



中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.45—2006
代替 GB/T 6730.45—1986

铁矿石 砷含量的测定 砷化氢分离-砷钼蓝分光光度法

Iron ores—Determination of arsenic content—Arseno-molybdenum blue
spectrophotometric method after hydrogen arsenide separation

2006-11-01 发布

2007-02-01 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 6730 的本部分代替 GB/T 6730.45—1986《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》。

本部分与 GB/T 6730.45—1986 比较,主要变化如下:

- 标准名称修改为《铁矿石 砷含量的测定 砷化氢分离-砷钼蓝分光光度法》;
- 测定范围由“0.01%~0.50%”修改为“0.003%~0.50%”;
- 取消试剂“三氯甲烷”、“二乙基二硫代氨基甲酸银”的使用,增加了“钼酸铵”、“硫酸肼”试剂;
- 砷化氢气体吸收液由“二乙基二硫代氨基甲酸银盐的三乙醇胺-三氯甲烷溶液”修改为“次溴酸钠溶液”;
- 砷化氢气体吸收瓶由“10 mL 具塞比色管”修改为“50 mL 容量瓶”;
- 显色溶液颜色由“棕红色”修改为“蓝色”,波长由“530 nm”修改为“840 nm”。

本部分的附录 A 为规范性附录,附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由冶金工业信息标准研究院归口。

本部分起草单位:湖南华菱湘潭钢铁有限公司。

本部分主要起草人:谭莉莉、雷民、李伊伦、沈真、杜登福。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:GB/T 6730.45—1986。



铁矿石 砷含量的测定

砷化氢分离-砷钼蓝分光光度法

警告:使用 GB/T 6730 的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 6730 的本部分规定了用砷化氢分离-砷钼蓝分光光度法测定砷含量的方法。

本部分适用于天然铁矿石、铁精矿和块矿,包括烧结产品中砷含量的测定。测定范围(质量分数):
0.003%~0.50%。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 6730 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法 (GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

GB/T 6730.1 铁矿石化学分析方法 分析用预干燥试样的制备 (GB/T 6730.1—1986, idt ISO 7764:1985)

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法 (GB/T 10322.1—2000, idt ISO 3082:1998)

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶 (GB/T 12806—1991, eqv ISO 1042:1983)

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管 (GB/T 12808—1991, eqv ISO 648:1977)

3 原理

试样经过氧化钠熔融,用水和硫酸浸取。在硫酸介质中,用氯化亚锡和碘化钾将砷酸还原成亚砷酸,然后用金属锌将亚砷酸还原成砷化氢气体。逸出的砷化氢气体用次溴酸钠吸收氧化生成正砷酸,正砷酸与钼酸铵作用生成砷钼黄杂多酸配合物,用硫酸肼还原成砷钼蓝,于分光光度计波长 840 nm 处,测量吸光度。

4 试剂

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和蒸馏水或与其纯度相当的水,符合 GB/T 6682 的规定。

4.1 过氧化钠。

4.2 盐酸, ρ 1.19 g/mL。

4.3 硫酸, ρ 1.84 g/mL。

4.4 硫酸,1+1。

4.5 酒石酸溶液,250 g/L。

4.6 氢氧化钠溶液,20 g/L。

称取 2 g 氢氧化钠溶于水中,稀释至 100 mL,保存于聚乙烯塑料瓶中。

4.7 碘化钾溶液,300 g/L。

称取 30 g 碘化钾溶于水中,滴加 8 滴(或 1 mL)氢氧化钠溶液(4.6),用水稀释至 100 mL,保存于棕色瓶中。

4.8 氯化亚锡溶液,100 g/L。

称取 10 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 25 mL 盐酸(4.2)中,加热至清亮,冷却,用水稀释至 100 mL,加 1 g 锡粒,保存于棕色瓶中。

4.9 无砷锌粒

粒度直径为 1 mm~3 mm,含砷量不大于 0.000 01%。

4.10 次溴酸钠溶液

移取 40 mL 饱和溴水(用溴含量 $\text{Br}_2 > 99\%$ 的溴 Br_2 配制,配制温度为 $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$,放置 24 h),加入 20 mL 水,在搅拌下加入 20 mL 氢氧化钠溶液(4.6),移入容量瓶中,滴加硫酸(4.4)中和至黄色游离溴析出,塞上磨口塞。

安全须知:次溴酸钠溶液的制备和操作中,在有溴出现的阶段都应在通风橱中进行。

4.11 钼酸铵-硫酸溶液

称取 9 g 钼酸铵溶于 300 mL 水中,在搅拌下,加入 110 mL 硫酸(4.3),冷却后,用水稀释至 500 mL。

4.12 硫酸肼溶液,10 g/L。

4.13 硫酸铁铵溶液

称取 173.0 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于含有 10 mL 硫酸(4.4)的水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 20 mg 铁。

4.14 乙酸铅-乙酸溶液

称取 100 g 乙酸铅溶于水中,加 5 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.15 乙酸铅脱脂棉

将脱脂棉浸没入乙酸铅-乙酸溶液(4.14)中,取出挤干,自然晾干后使用。

4.16 砷标准溶液,200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

称取 0.132 0 g 已在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 1 h 并在干燥器中冷却至室温的三氧化二砷(不低于 99.9%)于 100 mL 烧杯中,加 4 mL 氢氧化钠溶液(4.6),加入 30 mL 水,溶解完全后,以甲基橙为指示剂,用硫酸(1+9)中和,然后加 4 g 碳酸氢钠,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 200 μg 砷。

4.17 砷标准溶液,20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

移取 50.00 mL 砷标准溶液(4.16),于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 20 μg 砷。

4.18 砷标准溶液,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$

移取 25.00 mL 砷标准溶液(4.16),于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1.00 mL 含 5 μg 砷。

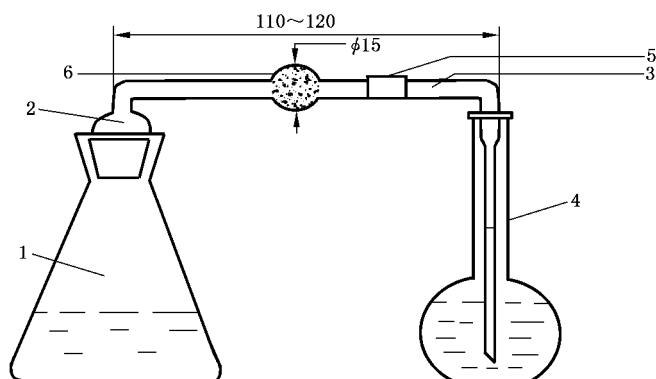
5 仪器

除非另有规定,所有移液管和容量瓶应符合 GB/T 12808 和 GB/T 12806 的规定。

实验室常用仪器以及:

5.1 刚玉坩埚,30 mL。

5.2 砷化氢气体发生及吸收装置(如图 1)。



- 1——砷化氢气体发生瓶(125 mL 或 150 mL 磨口锥形瓶);
 2——连接气体导管的磨口塞;
 3——气体导管:气体出口处内径为 0.5 mm;
 4——砷化氢气体吸收瓶(50 mL 容量瓶);
 5——乳胶管;
 6——乙酸铅脱脂棉(4.15)。

注:乙酸铅脱脂棉如变黑应及时更换。

图 1 砷化氢气体发生及吸收装置图

6 取样和制样

6.1 实验室样

按照 GB/T 10322.1 进行取样和制样。一般试样粒度应小于 $100\ \mu\text{m}$ 。如试样中化合水或易氧化物含量高时,其粒度应小于 $160\ \mu\text{m}$ 。

6.2 预干燥试样的制备

充分混匀实验室试样,缩分法取样。按照 GB/T 6730.1 在 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥试样。

7 分析步骤

警告:本方法中使用的砷、砷溶液和反应中产生的砷化氢气体具有毒性,接触和处置时需要特别小心。其中,砷化氢气体发生及吸收必须在通风橱中进行。

7.1 测定次数

按照附录 A,对同一预干燥试样,至少独立测定 2 次。

注:“独立”是指再次及后续任何一次测定结果不受前面测定结果的影响。本分析方法中,此条件意味着同一操作者在不同的时间或不同操作者进行重复测定,包括采用适当的再校准。

7.2 试料量

称取 0.50 g 预干燥试样(6.2),准确至 0.000 1 g。

7.3 空白试验和验证试验

7.3.1 空白试验

随同试料做空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。

7.3.2 验证试验

随同试料分析同类型标准样品做验证试验。

7.4 测定

7.4.1 试料的分解

将试料(7.2)置于 30 mL 刚玉坩埚中,加入 3 g 过氧化钠(4.1),混匀,再均匀覆盖 1 g 过氧化钠

(4.1),将坩埚放在中温电炉上烘烤至过氧化钠变为焦黄色后,再放至 700℃左右的高温炉中熔融 5 min~10 min,取出坩埚摇动,冷却,用水冲洗外壁,放入 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,从表面皿与杯嘴空隙处加入少量温水,待剧烈反应平息后,滴加几滴硫酸(4.4)浸取熔融物,当反应再次平息后,取下表面皿,并用水冲洗表面皿[空白试验加入 5 mL 硫酸铁铵溶液(4.13)],在不断搅拌下滴加硫酸(4.4)至氢氧化物沉淀溶解并过量 2 滴,用水洗出坩埚,煮沸 2 min,取下,冷却至室温。将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,静置。

7.4.2 试液的分取

按表 1 分取试液。

表 1 分取试液量表

砷含量(质量分数)/%	分取试液的体积/mL	相当试料量/mg
0.003~0.10	20.00	100.0
>0.10~0.20	10.00	50.0
>0.20~0.50	5.00	25.0

7.4.3 砷化氢分离及吸收

7.4.3.1 将分取的澄清试液(7.4.2)置于砷化氢气体发生瓶中,加入 5 mL 硫酸(4.4)。

7.4.3.2 加入 10 mL 酒石酸溶液(4.5),混匀,用水调整体积约 35 mL,加入 5 mL 碘化钾溶液(4.7),加入 5 mL 氯化亚锡溶液(4.8),混匀,放置 10 min~15 min。于砷化氢气体吸收瓶(50 mL 容量瓶)中加入 30 mL 水,加 2 mL 次溴酸钠溶液(4.10),混匀,插入气体导管,然后向砷化氢气体发生瓶中加入 5 g 无砷锌粒(4.9),随即塞紧连接气体导管的磨口塞,反应 45 min~60 min。反应后取出气体导管。

注 1: 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。

注 2: 取出气体导管后,检查导管中的乙酸铅脱脂棉是否进水,如进水需更换乙酸铅脱脂棉,在清洗导管时要防止导管进水。

7.4.4 显色

于吸收完后的砷化氢气体吸收瓶(50 mL 容量瓶)中,加入 5 mL 钼酸铵-硫酸溶液(4.11),混匀,放置 5 min,滴加硫酸肼溶液(4.12)至溶液黄色消失并过量 3 滴~5 滴,用水调整体积约 45 mL,混匀。于沸水浴中加热 10 min,取出用流水冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。

7.4.5 吸光度测量

将显色液(7.4.4)移入适宜的吸收皿中,以空白试验溶液为参比(用 2 cm 吸收皿测量的空白试验溶液吸光度不大于 0.025),于分光光度计波长 840 nm 处,测量其吸光度,从校准曲线上查出显色液中相应的砷含量。

7.5 绘制校准曲线

移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 砷标准溶液(4.18)或 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、7.00 mL 砷标准溶液(4.17),分别置于砷化氢气体发生瓶中,加入 5 mL 硫酸(4.4),混匀,加入 5 mL 硫酸铁铵溶液(4.13),混匀,以下按 7.4.3.2~7.4.4 进行。将显色液移入适宜的吸收皿中,以试剂空白溶液为参比,于分光光度计波长 840 nm 处,测量其吸光度,以砷含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

8 结果计算

8.1 砷含量的计算

按式(1)计算试样中砷含量 $w(\text{As})$,以质量分数表示:

$$w(\text{As}) = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL)；
- V ——试液总体积,单位为毫升(mL)；
- m_1 ——从校准曲线上查得的砷含量,单位为克(g)；
- m ——试料量,单位为克(g)。

8.2 分析结果的一般处理

8.2.1 重复性和允许差

本分析方法的精密度由下列回归方程¹⁾表示：

$$R_d = 0.035\ 6X + 0.001\ 2$$
$$P = 0.099\ 6X + 0.002\ 0$$
$$\sigma_d = 0.012\ 6X + 0.000\ 4$$
$$\sigma_L = 0.033\ 5X + 0.000\ 7$$

.....(2)

.....(3)

.....(4)

.....(5)

式中：

- X ——预干燥试样的砷含量,以质量分数表示,计算如下：
 - 实验室内,按公式(2)和(4)计算,其为两次重复测定结果的算术平均值；
 - 实验室间,按公式(3)和(5)计算,其为两个实验室最终结果(8.2.5)的算术平均值。

- R_d ——实验室内重复测定的允许差(重复性)；
- P ——实验室间的允许差；
- σ_d ——实验室内重复测定的标准偏差；
- σ_L ——实验室间的标准偏差。

8.2.2 分析结果的确定

按照附录 A 中步骤,根据公式(1)计算独立重复测量结果,与重复测定允许差(R_d)进行比较,来确定分析结果。

8.2.3 实验室间精密度

实验室间精密度用以评价两个实验室报告的最终结果之间的一致性。两个实验室按照 8.2.2 中规定的相同步骤报告结果后,计算：

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2}$$

.....(6)

式中：

- μ_1 ——实验室 1 报告的最终结果；
- μ_2 ——实验室 2 报告的最终结果；
- μ_{12} ——最终结果的平均值。

如果 $|\mu_1 - \mu_2| \leq P$ (见 8.2.1),最终结果是一致的。

8.2.4 分析值的验收

分析值的验收使用有证标准样品进行验证。步骤与以上所述相同。确认精密度后,实验室最终结果与标准值 A_C 比较。如：

- a) $|\mu_C - A_C| \leq C$,测量值与标准值之间无显著差异。
- b) $|\mu_C - A_C| > C$,测量值与标准值之间有显著差异。

式中：

- μ_C ——标准样品的测量值；
- A_C ——标准样品的标准值；

1) 参见附录 B 和附录 C。



C——该值取决于所使用标准样品的种类。

对通过实验室间确定的标准样品：

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + V(A_C)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中 $V(A_C)$ 是标准值 A_C 的方差。

对仅有一个实验室确定的标准样品：

$$C = 2 \sqrt{\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

注：除非已确证该标准值没有偏差，否则不应采用此类标准样品。

8.2.5 最终结果的计算

试样的最终结果是可接受分析值的算术平均值，也可按附录 A 中的规定进行操作。

砷含量低于 0.1% 时，计算到小数点后第六位，并按下列方法修约到小数点后第四位：

- a) 当小数的第五位数字小于 5，舍去此数，第四位数字不变。
- b) 当小数的第五位数字是 5，而第六位数字不是 0，或当小数的第五位数字比 5 大，第四位数字进 1。
- c) 当小数的第五位数字是 5，而第六位数字是 0，舍去 5，第四位数字是 0、2、4、6、8 时，第四位数字不变，如果第四位数字是 1、3、5、7、9，则第四位数字进 1。

砷含量高于 0.1% 时，计算到小数点后第五位，并按下列方法修约到小数点后第三位：

- d) 当小数的第四位数字小于 5，舍去此数，第三位数字不变。
- e) 当小数的第四位数字是 5，而第五位数字不是 0，或当小数的第四位数字比 5 大，第三位数字进 1。
- f) 当小数的第四位数字是 5，而第五位数字是 0，舍去 5，第三位数字是 0、2、4、6、8 时，第三位数字不变，如果第三位数字是 1、3、5、7、9，则第三位数字进 1。

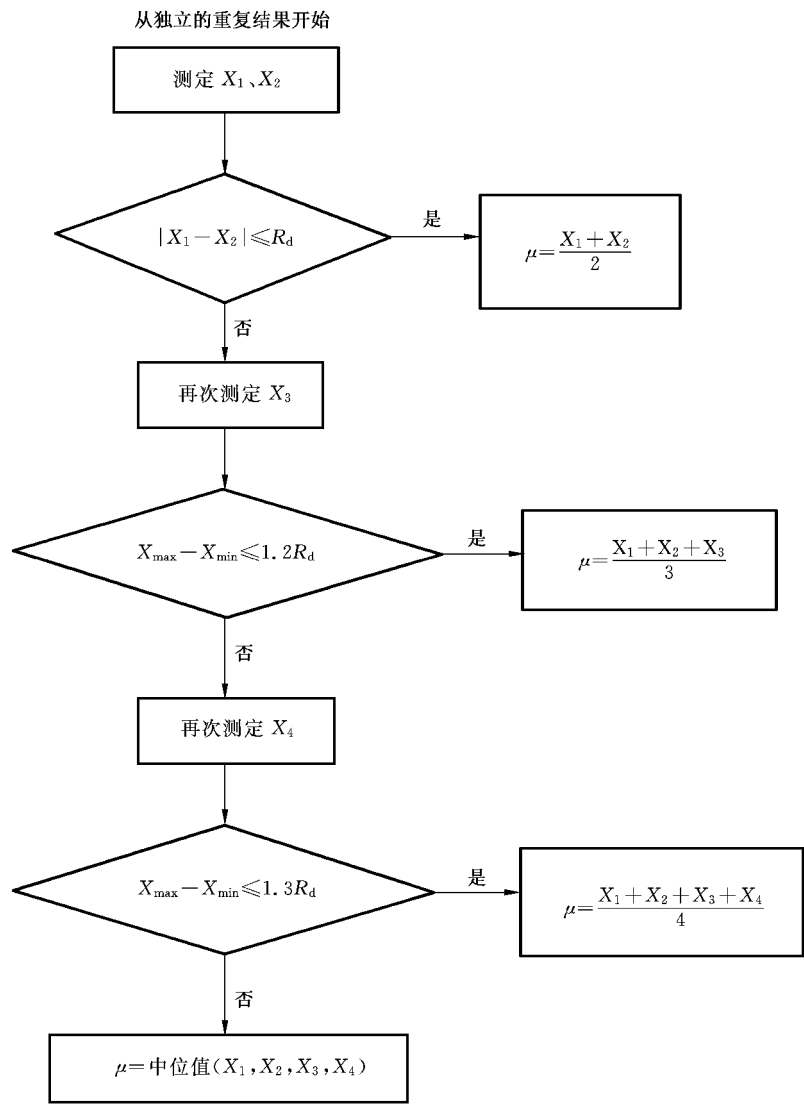
9 试验报告

试验报告应包括下列信息：

- a) 测试实验室名称和地址；
- b) 试验报告发布日期；
- c) 本部分的编号；
- d) 试样本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 标准样品名称和结果；
- g) 测定过程中存在的任何异常特性和在本部分中没有规定的可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。



附录 A
(规范性附录)
试样分析值接受程序流程图



注：R_d 见 8.2.1 中定义。

图 A. 1

附 录 B
(资料性附录)

重复性和允许差公式推导

在 8.2.1 中的回归方程是于 2004 年~2005 年,由国内 12 个实验室对 9 个矿石样品进行共同分析试验结果统计得到的。

附录 C 中给出了精密度数据的处理图。

用于试验的试样列于表 B.1 中。

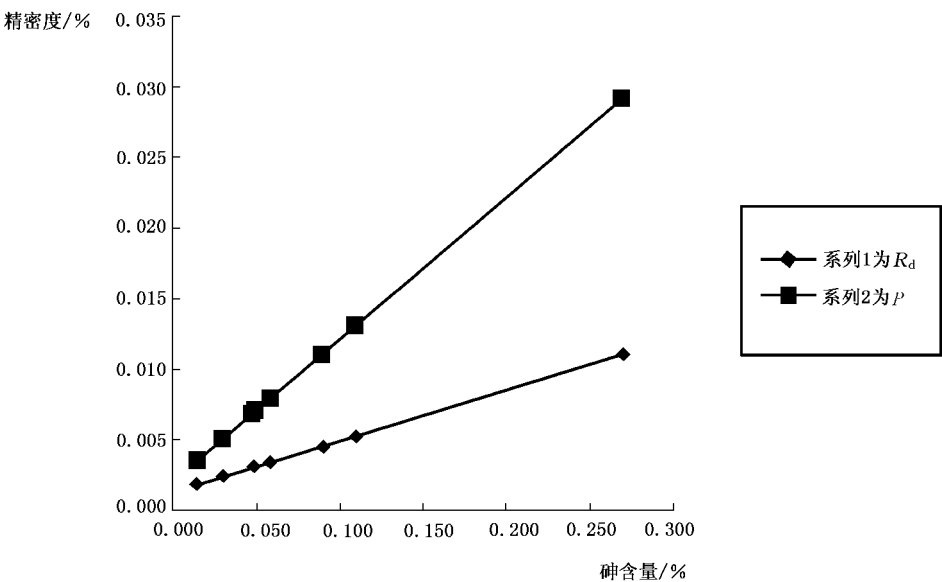
表 B.1 试样砷的含量



试 样	砷含量(质量分数)/%
合成铁矿石 1	0.047 4
锰矿石 YT 9102	0.015
含砷烧结矿 YSBC 18701—93	0.031
含砷铁矿 YSBC 14721—98	0.046
铁矿石 GSBH 30001—97	0.050
含砷铁矿 YSBC 14722—98	0.105
合成铁矿石 2	0.058 8
合成铁矿石 3	0.089 7
合成铁矿石 4	0.271

注:统计分析按照 GB/T 6379 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)进行。

附 录 C
(资料性附录)
国内共同分析试验得到的精密度数据



注：图 C.1 是 8.2.1 中方程的图示。



图 C.1 用最小二乘法将精密度与砷含量拟合



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铁矿石 磷含量的测定
砷化氢分离-砷钼蓝分光光度法
GB/T 6730.45—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京西城区复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

<http://www.spc.net.cn>
电话:(010)51299090、68522006
2007年3月第一版

*

书号:155066·1-28995

版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68522006



GB/T 6730.45—2006