



中华人民共和国国家标准

GB/T 7739.3—2007

代替 GB/T 7739.3—1987, GB/T 7739.4—1987

金精矿化学分析方法 第3部分：砷量的测定

Methods for chemical analysis of gold concentrates—
Part 3: Determination of arsenic contents

2007-04-27 发布

2007-11-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

GB/T 7739《金精矿化学分析方法》分为 11 个部分：

- 第 1 部分：金量和银量的测定；
- 第 2 部分：银量的测定；
- 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：铈量的测定；
- 第 11 部分：砷量和铋量的测定。

本部分为 GB/T 7739 的第 3 部分。本部分代替 GB/T 7739.3—1987《金精矿化学分析方法 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定砷量》和 GB/T 7739.4—1987《金精矿化学分析方法 碘量法测定砷量》。

本部分与 GB/T 7739.3—1987 和 GB/T 7739.4—1987 相比主要变化如下：

- 本部分名称改为“金精矿化学分析方法 第 3 部分：砷量的测定”；
- “碘量法测定砷量”的测定范围调整为 0.35%~10.00%；
- 增加了“卑磷酸盐滴定法测定砷量”的新方法；
- 编排格式进行了调整。

本部分由中华人民共和国国家发展和改革委员会提出。

本部分由长春黄金研究院归口。

本部分由国家金银及制品质量监督检验中心(长春)负责起草。

本部分主要起草人：陈菲菲、黄蕊、刘冰、张琦、魏成磊、刘正红。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 7739.3—1987、GB/T 7739.4—1987。

金精矿化学分析方法

第3部分：砷量的测定

1 范围

本部分规定了金精矿中砷量的测定方法。

本部分适用于金精矿中砷量的测定。

2 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(测定范围:0.050%~0.350%)

2.1 方法提要

试样经酸分解,于1.0 mol/L~1.5 mol/L 硫酸介质中砷被锌粒还原,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

2.2.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

2.2.2 硫酸(1+1)。

2.2.3 无砷锌粒。

2.2.4 酒石酸溶液(400 g/L)。

2.2.5 碘化钾溶液(300 g/L)。

2.2.6 二氯化锡溶液(400 g/L),以盐酸(1+1)配制。

2.2.7 三乙醇胺(或三乙胺)三氯甲烷溶液(3+97)。

2.2.8 三氯甲烷。

2.2.9 硫酸铜溶液:称取 3.93 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶于 20 mL 水中,混匀。此溶液含铜 5 mg/mL。

2.2.10 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(2.2.7),搅拌使其溶解,静止过夜,过滤后使用。贮存于棕色试剂瓶中。

2.2.11 砷标准贮存溶液:称取 0.132 0 g 三氧化二砷(预先在 100℃~105℃烘 1 h,置于干燥器中,冷至室温)于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L),加热溶解后,取下,冷至室温。加入 20 mL 盐酸,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含砷 0.100 mg。

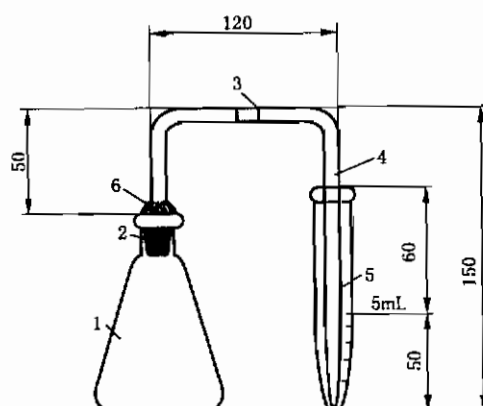
2.2.12 砷标准溶液:移取 10.00 mL 砷标准贮存溶液(2.2.11)于 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含砷 5 μg 。

2.2.13 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

2.3.1 分光光度计

2.3.2 砷化氢气体发生器及吸收装置(见图 1)



- 1——砷化氢发生器(100 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 砷化氢发生器及吸收装置图

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℃~105℃烘 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。

2.5 分析步骤

2.5.1 试料

称取 0.2 g 试样。精确至 0.000 1 g。

独立地进行两次测定,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 100 mL 烧杯中,加入少量水润湿后,加入 10 mL 硝酸(2.2.1)、5 mL 硫酸(2.2.2),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(2.2.4),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

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(2.2.2)、5 mL 酒石酸溶液(2.2.4),加水使体积约为 40 mL,加入 5 mL 碘化钾溶液(2.2.5)、2.5 mL 二氯化锡溶液(2.2.6),1 mL 硫酸铜溶液(2.2.9),每加一种试剂混匀后再加另一种试剂,以水稀释至体积为 60 mL。

2.5.3.4 移取 10.00 mL 铜试剂银盐三氯甲烷溶液(2.2.10)于有刻度的吸管中,连接导管。向砷化氢气体发生器中加入 5 g 无砷锌粒(2.2.3),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(2.2.8)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(2.2.10)为参比液于分光光度计波长 530 nm 处测量吸光度,从工作曲线上查出相应的砷量。
- 2.5.4 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(2.2.12)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工作曲线。

2.6 结果计算

按式(1)计算砷的质量分数:

$$w(\text{As}) = \frac{(m_1 - m_2)V_0 \times 10^{-6}}{m_0 V_1} \times 10^{-2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$w(\text{As})$ ——砷的质量分数,用(%)表示;

m_1 ——自工作曲线上查得的砷量,单位为微克(μg);

m_2 ——自工作曲线查得的随同试料空白的砷量,单位为微克(μg);

m_0 ——试样量,单位为克(g);

V_0 ——溶液的总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——测定时分取溶液的体积,单位为毫升(mL)。

分析结果表示至小数点后两位,质量分数小于 0.10% 时,表示三位小数。

2.7 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

单位为%

砷质量分数	允 许 差
0.050~0.15	0.02
>0.15~0.25	0.03
>0.25~0.35	0.04

3 碘量法测定砷量(测定范围:0.35%~10.00%)

3.1 方法提要

试料以硝酸分解,以氟化物挥发除硅。经冒硫酸烟,于 10 mol/L 盐酸溶液中,用氯化亚铜还原砷为三价,溴化钾为催化剂,用苯萃取砷与共存元素分离。再用水反萃取砷,于 pH7~9 的碳酸氢钠溶液中,以淀粉溶液为指示剂,用碘标准溶液滴定,测定砷量。

3.2 试剂

3.2.1 氯化亚铜。

3.2.2 溴化钾。

3.2.3 苯。

3.2.4 氟化钠。

3.2.5 硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)。

3.2.6 硫酸(1+1)。

3.2.7 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)。

3.2.8 盐酸(10 mol/L)。

3.2.9 碳酸氢钠饱和溶液。

3.2.10 淀粉溶液(5 g/L):称取 0.5 g 可溶性淀粉,置于 200 mL 烧杯中,加入少量水调成糊状,加入

100 mL 沸水,充分搅拌,煮沸至透明。

3.2.11 砷标准溶液:称取 0.660 2 g 三氧化二砷(预先在 100℃~105℃烘 1 h,置于干燥器中冷至室温),置于 250 mL 烧杯中,加入 30 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L),微热溶解至清亮,加入 100 mL 水,加入 30 mL 硫酸(3.2.6),冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.5 mg 砷。

3.2.12 碘标准溶液 $[c(1/2I_2) \approx 0.005 \text{ mol/L}]$:

3.2.12.1 配制:称取 10 g 碘化钾,2.544 g 碘置于 250 mL 烧杯中,加入少量水使碘完全溶解,移入棕色瓶中,加入约 2 000 mL 水,混匀,置于暗处,三天后标定。

3.2.12.2 标定(每次分析试样时都标定,并随同做空白):移取 10.00 mL 砷标准溶液(3.2.11)三份,分别置于 250 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(3.2.5),盖上表皿,加热 5 min,加入 5 mL 硫酸(3.2.6),用少量水冲洗表皿及杯壁,取下表皿蒸至冒浓烟,使残留液约 1 mL,以下按 3.4.3.2~3.4.3.7 进行。

按式(2)计算碘标准溶液对砷的滴定度:

$$T = \frac{cV_2}{V_1 - V_0} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

T ——碘标准溶液对砷的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

c ——砷标准溶液的浓度,单位为克每毫升(g/mL);

V_2 ——所取砷标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——标定所消耗碘标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——随同标定所做空白消耗碘标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

标定结果保留四位有效数字,三份结果的极差值如不大于 $3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时,取其平均值。否则,需重新标定。

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 1 h 后,置于干燥器中冷却至室温。

3.4 分析步骤

3.4.1 试料

称取 0.20 g 试样。精确至 0.000 1 g。

独立地进行两次测定,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 250 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 0.2 g~0.5 g 氟化钠(3.2.4),加入 15 mL 硝酸(3.2.5),盖上表皿,加热溶解 5 min,加入 5 mL 硫酸(3.2.6),用少量水冲洗表皿及杯壁,取下表皿,蒸至冒浓烟,使残留液约为 1 mL(防止局部蒸干),取下冷却。

3.4.3.2 加入 10 mL 盐酸(3.2.8),微热使盐类溶解,取下,冷至室温。将溶液移入 125 mL 分液漏斗中,用 20 mL 盐酸(3.2.8)分次洗净烧杯。

3.4.3.3 向分液漏斗中加入约 1.5 g 氯化亚铜(3.2.1)、0.5 g 溴化钾(3.2.2),摇匀。加入 25 mL 苯(3.2.3),振荡萃取 2 min,静置分层。

3.4.3.4 将水相移入另一个 125 mL 分液漏斗中,加入 20 mL 苯(3.2.3),振荡萃取 2 min,静止分层,弃去水相。

3.4.3.5 将苯层合并于第一个分液漏斗中,用 5 mL 盐酸(3.2.8)淋洗第一个分液漏斗的颈口、磨口塞和分液漏斗内壁,不要摇动静止分层,弃去水相。同样操作洗涤数次,洗至水相无黄色。

3.4.3.6 加入 20 mL 水于分液漏斗中反萃取,振荡 1 min,静止分层,将水相移入 250 mL 烧杯中。有机相中再加入 20 mL 水,振荡 1 min,静止分层,将水相合并于烧杯中。

3.4.3.7 加入 15 mL 碳酸氢钠饱和溶液(3.2.9)、5 mL 淀粉溶液(3.2.10),用碘标准溶液(3.2.12)滴定至溶液呈蓝色为终点。

3.5 结果计算

按式(3)计算砷的质量分数:

$$w(\text{As}) = \frac{T(V_3 - V_4)}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$w(\text{As})$ ——砷的质量分数,用(%)表示;

T ——碘标准溶液对砷的滴定度,单位为克每毫升(g/mL);

V_3 ——滴定时消耗碘标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——随同试样所做空白消耗碘标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试样质量,单位为克(g)。

分析结果表示至小数点后两位。

3.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

表 3

单位为 %

砷质量分数	允许差
0.35~0.50	0.05
>0.50~1.00	0.08
>1.00~2.00	0.15
>2.00~3.00	0.25
>3.00~5.00	0.35
>5.00~10.00	0.45

4 卑磷酸盐滴定法测定砷量(测定范围:0.15%~10.00%)

4.1 方法提要

试样用酸分解,在 6 mol/L 盐酸介质中,用卑磷酸盐将砷还原为单体状态析出,过滤,用碘标准溶液溶解,以亚磷酸钠标准溶液回滴过量的碘溶液。

4.2 试剂

4.2.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.2.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

4.2.3 硫酸(1+3)

4.2.4 硫酸(1+1)。

4.2.5 卑磷酸钠。

4.2.6 碳酸氢钠溶液(30 g/L):向 100 mL 碳酸氢钠溶液(30 g/L)中加入 5 mL 淀粉溶液(4.2.7),滴入 0.01 mol/L 的 $1/2\text{I}_2$ 溶液至呈微蓝色。

4.2.7 淀粉溶液(5 g/L):称取 0.5 g 可溶性淀粉,用少许水调成糊状,加入 100 mL 沸水,搅匀,并煮沸片刻,冷却。

4.2.8 卑磷酸钠溶液(20 g/L):以盐酸溶液(1+3)配制。

4.2.9 氯化铵溶液(50 g/L)。

4.2.10 亚砷酸钠标准溶液 [$c(1/2\text{Na}_3\text{AsO}_3)=0.01\text{ mol/L}$ (或 0.05 mol/L)]:

称取 0.4946 g (或 2.4728 g) 优级纯亚砷酸酐(As_2O_3), 置于 200 mL 烧杯中, 加入 $10\text{ mL}\sim 20\text{ mL}$ 氢氧化钠溶液(200 g/L), 微热溶解后移入 $1\,000\text{ mL}$ 容量瓶中, 用水稀释至 $200\text{ mL}\sim 300\text{ mL}$, 加入 $2\text{ 滴}\sim 3\text{ 滴}$ 酚酞指示剂(3 g/L), 用硫酸(4.2.3)中和至红色刚好消失。加入 5 g 碳酸氢钠, 冷至室温, 以水稀释至刻度, 摇匀。

4.2.11 碘标准溶液 [$c(1/2\text{I}_2)=0.01\text{ mol/L}$ (或 0.05 mol/L)]:

4.2.11.1 配制: 称取 1.27 g (或 6.35 g) 碘, 置于预先盛有碘化钾溶液(40 g 碘化钾溶于 $20\text{ mL}\sim 25\text{ mL}$ 水中)的锥形瓶中, 摇动使碘完全溶解, 移入 $1\,000\text{ mL}$ 棕色容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀。

4.2.11.2 标定: 用滴定管准确加入 20 mL 亚砷酸钠标准溶液(4.2.10)于 300 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 碳酸氢钠溶液(4.2.6), 5 mL 淀粉溶液(4.2.7), 用水吹洗瓶壁, 稀释至体积约 80 mL , 用碘标准溶液(4.2.11)滴定至浅蓝色为终点。

按式(4)计算碘标准溶液的实际浓度:

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

c_1 ——碘标准溶液的实际浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——亚砷酸钠标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定时消耗碘标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_2 ——加入亚砷酸钠标准溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

4.3 试样

4.3.1 试样粒度不大于 0.074 mm 。

4.3.2 试样应在 $100^\circ\text{C}\sim 105^\circ\text{C}$ 烘 1 h 后, 置于干燥器中冷却至室温。

4.4 分析步骤

4.4.1 试料

称取 $0.20\text{ g}\sim 0.50\text{ g}$ 试样。精确至 0.0001 g 。

独立地进行两次测定, 取其平均值。

4.4.2 空白试验

随同试料做空白试验。

4.4.3 测定

4.4.3.1 将试料(4.4.1)置于 500 mL 锥形瓶中, 用少量水润湿, 加入 $15\text{ mL}\sim 20\text{ mL}$ 硝酸(4.2.2), 待剧烈反应停止后, 移至电热板上加热蒸发至小体积(必要时加入少许氯酸钾, 使析出的硫氧化)。

4.4.3.2 加入 $10\text{ mL}\sim 15\text{ mL}$ 硫酸(4.2.4), 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(4.2.1), 加入 0.1 g 硫酸铜, 不断搅拌, 分次加入亚磷酸钠(4.2.5)至溶液黄绿色褪去后, 再过量 $1\text{ g}\sim 2\text{ g}$ 。

4.4.3.3 在锥形瓶上用橡皮塞连接一个约 $70\text{ cm}\sim 80\text{ cm}$ 的玻璃管, 煮沸 $20\text{ min}\sim 30\text{ min}$, 使沉淀凝聚。冷却后, 用脱脂棉加纸浆过滤, 用亚磷酸钠溶液(4.2.8)洗涤沉淀及锥形瓶 $3\text{ 次}\sim 4\text{ 次}$, 再用氯化铵溶液(4.2.9)洗涤 $6\text{ 次}\sim 7\text{ 次}$, 弃去滤液。

4.4.3.4 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 100 mL 碳酸氢钠溶液(4.2.6), 在摇动下, 用滴定管加入碘标准溶液(4.2.11)至单砷完全溶解, 并过量数毫升。用水吹洗瓶壁, 加入 5 mL 淀粉溶液(4.2.7), 立即用亚砷酸钠标准溶液(4.2.10)滴定至蓝色消退, 并过量 $2\text{ mL}\sim 3\text{ mL}$, 再继续用碘标准溶液(4.2.11)滴定至浅蓝色为终点。

4.5 结果计算

按式(5)计算砷的质量分数:

$$w(\text{As}) = \frac{(V_3 c_1 - V_4 c_2) \times 0.014\,98}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$w(\text{As})$ ——砷的质量分数,用(%)表示;

c_1 ——碘标准溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——亚砷酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——滴定时消耗碘标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——加入亚砷酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

0.014 98——与 1.00 mL 碘标准滴定溶液 [$c(1/2\text{I}_2) = 1.000 \text{ mol/L}$] 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。

4.6 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

单位为%

砷质量分数	允许差
0.15~0.30	0.03
>0.30~0.50	0.05
>0.50~1.00	0.08
>1.00~2.00	0.15
>2.00~3.00	0.25
>3.00~5.00	0.35
>5.00~10.00	0.45

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
金精矿化学分析方法
第3部分:砷量的测定
GB/T 7739.3—2007

*

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

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

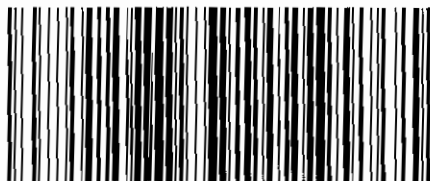
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2007年7月第一版 2007年7月第一次印刷

*

书号:155066·1-29572 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 7739.3—2007