



中华人民共和国国家标准

GB/T 4324.5—2012
代替 GB/T 4324.5—1984

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

Methods for chemical analysis of tungsten—
Part 5: Determination of arsenic content—
Hydrogenate atomic absorption spectrometry

2012

2012-12-31 发布

2013-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 4324《钨化学分析方法》分为 28 个部分：

- 第 1 部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 2 部分：铋量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 3 部分：锡量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 4 部分：锑量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 5 部分：砷量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第 6 部分：铁量的测定 邻二氮杂菲分光光度法；
- 第 7 部分：钴量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 8 部分：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；
- 第 9 部分：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 10 部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 11 部分：铝量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 12 部分：硅量的测定 氯化-钼蓝分光光度法；
- 第 13 部分：钙量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 14 部分：氯化挥发后残渣量的测定 重量法；
- 第 15 部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 16 部分：灼烧损失量的测定 重量法；
- 第 17 部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 18 部分：钾量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 19 部分：钛量的测定 二安替比林甲烷分光光度法；
- 第 20 部分：钒量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 21 部分：铬量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 22 部分：锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 23 部分：硫量的测定 燃烧电导法和高频燃烧红外吸收法；
- 第 24 部分：磷量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 25 部分：氧量的测定 脉冲加热惰气熔融-红外吸收法；
- 第 26 部分：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：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法；
- 第 28 部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法。

本部分为 GB/T 4324 的第 5 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 4324.5—1984《钨化学分析方法 钼蓝光度法测定砷量》。本部分与 GB/T 4324.5—1984 相比，主要技术变化如下：

- 测定方法由“钼蓝光度法”改为“氢化物原子吸收光谱法”；
- 范围中增加了蓝钨、紫钨、碳化钨、偏钨酸铵，测定范围由“0.000 08%~0.020%”改为“0.000 05%~0.020%”；
- 为保证样品适用不同溶解方法，在“试样”中对细、中、粗颗粒碳化钨的平均粒度作了界定；

——将“测定次数”中“三次”改为“独立地进行两次测定,取其平均值”;

——对钨粉、钨条、三氧化钨、钨酸、仲钨酸铵分别修改了溶样方法,增加了蓝钨、紫钨、碳化钨、偏钨酸铵的溶样方法;

——增加了前言、精密度及试验报告,并对标准格式进行了编辑修改。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本部分起草单位:郴州钻石钨制品有限责任公司、赣州有色冶金研究所、湖南柿竹园有色金属有限责任公司。

本部分主要起草人:杜方才、侯贵琼、罗凯、欧阳子菁、陈涛、钟道国、杨峰、王周林、陈晓红。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 4324.5—1984。

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

1 范围

GB/T 4324 的本部分规定了钨粉、钨条、三氧化钨、蓝钨、紫钨、碳化钨、钨酸、偏钨酸铵、仲钨酸铵中砷含量的测定方法。

本部分适用于钨粉、钨条、三氧化钨、蓝钨、紫钨、碳化钨、钨酸、偏钨酸铵、仲钨酸铵中砷含量的测定。测定范围为 0.000 05%~0.020%。

2 方法提要

钨粉、钨条、蓝钨、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。

3 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。

- 3.1 过氧化氢($\rho=1.10$ g/mL)，优级纯。
- 3.2 磷酸($\rho=1.69$ g/mL)。
- 3.3 氢氧化钠溶液(100 g/L)。
- 3.4 盐酸(1+4)。
- 3.5 硫脲溶液(100 g/L)。
- 3.6 抗坏血酸溶液(50 g/L)。
- 3.7 三氯化钛溶液：移取 10 mL 浓三氯化钛溶液[15%~20%(w/w)]，以盐酸(1+9)稀释至 100 mL。用时现配。
- 3.8 硼氢化钾溶液(10 g/L)：称取 2 g 硼氢化钾和 0.6 g 氢氧化钠，溶于 200 mL 水中。用时现配。
- 3.9 钨基体：应与试样性质基本相似，砷含量不超过 0.000 05%。
- 3.10 砷标准贮存溶液：称取 0.132 0 g 预先经 110 °C 烘干之三氧化二砷基准试剂，置于烧杯中，加 1 mL 氢氧化钠溶液(3.3)溶解，用盐酸(1+9)中和，移至 1 000 mL 的容量瓶中，用盐酸(1+9)稀释至刻度，摇匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 砷。
- 3.11 砷标准溶液 A：移取 10.00 mL 砷标准贮存溶液(3.10)于 200 mL 的容量瓶中，用盐酸溶液(1+9)稀释至刻度，摇匀，此溶液 1 mL 含 5 μ g 砷。
- 3.12 砷标准溶液 B：移取 20.00 mL 砷标准溶液 A(3.11)于 200 mL 的容量瓶中，用盐酸溶液(1+9)稀释至刻度，摇匀，此溶液 1 mL 含 0.5 μ g 砷。
- 3.13 酚酞溶液(10 g/L)：称取 1 g 酚酞溶于 100 mL 无水乙醇溶液中。
- 3.14 盐酸载液(1+99)。

4 仪器

4.1 原子吸收光谱仪,附砷空心阴极灯,分析波长 197.3 nm。

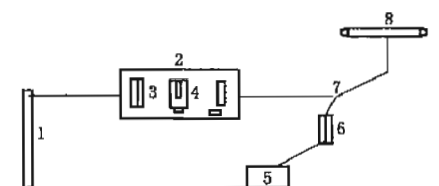
4.2 流动注射氢化物发生器。

4.2.1 原子化温度:850 ℃~900 ℃。

4.2.2 载气:氮气(纯度 $\geq 99.99\%$),输出压强 0.25 MPa,流量 300 mL/min~400 mL/min。

氧气(纯度 $\geq 99.20\%$),输出压强 0.05 MPa,流量 0 mL/min~6 mL/min;或压缩空气,输出压强 0.05 MPa,流量 0 mL/min~30 mL/min。

按图 1 连接载气。



说明:

- 1——氮气瓶;
- 2——氢化物发生器;
- 3——流量计;
- 4——气液分离器;
- 5——氧气瓶或压缩空气瓶;
- 6——流量计;
- 7——玻璃三通(一角约 60°,另两角约 150°);
- 8——电热石英加热管。

图 1 氢化物发生器载气连接图

4.3 当仪器(4.1)和仪器(4.2)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:在与测量溶液的基体相一致的溶液中,砷的特征质量浓度不大于 0.6 ng/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 2.0%;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 1.0%;
- 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。

5 试样

5.1 钨条应粉碎并通过 0.125 mm 筛网。

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

6 分析步骤

6.1 试料

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 1

砷的质量分数/%	称样量/g	分取试液体积/mL
0.000 05~0.000 25	1.00	—
>0.000 25~0.001 0	0.20	—
>0.001 0~0.005 0	0.50	10.00
>0.005 0~0.020 0	0.20	5.00

6.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

6.3 空白试验

称取与试样等质量的钨基体(3.9),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 5 mL(中间反复加水 2~3 次),以防过氧化氢爆炸。

6.4 测定

6.4.1 钨粉、钨条:将试料(6.1)置于 100 mL 烧杯中,用少量水润湿,分次加入 8 mL~10 mL 过氧化氢(3.1),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,加入 5 mL~10 mL 氢氧化钠溶液(3.3),在电炉上溶解至清亮并冒大气泡,取下冷却。

6.4.2 三氧化钨、钨酸、偏钨酸铵、仲钨酸铵:将试料(6.1)置于 100 mL 烧杯中,用少量水润湿,加 5 mL~10 mL 氢氧化钠溶液(3.3),在电炉上溶解至清亮并冒大气泡,取下冷却。

6.4.3 蓝钨、细、中颗粒碳化钨:将试料(6.1)置于 100 mL 烧杯中,用少量水润湿,加 10 mL~30 mL 过氧化氢(3.1),加热蒸至近干,加入 5 mL~10 mL 氢氧化钠溶液(3.3),在电炉上溶解至清亮并冒大气泡,取下冷却。

6.4.4 紫钨、粗颗粒碳化钨:将试料(6.1)置于 100 mL 石英锥形瓶中,于 750 °C 高温炉中氧化完全,以下按 6.4.2 进行。

6.4.5 将溶液移至 100 mL 容量瓶中。当砷含量大于 0.002 5%时用水稀释至刻度,摇匀,分取 10 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中。

6.4.6 用水稀释至约 50 mL,加入 1~2 滴酚酞乙醇溶液(3.13),在不断摇动下,用磷酸(3.2)中和至无色再过量 10 mL。加入 10 mL 盐酸(3.4)摇匀。加入 10 mL 硫脲溶液(3.5)、2 mL 抗坏血酸溶液(3.6)、2 mL 三氯化钛溶液(3.7),用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min。

6.4.7 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。

6.4.8 在工作曲线上查出相应的砷的质量浓度。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 按表 1 试样量称取钨基体(3.9),分别置于一组 100 mL 烧杯中,按表 2 加入砷标准溶液(3.10.2 或 3.10.3),以下根据试样类别分别按 6.4.1~6.4.7 进行。

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

表 2

砷的质量分数/%	0.000 05~0.001 0	>0.001 0~0.005 0	>0.005 0~0.020
砷标准溶液	3.12	3.11	3.11
砷标准溶液加入量/mL	0	0	0
	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

7 分析结果的计算

砷含量以砷的质量分数 w_{As} 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_{As} = \frac{\rho_1 \times V \times V_1 \times 10^{-9}}{m \times V_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_1 ——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 ——试液定容的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——试液测定的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——试液分取的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样量,单位为克(g)。

8 精密度

8.1 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3数据采用线性内插法求得:

表 3

砷的质量分数/%	0.000 11	0.000 98	0.009 7
重复性限/%	0.000 02	0.000 17	0.001 0

8.2 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

砷的质量分数/%	允许差/%
0.000 05~0.000 2	0.000 04
>0.000 2~0.000 8	0.000 1
>0.000 8~0.002 0	0.000 2
>0.002 0~0.005 0	0.000 5
>0.005 0~0.010 0	0.000 9
>0.010 0~0.020 0	0.001 8

9 试验报告

试验报告包括下列内容：

- 试样；
 - 使用的标准(包括发布或出版年号)；
 - 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。
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
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
GB/T 4324.5—2012

*

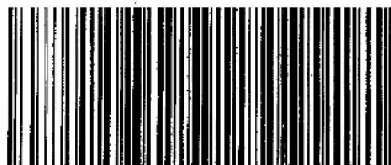
中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2013 年 6 月第一版 2013 年 6 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47170 定价 16.00 元



GB/T 4324.5-2012

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

打印日期: 2013年6月18日 F009