



中华人民共和国国家标准

GB/T 20899.3—2019
代替 GB/T 20899.3—2007

金矿石化学分析方法 第 3 部分：砷量的测定

Methods for chemical analysis of gold ores—
Part 3: Determination of arsenic content

2019-12-10 发布

2020-11-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 20899《金矿石化学分析方法》分为以下部分：

- 第 1 部分：金量的测定；
- 第 2 部分：银量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 3 部分：砷量的测定；
- 第 4 部分：铜量的测定；
- 第 5 部分：铅量的测定；
- 第 6 部分：锌量的测定；
- 第 7 部分：铁量的测定；
- 第 8 部分：硫量的测定；
- 第 9 部分：碳量的测定；
- 第 10 部分：铋量的测定；
- 第 12 部分：砷、汞、镉、铅和铊量的测定 原子荧光光谱法；
- 第 13 部分：铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 14 部分：铈量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法。

本部分为 GB/T 20899 的第 3 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 20899.3—2007《金矿石化学分析方法 第 3 部分：砷量的测定》。

本部分与 GB/T 20899.3—2007 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 增加了“重复性”和“再现性”要求（见 2.7 和 3.6）；
- 删除了“允许差”要求（见 2007 年版的 2.7 和 3.6）；
- 方法 1 中，硫酸铁铵溶液替代硫酸铜，试验步骤进行调整（见 2.5.3.3, 2007 年版的 2.5.3.3）；
- 方法 2 中，重铬酸钾标准溶液替代碘，硫酸亚铁铵标准溶液替代亚砷酸钠，硫酸代替碳酸氢钠（见 3.4.3.4, 2007 年版的 3.4.3.4）。

本部分由全国黄金标准化技术委员会(SAC/TC 379)提出并归口。

本部分起草单位：长春黄金研究院有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、北矿检测技术有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、灵宝黄金集团股份有限公司、潼关中金冶炼有限责任公司、江西三和金业有限公司。

本部分主要起草人：陈永红、苏广东、芦新根、孟宪伟、刘正红、洪博、张艳峰、宋健伟、栾绍玉、王飞虎、芦倩、张月、蒯丽君、陈殿耿、夏珍珠、卢小龙、胡站锋、朱延胜、郭雅琴、柳鸿飞、张广盛。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 20899.3—2007。

金矿石化学分析方法

第3部分:砷量的测定

1 范围

GB/T 20899 的本部分规定了金矿石中砷量的测定方法。

本部分适用于金矿石中砷量的测定,方法1测定范围:0.050%~0.350%;方法2测定范围:0.15%~5.00%。

2 方法1:二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

2.1 原理

试料经酸分解,于1.0 mol/L~1.5 mol/L 硫酸介质中砷被无砷锌粒还原,生成砷化氢气体,用二乙基二硫代氨基甲酸银(以下简称铜试剂银盐)三氯甲烷溶液吸收。铜试剂银盐中的银离子被砷化氢还原成单质胶态银而呈红色。于分光光度计波长530 nm处测量其吸光度。

2.2 试剂和材料

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。

2.2.1 无砷锌粒。

2.2.2 氯酸钾。

2.2.3 三氯甲烷。

2.2.4 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

2.2.5 硫酸溶液(1+1)。

2.2.6 酒石酸溶液(400 g/L)。

2.2.7 碘化钾溶液(300 g/L)。

2.2.8 二氯化锡溶液(400 g/L):以盐酸溶液(1+1)配制。

2.2.9 三乙醇胺(或三乙胺)三氯甲烷溶液(3+97)。

2.2.10 硫酸铁铵溶液[$\rho(\text{Fe})=20$ g/L]:称取108 g $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,加入水和10 mL 硫酸(2.2.5),搅拌溶解后,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

2.2.11 铜试剂银盐三氯甲烷溶液(2 g/L):称取1 g 铜试剂银盐于1 000 mL试剂瓶中,加入500 mL 三乙醇胺三氯甲烷溶液(2.2.9),搅拌使其溶解,静止过夜,过滤后使用。贮存于棕色试剂瓶中。

2.2.12 砷标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$):有证标准溶液。

2.2.13 砷标准溶液 I (100 $\mu\text{g/mL}$):移取10.00 mL 砷标准溶液(2.2.12)于100 mL容量瓶中,加5 mL 硝酸(2.2.4),用水稀释至刻度,混匀。

2.2.14 砷标准溶液 II (5 $\mu\text{g/mL}$):移取5.00 mL 砷标准溶液 I (2.2.13)于100 mL容量瓶中,加5 mL 硝酸(2.2.4),用水稀释至刻度,混匀。

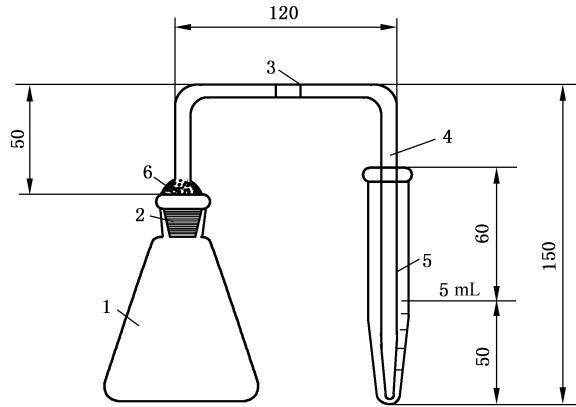
2.2.15 乙酸铅脱脂棉:将脱脂棉浸于100 mL 乙酸铅溶液中(100 g/L,内含1 mL 冰乙酸),取出,干燥后使用。

2.3 仪器和设备

2.3.1 紫外可见分光光度计。

2.3.2 砷化氢气体发生器及吸收装置(见图 1)。

单位为毫米



说明:

- 1——砷化氢发生器(125 mL 14 号标准口锥形瓶);
- 2——半球形空心 14 号标准口瓶塞;
- 3——医用胶皮管;
- 4——导管(内径 0.5 mm~1 mm,外径 6 mm~7 mm);
- 5——砷化氢吸收管(外径 16 mm);
- 6——乙酸铅脱脂棉。

图 1 砷化氢气体发生器及吸收装置

2.4 试样

2.4.1 试样粒度不大于 0.074 mm。

2.4.2 试样应在 100 °C~105 °C 烘干 1 h 后,置于干燥器中,冷却至室温。

2.5 试验步骤

2.5.1 试料

称取 0.20 g 试样。精确至 0.000 1 g。

独立进行两次测定,结果取其平均值。

2.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.3 测定

2.5.3.1 将试料(2.5.1)置于 250 mL 烧杯中,加入少量水润湿后,加入 10 mL 硝酸(2.2.4),低温溶解 5 min,加入 0.5 g 氯酸钾(2.2.2),加入 10 mL 硫酸溶液(2.2.5),加热溶解,蒸至冒白烟,取下冷却。

2.5.3.2 用 10 mL 水冲洗杯壁,加入 10 mL 酒石酸溶液(2.2.6),加热煮沸,使可溶性盐溶解,取下,冷至室温,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。按表 1 分取溶液于 125 mL 砷化氢气体发生器中。

表 1 试液分取量

砷质量分数/%	分取试料溶液体积/mL
0.050~0.100	10.00
>0.100~0.200	5.00
>0.200~0.350	2.00

2.5.3.3 加入 7 mL 硫酸溶液(2.2.5), 5 mL 酒石酸溶液(2.2.6), 3 mL 硫酸铁铵溶液(2.2.10), 加水使体积约为 40 mL, 加入 3 mL 碘化钾溶液(2.2.7), 3 mL 二氯化锡溶液(2.2.8), 放置 10 min~15 min, 每加一种试剂混匀后再加另一种试剂。

2.5.3.4 移取 10.00 mL 铜试剂银盐三氯甲烷溶液(2.2.11)于有刻度的吸收管中, 连接导管。向砷化氢气体发生器中加入 5 g 无砷锌粒(2.2.1), 立即塞紧橡皮塞, 40 min 后, 取下吸收管。

2.5.3.5 向吸收管中加入少量三氯甲烷(2.2.3)补充挥发的三氯甲烷, 使体积为 10.00 mL, 混匀。

2.5.3.6 将部分溶液(2.5.3.5)移入 1 cm 比色皿中, 以铜试剂银盐三氯甲烷溶液(2.2.11)为参比液于分光光度计波长 530 nm 处测量吸光度, 从标准曲线上查出相应的砷的质量浓度。

2.5.3.7 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 砷标准溶液 II (2.2.14), 分别置于砷化氢发生器中, 以下按 2.5.3.3~2.5.3.6 进行。以砷量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准曲线。



2.6 结果计算

按式(1)计算砷的质量分数 w_{As} , 数值以 % 表示:

$$w_{As} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_0 \times V_2 \times 10^{-6}}{m_0 \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_{As} —— 砷的质量分数, %;

ρ_1 —— 自标准曲线上查得的砷的质量浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 —— 自标准曲线上查得的空白试液砷的质量浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_0 —— 试料溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_2 —— 吸收管试液的体积, 单位为毫升(mL);

m_0 —— 试料的质量, 单位为克(g);

V_1 —— 分取试液的体积, 单位为毫升(mL)。

分析结果表示至小数点后三位。

2.7 精密度

2.7.1 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 2 数据采用线性内插法求得。砷的含量低于最低水平, 重复性限按最低水平执行。

表 2 重复性限(方法 1)

$w_{As}/\%$	0.073	0.136	0.227	0.277	0.417
$r/\%$	0.009	0.018	0.024	0.027	0.031

2.7.2 再现性

在再现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 3 数据采用线性内插法求得。砷的含量低于最低水平,再现性限按最低水平执行。

表 3 再现性限(方法 1)

$w_{As}/\%$	0.073	0.136	0.227	0.277	0.417
$R/\%$	0.012	0.031	0.042	0.045	0.050

2.8 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容:

- 试样;
- 使用的标准(GB/T 20899.3—2019);
- 使用的方法;
- 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。

3 方法 2:重铬酸钾滴定法

3.1 原理

试料用酸分解,在 6 mol/L 盐酸介质中,用被磷酸盐将砷还原为单体状态析出,析出的砷过滤分离,在硫酸溶液中,用重铬酸钾溶液溶解,过量的重铬酸钾以苯基代邻氨基苯甲酸为指示剂,用硫酸亚铁铵溶液返滴定。

3.2 试剂和材料

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。

- 3.2.1 氯酸钾。
- 3.2.2 次亚磷酸钠(卑磷酸钠)。
- 3.2.3 五水硫酸铜。
- 3.2.4 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。
- 3.2.5 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。
- 3.2.6 硫酸溶液(1+1)。
- 3.2.7 硫酸溶液(1+2)。

- 3.2.8 次亚磷酸钠溶液(20 g/L):以盐酸溶液(1+3)配制。
- 3.2.9 硫酸铵溶液(50 g/L)。
- 3.2.10 重铬酸钾标准溶液 $[c(K_2Cr_2O_7)=0.006\ 662\ mol/L]$:称取 1.960 0 g 预先在 150 ℃~200 ℃烘 2 h 的优级纯重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$),加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- 3.2.11 硫酸亚铁铵标准溶液 $[c[(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O] \approx 0.04\ mol/L]$:称取 16 g(NH_4)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O 溶解于含有 50 mL 硫酸溶液(3.2.6)的 1 000 mL 水中,静置过夜,使用前需标定。
- 3.2.12 K 值标定:吸取 20.00 mL 重铬酸钾标准溶液(3.2.10)置于 200 mL 烧杯中,用水稀释至 100 mL 左右,加入 5 mL 硫酸溶液(3.2.6)和 5 滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂(3.2.13),用硫酸亚铁铵标准溶液(3.2.11)滴定至溶液由紫色变为蓝绿色为终点。由所取重铬酸钾标准溶液(3.2.10)体积(20.00 mL)与滴定消耗硫酸亚铁铵标准溶液(3.2.11)的体积之比计算 K 值。平行标定三份,其差值不大于 0.01,保留至小数点后两位。
- 3.2.13 苯基代邻氨基苯甲酸(钒试剂)指示剂:称取 0.2 g 苯基代邻氨基苯甲酸(钒试剂)溶于 100 mL 水中,加入 0.2 g 碳酸钠。

3.3 试样

- 3.3.1 试样粒度不大于 0.074 mm。
- 3.3.2 试样应在 100 ℃~105 ℃烘干 1 h 后,置于干燥器中,冷却至室温。

3.4 试验步骤

3.4.1 试料

根据试样中砷的含量,按表 4 称取试料量,精确至 0.000 1g。

表 4 试料量

砷的质量分数/%	试料量/g
0.15~3.00	0.50
>3.00~5.00	0.30

独立进行两次测定,结果取其平均值。

3.4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

3.4.3 测定

- 3.4.3.1 将试料(3.4.1)置于 500 mL 锥形瓶中,用少量水润湿,加入 15 mL 硝酸(3.2.5)低温溶解 5 min,加入 0.5 g 氯酸钾(3.2.1),加热溶解,试样溶解完全后,取下冷却。
- 3.4.3.2 加入 10 mL 硫酸溶液(3.2.6),用少量水吹洗瓶壁,加热蒸发至冒三氧化硫浓烟,取下冷却,用水吹洗瓶壁,继续加热蒸发至冒三氧化硫浓烟,并保持 5 min,取下冷却,加入 35 mL 水,加热使可溶性盐类溶解,取下稍冷,加入 35 mL 盐酸(3.2.4),加入 0.1 g 五水硫酸铜(3.2.3),不断搅拌,分次加入次亚磷酸钠(3.2.2)至溶液黄绿色褪去后,再过量 2 g。
- 3.4.3.3 在锥形瓶上用橡皮塞连接一个约 70 cm~80 cm 的玻璃管,煮沸 30 min,使沉淀凝聚。冷却后,用脱脂棉加纸浆过滤,用次亚磷酸钠溶液(3.2.8)洗涤沉淀及锥形瓶 3 次~4 次,再用硫酸铵溶液(3.2.9)洗涤沉淀及锥形瓶 6 次~7 次,弃去滤液。

3.4.3.4 将沉淀、脱脂棉及纸浆全部移入原锥形瓶中,用小片滤纸擦净漏斗,放入原锥形瓶中,加入 50 mL 硫酸溶液(3.2.7),准确加入过量重铬酸钾标准溶液(3.2.10),确保黑色残渣完全溶解为止,滴加 5 滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂(3.2.13),用硫酸亚铁铵标准溶液(3.2.11)滴定至溶液由紫色变为蓝绿色为终点。

3.5 结果计算

按式(2)计算砷的质量分数 w_{As} ,数值以%表示:

$$w_{As} = \frac{[(V_1 - V_3) - K \times (V_2 - V_4)] \times c \times 0.089\ 90}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$K = \frac{20.00}{V_5} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- w_{As} ——砷的质量分数,%;
 - V_1 ——溶解样品单体砷所消耗的重铬酸钾标准溶液体积,单位为毫升(mL);
 - V_3 ——空白试验中消耗的重铬酸钾标准溶液体积,单位为毫升(mL);
 - V_2 ——滴定样品时消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积,单位为毫升(mL);
 - V_4 ——空白试验中消耗硫酸亚铁铵的体积,单位为毫升(mL);
 - c ——重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 - m ——试料的质量,单位为克(g);
 - V_5 ——滴定重铬酸钾所消耗硫酸亚铁铵的体积,单位为毫升(mL);
 - 0.089 90——与 1 mL 重铬酸钾标准溶液相当的砷的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。
- 分析结果表示至小数点后两位。

3.6 精密度

3.6.1 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 5 数据采用线性内插法求得。

表 5 重复性限(方法 2)

$w_{As}/\%$	0.14	0.42	1.06	2.13	3.17	5.04
$r/\%$	0.02	0.03	0.05	0.09	0.13	0.16

3.6.2 再现性

在再现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 6 数据采用线性内插法求得。

表 6 再现性限(方法 2)

$w_{As}/\%$	0.14	0.42	1.06	2.13	3.17	5.04
$R/\%$	0.03	0.05	0.09	0.15	0.20	0.26

3.7 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

- 试样；
 - 使用的标准(GB/T 20899.3—2019)；
 - 使用的方法；
 - 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。
-