NaH2PO2﹒H2O）溶于500 mL盐酸（1＋3）中。

5.2.9 氯化铵洗液（50 g/L）：称取5 g氯化铵溶于100 mL水中

5.2.10 硫-磷混酸溶液：于1000 mL烧杯中，先加入700 mL水，然后缓慢加入150 mL浓硫酸和150 mL磷酸，混匀，冷却备用。

5.2.11 重铬酸钾标准滴定溶液（=0.008 000 mol/L）：称取2.3535 g预先在150 ℃烘干至恒重的重铬酸钾（基准试剂）于500 mL烧杯中，加300 mL煮沸并冷却至室温的水，溶解完全后移入1000 mL容量瓶中，以煮沸并冷却至室温的水稀释至刻度，混匀。

5.2.12 硫酸亚铁铵标准滴定溶液（≈0.026 mol/L）：称取10 g硫酸亚铁铵（(NH4)2FeSO4﹒6H2O）于500 mL烧杯中，加入300 mL煮沸并冷却至室温的水，缓慢沿杯壁加入50 mL浓硫酸，边加边搅拌溶解完全，冷却，移入1000 mL容量瓶中，以煮沸并冷却至室温的水稀释至刻度，混匀。

5.2.13 苯基代邻氨基苯甲酸溶液（2 g/L）：称取0.2 g苯基代邻氨基苯甲酸（苯基代邻氨基苯甲酸、N-苯基代邻氨基苯甲酸）于100 mL碳酸钠溶液（2 g/L）中，混匀。

5.3 样品

5.3.1 样品粒度应小于0.100 mm。

5.3.2 样品应在100 ℃~105 ℃烘箱中烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

5.4 试验步骤

5.4.1 试料

按表1称取样品（5.3），精确至0.000 1 g。

表1 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| 砷的质量分数 % | 试料量g |
| >1.00～2.00 | 0.50 |
| ＞2.00～5.00 | 0.30 |
| ＞5.00～10.00 | 0.15 |

5.4.2 平行试验

平行做两份试验。

5.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4.4 测定

5.4.4.1 将试料（5.4.1）置于300 mL锥形瓶中，加入15 mL硝酸-氯酸钾饱和溶液（5.2.4）和1 mL氟化铵溶液（5.2.5），加热微沸5 min，取下，稍冷，加入15 mL硫酸（5.2.3），加热至冒浓白烟并保持10 min~15 min，取下，冷却。

5.4.4.2 加入20 mL水，加热至微沸，取下稍冷，加入30 mL盐酸（5.2.2）和2 mL硫酸铜溶液（5.2.6），在不断摇动下，加入次亚磷酸钠溶液（5.2.7）至黄绿色褪去再过量20 mL。

5.4.4.3 在锥形瓶口上放置一个漏斗（漏斗下口不能接触试液面）。置于沸水浴中保温1 h，取下，冷却放置2小时以上。

5.4.4.4 用5 mL~10 mL次亚磷酸钠洗液（5.2.8）洗涤漏斗喇叭口及漏斗伸入锥形瓶部分。用脱脂棉加滤纸浆在洗涤后的漏斗上做水柱，用次亚磷酸钠洗液（5.2.8）润洗滤纸浆后过滤试液及沉淀，用次亚磷酸钠洗液（5.2.8）洗涤锥形瓶3次和洗涤沉淀1次，再用氯化铵洗液（5.2.9）洗涤锥形瓶3次，洗涤沉淀至滤液pH为 5.0~6.0。

5.4.4.5 将沉淀连同脱脂棉加滤纸浆移入原锥形瓶中，用小片滤纸小心擦净漏斗，放入原锥形瓶中。用滴定管分两次加入总体积10 mL重铬酸钾标准滴定溶液（5.2.11）于锥形瓶中，用氯化铵洗液（5.2.9）洗涤漏斗2~3次至漏斗上重铬酸钾标准滴定溶液全部进入锥形瓶。

5.4.4.6 往锥形瓶中加入20 mL硫-磷混酸溶液（5.2.10），在不断摇动下用滴定管继续加入重铬酸钾标准滴定溶液（5.2.11）至单质砷溶解完全（此时无黑色沉淀），并过量10 mL~20mL，记录准确所有加入重铬酸钾标准滴定溶液（5.2.11）体积，此时试液显黄色。用70 mL水吹洗瓶壁，放置5 min。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.2.12）滴定至试液呈浅绿色，加入5滴苯基代邻氨基苯甲酸溶液（5.2.13），继续用硫酸亚铁铵标准滴定溶液继续滴定至试液由紫红色变为绿色为终点。

5. 5 试验数据处理

5.5.1 重铬酸钾标准滴定溶液与硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积比*K*

移取20.00 mL重铬酸钾标准滴定溶液（5.2.11）于300 mL烧杯中，用水稀释至150 mL，加入20 mL硫-磷混酸溶液（5.2.10），混匀。

用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.2.12）滴定至试液呈浅绿色，加入5滴苯基代邻铵基苯甲酸溶液（5.2.13），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（5.2.12）继续滴定至试液由紫红色变为绿色为终点。

体积比 *K* 按公式（2）计算：

$K=\frac{V\_{1}}{V\_{2}}$ …………………………………………………………(2）

式中：

*K* —— 重铬酸钾标准滴定溶液与硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积比；

*V*3—— 移取重铬酸钾标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V*4—— 消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）。

注：每次测定前均需重新测定 *K* 值。

5.5.2 砷含量的计算

砷含量以砷的质量分数*w*As计，按公式（3）计算：

$ w\_{As}=\frac{C⋅[(V\_{3}-K⋅V\_{4})-(V\_{5}-K⋅V\_{6})]×1.2×M×10^{-3}}{m\_{1}}×100\%$………………………………………（3）

式中：

*C* —— 重铬酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*5 —— 滴定试料加入的重铬酸钾标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*K* —— 重铬酸钾标准滴定溶液与硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积比；

*V*6—— 滴定试料消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V*7—— 滴定空白试验加入的重铬酸钾标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V*8—— 滴定空白试验消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

1.2 —— 单质砷和重铬酸钾反应的摩尔数倍数；

*M* —— 砷的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），数值为74.92；

*m*3—— 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果保留至小数点后两位。

4.6 精密度

4.6.1 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*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得。

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*As*/* % | 0.83 | 1.76 | 4.39 | 7.87 | 9.91 |
| *r* / % | 0.10 | 0.11 | 0.16 | 0.28 | 0.28 |

4.6.2 再现性

绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法或外延法求得。

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*As / % | 0.83 | 1.76 | 4.39 | 7.87 | 9.91 |
| *R* / % | 0.14 | 0.14 | 0.31 | 0.38 | 0.37 |

6 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

*——* 试验对象；

*——* 本文件编号；

*——* 使用的方法；

*——* 分析结果及其表示；

*——* 与基本分析步骤的差异；

*——* 观察到的异常现象；

*——* 试验日期。

附录A

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是在2023年由14家实验室对砷含量的5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砷含量在重复性条件下独立测定7次。测定的统计数据见表A。

表A 精密度试验统计数据