

ICS 77.120.30

CCS H 13

202×-××-××发布

铜精矿化学分析方法

第9部分：砷、锑和铋含量的测定

Methods for chemical analysis of copper concentrates—

Part 9：Determination of arsenic,antimony and bismuth contents

（送审稿）

GB/T 3884.9-202X

 代替GB/T 3884.9-2012、GB/T 3884.10-2012

中华人民共和国国家标准

202×-××-××实施

发 布

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

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 3884的第9部分。GB/T 3384《铜精矿化学分析方法》已经发布了以下部分：

——第1部分：铜含量的测定 碘量法和电解法；

——第2部分：金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第3部分：硫含量的测定 重量法和燃烧-滴定法；

——第4部分：铅、锌、镉、镍和氧化镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第5部分：氟量的测定 离子选择电极法；

——第7部分：铅和锌含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第9部分：砷、锑和铋含量的测定；

——第11部分：汞量的测定 冷原子吸收光谱法和固体进样直接法；

——第12部分：氟和氯含量的测定 离子色谱法和电位滴定法；

——第15部分：总铁和四氧化三铁含量的测定；

——第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法；

——第17部分：三氧化二铝量的测定铬天青S胶束增溶光度法和沉淀分离-氟盐置换

Na2EDTA滴定法；

——第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第19部分：铊量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第20部分：汞量的测定 固体进样直接法；

——第21部分：铜、硫、铅、锌、铁、铝、钙、镁、锰量的测定 波长色散X射线荧光光谱法。

本文件代替GB/T 3884.9-2012《铜精矿化学分析方法 第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》和GB/T 3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分：锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》，与GB/T 3884.9-2012及GB/T 3884.10-2012比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

1. 更改了范围，由“铜精矿”更改为“铜精矿及铜渣精矿”（见第1章，GB/T 3884.9-2012的第1章和GB/T 3884.10-2012的第1章）。
2. 更改了分析使用试剂(见4.2、5.2和6.2，GB/T 3884.9-2012的2.2、3.2、4.2和GB/T 3884.10-2012的第3章)；
3. 更改了试料的溶解方式（见4.5.4.1，GB/T 3884.9-2012的2.5.4.1和GB/T 3884.10-2012的6.3.1）；
4. 更改了沉淀的保温时间（见4.5.4.2，GB/T 3884.9-2012的2.5.4.2）；
5. 扩展了砷、锑、铋测定含量段及分取体积（见4.5.4.5，GB/T 3884.9-2012的2.5.4.3和GB/T 3884.10-2012的6.3.5）；
6. 调整了工作曲线的线性范围（见4.5.5.1，GB/T 3884.9-2012的2.5.5.1和

GB/T 3884.10-2012的6.4）；

1. 更改了试料的称取量（见5.5.1，GB/T 3884.9-2012的3.5.1）；
2. 更改了蒸馏的残留体积（见5.5.4.3，GB/T 3884.9-2012的3.5.4.3）；
3. 更改了硫酸加入量（见6.5.4.1.1，GB/T 3884.9-2012的4.5.4.1.1）；
4. 更改试液分取量（见6.5.4.2.1，GB/T 3884.9-2012的4.5.4.2.1）；
5. 更改了各方法的精密度（见4.7、5.7和6.7，GB/T 3884.9-2012的3.7、4.7、5.7和GB/T 3884.10-2012的第8章）。

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：江西铜业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、山西北方铜业有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司、昆明冶金研究院有限公司、金川集团股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、云南华联锌铟股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、葫芦岛锌业股份有限公司。

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次发布情况为：

——1983年首次发布为GB/T 3884.9-1983和GB/T 3884.10-1983；

——2000年第一次修订为GB/T 3884.9-2000；

——2012年第二次修订为GB/T 3884.9-2012；

——本次为第三次修订，并入了GB/T 3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分：锑量测定 氢化物发生法-原子荧光光谱法》的内容（2000年首次发布为GB/T 3884.10-2000，2012年第一次修订为GB/T 3884.10-2012）。

引 言

铜精矿和渣精矿是铜的冶炼原料，铜是成为国计民生和国防工程乃至高新技术领域中不可缺少的基础材料和战略物资。目前中国已发展称为全球最大的铜消费国、铜加工制造业基地、铜基础产品输出国，实现了中国铜工业的持续快速发展，并在世界铜行业内充当了重要角色。随着铜量需求不断地增加，铜精矿产量也在不断增加，铜产业的发展前景十分开阔。为落实“国家标准化发展纲要”，深化标准化改革创新，优化存量标准结构，以着力提升标准质量效益，并统筹标准的制定与实施，在广泛开展企业需求调研的基础上，对GB/T 3884《铜精矿化学分析方法》（共21部分）进行了整合修订。

整合后的GB/T 3884《铜精矿化学分析方法》拟由\*个部分构成：

——第1部分：铜含量的测定 碘量法和电解法；

——第2部分：金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第3部分：硫含量的测定 重量法和燃烧滴定法；

——第4部分：铅、锌、镉、镍和氧化镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第5部分：氟量的测定 离子选择电极法；

——第7部分：铅和锌含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第9部分：砷、锑和铋含量的测定；

——第11部分：汞含量的测定 冷原子吸收光谱法和固体进样直接法；

——第12部分：氟和氯含量的测定 离子色谱法和电位滴定法；

——第15部分：总铁和四氧化三铁含量的测定；

——第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法；

——第17部分：三氧化二铝量的测定铬天青S胶束增溶光度法和沉淀分离氟盐置换

Na2EDTA滴定法；

——第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第19部分：铊量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第21部分：铜、硫、铅、锌、铁、铝、钙、镁、锰量的测定 波长色散X射线荧光光谱法。

本文件描述了采用氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定铜精矿和铜渣精矿中砷、锑和铋含量的方法。本文件在GB/T 3884.9-2012《铜精矿化学分析方法 第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》的基础上进行修订，并入了GB/T 3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分：锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》的内容，参考了 YS/T 1046《铜渣精矿化学分析方法》的样品处理方式。

本次修订，扩大了标准适用范围至铜渣精矿，统一了溶样方法，修订了重复性和再现性的数值，对贸易结算和指导生产具有重要意义。

铜精矿化学分析方法

第9部分：砷、锑和铋含量的测定

1 范围

本文件描述了氢化物发生—原子荧光光谱法（方法1）、溴酸钾滴定法（方法2）和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（方法3）测定铜精矿中砷、锑、铋含量的方法。

本文件适用于铜精矿和铜渣精矿中砷、锑和铋含量的测定。方法1测定范围为砷0.010 %～1.00 %，锑0.010 %～1.00 %，铋0.010 %～1.00 %；方法2测定范围为砷0.10 %～4.50 %；方法3测定范围为砷0.010 %～0.400 %。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

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 氢化物发生-原子荧光光谱法

4.1 原理

试料经氯酸钾—硝酸溶液、氟化氢铵、硫酸分解。利用试料中含有的铁和加入的一定量的镧，在氨性介质中，共沉淀砷、锑和铋与铜分离。沉淀以热盐酸溶解，分取部分溶液，加入抗坏血酸预还原，以硫脲掩蔽残存的铜。在氢化物发生器中，砷、锑和铋被硼氢化钾还原为氢化物，用氩气导入石英炉原子化器中，以空心阴极灯作光源，于原子荧光光谱仪上测定其荧光强度。

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 盐酸（*ρ*= 1.19 g/mL），优级纯。

4.2.3 氨水（*ρ*= 0.90 g/mL），优级纯。

4.2.4 氯酸钾-硝酸溶液（80 g/L）：称取40 g氯酸钾用硝酸（*ρ*= 1.42 g/mL，优级纯）溶解，用硝酸（*ρ*= 1.42 g/mL，优级纯）稀释至500 mL，混匀。

4.2.5 氟化氢铵溶液（300 g/L）。

4.2.6 盐酸（1+24）。

4.2.7 硫酸（1+1）。

4.2.8 氢氧化铵溶液（5+95）。

4.2.9 硫脲-抗坏血酸混合溶液：分别称取10 g硫脲和5 g抗坏血酸，用水（4.2.1）溶解后，稀释至100 mL，混匀。

4.2.10 硝酸镧溶液（50 g/L）：称取5 g硝酸镧用水（4.2.1）溶解，稀释至100 mL，混匀。

4.2.11 硝酸铁溶液：称取73.40 g硝酸铁[Fe(NO3)3·9H2O]于250 mL烧杯中，加入10 mL硝酸（*ρ*= 1.42 g/mL，优级纯），加适量水（4.2.1）溶解，移入1000 mL容量瓶中，用水（4.2.1）稀释刻度混匀。此溶液1 mL含10 mg铁。

4.2.12 硼氢化钾溶液（15 g/L）：称取15 g硼氢化钾溶于1000 mL氢氧化钠溶液（2 g/L）中，现配先用。

4.2.13 砷标准贮存溶液：称取0.1320 g基准三氧化二砷（预先经100 ℃ ～ 105 ℃ 烘1 h，置于干燥器中冷却至室温）于100 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入5 mL氢氧化钠溶液（200 g/L），低温加热使其溶解，冷却，加入50 mL水（4.2.1），加入2滴酚酞乙醇溶液（1 g/L），用硫酸（4.2.7）中和至红色刚消失，再过量2 mL，移入1000 mL容量瓶中，用水（4.2.1）稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含100 µg砷。

4.2.14 锑标准贮存溶液：称取 0.1000 g金属锑（Sb ≥99.99 %）于 200 mL烧杯中，加入25 mL硝酸（*ρ*= 1.42 g/mL，优级纯），3 g酒石酸，低温加热使其溶解，冷却，转入 1000 mL容量瓶中，用水（4.2.1）稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含100 µg锑。

4.2.15 铋标准贮存溶液：称取0.1000 g金属铋（Bi≥99.99 %）于250 mL烧杯中，加入50 mL硝酸（*ρ*= 1.42 g/mL，优级纯），盖上表面皿，低温加热使其溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。用硝酸（1+1）移入1000 mL容量瓶中，用水（4.2.1）稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含100 µg铋。

4.2.16 混合标准溶液：分别移取5.00 mL砷标准贮存溶液（4.2.13）、锑标准贮存溶液（4.2.14）和铋标准贮存溶液（4.2.15）于500 mL容量瓶中，用水（4.2.1）稀释至刻度，混匀，此溶液砷、锑和铋浓度均为1 µg/mL。

4.2.17 氩气（纯度≥99.99 %）。

4.3 仪器

原子荧光光谱仪：附屏蔽式石英炉原子化器，砷、锑、铋特制空心阴极灯或高强度空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——检出限：不大于9×10-10 g/mL。

——精密度：用0.1 µg/mL的砷、锑、铋标准溶液测量荧光强度11次，其标准偏差不超过平均荧光强度的5.0 %。

4.4 样品

4.4.1 样品粒度应不大于100 μm。

4.4.2 样品应在100 ℃～105 ℃烘1 h后置于干燥器中冷却至室温。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

称取0.2 g样品（4.4）。精确至0.0001 g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

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300 mL聚四氟乙烯烧杯中，用少量水（4.2.1）润湿，加入约2 mL氟化氢铵溶液（4.2.5）（硅含量高的试料加入3 mL），加入10 mL氯酸钾-硝酸溶液（4.2.4），盖上表面皿，待剧烈反应停止后，置于电热板上加热溶解至3 mL～5 mL，取下，稍冷，加入5 mL硫酸（4.2.7），混匀。加热至冒浓白烟，取下，冷却，用水吹洗表面皿及杯壁至约50 mL，再加热煮沸，取下稍冷。

4.5.4.2 加入5 mL硝酸镧溶液（4.2.10），用水（4.2.1）稀释至约150 mL，置于电热板上加热至近沸，取下，边搅拌边加氨水（4.2.3）至生成的氢氧化铜沉淀溶解完全，再过量20 mL，缓慢加热至沸腾，移至低温处（约60 ℃），保温30 min。

4.5.4.3 用快速定量滤纸趁热过滤，用热氢氧化铵溶液（4.2.8）洗涤烧杯及沉淀4次～5次，再用热水洗涤烧杯及沉淀3次～4次，弃去滤液。

4.5.4.4 将滤纸连同沉淀从漏斗上取下，用少量水（4.2.1）将沉淀冲洗至原烧杯中，按表1加入相应体积的盐酸（4.2.2），用盐酸（4.2.6）将滤纸洗至无三价铁的黄色，置于电炉上加热至可溶性盐类溶解，取下冷却后用盐酸（4.2.6）转移至按表1中相应体积的容量瓶中，用水（4.2.1）稀释至刻度，混匀。

4.5.4.5 按表1分取待测溶液（4.5.4.4）、补加盐酸（4.2.2）、硫脲-抗坏血酸混合溶液（4.2.9）于已加入30 mL水（4.2.1）的相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

表1 试液分取体积及酸加入体积

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 砷、锑、铋质量分数% | 定容体积mL | 盐酸（4.2.2）加入体积mL | 分取试液体积 mL | 测定试液体积mL | 补加盐酸（4.2.2）体积mL | 硫脲-抗坏血酸混合溶液（4.2.9）加入体积mL |
| 0.010～0.050 | 100 | 20 | 10.00 | 100 | 10 | 10 |
|  ＞0.050～0.10 | 100 | 20 | 5.00 | 200 | 20 | 20 |
| ＞0.10～0.40 | 200 | 40 | 5.00 | 200 | 20 | 20 |
| ＞0.40～1.00 | 200 | 40 | 2.00 | 250 | 25 | 25 |

4.5.4.6 移取2 mL待测溶液（4.5.4.5）于氢化物发生器中，按仪器操作程序，以推荐泵速加入硼氢化钾溶液（4.2.12），于原子荧光光谱仪上测定其荧光强度。减去随同试料的空白溶液的荧光强度，从工作曲线上查得相应的砷、锑、铋的质量浓度。

4.5.5 工作曲线的绘制

4.5.5.1 移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL混合标准溶液（4.2.16），置于一组50 mL容量瓶中，加入5 mL盐酸（4.2.2），0.25 mL硝酸铁溶液（4.2.11），2.5 mL硝酸镧溶液（4.2.10），5 mL硫脲-抗坏血酸混合溶液（4.2.9），用水（4.2.1）稀释至刻度，混匀。

4.5.5.2 在与测量试料相同的条件下，按仪器操作程序测量其荧光强度，减去“零”浓度标准溶液的荧光强度，分别以砷、锑、铋的质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

砷、锑、铋的含量以质量分数x计，按公式（1）计算：

 

式中：

*ρ*1——从工作曲线上查得的砷或锑或铋的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V*1——试液定容体积，单位为毫升（mL）；

*V*2——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V*3——测定试液体积，单位为毫升（mL）；

*m*1——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后二位。若质量分数小于0.10 %时，表示到小数点后三位。

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，在表2给出的平均值范围内，这两个测试结果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*）按以下表2数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据参见附录A。

表2 方法1重复性限（*r*）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*As/ % | 0.018  | 0.057  | 0.12  | 0.29  | 0.61  | 0.80  | 1.00  |
| *r* / % | 0.003  | 0.004  | 0.02  | 0.03  | 0.04  | 0.04  | 0.05  |
| *ω*Sb/ % | 0.010  | 0.048  | 0.19  | 0.36  | 0.55  | 0.72  | 0.98  |
| *r* / % | 0.002  | 0.004  | 0.02  | 0.03  | 0.04  | 0.03  | 0.05  |
| *ω*Bi/ % | 0.010  | 0.029  | 0.12  | 0.31  | 0.50  | 0.80  | 1.04  |
| *r* / % | 0.002  | 0.003  | 0.02  | 0.03  | 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，在表3给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差不超过再现性限（*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。精密度试验原始数据参见附录A。

表3 方法1再现性限（*R*）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*As/% | 0.018  | 0.057  | 0.12  | 0.29  | 0.61  | 0.80  | 1.00  |
| *R* / % | 0.009  | 0.011  | 0.03  | 0.05  | 0.06  | 0.09  | 0.09  |
| *ω*Sb/% | 0.010  | 0.048  | 0.19  | 0.36  | 0.55  | 0.72  | 0.98  |
| *R* / % | 0.005  | 0.008  | 0.08  | 0.07  | 0.08  | 0.13  | 0.13  |
| *ω*Bi/% | 0.010  | 0.029  | 0.12  | 0.31  | 0.50  | 0.80  | 1.04  |
| *R* / % | 0.004  | 0.010  | 0.04  | 0.09  | 0.12  | 0.09  | 0.08  |

5 方法2 溴酸钾滴定法

5.1 原理

试料经氯酸钾-硝酸溶液、氟化氢铵、硫酸分解。在6 mol/L盐酸介质中，以溴化钾为催化剂，用硫酸联胺将五价砷还原为三价砷，用蒸馏法将三氯化砷与其他元素分离。三氯化砷用水吸收后，以甲基橙作指示剂 ，用溴酸钾标准滴定溶液滴定到红色消失为终点。

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 6682，三级。

5.2.2 溴化钾。

5.2.3 硫酸联胺。

5.2.4 盐酸（*ρ*= 1.19 g/mL）。

5.2.5 硫酸（1+1）。

5.2.6 盐酸（1+1）。

5.2.7 氟化氢铵溶液（300 g/L）。

5.2.8 氯酸钾-硝酸溶液（80 g/L）：称取40 g氯酸钾用300 mL硝酸（ρ= 1.42 g/mL）溶解，再用硝酸（*ρ*= 1.42 g/mL）稀释至500 mL，混匀。

5.2.9 砷标准溶液：称取0.2641 g基准三氧化二砷（预先经 100 ℃ ～ 105 ℃烘1 h，置于干燥器中冷却至室温），置于250 mL烧杯中，加入10 mL氢氧化钠溶液（200 g/L），低温加热至完全溶解，加入50 mL水， 2滴酚酞乙醇溶液（1 g/L），用盐酸（5.2.4）中和至红色刚褪并过量2滴，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，1 mL含此溶液0.2 mg砷。

5.2.10 溴酸钾标准滴定溶液[$c\_{1/6KBrO\_{3}}$≈0.005 mol/L]，按下列步骤进行配制和标定：

a）配制：称取0.74 g溴酸钾，3.7 g溴化钾（5.2.2）置于250 mL烧杯中，加入少量水，加热溶解，稍冷，移入试剂瓶中，用水稀释至5 L，混匀。

b）标定：移取三份20.00 mL砷标准溶液（5.2.9），分别置于250 mL烧杯中，用水稀释至100 mL，加入15 mL盐酸（5.2.4），加热至60 ℃，加入2滴甲基橙指示剂（5.2.11），用溴酸钾标准滴定溶液滴定至溶液红色消失为终点。随同标定做空白实验。

按公式（2）计算溴酸钾标准滴定溶液实际浓度：



 式中：

*c*1——溴酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*ρ*2——砷标准溶液的质量浓度，单位为克每毫升（g/mL）；

*V*6——移取砷标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*5——标定时滴定砷标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4——标定时滴定空白试液消耗溴酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

37.46——1/2砷的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

平行标定四份，其极差值不大于1×10-5 mol/L时，取平均值，计算结果保留4位有效数字。否则，重新标定。

5.2.11 甲基橙指示剂（1 g/L）。

5.3 装置

蒸馏装置如图1所示。

****

说明：

1——电炉（带调压器）；

2——蒸馏器（250 mL）；

3——水银温度计；

4——玻璃导管；

5——冷凝器（球形）；

6——吸收杯（250 mL）；

7——玻璃球。

图1 蒸馏装置示意图

5.4 样品

5.4.1 样品粒度应不大于100 μm。

5.4.2 样品应在100 ℃～105 ℃烘1 h，置于干燥器中冷却至室温。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

按表4称取样品（5.4），精确至0.0001 g。

表 4 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| 砷的质量分数% | 试料量g |
| 0.10～1.00 | 0.50 |
| ＞1.00～2.50 | 0.20 |
| ＞2.50～4.50 | 0.10 |

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。

5.5.4 测定

5.5.4.1 将试料（5.5.1）置于250 mL烧杯中，用少量水润湿，加入约2 mL氟化氢铵溶液（5.2.7）（硅含量高的样品加入3 mL），加入10 mL氯酸钾-硝酸溶液（5.2.8），在电热板上低温加热至试料完全溶解。取下，稍冷，用水吹洗杯壁，加入5 mL硫酸（5.2.5），加热至冒浓白烟，取下，稍冷。

5.5.4.2 用少量水吹洗杯壁，加入5 mL盐酸(5.2.6)，加热至盐类溶解，移入预先盛有0.3 g溴化钾（5.2.2），0.3 g硫酸联胺（5.2.3）和玻璃珠的250 mL锥形烧瓶中，并加入40 mL盐酸（5.2.4），用水洗净烧杯，洗液并入锥形烧瓶，控制锥形瓶中溶液的总体积为80 mL。

5.5.4.3 按图1连接蒸馏装置，在100 ℃～105 ℃加热蒸馏。馏出物用预先盛有50 mL水的250 mL烧杯吸收。待蒸馏至残留液的体积为接近30 mL时，取下锥形烧杯，用水吹洗冷凝管内壁及管口，并将洗液并入吸收杯。

5.5.4.4 将吸收液加热至60 ℃，加入2滴甲基橙指示剂（5.2.11），用溴酸钾标准滴定溶液（5.2.10）滴定至红色刚好消失为终点。

5.6 试验数据处理

砷的含量以质量分数As计，按公式（3）计算：



式中：

*c*1——溴酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）

*V*8——滴定试料溶液时消耗溴酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）

*V*7——滴定空白试液时消耗溴酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）

37.46——1/2砷的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）

*m*2——试料的质量，单位为克（g）

计算结果表示至小数点后二位。

5.7 精密度

5.7.1 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5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*）按以下表5数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据参见附录B。

表5 方法2重复性限（*r*）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ωAs/ % | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.98 | 1.97 | 3.05 | 4.34 |
| *r* / % | 0.02  | 0.02 | 0.03 | 0.03  | 0.06  | 0.07  | 0.12  |

5.7.2 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6给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5 %，再现性限（*R*）按表6数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据参见附录B。

表6 方法2再现性限（*R*）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ωAs/ % | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.98 | 1.97 | 3.05 | 4.34 |
| *R* / % | 0.02  | 0.04  | 0.06  | 0.07  | 0.08 | 0.15  | 0.22  |

6 方法3 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

6.1 原理

试料经氯酸钾-硝酸溶液、氟化氢铵、硫酸分解。于1.2 mol/L硫酸介质中砷被锌还原，生成的砷化氢气体采用铜试剂银盐三氯甲烷溶液吸收。砷化氢还原二乙基二硫代氨基甲酸银中的银，析出的银呈单质胶态并显红色，于分光光度计530 nm处测量吸光度，按标准曲线法计算砷含量。

6.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

6.2.1 水，GB/T 6682，三级。

6.2.2 无砷锌粒。

6.2.3 氯酸钾-硝酸溶液（80 g/L）：称取40 g氯酸钾用300 mL硝酸（*ρ*= 1.42 g/mL）溶解，再用硝酸（*ρ*= 1.42 g/mL）稀释至500 mL，混匀。

6.2.4 硫酸(1+1)。

6.2.5 氟化氢铵溶液（300 g/L）。

6.2.6 硫酸铁铵溶液(20 g/L)。

6.2.7 硫酸铜溶液(20 g/L)。

6.2.8 碘化钾溶液(300 g/L)。

6.2.9 氯化亚锡溶液(200 g/L)：称取20 g氯化亚锡(SnCl2·2H2O)于250 mL烧杯中，加入30 mL盐酸（1+1)，加热溶解，冷却，用水稀释至100 mL，混匀。

6.2.10 酒石酸溶液(500 g/L)。

6.2.11 三氯甲烷。

6.2.12 三乙醇胺溶液（4+96）：将20 mL三乙醇胺加入至480 mL三氯甲烷（6.2.11）中，混匀。

6.2.13 乙酸铅脱脂棉：将脱脂棉浸入含有乙酸(0.5 %，*V*/*V*)的乙酸铅(100 g/L)溶液中，浸透后取出，在空气中干燥后备用。

6.2.14 二乙基二硫代氨基甲酸银(以下简称铜试剂银盐)三氯甲烷溶液(5 g/L)：称取2.5 g铜试剂银盐于500 mL试剂瓶中，加入500 mL三乙醇胺溶液(6.2.12)，振荡使其溶解。静置过夜。过滤，贮存于棕色试剂瓶中。使用期应不超过7天。

6.2.15 砷标准贮存溶液：称取0.1320 g基准三氧化二砷(预先在100 ℃~105 ℃烘1 h，置于干燥器中冷至室温)于100 mL烧杯中，加5 mL氢氧化钠溶液(200 g/L)，低温加热使其溶解，加入50 mL水，加入2滴酚酞乙醇溶液(1 g/L)，用硫酸(6.2.4)中和至红色刚消失后再过量2 mL，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含100 μg砷。

6.2.16 砷标准溶液：移取20.00 mL砷标准贮存溶液(6.2.15)于500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含4 μg砷。

6.3 仪器

6.3.1 分光光度计。

6.3.2 砷化氢气体发生-吸收装置，如图2所示。

6.4 样品

6.4.1 样品粒度应不大于100 μm。

6.4.2 样品应在100 ℃～105 ℃烘1 h，置于干燥器中冷却至室温。

6.5 分析步骤

6.5.1 试料

称取0.20 g样品（6.4），精确至0.0001 g。

6.5.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。



标引序号说明:

1——100 mL锥形烧瓶；

2——橡胶塞；

3——导气管(内径5 mm )；

4——玻璃球管[球径10 mm～12 mm，内盛乙酸铅脱脂棉（6.2.13）]；

5——橡胶管；

6——吸收管(10 mL具塞比色管)；

7——导气管下口(内径1 mm )。

图2 砷化氢气体发生-吸收装置示意图

6.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.5.4 测定

6.5.4.1 试料的溶解

6.5.4.1.1 将试料(6.5.1)置于150 mL烧杯中，用少量水润湿，加入约2 mL氟化氢铵溶液（6.2.5）（硅含量高的样品加入3 mL），加入10 mL氯酸钾-硝酸溶液（6.2.3），盖上表面皿，置于电热板上低温加热溶解，蒸至小体积，稍冷，沿杯壁加入6 mL~8 mL硫酸(6.2.4)，蒸至冒浓白烟，取下稍冷。

6.5.4.1.2 用水吹洗杯壁，加热煮沸使可溶性盐溶解，冷却至室温，按表7移入相应体积容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

6.5.4.2 吸收

6.5.4.2.1 按表7分取试液（6.5.4.1.2）于100 mL锥形烧瓶中。

表7 试液分取体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 砷的质量分数% | 定容体积mL | 试液分取体积mL |
| 0.010~0.020 | 100 | 25.00 |
| ＞0.020～0.070 | 100 | 20.00 |
| ＞0.070～0.10 | 100 | 10.00 |
| ＞0.10～0.20 | 100 | 5.00 |
| ＞0.20～0.40 | 200 | 5.00 |

6.5.4.2.2 加入7 mL硫酸(6.2.4)，用水稀释至40 mL，加入5 mL碘化钾溶液(6.2.8)，2 mL氯化亚锡溶液（6.2.9)，每加一种试剂均需充分混匀。放置2 min~3 min至溶液黄色消失为止。再加入5 mL酒石酸溶液(6.2.10)，放置10 min。

6.5.4.2.3 移取10.00 mL铜试剂银盐三氯甲烷溶液(6.2.14)于10 mL吸收管中，向锥形烧瓶中投入5 g无砷锌粒(6.2.2)，立即按图2接好砷化氢气体发生-吸收装置。

6.5.4.2.4 反应40 min后，取出导气管，用少量三氯甲烷(6.2.11)冲洗导气管，洗液合并于吸收管中，并用三氯甲烷(6.2.11)稀释至10.00 mL，混匀。

6.5.4.3 测量

将部分溶液（见6.5.4.2.4）移入干燥的1 cm吸收皿中，以铜试剂银盐三氯甲烷溶液(6.2.14)为参比，于分光光度计波长530 nm处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的砷含量。

6.5.5 工作曲线的绘制

移取0 mL、2.00 mL、4.00 mL,6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL砷标准溶液(6.2.16)，分别置于一组100 mL锥形烧瓶中，加入6 mL硫酸铁铵溶液(6.2.6)和6 mL硫酸铜溶液(6.2.7)，混匀。以下按6.5.4.2.2~6.5.4.3进行。以砷的质量分数为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6.6 试验数据处理

砷的含量以质量分数As计，按式(4)计算：

** 式中：

*m*5——工作曲线上查得的试液中的砷质量，单位为微克（μg）；

*m*4——工作曲线上查得的空白溶液中的砷质量，单位为微克（μg）；

*V*9——试液的定容体积，单位为毫升(mL)；

*V*10——试液的分取体积，单位为毫升(mL)；

*m*3——试料的质量，单位为克(g)。

计算结果表示至小数点后二位。若质量分数小于0.10 %时，表示到小数点后三位。

6.7 精密度

6.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的测定值，在表8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8采用线性内插法或外延法获得。精密度试验原始数据参见附录C。

表8 方法3重复性限（*r*）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*As/% | 0.015  | 0.051  | 0.12  | 0.21  | 0.30  | 0.37  | 0.43  |
| *r*/% | 0.002  | 0.005  | 0.01  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |

6.7.2 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9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9数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据参见附录C。

表9 方法3再现性限（*R*）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*As /% | 0.015  | 0.051  | 0.12  | 0.21  | 0.30  | 0.37  | 0.43  |
| *R*/% | 0.003  | 0.009  | 0.02  | 0.03  | 0.02  | 0.03  | 0.04  |

7 试验报告

试验报告应至少给出以下内容：

──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；

──测定中观察到的异常现象；

──试验日期。

附录A

(资料性)

氢化物发生—原子荧光光谱法（方法1）精密度试验统计数据

砷的精密度数据是由2024年14家实验室对7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11次。测定原始数据见表A.1。

表A.1 砷精密度试验统计数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品的水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 参加试验室的数目 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| 可接受结果的数目 | 12 | 13 | 14 | 13 | 14 | 14 | 12 |
| 平均值（g/100g） | 0.018  | 0.057  | 0.12  | 0.29  | 0.61  | 0.80  | 1.00  |
| 重复性标准差（Sr） | 0.00090  | 0.0014  | 0.0065  | 0.0093  | 0.013  | 0.014  | 0.016  |
| 重复性限（r）（2.8×Sr） | 0.003  | 0.004  | 0.02  | 0.03  | 0.04  | 0.04  | 0.05  |
| 再现性标准差（SR） | 0.0033  | 0.0038  | 0.011  | 0.018  | 0.022  | 0.031  | 0.034  |
| 再现性限（R）（2.8×SR） | 0.009  | 0.011  | 0.03  | 0.05  | 0.06  | 0.09  | 0.09  |

锑的精密度数据是由2024年14家实验室对7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锑含量在重复性条件下独立测定11次。测定原始数据见表A.1。

表A.2 锑精密度试验统计数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品的水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 参加试验室的数目 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| 可接受结果的数目 | 12 | 13 | 13 | 14 | 14 | 13 | 11 |
| 平均值（g/100g） | 0.010  | 0.048  | 0.19  | 0.36  | 0.55  | 0.72  | 0.98  |
| 重复性标准差（Sr） | 0.00061  | 0.0015  | 0.0082  | 0.011  | 0.013  | 0.012  | 0.019  |
| 重复性限（r）（2.8×Sr） | 0.002  | 0.004  | 0.02  | 0.03  | 0.04  | 0.03  | 0.05  |
| 再现性标准差（SR） | 0.0020  | 0.0030  | 0.029  | 0.024  | 0.027  | 0.047  | 0.048  |
| 再现性限（R）（2.8×SR） | 0.005  | 0.008  | 0.08  | 0.07  | 0.08  | 0.13  | 0.13  |

铋的精密度数据是由2024年14家实验室对7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含量在重复性条件下独立测定11次。测定原始数据见表A.1。

表A.3 铋精密度试验统计数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品的水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 参加试验室的数目 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| 可接受结果的数目 | 10 | 12 | 11 | 12 | 12 | 11 | 11 |
| 平均值（g/100g） | 0.010 | 0.029 | 0.12 | 0.31 | 0.50 | 0.80 | 1.04 |
| 重复性标准差（Sr） | 0.00054 | 0.0011 | 0.0057 | 0.011 | 0.012 | 0.013 | 0.020 |
| 重复性限（r）（2.8×Sr） | 0.002 | 0.003 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.06 |
| 再现性标准差（SR） | 0.0014 | 0.0037 | 0.016 | 0.031 | 0.041 | 0.032 | 0.029 |
| 再现性限（R）（2.8×SR） | 0.004 | 0.010 | 0.04 | 0.09 | 0.12 | 0.09 | 0.08 |

附录B

(资料性)

溴酸钾滴定法（方法2）精密度试验统计数据

精密度数据是由2024年11家实验室对砷的7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、锑和铋含量在重复性条件下独立测定11次。测定原始数据见表B.1。

表B.1 方法2精密度试验统计数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品的水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 参加试验室的数目 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 可接受结果的数目 | 10 | 10 | 9 | 8 | 9 | 8 | 9 |
| 平均值（g/100g） | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.98 | 1.97 | 3.04 | 4.34 |
| 重复性标准差（Sr） | 0.0054 | 0.0079 | 0.0099 | 0.012 | 0.022 | 0.026 | 0.043 |
| 重复性限（r）（2.8×Sr） | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.07 | 0.12 |
| 再现性标准差（SR） | 0.0066 | 0.015 | 0.022 | 0.025 | 0.030 | 0.053 | 0.077 |
| 再现性限（R）（2.8×SR） | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.08 | 0.15 | 0.22 |

附录C

(资料性)

二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（方法3）精密度试验统计数据

精密度数据是由2024年11家实验室对砷的7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、锑和铋含量在重复性条件下独立测定11次。测定原始数据见表C.1。

表C.1 砷精密度试验统计数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品的水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 参加试验室的数目 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 可接受结果的数目 | 10 | 10 | 10 | 10 | 9 | 10 | 11 |
| 平均值（g/100g） | 0.015 | 0.051 | 0.12 | 0.21 | 0.30 | 0.37 | 0.43 |
| 重复性标准差（Sr） | 0.00076 | 0.0016 | 0.0043 | 0.0054 | 0.0056 | 0.0062 | 0.0071 |
| 重复性限（r）（2.8×Sr） | 0.002 | 0.005 | 0.012 | 0.015 | 0.016 | 0.017 | 0.020 |
| 再现性标准差（SR） | 0.00091 | 0.0031 | 0.0055 | 0.0092 | 0.0081 | 0.0109 | 0.0157 |
| 再现性限（R）（2.8×SR） | 0.003 | 0.009 | 0.016 | 0.026 | 0.023 | 0.031 | 0.044 |