

中华人民共和国国家标准

铁矿石化学分析方法
二乙基二硫代氨基甲酸银
光度法测定砷量

UDC 622.341.1
:543.06

GB 6730.45—86

Methods for chemical analysis of iron ores
The diethyldithiocarbamic acid, Ag salt
photometric method for the determination of arsenic content

代替 GB 1383—78

本标准适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中砷量的测定。测定范围：0.01～0.50%。
本标准遵守GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

试样经过氧化钠熔融，水浸取。在硫酸介质中，借氯化亚锡和碘化钾将砷酸还原成亚砷酸，再用金属锌将亚砷酸还原成砷化氢。逸出的砷化氢气体用二乙基二硫代氨基甲酸银盐（简称Ag-DDTC）的三乙醇胺-三氯甲烷溶液吸收，生成棕红色的胶态银，于波长530nm处，测量其吸光度，借此测定砷量。

显色液中存在铁100mg、铈0.4mg、铜1.6mg、钴1.0mg、镍1.0mg、铅2.0mg、铬0.2mg、六价铬1.0mg、钼2.5mg、钨1.0mg、铋1.0mg、五价钒1.0mg、汞1.0mg、银1.0mg、硒0.02mg、碲1.0mg、稀土5.0mg、三价钛20.0mg、钽15.0mg、磷50.0mg、钨130.0mg，对测定无影响。

2 试剂

2.1 过氧化钠。

2.2 锌粒：粒度直径为1～3mm，含砷量不大于0.00001%。

2.3 硫酸（1+1）。

2.4 硫酸（3+2）。

2.5 三氯甲烷。

2.6 酒石酸（50%）。

2.7 硫酸铁铵：称取173g硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ ，置于含有10ml硫酸（1+1）的水中溶解，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1ml含20mg铁。

2.8 碘化钾（30%）：将30g碘化钾溶于水，滴加4滴氢氧化钠（10%）（加氢氧化钠是为了防止空气氧化碘离子而析出碘），用水稀释至100ml，混匀，移入棕色瓶中。

2.9 氯化亚锡溶液（20%）：将20g氯化亚锡溶于25ml盐酸（ ρ 1.19g/ml）中，加热至清亮，冷却至室温后，用水稀释至100ml，混匀，加1g锡粒，贮于棕色瓶中。两周内有效。

2.10 乙酸铅脱脂棉：将脱脂棉浸入乙酸铅（10%）-乙酸（0.5%）溶液中，取出挤干，自然风干后使用。

2.11 砷化氢吸收液：称取2.0g二乙基二硫代氨基甲酸银盐，置于预先烘干并盛有485ml三氯甲烷与15ml三乙醇胺的棕色瓶中，加塞摇动使之溶解，放置过夜后使用（二乙基二硫代氨基甲酸银盐在三

国家标准局1986-08-19发布

1987-08-01实施

氯甲烷中溶解较慢，如遇浑浊或仍有未溶解的二乙基二硫代氨基甲酸银盐，使用时应过滤除去。此吸收液可保存两周。

2.12 二乙基二硫代氨基甲酸银〔也可在试验室中制备：将硝酸银（1.7%）在不断搅拌下慢慢注入等体积的二乙基二硫代氨基甲酸钠（2.2%）中，生成黄色沉淀。用水倾洗沉淀3次，减压过滤，用水洗沉淀3次。将沉淀在85~90℃烘干（烘烤过程中，沉淀体积收缩，析出大量水，应及时将水倾去），干燥后在玛瑙研钵中研细，贮于棕色瓶中，可保存六个月〕。

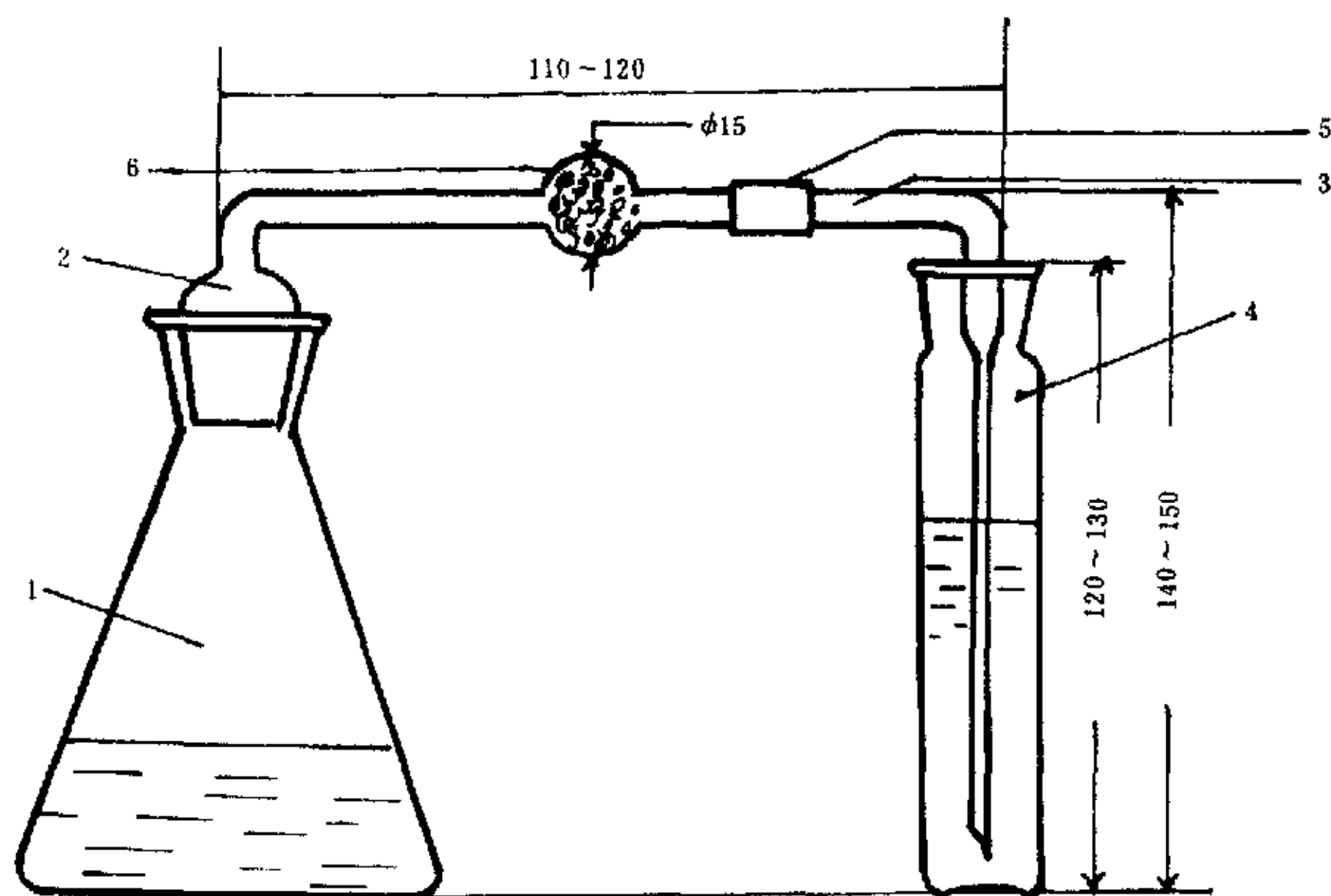
2.13 砷标准溶液

2.13.1 称取0.1320g预先在105~110℃烘干2h的三氧化二砷（优级纯），置于100ml烧杯中，加10ml氢氧化钠溶液（10%），微热溶解后，加入40ml水与1滴酚酞（0.1%），用硫酸（1+1）中和至酚酞红色退去并过量2滴，冷至室温，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1ml含100.0μg砷。

2.13.2 移取50.00ml砷标准溶液（2.13.1），置于1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1ml含5.0μg砷。

3 仪器

3.1 砷化氢气体的发生及吸收装置（如图）



1—砷化氢气体发生瓶（125ml锥形瓶），2—连接气体导管的磨口塞，
3—气体导管，气体出口处内径为0.5mm，4—砷化氢气体吸收管（10ml
具塞比色管），5—乳胶管，6—乙酸铅脱脂棉（如变黑应及时更换）

4 试样

4.1 一般试样粒度应小于100μm，如试样中结合水或易氧化物质含量高时，其粒度应小于160μm。

4.2 预干燥不影响试样组成者，应按GB 6730.1—86《铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备》进行。

5 分析步骤

5.1 测定数量

同一试样，在同一试验室，应由同一操作者在不同时间内进行2~4次测定。

5.2 试样量

按表1称取试样。

表 1

砷量, %	试样量, g
0.010 ~ 0.050	0.5000
>0.050 ~ 0.200	0.2000
>0.200 ~ 0.500	0.1000

5.3 空白试验

随同试样做空白试验，所用试剂须取自同一试剂瓶。

5.4 校正试验

随同试样分析同类型（指分析步骤相一致）的标准试样。

5.5 测定

5.5.1 试样的分解

将试样（5.2），置于25ml刚玉坩埚中，加约3g过氧化钠（2.1），混匀，覆盖1g过氧化钠（2.1）在700℃左右熔融5~10min，摇动坩埚，冷却后放入250ml烧杯中（如烧杯含砷，改用聚四氟乙烯烧杯或瓷蒸发器），从杯嘴注入少量温水浸取熔融物，待剧烈反应停止后〔空白试验加入0.5ml硫酸铁铵溶液（2.7）〕，在不断搅拌下滴加硫酸（2.3）至氢氧化物沉淀溶解并过量2滴，用水洗出坩埚，煮沸2min，取下，冷至室温。移入100ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.5.2 试液的分取

按表2分取试液。

表 2

砷量, %	分取试液量, ml	相当试样量, mg
0.010 ~ 0.050	20.0	100.0
>0.050 ~ 0.200	10.0	20.0
>0.200 ~ 0.500	10.0	10.0

5.5.3 分离、显色

5.5.3.1 将分取试液（5.5.2），置于砷化氢气体发生瓶中，加5ml硫酸（2.4）和5ml酒石酸（2.6），加水至体积约34ml。

5.5.3.2 加3ml碘化钾（2.8）、3ml氯化亚锡（2.9），混匀，放置10~15min。于吸收管（每次使用后，应洗涤干净，烘干）中加10ml砷化氢吸收液（2.11），插入气体导管（每次使用后，应洗涤干

净, 烘干), 然后向砷化氢气体发生瓶中加5g锌粒(2.2), 随即塞好瓶塞, 反应40 min。反应后取出气体导管并补加三氯甲烷(2.5)至吸收管刻度处, 加塞混匀。

注: 砷化氢气体的发生及吸收装置中气体导管各接头处, 必须接合严密, 使用前应进行检查, 防止砷化氢气体逸失。

5.5.4 测量

将显色后(5.5.3)的砷化氢吸收液部分移入1.0 cm或0.5 cm比色皿中, 以随同试样空白为参比, 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量。

注: 试样的测定与工作曲线的绘制应同批进行操作, 避免环境条件变化对测定带来影响。

5.6 工作曲线的绘制

移取0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 6.00, 8.00 ml或0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00 ml砷标准溶液(2.13.2), 分别置于七个砷化氢气体发生瓶中, 各加5 ml硫酸铁铵溶液(2.7)、5 ml硫酸(2.4)和5 ml酒石酸溶液(2.6)加水至体积约为34 ml; 以下按5.5.3.2进行。将显色后的砷化氢吸收液部分移入1.0 cm或0.5 cm比色皿中, 以试剂空白为参比, 于分光光度计, 波长530 nm处, 测量其吸光度。以砷量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 分别绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

6.1 按下式计算砷的百分含量:

$$As(\%) = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1 \times 10^6} \times 100 \times K$$

式中: m_1 —— 从工作曲线上查得的砷量, μg ;

m —— 试样量, g;

V —— 试液总体积, ml;

V_1 —— 分取试液体积, ml;

K —— 由公式 $K = \frac{100}{100 - A}$ 所得的换算系数(如使用预干燥试样, 则 $K=1$), A 是按 GB 6730.3—

86《铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样中吸湿水量》测定得到的吸湿水质量百分数。

6.2 分析值的验收:

当平行分析同类型标准试样所得的分析值与标准值之差不大于表3所列的允许差时, 则试样分析值有效, 否则无效, 应重新分析。分析值是否有效首先取决于平行分析的标准试样的分析值是否与标准值一致。

当所得试样的两个有效分析值之差, 不大于表3所列允许差时, 则可予以平均, 计算为最终分析结果。如二者之差大于允许差时, 则应按附录A的规定, 进行追加分析和数据处理。

6.3 最终结果的计算:

试样的有效分析值的算术平均值为最终分析结果。平均值计算至小数第五位, 并按数字修约规则的规定修约至小数第三位。

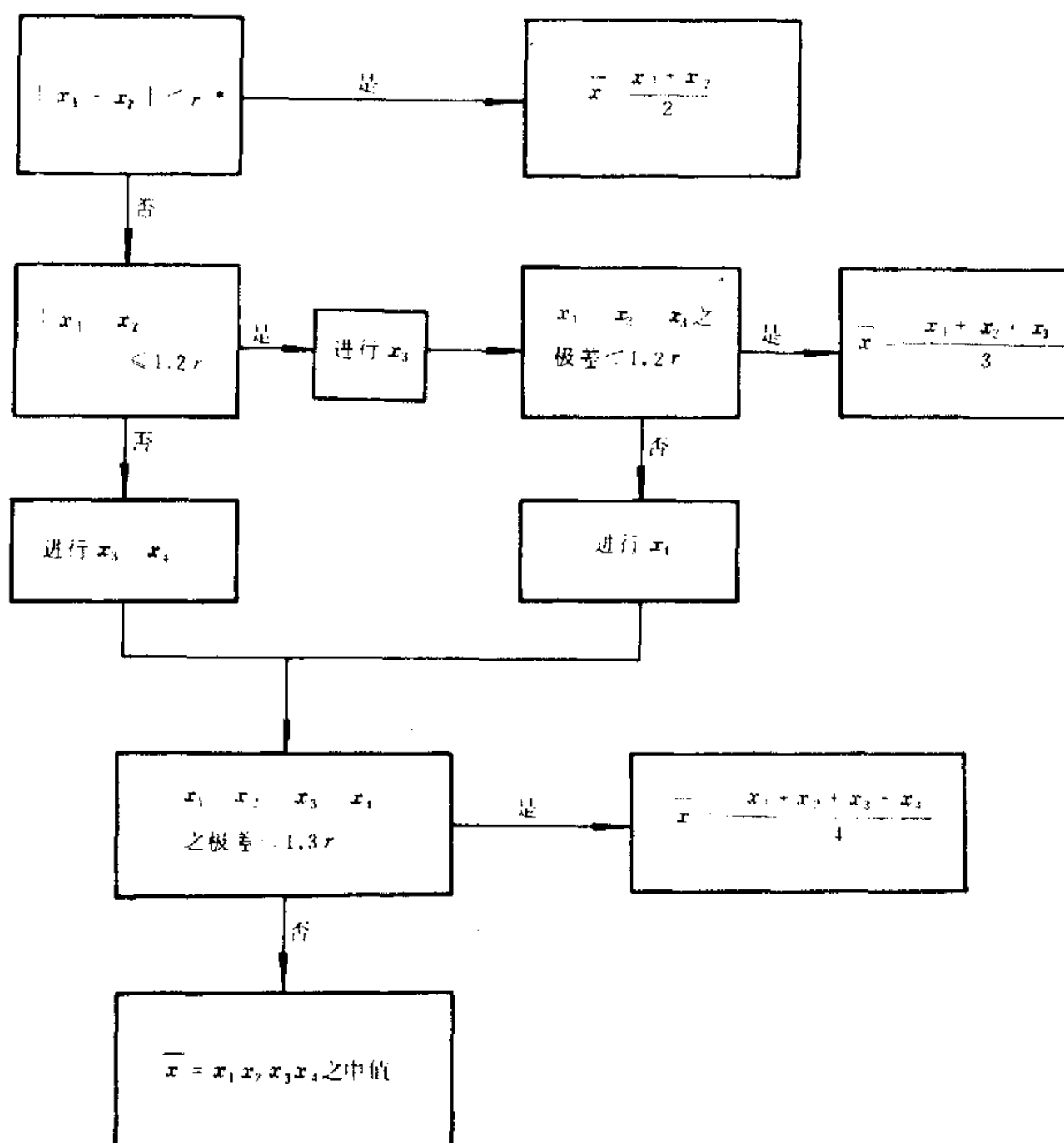
7 允许差

表 3

%

砷 量	标样允许差	试样允许差
0.010 ~ 0.050	± 0.003	0.004
$> 0.050 \sim 0.100$	± 0.006	0.008
$> 0.100 \sim 0.200$	± 0.008	0.010
$> 0.200 \sim 0.500$	± 0.015	0.020

附录 A
验收试样分析值程序
(补充件)



附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由包头钢铁公司负责起草。

本标准由湘潭钢铁厂钢铁研究所起草。

本标准主要起草人陈衍凡、戴淑珍。

* r即表3中所列允许差。