



中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.7—2010
代替 GB/T 14353.7—1993

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 7 部分：砷量测定

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ores—
Part 7: Determination of arsenic content

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 14353《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》分为 18 个部分：

- 第 1 部分：铜量测定；
- 第 2 部分：铅量测定；
- 第 3 部分：锌量测定；
- 第 4 部分：镉量测定；
- 第 5 部分：镍量测定；
- 第 6 部分：钴量测定；
- 第 7 部分：砷量测定；
- 第 8 部分：铋量测定；
- 第 9 部分：钼量测定；
- 第 10 部分：钨量测定；
- 第 11 部分：银量测定；
- 第 12 部分：硫量测定；
- 第 13 部分：镓量、铟量和铊量测定；
- 第 14 部分：锗量测定；
- 第 15 部分：硒量测定；
- 第 16 部分：碲量测定；
- 第 17 部分：铈量测定；
- 第 18 部分：铜量、铅量、锌量、钴量和镍量测定。

本部分为 GB/T 14353 的第 7 部分。

本部分代替 GB/T 14353.7—1993《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法测定砷量》。

本部分与 GB/T 14353.7—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：陕西省地质矿产实验研究所。

本部分主要起草人：田萍、罗振岐、苏建华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14353.7—1993。

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

第7部分：砷量测定

警示：使用本部分的人员应经过相关专业的技术培训，具有一定的工作经验。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 14353 的本部分规定了铜矿石、铅矿石和锌矿石中砷量的测定方法。

本部分适用于铜矿石、铅矿石和锌矿石中砷量的测定。

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 14353 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。溢出的砷化氢，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。二乙基二硫代氨基甲酸银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 处测定吸光度，间接测定砷量。

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 三氯甲烷。

4.3 三乙醇胺（ ρ 1.12 g/mL）。

4.4 盐酸（ ρ 1.19 g/mL）。

4.5 硝酸（ ρ 1.42 g/mL）。

4.6 硫酸（1+1），警告：不当的稀释会产生危险！

4.7 氢氧化钠溶液（100 g/L）：

称取 10 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中，摇匀。

4.8 乙酸铅溶液（100 g/L）：

称取 10 g 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于 100 mL 水中，摇匀。

4.9 碘化钾溶液（300 g/L）：

称取 30 g 碘化钾溶于 100 mL 纯水中，摇匀。现用现配。

4.10 酒石酸溶液 (500 g/L):

称取 50 g 酒石酸($C_4H_6O_6$)溶于 100 mL 纯水中,摇匀。

4.11 氯化亚锡溶液(200 g/L):

称取 20 g 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$),加入 20 mL 盐酸(4.4),加热溶解,冷却后用纯水稀释至 100 mL,加入数粒金属锡,贮于棕色瓶中。

4.12 硫酸铁铵溶液 [$\rho(Fe) \approx 20 \text{ mg/mL}$]:

称取 173 g 硫酸铁铵 [$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$],加入水和 10 mL 硫酸(4.6),搅拌溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,摇匀。

4.13 乙酸铅脱脂棉:将 10 g 脱脂棉浸入乙酸铅溶液(4.8)中,1 h 后取出,挤去水分,室温晾干后备用。

4.14 二乙基二硫代氨基甲酸银(Ag-DDTC)三乙醇胺-三氯甲烷吸收液:

称取 2.0 g 二乙基二硫代氨基甲酸银,用少量三氯甲烷(4.2)溶成糊状,加入 15 mL 三乙醇胺(4.3)再用三氯甲烷(4.2)稀释至 500 mL,用力振摇使之溶解后,于暗处放置 24 h,用定性滤纸过滤至棕色瓶中,在冰箱中保存。

注:二乙基二硫代氨基甲酸银(Ag-DDTC)的制备参考附录 A。

4.15 砷标准溶液配制:

- a) 砷标准储备溶液 [$\rho(As) = 100.0 \text{ } \mu\text{g/mL}$]:称取 0.132 0 g 光谱纯三氧化二砷(预先在 $100 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 105 \text{ } ^\circ\text{C}$ 下干燥 1 h,置于干燥器中冷至室温),置于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 氢氧化钠溶液(4.7)溶解,用硫酸(4.6)中和至微酸性,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;

警告:三氧化二砷为剧毒化学药品,用时小心!

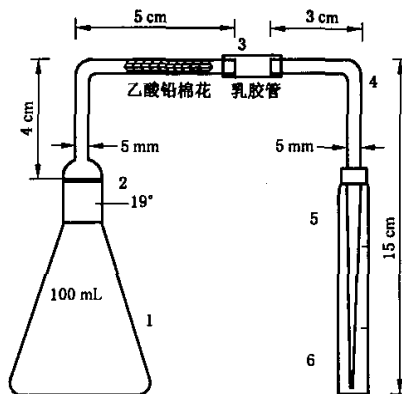
- b) 砷标准溶液 [$\rho(As) = 5.0 \text{ } \mu\text{g/mL}$]:移取 25.00 mL 砷标准储备溶液[4.15a)],置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5 仪器和装置

5.1 分光光度计。

5.2 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

5.3 砷化氢发生器及吸收装置(见图 1)。



- 1——100 mL 锥形瓶;
2——带磨口塞玻璃球管;
3——橡胶管;
4——导气管;
5——吸收管;
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 按照 GB/T 14505 的相关要求,加工试样的粒径应小于 $97\ \mu\text{m}$ 。

6.2 试样在 $60\ ^\circ\text{C}\sim 80\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 $2\ \text{h}\sim 4\ \text{h}$,并置于干燥器中冷却至室温备用。

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 $0.1\ \text{mg}$ 。

表 1 试料量

砷量/ $(\mu\text{g/g})$	试料量/g	分取试料溶液体积/mL
1~10	1.0	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 称取试料(7.1)置于 $150\ \text{mL}$ 烧杯中,用适量水润湿,加 $10\ \text{mL}\sim 20\ \text{mL}$ 硝酸(4.5),盖上表面皿,加热分解完全,用适量水洗去表面皿,蒸至小体积,加入 $10\ \text{mL}$ 硫酸(4.6)继续蒸至冒三氧化硫浓白烟,取下冷却,用水吹洗杯壁,再继续蒸至冒三氧化硫浓白烟(体积约 $3\ \text{mL}$),取下冷却。用水吹洗杯壁,加入 $15\ \text{mL}$ 水,加热溶解,冷却至室温,移入 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.4.2 按表 1 分取试液于 $100\ \text{mL}$ 砷化氢发生瓶中(图 1),补足硫酸(4.6)至 $6\ \text{mL}$,加入 $3\ \text{mL}$ 硫酸铁铵溶液(4.12)和 $5\ \text{mL}$ 酒石酸溶液(4.10)用水稀释至体积为 $50\ \text{mL}$ 。加入 $3\ \text{mL}$ 碘化钾溶液(4.9), $3\ \text{mL}$ 氯化亚锡溶液(4.11),摇匀放置 $15\ \text{min}$ 。

7.4.3 于砷化氢气体吸收管中加入 $10\ \text{mL}$ 吸收溶液(4.14),加入 $5\ \text{g}$ 无砷锌粒(4.1)于砷化氢发生瓶中,立即塞紧瓶塞,接好吸收装置,在室温下反应 $40\ \text{min}$ 。

警告:砷化氢是剧毒气体,整个反应应在通风橱内或通风良好处进行!

7.4.4 反应后取出气体导管,用少量三氯甲烷(4.2)冲洗气体导管,洗液合并入吸收管中,并用三氯甲烷(4.2)稀释至 $10\ \text{mL}$,加塞摇匀。

7.5 校准溶液系列配制

分取 $0.00\ \text{mL}$ 、 $0.50\ \text{mL}$ 、 $1.00\ \text{mL}$ 、 $2.50\ \text{mL}$ 、 $5.00\ \text{mL}$ 、 $10.00\ \text{mL}$ 、 $15.00\ \text{mL}$ 、 $20.00\ \text{mL}$ 砷标准溶液[4.15b)],分别置于一组砷化氢发生瓶中,加入 $6\ \text{mL}$ 硫酸(4.6), $3\ \text{mL}$ 硫酸铁铵溶液(4.12)和 $5\ \text{mL}$ 酒石酸溶液(4.10)用水稀释至体积为 $50\ \text{mL}$ 。加入 $3\ \text{mL}$ 碘化钾溶液(4.9), $3\ \text{mL}$ 氯化亚锡溶液(4.11),摇匀放置 $15\ \text{min}$ 。以下按分析步骤(7.4.3~7.4.4)进行操作。

7.6 测定

于分光光度计上,波长 $530\ \text{nm}$ 处,用 $1\ \text{cm}$ 比色皿,以三氯甲烷作参比,分别测量校准系列溶液和试料溶液的吸光度,同时进行空白试验溶液和验证试验溶液的测定。

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,从曲线上得到相应的砷量。

8 结果计算

砷量以质量分数 $w(\text{As})$ 计,数值用 $\mu\text{g/g}$ 表示,按下式计算:

$$w(\text{As}) = \frac{(m_1 - m_0)V}{mV_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- m_1 ——从校准曲线得到试料溶液中的砷量,单位为微克(μg);
- m_0 ——从校准曲线上得到空白试验溶液中的砷量,单位为微克(μg);
- V ——试料溶液的总体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——分取试料溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g)。

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 方法精密度 单位为微克每克

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
As	4.59~1 295	$r=-0.631\ 2+0.159\ 0\ m$	$R=-2.097\ 8+0.525\ 7\ m$
注:精密度由 4 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)

本部分有关说明

- A.1 本部分加入酒石酸和三乙醇胺可消除 100 mg 铁、120 mg 镍和 35 mg 钴的干扰,加入碘化钾和氯化亚锡以确保五价砷还原成三价砷,并可消除 15 倍于砷和锑的干扰。
- A.2 锌粒纯度、粒径、还原时间均影响砷的回收率。
- A.3 砷的反应吸收应该控制在 25 ℃ 左右进行,室温高测定时,吸收管应放在冰水中,避免吸收液挥发。
- A.4 在砷化氢完全释放以后,吸收管内的红色胶体溶液在 2.5 h 内是稳定的,应在这段时间内进行吸光度测定。
- A.5 在测定试液中,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 锑、0.5 mg 铋、1 000 mg 氟均不干扰测定。
- A.6 二乙基二硫代氨基甲酸银(Ag-DDTC)的制备:将硝酸银溶液[$\rho(\text{AgNO}_3)=17\text{ g/L}$]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[$\rho(\text{NaDDC}\cdot 3\text{H}_2\text{O})=23\text{ g/L}$]中。此时生成浅黄色的二乙基二硫代氨基甲酸银沉淀。沉淀用水倾洗三次,用布氏漏斗抽滤,并洗涤 3 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。
-