



中华人民共和国国家标准

GB/T 1819.5—2004
代替 GB/T 1824—1979

锡精矿化学分析方法 砷量的测定 砷锑钼蓝分光光度法和 蒸馏分离-碘滴定法

Methods for chemical analysis of tin concentrates—
Determination of arsenic content—The molybdoantimonyarsenate blue
spectrophotometric method and the distillation-iodimetric titrimetric method

2004-02-05 发布

2004-07-01 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

本标准是对 GB/T 1824—1979《锡精矿中砷量的测定（一、卑磷酸盐—碘量法）、（二、二乙基二硫代氨基甲酸银吸光光度法）》的修订。修订的主要内容是：修订采用砷铈钼蓝分光光度法测定砷量，列为方法 1。测定范围：0.002 5%~0.35%。将卑磷酸盐沉淀分离改为简易蒸馏分离，碘滴定法测定砷量，列为方法 2。测定范围：>0.35%~10.00%。

本标准从实施之日起，同时代替 GB/T 1824—1979。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责归口。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、柳州华锡集团有限责任公司负责起草。

本标准由云南锡业集团有限责任公司起草。

本标准由广西高峰矿业有限责任公司、个旧市有色金属加工厂参加起草。

本标准主要起草人：方法 1：陈林、杨俊、殷刚、白艳华、李志红。方法 2：杨自华、郭万里。

本标准主要验证人：方法 1：刘新华、杨国元、张富亮、李华民。方法 2：庞鹏、李华民、龙岩、董玉玲。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 1824—1979。

锡精矿化学分析方法

砷量的测定 砷锑钼蓝分光光度法和 蒸馏分离-碘滴定法

方法 1 砷锑钼蓝分光光度法

1 范围

本标准规定了锡精矿中砷含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中砷含量的测定。测定范围:0.002 5%~0.35%。

2 方法原理

试料用盐酸、氯酸钾分解,在硫酸介质中,用锌粒将砷还原为砷化氢气体与基体分离,逸出气体用碘液吸收。在稀硫酸介质中,砷与钼酸铵、酒石酸锑钾、抗坏血酸形成三元络合物,于分光光度计波长 700 nm 处测量其吸光度。

3 试剂

3.1 无砷锌粒($\phi 3\sim 7$ mm)。

3.2 氯酸钾。

3.3 盐酸($\rho 1.19$ g/mL)。

3.4 硫酸($\rho 1.84$ g/mL)。

3.5 过氧化氢(30%)

3.6 盐酸(1+1)。

3.7 硫酸(1+1)。

3.8 硫酸(1+6)。

3.9 酒石酸溶液(300 g/L)。

3.10 氯化亚锡溶液(400 g/L):称取 40 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于 200 mL 烧杯中,加约 80 mL 盐酸(3.6)盖上表皿,微热使溶液完全清亮,冷却至室温,再以盐酸(3.6)稀释至 100 mL,混匀。

3.11 吸收液:称取 1 g 碘片和 5 g 碘化钾混匀后,用水溶解并稀释至 500 mL。

3.12 抗坏血酸溶液(30 g/L)。

3.13 钼酸铵溶液(40 g/L)。

3.14 酒石酸锑钾溶液(4.5 g/L)。

3.15 显色溶液:取 50 mL 硫酸(3.8),25 mL 抗坏血酸溶液,20 mL 钼酸铵溶液,5 mL 酒石酸锑钾溶液,混匀,用时现配。

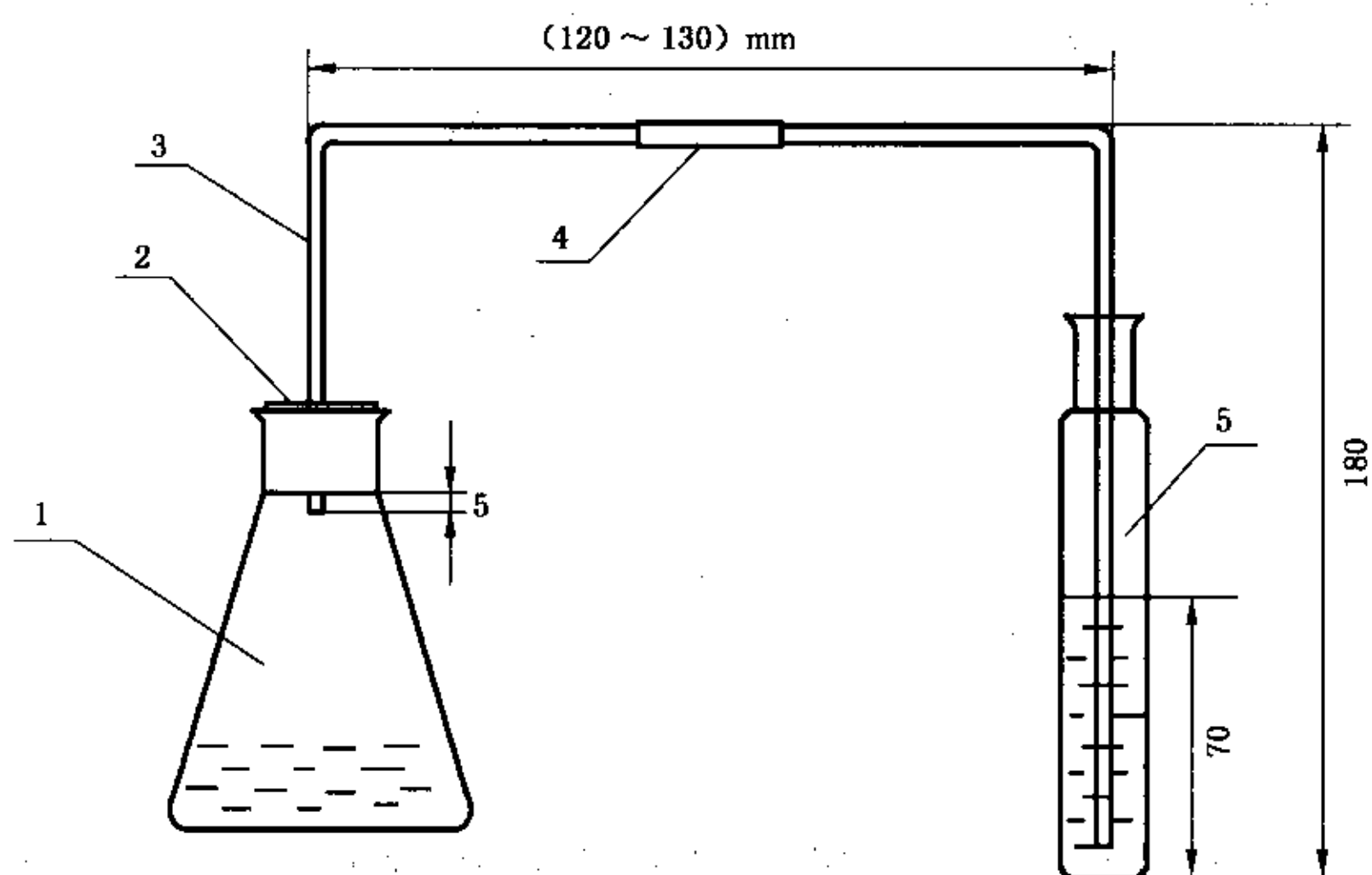
3.16 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

3.17 砷标准贮存溶液:称取 0.132 0 g 预先在 105℃ 烘干至恒量的三氧化二砷(基准试剂)于 150 mL 烧杯中,用 10 mL 氢氧化钠溶液溶解,加 5 mL 硫酸(3.7),0.5 mL 过氧化氢,加热煮沸 10 min,冷却至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 砷。

3.18 砷标准溶液:移取 50.00 mL 砷标准贮存溶液(3.17),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 砷。

4 设备和仪器

砷化氢发生及吸收装置(见图 1)。



- 1——砷化氢气体发生瓶(150 mL 锥形瓶)；
- 2——橡皮塞；
- 3——导气管；
- 4——乳胶管；
- 5——吸收管(25 mL 比色管)。

图 1 砷化氢气体发生装置

5 试样

5.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

5.2 试样应在 105℃ ± 5℃ 烘箱中烘 1 h, 并置于干燥器中冷却至室温备用。

6 分析步骤

6.1 试料

按表 1 称取试样(5), 精确至 0.000 1 g。

表 1

砷含量/%	试料/g	试液总体积/mL	分取试液体积/mL
0.002 5~0.020	0.2	50	25
>0.020~0.060	0.2	100	25
>0.060~0.150	0.2	100	10
>0.150~0.350	0.2	100	5

6.2 测定次数

独立地进行 2 次测定, 取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于 200 mL 烧杯中, 用水润湿, 加 1 g 氯酸钾及 20 mL 盐酸(3.3), 加盖表皿, 摇

匀,低温微热分解,作用完后提高温度保持微沸蒸发至溶液剩余约 5 mL,取下冷却至室温。

6.4.2 用水移入 50 mL 或 100 mL 容量瓶中并稀释至刻度。将部分试液干过滤于 100 mL 烧杯中,移取(5~25) mL 试液于 150 mL 发生瓶中,加水稀释至 25 mL,混匀。

6.4.3 加入 8 mL 硫酸(3.7),2 mL 氯化亚锡溶液,5 mL 酒石酸溶液,摇匀,放置 5 min,加 7 g 无砷锌粒,按图 1 迅速连接吸收装置,吸收管中预先加入 15 mL 吸收液,吸收逸出的砷化氢,反应 25 min 后,取下导气管,并用少量水吹洗管壁。

6.4.4 加入 5 mL 显色溶液,并用水稀释至刻度,混匀,放入(50±5)°C 的热水浴中显色 10 min,取出冷却。

6.4.5 将部分溶液移入 3 cm 吸收皿中,以随同试料的空白试验溶液为参比,于分光光度计波长 700 nm 处测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的砷量。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 移取 0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 mL 砷标准溶液(3.17),分别置于一组 150 mL 发生瓶中,用水稀释至 25 mL,混匀,以下按 6.4.3~6.4.4 条进行。

6.5.2 移取部分系列标准溶液于 3 cm 吸收皿,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 700 nm 处测量其吸光度,以砷量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按式(1)计算砷含量 $w(\text{As})(\%)$:

$$w(\text{As}) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的砷量,单位为微克(μg);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至三位小数。若砷含量小于 0.005% 时,表示至四位小数。

8 精密度

8.1 重复性条款

$w(\text{As})(\%)$: 0.010 0.107 0.310

$r(\%)$: 0.001 0.010 0.017

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2

%

$w(\text{As})$	允许差
0.002 5~0.005	0.001 5
>0.005~0.010	0.003
>0.010~0.025	0.005
>0.025~0.050	0.008
>0.050~0.100	0.012
>0.100~0.200	0.025
>0.200~0.350	0.040

方法2 蒸馏分离-碘滴定法

9 范围

本标准规定了锡精矿中砷含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中砷含量的测定。测定范围： $>0.35\% \sim 10.00\%$ 。

10 方法原理

试料用高氯酸分解。在盐酸溶液中，氢溴酸存在下，用硫酸亚铁将五价砷还原为三价砷。利用三氯化砷易挥发的特性，蒸馏使与其他元素分离。三氯化砷用氢氧化钠溶液吸收，在碳酸氢钠介质中，以淀粉作指示剂，用碘标准滴定溶液滴定，测定砷量。

11 试剂

11.1 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

11.2 碳酸氢钠。

11.3 高氯酸($\rho 1.67 \text{ g/mL}$)。

11.4 氢溴酸($\rho 1.49 \text{ g/mL}$)。

11.5 盐酸 [$c(\text{HCl}) = 6.0 \text{ mol/L}$]。

11.6 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 6.0 \text{ mol/L}$]。

11.7 酚酞指示剂 (20 g/L)：乙醇溶液。

11.8 碘化钾溶液 (100 g/L)：每 100 mL 加 1 滴氢氧化钠溶液 (11.6)。

11.9 亚砷酸钠标准溶液 [$c(1/2\text{Na}_3\text{AsO}_3) = 1.500 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$]：称取 0.371 0 g 三氧化二砷于 200 mL 烧杯中，加 10 mL 氢氧化钠溶液，加热溶解，冷却后移入 500 mL 容量瓶中，加 200 mL 水，1 滴酚酞指示剂，用硫酸 (1+1) 中和至红色刚消失。加 2.5 g 碳酸氢钠，摇动至盐类溶解完全，冷却至室温，以水稀释至刻度，混匀。

11.10 碘标准滴定溶液 [$c(1/2 \text{I}_2) = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$]。

11.10.1 配制：称取 1.9 g 碘、40 g 碘化钾于 500 mL 烧杯中，加 100 mL 水，搅拌至碘溶解完全。用玻璃棉过滤于棕色瓶中，以水稀释至 1 000 mL，混匀。

11.10.2 标定：移取三份 25.00 mL 亚砷酸钠标准溶液于 300 mL 锥形瓶中，加 5 mL 淀粉溶液、1 滴盐酸 (11.5)，混匀，加 1 g 碳酸氢钠，以水吹洗瓶壁，加 50 mL 水，用碘标准滴定溶液滴定至浅蓝色为终点。同时做空白试验，滴定前加 1 mL 碘化钾溶液。

按式(2)计算碘标准滴定溶液的实际浓度：

$$c = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2 - V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

c ——碘标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每毫升 (mol/mL)；

c_1 ——亚砷酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每毫升 (mol/mL)；

V_1 ——移取亚砷酸钠标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_2 ——标定时，滴定亚砷酸钠溶液所消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

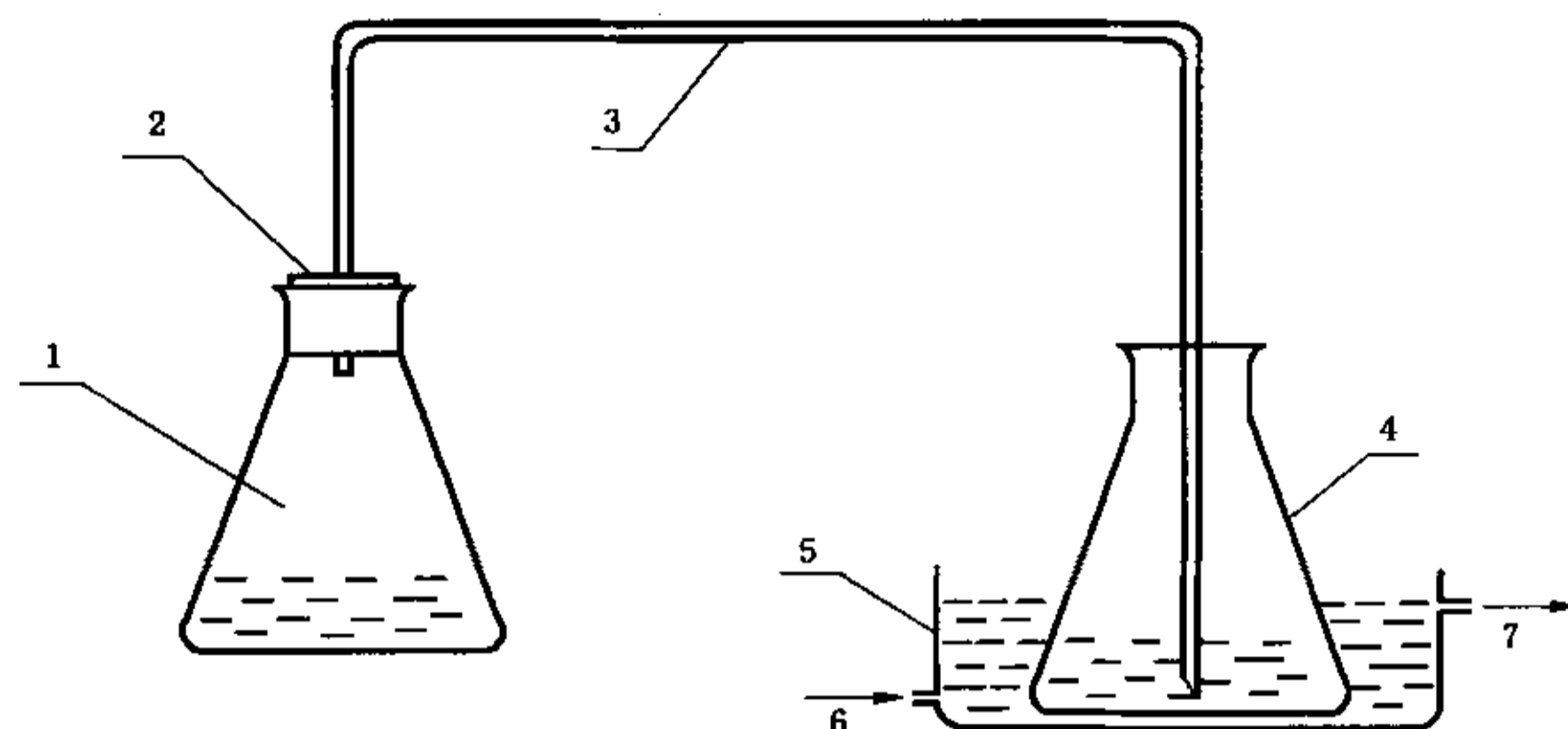
V_0 ——标定时，滴定空白试液所消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)。

平行标定三份，其极差不大于 $3 \times 10^{-8} \text{ mol/mL}$ 时，取其平均值。否则重新标定。

11.11 淀粉溶液 (10 g/L)：称取 1 g 可溶性淀粉于 300 mL 烧杯中，加 20 mL 水，用玻璃棒搅拌成浆，在搅拌下加入 2 mL 氢氧化钠溶液，搅拌至清亮，用水稀释至 100 mL，混匀。

12 装置

砷蒸馏装置示意图(见图 2)。



- 1——300 mL 锥形瓶；
- 2——橡皮塞；
- 3——玻璃导管(内径 6 mm~8 mm)；
- 4——500 mL 锥形瓶；
- 5——冷却水槽；
- 6——进水管；
- 7——出水管。

图 2 砷蒸馏装置图

13 试样

13.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

13.2 试样应在(105±5)℃烘箱中烘 1 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

14 分析步骤

14.1 试料

按表 3 称取试样(13),精确至 0.000 1 g。

表 3

砷含量/%	试料/g	高氯酸/mL
>0.35~0.50	1.0	3
>0.50~1.00	0.5	2
>1.00~3.00	0.3	2
>3.00~5.00	0.2	2
>5.00~10.00	0.1	2

14.2 测定次数

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

14.3 空白试验

随同试料做空白试验,滴定前加 1 mL 碘化钾溶液。

14.4 测定

14.4.1 将试料(14.1)置于 300 mL 锥形瓶中,按表 3 加入高氯酸,加热至沸腾 10 s,取下稍冷。

14.4.2 加入 80 mL 盐酸、1 mL 氢溴酸、1 g 硫酸亚铁,用少量水吹洗瓶壁。连接蒸馏装置,高温加热蒸馏,馏出物用预先盛有 70 mL 氢氧化钠溶液和 1 滴酚酞指示剂的 500 mL 锥形瓶吸收。蒸馏至玻璃导管出口处试液红色开始减退时取下,用少量水吹洗蒸馏导管外壁。

14.4.3 用氢氧化钠溶液将试液调节至浅红色,再用盐酸调节至红色褪去并过量 1 滴。冷却至室温。

14.4.4 加入 5 mL 淀粉溶液,摇匀。加入 2 g 碳酸氢钠、100 mL 水,用少量水吹洗瓶壁。用碘标准滴定溶液滴定至浅蓝色为终点。

15 分析结果的计算

按式(3)计算砷含量 $w(\text{As})(\%)$:

$$w(\text{As}) = \frac{c(V_s - V_0) \times 37.461}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

c ——碘标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每毫升(mol/mL);

V_s ——测定时,滴定试料溶液所消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——测定时,滴定空白试验溶液所消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

37.461——砷(1/2As)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

所得结果表示至两位小数。

16 精密度

16.1 重复性条款

$w(\text{As})(\%)$:0.57	2.52	6.97
$r(\%)$:0.02	0.10	0.16

16.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4 %

$w(\text{As})$	允许差
>0.35~0.50	0.03
>0.50~1.00	0.05
>1.00~2.00	0.10
>2.00~5.00	0.15
>5.00~10.00	0.25