



中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.21—2019

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 21 部分：砷量测定 氢化物发生原子荧光光谱法

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ores—
Part 21: Determination of arsenic content—Hydride generation atomic
fluorescence spectrometry

2019-10-18 发布

2020-05-01 实施

国家市场监督管理总局
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 21 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、铊量、钨量和钼量测定；
- 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；
- 第 19 部分：锡量测定 氢化物发生原子荧光光谱法；
- 第 20 部分：铼量测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第 21 部分：砷量测定 氢化物发生原子荧光光谱法。

本部分为 GB/T 14353 的第 21 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会(SAC/TC 93)归口。

本部分起草单位：陕西省地质矿产实验研究所有限公司。

本部分主要起草人：熊英、董亚妮、裴若会、刘晓燕、崔长征。

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

第 21 部分:砷量测定

氢化物发生原子荧光光谱法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。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 的本部分规定了氢化物发生原子荧光光谱法测定铜矿石、铅矿石和锌矿石中的砷含量。

本部分适用于铜矿石、铅矿石和锌矿石中砷含量的测定。

方法检出限:1.5 $\mu\text{g/g}$ 。

测定范围:5 $\mu\text{g/g}$ ~1 500 $\mu\text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

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

样品经硝酸、氯酸钾、盐酸溶解,加入硫酸,沉淀分离铅,在氨性溶液中,以氢氧化铁做载体,砷与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀,分离铜、锌。含砷沉淀经盐酸溶解,加入硫脲-抗坏血酸,掩蔽溶液中残留的干扰离子,并将五价砷还原为三价。在盐酸介质中,砷与硼氢化钾反应生成砷化氢,由氩气载入石英原子化器中分解为原子态砷,以砷的高强度空心阴极灯作“激发”光源,使砷原子发出荧光,砷的荧光强度在一定范围内与砷的浓度成正比。采用原子荧光光谱仪测定砷的荧光光谱强度,根据原子荧光强度计算样品中的砷含量。

4 试剂或材料

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 要求的二级水。

4.1 氯酸钾:分析纯。

4.2 盐酸($\rho=1.19 \text{ g/mL}$):优级纯。

4.3 硝酸($\rho=1.42 \text{ g/mL}$):优级纯。

4.4 氨水($\rho=0.90 \text{ g/mL}$)。

4.5 盐酸溶液(1+9)。

4.6 盐酸溶液(1+24)。

4.7 硫酸溶液(1+1)。

警示——不当的稀释易发生危险！

4.8 氨水溶液(2+98)。

4.9 三氯化铁溶液 [$\rho(\text{Fe}^{3+})=10\text{ mg/mL}$]：

称取 24.36 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 盐酸溶液(1+1)溶解,用水移入 500 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀备用。

4.10 硫脲-抗坏血酸混合溶液 [$\rho(\text{硫脲})=100\text{ g/L}$, $\rho(\text{抗坏血酸})=100\text{ g/L}$]：

称取 100 g 硫脲和 100 g 抗坏血酸溶于水中,稀释至 1 000 mL,搅匀,使用时临时配制。

4.11 硼氢化钾溶液 [$\rho(\text{KBH}_4)=20\text{ g/L}$]：

称取 5 g 优级纯氢氧化钾溶于水中,加入 20 g 硼氢化钾,搅拌溶解,用水稀释至 1 000 mL,摇匀,使用时临时配制。

4.12 砷标准溶液配制：

a) 砷标准储备溶液 [$\rho(\text{As})=100\text{ }\mu\text{g/mL}$]：准确称取 0.132 0 g 三氧化二砷,于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L),低温加热溶解,加 50 mL 水,2 滴酚酞乙醇溶液(1 g/L),用硫酸溶液(1+1)中和至红色刚消失,再过量 2 mL,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

警示——三氧化二砷为剧毒品,应在佩戴相应防护用品的条件下使用！

b) 砷标准工作溶液 [$\rho(\text{As})=2.0\text{ }\mu\text{g/mL}$]：移取 10 mL 砷标准储备溶液[4.12 a)]于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。4 ℃冷藏保存可放置 7 d。

5 仪器设备

5.1 原子荧光光谱仪,配砷高强度空心阴极灯(原子荧光专用)。

5.2 分析天平:分度值 0.1 mg。

6 样品

6.1 按照 GB/T 14505 的相关规定,加工样品的粒径应小于 74 μm 。

6.2 样品在 60 ℃~80 ℃烘箱中烘 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

6.3 根据样品砷含量的不同,按表 1 称取样品(6.2),精确至 0.1 mg。

表 1 样品量

含量范围 $\mu\text{g/g}$	样品量 g	分取样品溶液体积 mL
10~<50	0.50	20.00
50~<200	0.20	10.00
200~1 500	0.10	5.00

7 试验步骤

7.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

7.2 验证试验

随同样品分析同矿种的标准物质。

7.3 样品的分解

7.3.1 将样品(6.3)置于 150 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入约 0.1 g 氯酸钾(4.1)与样品用玻璃棒搅拌均匀,加入 15 mL 硝酸(4.3),盖上表面皿,置于控温电热板上加热溶解(必要时可反复加入少量氯酸钾至无单体硫析出为止),当红棕色二氧化氮气体消失后,加入 5 mL 盐酸(4.2),继续溶解 10 min,揭开表面皿,溶至小体积,取下稍冷。用水吹洗杯壁,加入 10 mL 硫酸溶液(4.7),搅匀,加热至产生大量的浓白烟,取下冷却。用水吹洗表面皿及杯壁至约 60 mL,煮沸 3 min,再取下冷却。

7.3.2 用中速定量滤纸过滤,滤液用 250 mL 烧杯承接,水洗烧杯及沉淀各 4 次~5 次,沉淀弃去。

7.3.3 将滤液加水至体积约为 150 mL,加入 2 mL 三氯化铁溶液(4.9),盖上表面皿,加热至近沸,取下,边搅拌边加氨水(4.4)中和至氢氧化铁沉淀生成(溶液呈棕红色),再过量 25 mL,加热煮沸,并保温 1 h。冷却至室温后,用中速定量滤纸过滤,滤液弃去,以热氨水溶液(4.8)洗涤烧杯及沉淀 3 次~4 次,用 30 mL 盐酸(4.2)分 3 次~4 次将沉淀洗到 250 mL 原烧杯中,用盐酸溶液(4.6)洗涤滤纸至无三价铁的黄色。将溶液低温蒸发至 70 mL 左右,取下冷却。

7.3.4 将样品溶液(7.3.3)转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.3.5 分取 5.0 mL~25.0 mL 样品溶液(7.3.4)置于 50 mL 比色管中,加 5 mL 盐酸(4.2),摇匀,加 5 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(4.10),用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min,测定。

7.4 标准系列溶液的配制

移取 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 砷标准溶液[4.12 b)],分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入少量水,加 5 mL 盐酸(4.2),摇匀,加 5 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(4.10),用水稀释至刻度,摇匀,放置 30 min,备用。

7.5 测定

按仪器操作程序,调节仪器各参数使仪器达最佳测量状态(参见附录 A),以硼氢化钾溶液(4.11)作还原剂,以盐酸溶液(4.5)作载流,分别测定标准溶液和样品溶液中砷的荧光强度。同时测定空白试验溶液砷的荧光强度。

7.6 校准曲线的绘制

以砷含量为横坐标,荧光强度为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上得到相应的砷含量。

8 试验数据处理

砷的含量以质量分数 $w(\text{As})$ 计,数值以微克每克($\mu\text{g/g}$)表示,按下式计算:

$$w(\text{As}) = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \times V \times V_2}{m \times V_1}$$

式中：

ρ_1 ——从校准曲线上查得分取样品溶液中砷质量浓度的数值，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

ρ_2 ——从校准曲线上查得空白试验溶液中砷质量浓度的数值，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V ——样品溶液总体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_2 ——测定样品溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_1 ——分取样品溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

m ——样品质量的数值，单位为克(g)。

计算结果表示为： $\times.\times\ \mu\text{g/g}$ 、 $\times\times.\times\ \mu\text{g/g}$ 、 $\times\times\times\ \mu\text{g/g}$ 、 $\times\times\times\times\ \mu\text{g/g}$ 。

9 精密度

9.1 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 给出的水平范围内，其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 2 所列方程式计算。

9.2 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 给出的水平范围内，其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 2 所列方程式计算。

9.3 氢化物发生原子荧光光谱法测定铜铅锌矿石中砷含量的精密度见表 2。实验室间试验结果数据的统计处理参见附录 B。

表 2 氢化物发生原子荧光光谱法测定铜铅锌矿石中砷含量的精密度 单位为微克每克

元素	范围或水平 m	重复性限 r	再现性限 R
砷	12.67~1 504	$r=0.034\ m+0.834$	$R=0.081\ m+0.983$
注：精密度数据是依据 GB/T 6379.2—2004，由 8 个实验室对 6 个水平的测试样品进行试验而得到，144 个实验室数据全部参加统计计算。			

10 质量保证和控制

10.1 每次分析测试，应同时采用空白试验、重复分析、标准物质验证等方法进行质量保证与控制。

10.2 每分析批，应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的重复样品分析(当样品数量不超过 5 个时，应进行 100%的重复样品分析)和 1 个~2 个同矿种标准物质验证试验。

10.3 重复性分析，两次测定结果的绝对差应小于表 2 给出的重复性限 r ；再现性分析，不同实验室单次测定结果的绝对差应小于表 2 给出的再现性限 R 。否则应查找原因，纠正错误后，重新进行校核。

附 录 A
(资料性附录)
仪器的参考工作条件

原子荧光光谱仪的参考工作条件见表 A.1。

表 A.1 原子荧光光谱仪的参考工作条件

灯电流 mA	负高压 V	载气流量 L/min	屏蔽气流量 L/min	原子化器高度 mm
40	280	400	900	8



附 录 B

(资料性附录)

实验室间试验结果数据的统计处理

B.1 精密度协作试验方法重复性限、再现性限数据统计结果见表 B.1。

表 B.1 氢化物发生原子荧光光谱法测定砷含量重复性限和再现性限统计分析结果

标准物质	GBW07236	GBW07235	GBW07233	GBW07163	GBW07287	GBW07165
参加实验室数	8	8	8	8	8	8
可接受结果的实验室数	8	8	8	8	8	8
测试结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	12.7	42.0	86.7	265	819	1 504
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	12.4	41.4	85.1	260	820	1 500
重复性标准差(S_r)/($\mu\text{g/g}$)	0.43	0.86	1.41	4.80	7.70	14.0
重复性变异系数/%	3.47	2.08	1.66	1.85	0.94	0.93
重复性限(r)/($\mu\text{g/g}$)	1.20	2.41	3.95	13.4	21.6	39.3
再现性标准差(S_R)/($\mu\text{g/g}$)	0.79	1.30	3.03	10.9	29.3	38.9
再现性变异系数/%	6.25	3.94	4.91	4.72	3.98	2.47
再现性限(R)/($\mu\text{g/g}$)	2.21	3.64	8.48	30.5	82.0	109

B.2 氢化物发生原子荧光光谱法测定砷量正确度评估见表 B.2。

表 B.2 氢化物发生原子荧光光谱法测定砷量正确度统计分析

标准物质	GBW07237	GBW(E)070073	GBW07235	GBW07164	GBW07287	GBW07165
单元测定次数(n)	3	3	3	3	3	3
可接受结果的实验室数(p)	8	8	8	8	8	8
重复性标准差(S_r)/($\mu\text{g/g}$)	0.43	0.85	1.41	4.80	7.70	14.1
再现性标准差(S_R)/($\mu\text{g/g}$)	0.79	1.30	3.03	10.9	29.3	38.9
$\gamma = S_R/S_r$	1.84	1.52	2.15	2.28	3.80	2.77
A^a	0.62	0.58	0.64	0.65	0.68	0.66
测试结果总平均值/($\mu\text{g/g}$)	12.7	42.0	86.7	265	819	1 504
标准物质认定值/($\mu\text{g/g}$)	12.4	41.4	85.1	260	820	1 500
测量方法的偏倚(δ)/($\mu\text{g/g}$)	0.27	0.62	1.64	4.79	-0.62	4.12
$(\delta - AS_R)/(\mu\text{g/g})$	-0.22	-0.14	-0.30	-2.29	-20.5	-21.6
$(\delta + AS_R)/(\mu\text{g/g})$	0.76	1.39	3.58	11.87	19.2	29.9
相对误差(RE)/%	2.20	1.51	1.93	1.84	-0.076	0.28
$^a A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}$						

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
-