

CSTM 团体标准《钒钛磁铁矿 砷量的测定 氢化物发生—原子荧光光谱法》编制说明

(立项阶段□ 征询意见阶段☒ 审查阶段□ 报批阶段□)

1 目的和意义

(1) 目的

砷是一种广泛存在于自然界的类金属元素，其毒性取决于化学形态和暴露剂量。而无机砷（如三价砷、五价砷）毒性极强，可通过污染水源、食物或空气进入人体，引发急慢性中毒，甚至致癌。长期暴露可能导致皮肤病变、神经系统损伤、心血管疾病等，而急性中毒可危及生命。砷被国际肿瘤机构、“国家毒物学计划”等机构确认为人类致癌物之一。

钒钛磁铁矿是我国最大的战略多金属共生矿，是我国重要的战略新兴产业的关键原料，其综合利用开发是国家重大战略。

砷存在于大多数矿石中，于钒钛磁铁矿有少量伴生，随着我国对钒钛磁铁矿的开发和综合利用越来越广泛，即使其含微量的砷在长期大量的开采和综合利用过程中也会产生严重后果。砷进入尾矿或废水中，企业在尾矿堆积、废水处理时没有采取有效的防治措施则会污染尾矿库周围环境，严重的由于渗漏而进入地下水系统；砷在选冶流程中，与加入的化学试剂反应、或在高温条件下气化或形成粉尘进入大气，污染周围的空气；砷进入产品，则会对产品的性能指标造成损伤，如砷会显著降低钢的韧性，尤其在低温环境下，导致钢材脆性增加，易引发断裂事故。所以在钒钛磁铁矿综合利用开发过程中对砷的监控是必不可少。

目前缺少相应的标准来规范钒钛磁铁矿中砷的定量分析。因此，急需制定《钒钛磁铁矿 砷含量的测定氢化物发生-原子荧光光谱法》国家推荐性标准，

(2) 意义

《钒钛磁铁矿 砷含量的测定氢化物发生-原子荧光光谱法》国家推荐性标准的制定具有以下几方面的现实意义：

1) 提供了一种快速、高效检测钒钛磁铁矿中砷含量的方法，填补了我国相关方面的空白，完善了钒钛磁铁矿中元素分析方法体系。

2) 按照此方法可以准确获取钒钛磁铁矿原矿、精矿、中矿、尾矿中砷的含量，为选冶流程优化、产品性能优化提供重要的数据支撑。

3) 可对砷的流向进行监控，从而采取有效的、针对性的办法来减少或杜绝砷对自然环境、人类社会的危害。

4) 满足进出口检验的需要，促进钒钛磁铁矿贸易健康发展。

5) 为促进钒钛磁体矿综合利用开发提供高效的检测技术支撑。我国钒钛磁铁矿床储量丰富，已探明储量约 100 亿吨，远景储量超过 300 亿吨，其中攀西地区占我国钒钛磁铁矿储量的 90%以上，并拥有全国最大的钒钛磁铁矿生产企业，是全国钒钛磁铁矿产能最大的区域，钒钛磁铁矿深加工也处于发展势头。因此，也急需有相应的检测技术服务好钒钛磁铁矿产业的发展。

2、预期的社会效益和经济效益

该标准的建立为钒钛磁铁矿交易提供高效的检验支持和贸易仲裁解决办法，可加强钒钛磁铁矿中砷元素含量测定方法的规范统一和标准化，为科研院所综合利用前瞻性技术研究提供支持，在推动钒钛磁铁矿的生产、贸易和质量检验等方面都具有重要的技术和经济意义。

根据 2025（第二届·巴楚）钒钛资源创新开发暨钒钛钢高质量发展大会获悉，我国钒钛磁铁矿储量丰富，已探明储量约 100 亿吨（不含超贫矿），远景储量在 300 亿吨以上，主要分布在四川攀西地区、河北承德市、新疆哈密市和喀什地区巴楚县、辽宁朝阳市等。钒钛磁铁矿中蕴藏有丰富的钒、钛、铬等 26 种重要战略金属，为国家提供了 18%铁矿石，89%钒原料，92%钛精矿，钒、钛、铁是我国高端装备制造、新能源、新材料和国防工业不可或缺的战略关键原料。随着由钒钛磁铁矿演变的产品在航空航天、远洋装备、能源化工、医疗卫生等领域应用不断拓展以及现代科学技术地进步，研发周期缩短，对产品质量控制和分析测试结果的精度和效率也提出了更高要求，本团体标准正是从高效、准确检验检测的现实需求出发，契合市场需求，具有较好的应用市场和前景。

本标准采用 15 mL 王水，2.5 mL 硫酸，10 mL 氢氟酸，1 h-1.5 h 就可以消解好样品，本法试剂用量小，消解时间短，能源消耗少，产生的废液、废气比较少，把对环境的污染降到了最低。采用原子荧光光谱仪测定，该仪器价格便

宜，维护简单，运维费用低，操作便捷易掌握，相比昂贵的电感耦合等离子体或电感耦合等离子体质谱更有利于在一般实验室中推广。

此标准的制定在促进钒钛磁铁矿深加工、产品贸易结算、产品质量监管等领域提供检测技术支撑。四川省攀西地区钒钛磁铁矿资源丰富，占有全国钒钛磁铁矿资源总量 90%以上，是全国钒钛磁铁矿产能最大的区域，钒、钛、铁等 有价元素深加工也处于发展阶段，根据攀枝花市国民经济和社会发展“十三五”纲要：要立足钒、钛、铁资源优势、技术优势，着力打造钒钛微合金钢、航空航天海洋工程用钛及钛合金等特色产业，打造世界级钒钛产业基地。因此，也急需有相应的检测技术标准服务支撑钒钛磁铁矿产业的高质量发展。

3、工作简况

(1) 下达计划任务的完整名称、项目计划发布文件号和项目计划代号

经中国材料与试验标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查，CSTM 标准委员会 2022 年 11 月 3 日批准标准《钒钛磁铁矿 砷含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》立项，标准立项编号为 CSTM LX 2000 01092—2022，标准项目归口管理委员会为 CSTM 钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20）。

CSTM 标准化委员会文件

材试标字〔2022〕250 号

签发人：王海舟

关于 CSTM 标准《钒钛磁铁矿 砷量的测定 氢化物发生—原子荧光光谱法》的立项公告

经中国材料与试验标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查，CSTM 标准化委员会批准 CSTM 标准《钒钛磁铁矿 砷量的测定 氢化物发生—原子荧光光谱法》立项，标准项目归口管理委员会为 CSTM/FC20 钒钛综合利用标准化领域委员会，该标准（中文版）立项编号为 CSTM LX 2000 01092—2022，标准（英文版）立项编号为 CSTM LX 2000 01092—2022 E，标准牵头单位为中国地质科学院矿产综合利用研究所，特此公告。

如有单位或个人愿意参与该标准项目的工作，请与项目牵头单位联系。

（本页无正文）

- 附件：1. 中国材料与试验团体标准项目建议书
2. CSTM 标准化委员会秘书处联系方式
3. 项目牵头单位联系方式



(2) 标准起草单位、工作组成员及任务分工

该标准牵头单位为中国地质科学院矿产综合利用研究所，参与单位攀西钒钛检验检测院（国家钒钛制品质量检验检测中心），攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司，四川省自然资源实验测试研究中心，湖北省地质实验测试中心，湖南省地质实验测试中心，中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所，河南省地质局地质灾害防治中心，青海省地质矿产测试应用中心。工作组的构成以及分工见表 1。

表 1 标准起草信息表

序号	起草单位	起草人	任务分工	联系方式
1	中国地质科学院矿产综合利用研究所	易建春	项目负责人	13438353688
2	中国地质科学院矿产综合利用研究所	赵朝辉	技术负责人	18908174217
3	中国地质科学院矿产综合利用研究所	雷勇	技术负责人	13540640654
4	中国地质科学院矿产综合利用研究所	卢彦	标准编制、 方案制定与 实施	15198002762
5	中国地质科学院矿产综合利用研究所	余滔	标准编制、 方案制定与 实施	13678105007
6	中国地质科学院矿产综合利用研究所	潘刚	标准编制、 方案制定与 实施	18190780872
7	中国地质科学院矿产综合利用研究所	刘淑君	标准编制、 方案制定与 实施	15102821235

8	中国地质科学院矿产综合利用研究所	肖颖	标准编制、 方案制定与 实施	15828521049
9	中国地质科学院矿产综合利用研究所	陈肖	标准编制、 方案制定与 实施	18213883594
10	攀西钒钛检验检测院	李子敬	标准编制、 方案制定与 实施	13882369910
11	攀西钒钛检验检测院	仲利	标准文本及 编制说明审 查	13508239096
12	攀西钒钛检验检测院	罗贵玉	标准文本及 编制说明审 查	15611720328
13	攀西钒钛检验检测院	朱义	标准文本及 编制说明审 查	15101679661
14	攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司	刘力维	标准文本及 编制说明审 查	
15	四川省自然资源实验 测试研究中心（四川 省核应急技术支持中 心）	裴玲芳	精密度试验	13880320702
16	湖北省地质实验测试 中心（国土资源部武	郭邦克	精密度试验	13720345589

	汉矿产资源监督检测中心)			
17	湖南省地质实验测试中心	禹莲玲	精密度试验	15084915586
18	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所	徐进力	精密度试验	13833447427
19	河南省地质局地质灾害防治中心	郭家凡	精密度试验	18537127902
21	青海省地质矿产测试应用中心	张明	精密度试验	13997248346
22	四川西冶检测科技有限公司	杨劲松	精密度试验	13648085043

(3) 制定标准的主要工作过程:

1) 标准立项阶段:

经中国材料与试验标准化委员会（以下简称：CSTM 标准委员会）钒钛综合利用标准化领域委员会审查，CSTM 标准委员会 2022 年 11 月 3 日批准标准《钒钛磁铁矿 砷含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》立项，标准立项编号为 CSTM LX 2000 01092—2022，标准项目归口管理委员会为 CSTM 钒钛综合利用标准化领域委员会（CSTM/FC20）。

2) 标准编制阶段:

2022 年 12 月-2023 年 5 月，中国地质科学院矿产综合利用研究所分析测试中心成立了标准编制工作组。标准编制工作组组织组员对 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》、《技术制图 字体、比例、图线》、化学分析方法标准编写中的有关问题等进行了系统学习，同时相关技术人员对钒钛磁铁矿石国内外国家标准、行业标准以及其他矿石砷含量的测定国家标准和行业标准进行收集整理，筛选，确定具体的实验方案和试验步骤。

2023年6月-2024年5月，工作组筛选出5件具有代表性的样品，并用这5件具有代表性样品开展了方法验证工作，包括样品前处理方法，选择仪器最佳测定条件，方法适用范围，方法检出限、实验室内方法精密度和准确度等工作。根据实验结果起草编制了标准方法草案。

2024年6月-2025年7月标准编制工作组根据《钒钛磁铁矿 砷含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法精密度协作试验方案》向协作实验室发送相关样品，开展精密度协作试验，并收集与整理数据。

2025年8月，对汇总的9家精密度试验数据按照 GB/T 6379.2-2004 开展精密度数据处理分析（确定标准测量方法的重复性与再现性）。同时，进一步完善标准草案和编制说明，形成较为完善的标准征求意见稿（初稿）和编制说明，提交至 CSTM 钒钛综合利用标委会秘书处审查。

2025年8月19日，CSTM 钒钛综合利用标委会秘书处对标准征求意见稿（初稿）的技术内容和文本质量进行审查并提出修改意见。

2025年8月20日-2025年9月6日，工作组根据标委会秘书处的意见进一步完善形成标准征求意见稿。

3) 标准征求意见阶段

XXXXXX

4、标准编制的原则

（1）制定标准的依据

根据中华人民共和国国家标准 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》、GB/T 6379.1—2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）——第1部分：总则与定义》、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：确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》以及国内有关部门专家的意见进行编制。

（2）制定标准的原则

- 1) 注重先进性，参考国内外先进标准及公开文献。
- 2) 充分考虑标准方法的推广性，可操作性。
- 3) 充分考虑了满足国家法律法规、安全卫生环保法规的要求。

4) 分析方法的检出限、测定范围、精密度与准确度均能满足钒钛磁铁矿石样品的分析要求, 有普遍适用性。

5、标准主要技术内容和依据

(1) 分析方法主要研究内容及技术性能指标

本文件规定了采用氢化物发生—原子荧光光谱法测定钒钛磁铁矿原矿、精矿、中矿、尾矿中砷(As)含量的方法概述、试剂或材料、仪器设备、取样和制样、试验步骤、分析结果及其表示、精密度和试验报告。适用于钒钛磁铁矿原矿、精矿、中矿、尾矿中砷(As)含量的测定, 测定范围(质量分数)为0.00005%~0.05%。

具体试验部分见《钒钛磁铁矿 砷量的测定 氢化物发生—原子荧光光谱法》正文部分。

(2) 试验结果与讨论

1) 试料分解方法的选择

合理的前处理方式对准确地测定样品中砷元素是至关重要的, 本次选取 5 件具有代表性的钒钛磁铁矿原矿、精矿、中矿、尾矿作为试验样品, 分别为 A1、A2、A3、A4、A5, 采用 a 1: 1 王水水浴, b 王水、硫酸, c 盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸, d 王水、氢氟酸、硫酸, e 逆王水、氢氟酸、硫酸, f 逆王水、硫酸等多种溶样方法进行样品溶解实验, 测定砷元素含量, 对结果进行比对分析, 最终选择王水、氢氟酸、硫酸消解混合酸溶。

表 2 样品溶解方式

消解方式	主要实验过程	实验样品及结果		现象	结果讨论
1: 1 王水水浴	称取试样于 25mL 比色管中, 加入 10mL 1: 1 王水, 沸水浴 1.5 小时, 每半小	样品	结果 w/10 ⁻⁶	大量样品不溶解, 结果偏低	王水能消解游离在外的砷化物, 被未溶解的铁矿物、钛矿物等其他矿物包裹中的砷化物消解不了。
		A1	0.21		
		A2	1.2		
		A3	20		
		A4	115		
		A5	120		

	时摇匀一次。															
王水、硫酸	称取试样于100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入王水、硫酸，电热板加热消解。	<table><tr><td>样品</td><td>结果 w/10⁻⁶</td></tr><tr><td>A1</td><td>0.3</td></tr><tr><td>A2</td><td>5</td></tr><tr><td>A3</td><td>21</td></tr><tr><td>A4</td><td>90</td></tr><tr><td>A5</td><td>250</td></tr></table>	样品	结果 w/10 ⁻⁶	A1	0.3	A2	5	A3	21	A4	90	A5	250	样品溶解不完全，结果偏低。	由于未加入氢氟酸，硅酸盐矿物打开不完全，部分钛矿物，铁矿物不溶解，其矿物中包裹的砷矿物不能被消解。
样品	结果 w/10 ⁻⁶															
A1	0.3															
A2	5															
A3	21															
A4	90															
A5	250															
王水、氢氟酸、硫酸	称取试样于100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入王水、硫酸，氢氟酸，电热板加热消解。	<table><tr><td>样品</td><td>结果 w/10⁻⁶</td></tr><tr><td>A1</td><td>0.65</td></tr><tr><td>A2</td><td>5.5</td></tr><tr><td>A3</td><td>24</td></tr><tr><td>A4</td><td>125</td></tr><tr><td>A5</td><td>280</td></tr></table>	样品	结果 w/10 ⁻⁶	A1	0.65	A2	5.5	A3	24	A4	125	A5	280	样品溶解完全，结果稳定	经实验室内多名分析人员对照，结果稳定，重现性良好，
样品	结果 w/10 ⁻⁶															
A1	0.65															
A2	5.5															
A3	24															
A4	125															
A5	280															
王水、氢氟酸、高氯酸	称取试样于100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入王水、高氯酸，氢氟酸，电热板加热消解。	<table><tr><td>样品</td><td>结果 w/10⁻⁶</td></tr><tr><td>A1</td><td>0.63</td></tr><tr><td>A2</td><td>5.0</td></tr><tr><td>A3</td><td>20</td></tr><tr><td>A4</td><td>100</td></tr><tr><td>A5</td><td>265</td></tr></table>	样品	结果 w/10 ⁻⁶	A1	0.63	A2	5.0	A3	20	A4	100	A5	265	部分样品有少量残渣，A4 号样品提取后随着放置时间变长有白色沉淀产生，部分样品结果偏低	A4 号样品为钛精矿，钛含量较高，提取后出现钛水解现象，钛水解吸附和包裹砷，使砷结果偏低。验证实验见后面，钛沉淀吸附影响。
样品	结果 w/10 ⁻⁶															
A1	0.63															
A2	5.0															
A3	20															
A4	100															
A5	265															

盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸	称取试样于100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入15mL 盐酸低温溶解10min、再加入 5mL 盐酸低温溶解 5min、补加硫酸，氢氟酸，电热板加热消解。	<table><tr><td>样品</td><td>结果 w/10⁻⁶</td></tr><tr><td>A1</td><td>0.60</td></tr><tr><td>A2</td><td>5.0</td></tr><tr><td>A3</td><td>22</td></tr><tr><td>A4</td><td>95</td></tr><tr><td>A5</td><td>260</td></tr></table>		样品	结果 w/10 ⁻⁶	A1	0.60	A2	5.0	A3	22	A4	95	A5	260	样品溶解较完全，结果稳定，但结果偏低	经实验室内多名分析人员对照，结果稳定，重现性好，部分样品结果偏低，具体原因是由于样品中含有As ³⁺ ，As ³⁺ 会与Cl ⁻ 或F ⁻ 结合在加热条件下会跑掉，验证实验见后面，盐酸或氢氟酸溶样方式。
样品	结果 w/10 ⁻⁶																
A1	0.60																
A2	5.0																
A3	22																
A4	95																
A5	260																
逆王水、氢氟酸、硫酸	称取试样于100mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入逆王水、硫酸，氢氟酸，电热板加热消解。	<table><tr><td>样品</td><td>结果 w/10⁻⁶</td></tr><tr><td>A1</td><td>0.28</td></tr><tr><td>A2</td><td>4.8</td></tr><tr><td>A3</td><td>20</td></tr><tr><td>A4</td><td>78</td></tr><tr><td>A5</td><td>223</td></tr></table>		样品	结果 w/10 ⁻⁶	A1	0.28	A2	4.8	A3	20	A4	78	A5	223	样品溶解不完全，结果偏低。	由于氧化性太强，提取时发现大量矿物未被消解。
样品	结果 w/10 ⁻⁶																
A1	0.28																
A2	4.8																
A3	20																
A4	78																
A5	223																
盐酸对As ⁵⁺ 的影响	取三分 As ⁵⁺ 标液，其中一份直接定容，另外两份加入盐酸，电热板消解 30min	未处理标液测定值 μg/L	消解后标液测定值 μg/L	结果一致	盐酸溶矿对As ⁵⁺ 无负面影响												
		20.5	20.2														
			21.6														

氢氟酸对As ⁵⁺ 的影响	取三分 As ⁵⁺ 标液，其中一份直接定容，另外两份加入氢氟酸、硫酸，电热板消解到硫酸冒烟	<table><tr><td>未处理 标液值 测定值 μg/L</td><td>消解后 标液测 定值 μg/L</td></tr><tr><td>20.5</td><td>20.8</td></tr><tr><td></td><td>21</td></tr></table>	未处理 标液值 测定值 μg/L	消解后 标液测 定值 μg/L	20.5	20.8		21	结果一致	氢氟酸溶矿对As ⁵⁺ 无负面影响
未处理 标液值 测定值 μg/L	消解后 标液测 定值 μg/L									
20.5	20.8									
	21									
盐酸对As ³⁺ 的影响	取三分 As ⁵⁺ 标液，其中一份直接定容，另外两份加入硫脲-抗坏血酸溶液、盐酸，电热板消解30min	<table><tr><td>未处理标 液值测定 值 μg/L</td><td>消解后 标液测 定值 μg/L</td></tr><tr><td>39.2</td><td>3.7</td></tr><tr><td></td><td>8.6</td></tr></table>	未处理标 液值测定 值 μg/L	消解后 标液测 定值 μg/L	39.2	3.7		8.6	消解后结果明显偏低	As ³⁺ 与氯离子结合，在加热条件下挥发了，使结果偏低
未处理标 液值测定 值 μg/L	消解后 标液测 定值 μg/L									
39.2	3.7									
	8.6									
氢氟酸对As ³⁺ 的影响	取三分 As ⁵⁺ 标液，其中一份直接定容，另外两份加入硫脲-抗坏血酸溶液、氢氟酸、硫酸，电热板消解到硫酸冒烟（冒烟就取下，溶液快	<table><tr><td>未处理 标液值 测定值 μg/L</td><td>消解后 标液测 定值 μg/L</td></tr><tr><td>39.2</td><td>0</td></tr><tr><td></td><td>0</td></tr></table>	未处理 标液值 测定值 μg/L	消解后 标液测 定值 μg/L	39.2	0		0	消解后结果明显偏低	As ³⁺ 与氟离子结合，在加热条件下挥发了，使结构偏低
未处理 标液值 测定值 μg/L	消解后 标液测 定值 μg/L									
39.2	0									
	0									

	干时易 溅)。					
钛水解 对As的 影响	取 4 份 A4 样品，按本 文方法溶 样、提取。 取其中两份 试样用氢氧 化钠调节至 钛水解（大 量沉淀出 现）			有沉淀出 现	水解后结果明显偏 低	
		A4 按 方法值 w/10 ⁻⁶	A4 水解 后值 w/10 ⁻⁶			
		124	71.4			
		123	70.4			

从以上实验结果可以得出, 采用王水、氢氟酸、硫酸消解混合酸溶是钒钛磁铁矿中砷元素最有效的消解方式。盐酸的加入有助于矿物中氧化性质矿物溶解; 硝酸的加入与盐酸形成王水, 其氧化性防止了三价砷的挥发; 氢氟酸的加入, 有助于钛矿物、硅酸盐类矿物溶解, 将包裹在其内的砷化物暴露在试剂中, 使样品溶解得更好; 硫酸的加入可与钛酰络合, 防止偏钛酸的形成从而阻止了钛的水解, 硫酸冒烟温度比较高, 也有助于样品中难溶矿物的消解。

2) 仪器测定条件的选择

条件实验用样品溶液制备: 称取 0.1 g 试样, 按方法消解样品, 按条件实验加入试剂, 定容 100 mL, 制备成样品溶液, 摇匀, 待测。

①盐酸用量

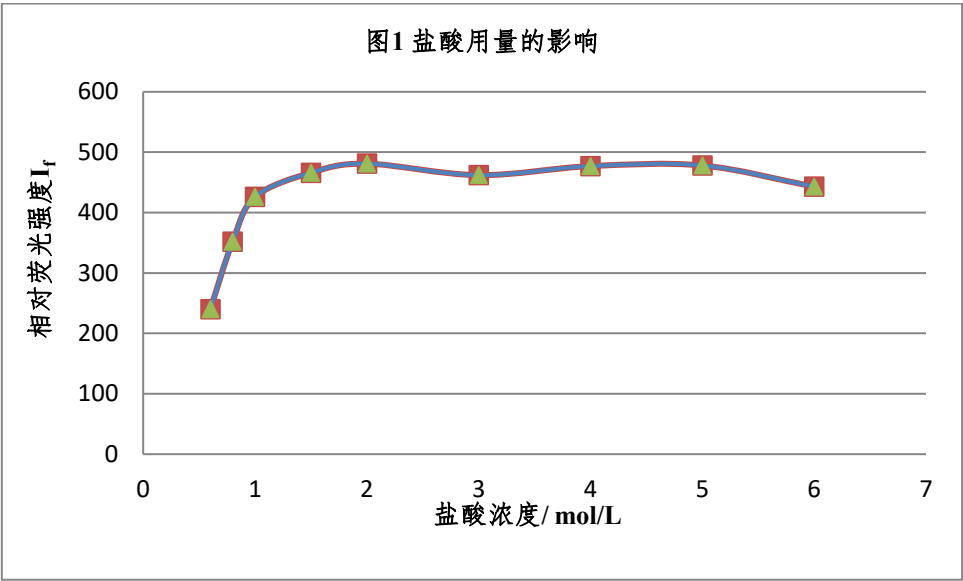
氢化物发生测定砷一般选择盐酸介质, 在硼氢化钾浓度为 20 g/L, 载流盐酸浓度 1.0 mol/L 的情况下, 样品溶液中加入不同浓度的盐酸。通过实验查明样品溶液中不同浓度的盐酸介质对砷荧光强度的影响, 从表 1 得知, 盐酸浓度在 1.5 mol/L~5.0 mol/L 范围内荧光信号值较为恒定, 且灵敏度高。本文选择 2.0 mol/L 盐酸介质。

表 3 盐酸用量的影响

盐酸浓度/ mol/L	0.6	0.8	1	1.5	2	3	4	5	6
-------------	-----	-----	---	-----	---	---	---	---	---

砷相对荧光强度 I_f	240	352	426	466	481	462	477	478	443
---------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

图 1



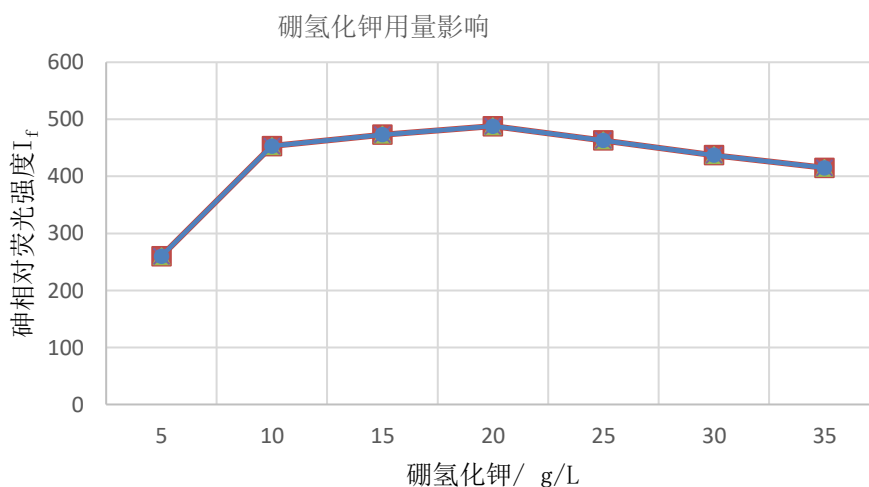
②硼氢化钾用量

2 mol/L盐酸介质的样品溶液，载流盐酸浓度 1.0mol/L的情况下，用不同浓度的硼氢化钾进行实验，从表 4 得知，当硼氢化钾质量浓度从 10 g/L到 25 g/L时，样品溶液中砷荧光强度较稳定。本方法选择 2.0 g/L硼氢化钾溶液。

表 4 硼氢化钾用量的影响

硼氢化钾/ g/L	5	10	15	20	25	30	35
砷相对荧光强度 I_f	260	453	473	488	463	437	415

图 2



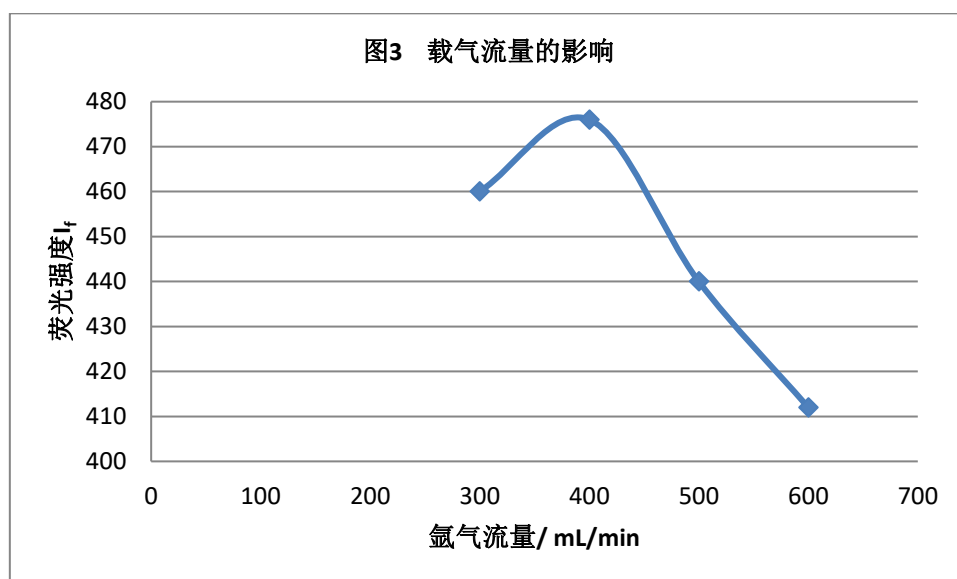
③载气流量对测定结果的影响

载气流量大小直接影响荧光强度。载气流量太小，形成的氢火焰不稳定，且不能及时全部地将释放出来的氢化物导入石英炉内使荧光信号变小；载气流量太大，流速太快会将部分还未来得及原子化的氢化物带出石英炉，并且形成的氢火焰也变大，使得单位体积内的氢化物变少，这些都使得荧光信号变小。2 mol/L 盐酸介质样品溶液，2.0 g/L 硼氢化钾溶液，载流盐酸浓度 0.6 mol/L 的情况下，进行不同载气流量实验，从表 5 得知，载气流量与荧光强度是抛物线关系，荧光强度在 400 mL/min 最强，本实验选择 400 mL/min。对不同型号的仪器应根据实验情况来选择灵敏度高且荧光强度信号变化值较小的载气流量。

表 5 载气流量的影响

氩气流量/ mL/min	300	400	500	600
砷相对荧光强度 I_f	460	476	449	412

图 3



3) 干扰元素影响

钒钛磁铁矿是一个典型的多金属共伴生矿，除铁、钒、钛、钙、镁、铝、硅等主量元素外，还伴生有铬、锰、钴、镍、铜、镓、锗、铟、铋、稀土、砷、碲、铼、钨、铂族等元素，这些伴生元素除铬、锰外含量大都低于 200 $\mu\text{g/g}$ 。

根据文献资料，干扰实验主要考虑以下三方面情况：

- 1 在酸性介质中能与硼氢化钾反应生成氢化物的元素如铋、硒、锡、铅等，他们在溶液中与砷抢夺氢自由基，降低了 As 与氢自由基的结合几率。
- 2 在氢化物反应阶段形成高度分散的游离金属或金属硼化物沉淀的贵金属和过渡金属如铜、镍、钴等，他们在硼氢化反应阶段抢夺氢自由基，捕集和分解砷的氢化物，从而降低砷的荧光信号。
- 3 考虑样品中主量铁、钛、钒、钙、镁、铝等元素的干扰。

据有关文献报道铜、铋、硒、汞、碲、金等对砷的测定产生一定的干扰，但由于钒钛磁铁矿中它们含量大都低于 200 $\mu\text{g/g}$ ，对砷干扰比较小。据有关文献报道，三价铁盐可以抑制铜、铋等的干扰，由于钒钛磁铁矿样品本身含有大量铁，故不需要另加入铁即可消除这些元素对砷的干扰。在铁盐的存在下我们实验了样品中的主微量元素对 10 $\mu\text{g/L}$ 砷溶液中砷的干扰，见表 6。

表 6 共存元素的干扰实验

共存元素	加入量 $\text{m}/\mu\text{g}$	砷回收量 %
------	----------------------------	--------

Fe	50 000	98.7
Ti	50 000	102.9
V	1 000	97.1
Ca	50 000	98.9
Mg	50 000	97.31
Al	50 000	102.9
Mn	100	97.1
Cr	100	94.8
Se	100	101.1
Bi	100	96.6
Sb	100	100.9
Te	100	97.7
Sn	100	96.4
Cu	100	103.8
Pb	100	102.7
Zn	100	97.4
Ni	100	96.2
Cd	100	97.8
Co	100	99.8
Mo	100	97.5

由实验可知，样品中的共存元素不干扰砷的测定。

4) 工作曲线的绘制

在一组 100 mL 容量瓶中，各加入 20 mL 盐酸溶液（5.11），分别准确移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 砷标准溶液 B（5.19），用硫脲—抗坏血酸混合溶液（5.15）稀释至刻度，摇匀，静置 30 min。

配置成 0.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 、20.00 $\mu\text{g/L}$ 、40.00 $\mu\text{g/L}$ 、80.00 $\mu\text{g/L}$ 、100.00 $\mu\text{g/L}$ 砷标准系列溶液。

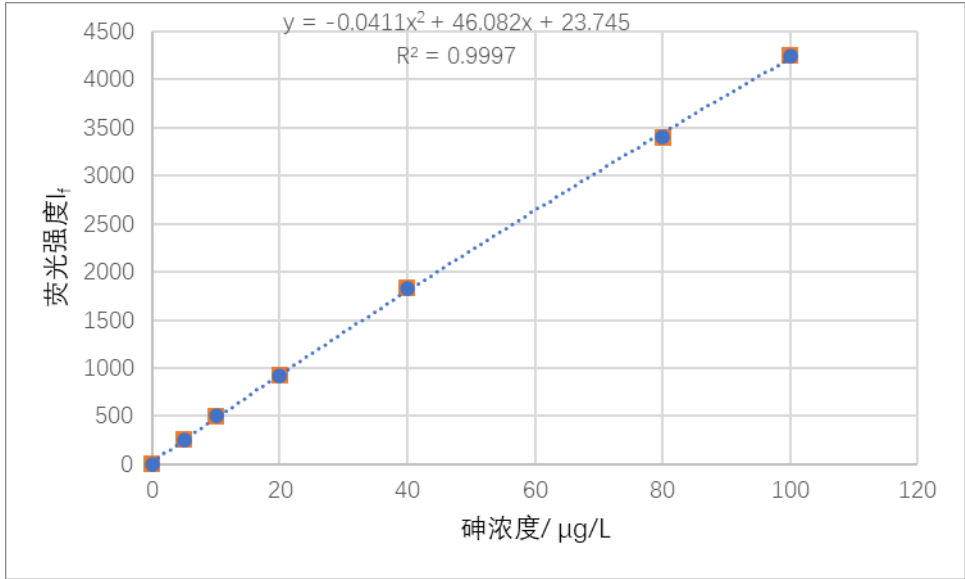
以砷浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线，见图 4。

表 7 砷标准序列

砷浓度/ $\mu\text{g/L}$	0	5	10	20	40	80	100
----------------------	---	---	----	----	----	----	-----

荧光强度 I_f	0	253.764	503.424	924.067	1828.009	3398.902	4247.524
------------	---	---------	---------	---------	----------	----------	----------

图 4 工作曲线



6、试验或验证结果

(1) 工作曲线、检出限和方法测定下限

按照仪器工作条件，测定标准溶液，以待测元素质量浓度为横坐标，以对应元素发光强度为纵坐标绘制工作曲线，标准曲线的线性相关系数大于 0.999。方法检出限是衡量分析方法分析质量极为重要的分析技术指标，它与仪器的测定灵敏度、精密度和仪器检出限有关外，还与测定溶液的空白值和方法的总稀释倍数有关。按照试验方法做样品全流程空白，在选定的工作条件下，以样品空白溶液平行测定 12 次，计算测定值的标准偏差（s），以 3 倍的标准偏差（SD）确定方法的检出限（MDL），以 4 倍检出限确定方法的测定下限。各元素线性回归方程、检出限及测定下限等信息见表 8。

表 8 线性回归方程、检出限及测定下限

元素	线性回归方程	相关系数	方法检出限 (3S) / w/%	测定下限/ w/%
As	$y = -0.0411x^2 + 46.082x + 23.745$	0.9997	0.000011	0.000044

表 9 检出限原始数据

样品	空白荧光强度 I_f	空白 $\mu\text{g/L}$
B-1	20.43	-0.030
B-2	20.032	-0.038

B-3	18.772	-0.065
B-4	16.505	-0.114
B-5	15.755	-0.130
B-6	16.437	-0.116
B-7	17.142	-0.101
B-8	19.07	-0.059
B-9	16.137	-0.122
B-10	17.175	-0.100
B-11	15.82	-0.129
B-12	19.675	-0.046

(2) 方法精密度

本次选取 5 件具有代表性的钒钛磁铁矿原矿、精矿、中矿、尾矿作为试验样品分别为 A1、A2、A3、A4、A5。分别称取 11 份，按照试验方法进行测定，计算 11 次测定结果的相对标准偏差 (RSD %)，得到方法的精密度，结果见表 10，原始数据见表 11。结果表明，方法精密度 (RSD) 小于 8 %，本方法的分析精密度满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

表 10 方法精密度 (RSD %)

样品 元素	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
As	7.17	3.45	3.45	1.83	1.53

表 11 精密度原始数据 ($w/10^{-6}$)

样品 次数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	0.662	5.37	25.6	121	281
2	0.649	5.86	23.8	127	280
3	0.556	5.48	24.2	127	279
4	0.719	5.76	23.8	123	273
5	0.708	5.54	23.3	123	275

6	0.643	5.27	24.3	127	285
7	0.596	5.30	25.2	126	281
8	0.667	5.48	25.0	125	283
9	0.681	5.76	24.6	123	271
10	0.643	5.54	23.4	127	277
11	0.631	5.56	23.0	128	277

(3) 方法准确度

由于现有的钒钛磁铁矿的标准物质和标准样品均未对砷元素进行定值，因此本研究通过标准回收试验来验证方法的准确度。本次选取 5 件具有代表性的钒钛磁铁矿原矿、精矿、中矿、尾矿作为试验样品分别为 A1、A2、A3、A4、A5 进行加标回收实验，按照试验方法进行测定，计算回收率，结果见表 12，加标回收率在 96 %-105 %之间。结果表明，本方法的分析准确度满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

表 12 加标回收率

样品	未加标测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后应测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标后实测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后应测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标后实测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率
A1	3.1	10	8.1	8.33	102.84	100	53.1	55.75	104.99
A2	27.69	10	32.69	31.78	97.22	100	77.69	75.82	97.59
A3	48.48	10	50.48	50.76	100.55	100	68.48	66.13	96.57
A4	25.44	10	27.44	28.36	103.35	100	45.44	46.07	101.39
A5	56.06	10	58.06	57.17	98.47	100	76.06	74.98	98.58

(4) 精密度试验及数据处理

本次选取 5 件具有代表性的钒钛磁铁矿原矿、精矿、中矿、尾矿作为试验样品分别为 A1、A2、A3、A4、A5 号样品，共有 9 家实验室参与《钒钛磁铁矿

砷量的测定 氢化物发生—原子荧光光谱法》精密度和正确度协作试验，实验室名称见表 13。

每个实验室对 5 个水平的样品在重复性条件下进行 4 次测定。即在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法（标准草案），在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试，按要求每个结果给出 2 位或 3 位有效数字。

将收到的精密度协同试验数据按 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》，计算各水平的实验室单元平均值和单元标准差。对各水平试验数据首先用曼德尔统计量 h 和 k 进行一致性和离群性检验，结合 Cochran 法检验和 Grubbs 法检验，确定是否有离群值，随后将实验室测量值进行统计计算，并计算其重复性限 r 和再现性限 R ，最终确定的 r ， R 。

表 13 精密度协同实验室名称及编号

实验室编号	实验室名称
1	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所
2	中国地质科学院矿产综合利用研究所
3	四川省自然资源实验测试研究中心
4	四川省鑫陆零伍检验检测有限公司
5	河南省岩石矿物测试中心
6	湖北省地质实验测试中心
7	四川西冶检测科技有限公司
8	青海省地质矿产应用测试中心
9	湖南省地质实验测试中心

① 协作试验结果统计见表 14

表 14 协作试验结果统计

统计参数	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
参加实验室数目	9	9	9	9	9

可接受实验室数目	9	9	9	9	9
总平均值	0.000062	0.000545	0.00248	0.0125	0.0279
重复性标准差 (Sr)	0.0000018	0.00000717	0.0000387	0.0000866	0.000167
再现性标准差 (SR)	0.0000037	0.0000462	0.000114	0.000233	0.000445
重复性限 (r)	0.0000051	0.0000203	0.000110	0.000245	0.000473
再现性限 (R)	0.000010	0.000131	0.000322	0.000672	0.00127

② 协作试验砷原始数据见表 15，砷含量以质量分数 (w/%) 表示。

表 15 协作试验砷原始数据，(w/%)

实验室 i	水平 j				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
1	0.000064	0.000575	0.00240	0.0123	0.0274
	0.000062	0.000572	0.00244	0.0123	0.0278
	0.000067	0.000546	0.00244	0.0122	0.0282
	0.000062	0.000587	0.00238	0.0124	0.0276
2	0.000062	0.000551	0.00249	0.0125	0.0280
	0.000067	0.000576	0.00239	0.0126	0.0276
	0.000059	0.000551	0.00241	0.0125	0.0270
	0.000056	0.000532	0.00245	0.0127	0.0278
3	0.000071	0.000574	0.00252	0.0121	0.0278
	0.000062	0.000573	0.00241	0.0125	0.0275
	0.000061	0.000587	0.00253	0.0123	0.0282
	0.000062	0.000577	0.00254	0.0123	0.0281
4	0.000060	0.000456	0.00253	0.0128	0.0273
	0.000057	0.000491	0.00259	0.0121	0.0267
	0.000052	0.000451	0.00254	0.0126	0.0267
	0.000059	0.000449	0.00253	0.0124	0.0280
5	0.000057	0.000474	0.00248	0.0121	0.0287
	0.000059	0.000465	0.00250	0.0124	0.0284
	0.000057	0.000478	0.00250	0.0123	0.0283
	0.000056	0.000470	0.00249	0.0123	0.0281
6	0.000064	0.000546	0.00239	0.0127	0.0286

	0.000066	0.000558	0.00244	0.0128	0.0284
	0.000067	0.000547	0.00240	0.0128	0.0281
	0.000065	0.000570	0.00239	0.0129	0.0287
7	0.000069	0.000565	0.00261	0.0122	0.0276
	0.000062	0.000589	0.00279	0.0123	0.0278
	0.000065	0.000573	0.00277	0.0123	0.0275
	0.000061	0.000579	0.00276	0.0121	0.0273
8	0.000067	0.000582	0.00243	0.0126	0.0277
	0.000065	0.000575	0.00238	0.0124	0.0282
	0.000063	0.000568	0.00241	0.0124	0.0280
	0.000068	0.000589	0.00236	0.0122	0.0281
9	0.000063	0.000582	0.00245	0.0127	0.0285
	0.000068	0.000563	0.00231	0.0129	0.0282
	0.000064	0.000556	0.00237	0.0129	0.0281
	0.000061	0.000569	0.00246	0.0128	0.0283

③单元平均值和标准差的计算结果

将试验数据汇总，计算单元平均值和单元标准差，单位为质量分数(w/%)，结果分别见表 16、表 17。

表 16 单元平均值

单元平均值										
实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}
1	0.000064	4	0.000570	4	0.00242	4	0.0123	4	0.0278	4
2	0.000061	4	0.000552	4	0.00244	4	0.0126	4	0.0276	4
3	0.000064	4	0.000578	4	0.00250	4	0.0123	4	0.0279	4
4	0.000057	4	0.000462	4	0.00255	4	0.0125	4	0.0272	4
5	0.000057	4	0.000472	4	0.00249	4	0.0123	4	0.0284	4
6	0.000066	4	0.000555	4	0.00240	4	0.0128	4	0.0284	4
7	0.000064	4	0.000576	4	0.00273	4	0.0122	4	0.0276	4
8	0.000066	4	0.000578	4	0.00240	4	0.0124	4	0.0280	4

9	0.000064	4	0.000568	4	0.00240	4	0.0128	4	0.0283	4
平均值	0.000062		0.000546		0.00247		0.0125		0.0279	

表 17 标准差

单元标准差										
实 验 室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}	S_{ij}	n_{ij}
1	0.0000024	4	0.0000173	4	0.0000300	4	0.0000816	4	0.000342	4
2	0.0000047	4	0.0000180	4	0.0000444	4	0.0000957	4	0.000432	4
3	0.0000047	4	0.00000640	4	0.0000606	4	0.000163	4	0.000316	4
4	0.0000036	4	0.0000197	4	0.0000287	4	0.000299	4	0.000618	4
5	0.0000013	4	0.00000556	4	0.00000957	4	0.000126	4	0.000250	4
6	0.0000013	4	0.0000112	4	0.0000238	4	0.0000817	4	0.000265	4
7	0.0000036	4	0.0000101	4	0.0000826	4	0.0000957	4	0.000208	4
8	0.0000022	4	0.00000904	4	0.0000311	4	0.000163	4	0.000216	4
9	0.0000029	4	0.0000110	4	0.0000709	4	0.0000957	4	0.000171	4

④一致性和离群性的检查

对于表 16 中的数据，计算得到曼德尔 h 一致统计量的值见表 18，作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 h 见图 4，图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 18 实验室间一致性检验 h_{ij} 表

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.38	0.53	-0.67	-0.80	-0.36

2	-0.45	0.15	-0.41	0.52	-0.71
3	0.45	0.70	0.44	-0.80	0.00
4	-1.65	-1.83*	1.05	0.04	-1.72
5	-1.58	-1.62	0.34	-0.91	1.13
6	0.90	0.21	-0.80	1.59	1.30
7	0.53	0.67	2.11*	-1.12	-0.82
8	0.98	0.72	-0.94	-0.32	0.24
9	0.45	0.48	-0.90	1.71	0.89

注：显著水平 1%(离群)时 $h=2.13$, 显著水平 5% (歧离) 时 $h=1.78$, *表示该水平为歧离值。

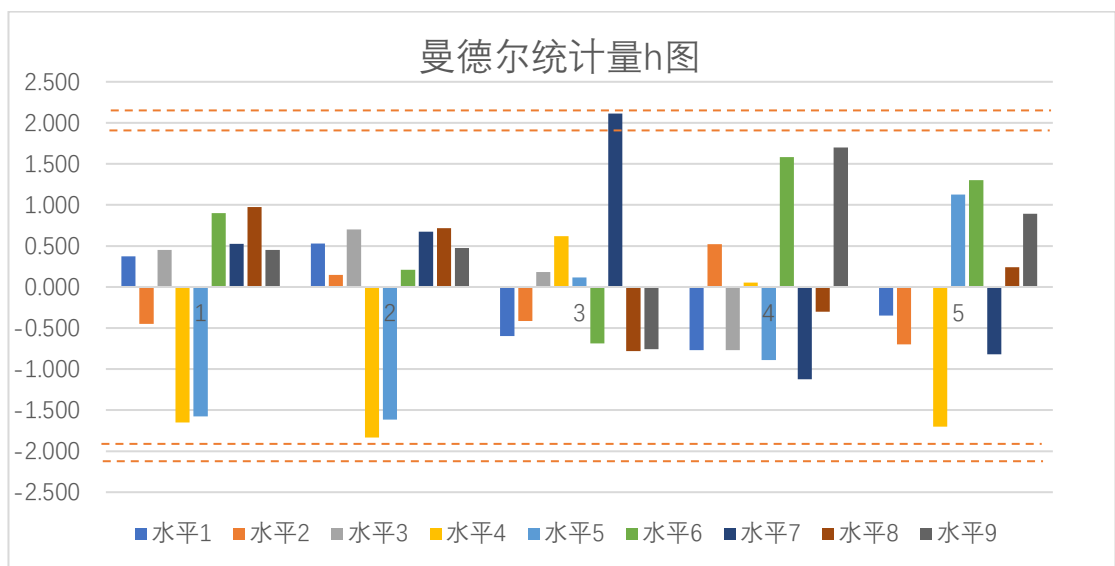


图 5 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

图 5 曼德尔统计量 h 值, 表明水平 2、水平 3 各有一个单元可以看作是歧离值, 但没有离群值。该歧离值仍然参与后续计算。

对于表 17 中的数据, 计算得到曼德尔 k 一致统计量的值见表 19, 作图来说明统计量值的情况。曼德尔统计量 k 见图 6, 图中水平线表示曼德尔临界值相对应的临界线。

表 19 实验室内一致性检验 k_{ij} 表

实验室 i	水平 j
---------	--------

	1	2	3	4	5
1	0.49	0.89	0.42	0.37	0.68
2	0.98	0.93	0.61	0.44	0.85
3	0.98	0.33	0.84	0.74	0.63
4	0.74	1.01	0.40	1.36	1.22
5	0.26	0.29	0.13	0.57	0.49
6	0.27	0.58	0.33	0.37	0.52
7	0.75	0.52	1.14	0.429	0.409
8	0.46	0.46	0.43	0.74	0.43
9	0.61	0.57	0.98	0.44	0.34

注：显著水平 1%(离群)时 $k=1.82$, 显著水平 5% (歧离) 时 $k=1.57$, *表示该水平为歧离值。

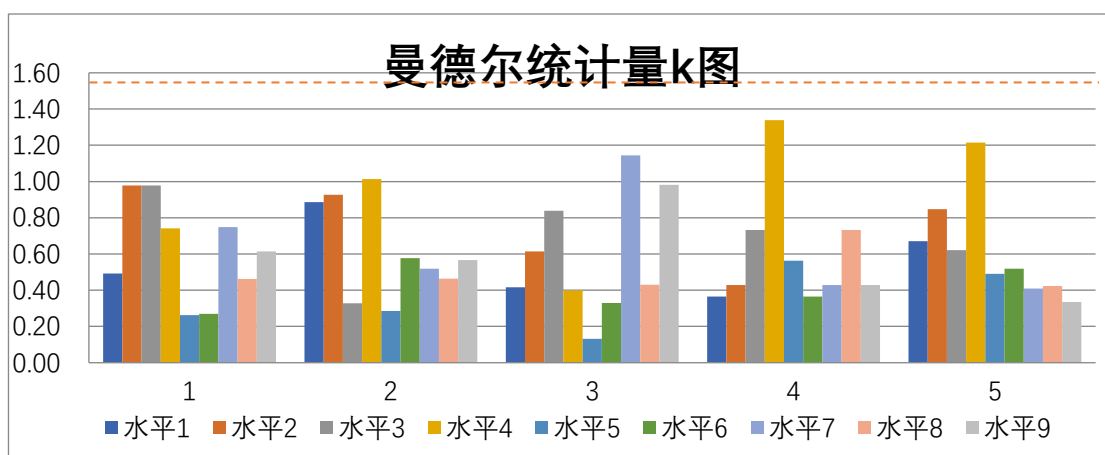


图 5 按实验室分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

图 5 曼德尔统计量 k 值，表明所有水平无歧离值和离群值。所有水平参与后续计算。

用 Cochran 法检验实验室单元方差的一致性，统计结果见表 20。

表 20 柯克伦检验结果

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
C	0.239	0.256	0.241	0.448*	0.369

注：显著水平 1%(离群)时 $C=0.481$, 显著水平 5%时（歧离） $C=0.403$, *表示该水平为歧离值。

从表 20 可见, Cochran 法检验表明水平 4 中的一个单元可以看作是歧离值, 但没有离群值。该歧离值仍然参与后续计算。

⑤总平均值、重复性和再现性值的计算结果

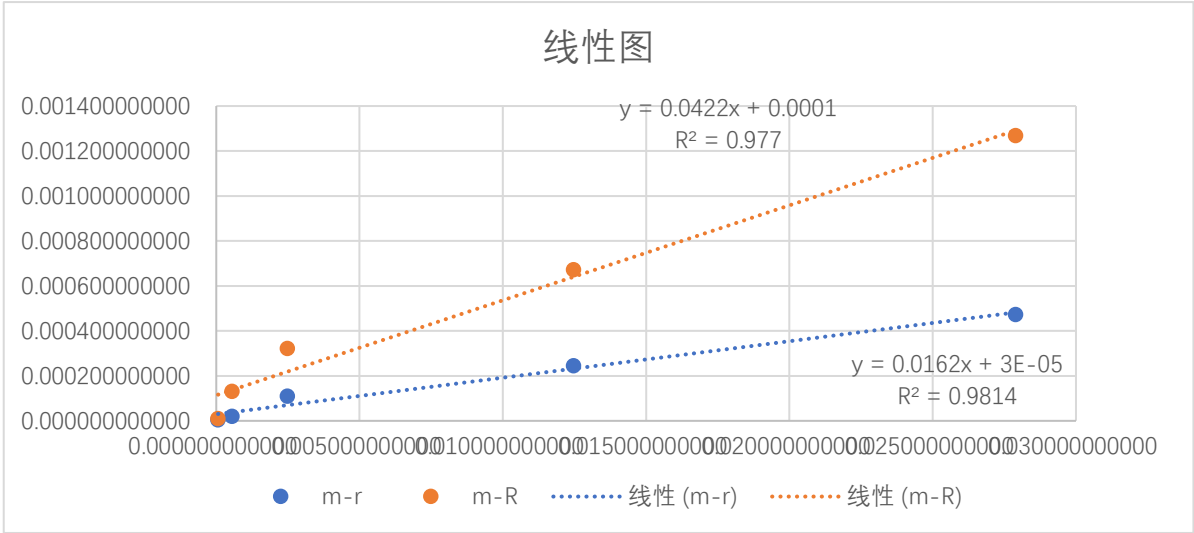
表 20 总平均值、重复性和再现性结果的计算值

水平 j	1	2	3	4	5
p_j	9	9	9	9	9
s_r^2	0.000000000003 0	0.000000000005 10	0.00000000150	0.0000000075 0	0.000000028 0
s_L^2	0.000000000010	0.00000000208	0.0000000115	0.0000000489	0.000000173
s_R^2	0.000000000014	0.00000000214	0.0000000130	0.0000000564	0.000000201
$\hat{m}$	0.000062	0.000545	0.00248	0.0125	0.0279
s_{rj}	0.0000018	0.00000717	0.0000387	0.0000866	0.000167
s_{Rj}	0.0000037	0.0000462	0.000114	0.000233	0.000445

⑥精密度与 m 的关系

水平范围	项目	函数关系式
0.000062~ 0.0279	重复性限	$r=0.016.2m+0.000\ 030$
	再现性限	$R=0.042\ 2m+0.000\ 114$

图 6 线性图



7、与国内外同类标准水平的对比情况

方法标准与相关国际\国外\国家\行业\地方\团体标准

见表 21

表 21 检测标准主要参数对比

标准号	本标准	GB/T 6730.7—2019	GB/T 6730.4 5-2006	GB/T 6730.6 7-2009	GB/T 6730.72 -2016	DZ/T 0279.1 3-2016	GB/T 14506.33-2019
标准名称	钒钛磁铁矿砷含量的测定氢化物发生—原子荧光光谱法	铁矿石砷含量的测定氢化物发生-原子荧光光谱法	铁矿石砷含量的测定砷化氢分离-砷钼蓝分光光度法	铁矿石砷含量的测定氢化物发生原子吸收光谱法	铁矿石砷、铬、镉、铅和汞含量的测定电感耦合等离子体质谱法	区域地球化学样品分析方法 第 13 部分：砷、锑和铋量测定氢化物发生—原子荧光光谱法	硅酸盐岩石化学分析方法 第 33 部分：砷、锑、铋、汞量测定氢化物发生-原子荧光光谱法
范围	天然钒钛磁铁矿原矿、精矿、中矿、尾矿	天然铁矿石、铁精矿和块矿	天然铁矿石、铁精矿和块矿	天然铁矿石、铁精矿和块矿	天然铁矿石、铁精矿和块矿，包括烧结矿	水系沉积物和土壤中砷、锑、铋。砷	适用于硅酸盐、土壤、沉积物中砷、锑、铋、汞，砷的

	矿中砷 (As) 含量的测定 (质量分数) 0.0000 x~0.0x %	矿, 包括烧结产品中砷含量, (质量分数) 0.001 ~0.5%	矿, 包括烧结产品中砷含量, (质量分数) 0.003 ~0.5%	矿, 包括烧结产品中砷含量, (质量分数) 0.0000 5~0.1 %	产品中砷、铬、镉、铅、汞含量, 砷含量, (质量分数) 0.00024 ~0.057 %	的测定范围为 0.0000 6~0.06 %	测定范围为 0.0000092 ~0.0025%
原理	试样经硝酸、氢氟酸、盐酸、高氯酸, 分解, 在盐酸溶液中高价砷 (VI) 被还原至低价砷 (IV), 并与与硼氢化钾 (硼氢化钠) 反应生成气态氢化物, 被载气 (氩	采用硝酸、盐酸在密闭微波消解仪中消解试样。或硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸在常规条件下直接消解试样。硫脲、	试样料经过氧化钠熔融, 用水和硫酸浸取, 用绿亚锡和碘化钾还原, 然后用锌将亚砷还原为砷化氢气体, 用次溴酸钠吸	试样料用盐酸、硝酸溶解, 蒸发至干, 加入稀盐酸溶解, 残渣用过氧化钠和碳酸钠熔融处理, 碘化钾预还原, 抗坏	高温密闭微波处理, 稀硝酸定容直接进行 ICP-MS 测定。	试样料用王水分解, 在 10% 盐酸溶液中, 以硫脲-抗坏血酸为还原剂, 砷离子等与硼氢化钾 (硼氢化钠) 反应生成气态氢化物, 被载气 (氩气) 导入加热的原子化器中原子	采用王水溶液在沸水浴中加热消解样品, 再用硼氢化钾将样品溶液中和经预还原后的砷还原为低价砷 (IV) 反应生成气态氢化物, 被载气 (氩气) 导入加热的原子化器中原子化。原子荧光光谱仪测定。

	气) 导入加热的原子化器中原子化。原子荧光光谱仪测定。	抗坏血酸预还原砷, 于原子荧光光谱仪测定其荧光强度。	收生成正砷酸, 并与钼酸铵生成砷钼黄杂多酸配合物, 用硫酸肼还原, 于分光光度计波长 840nm 处测量。	血酸做掩蔽剂, 硼氢化钠还原, 通过氢化物发生器产生砷化氢, 随载气进入石英管原子化, 在波长 193.7nm 处测定砷含量。		化。原子荧光光谱仪测定	
制样要求	按 GB/T10322.1 取样和制样, 粒度应小于 100μm	按 GB/T 10322.1 进行取制样。	按 GB/T 10322.1 进行取制样。	按 GB/T10322.1 进行取制样。	按 GB/T10322.1 进行取制样	式样粒径应小于 74μm	按 GB/T14505 进行取制样。
试验条件	应符合 GB/T 21191	应符合 GB/T 21191	无	在仪器最佳条件	按方法要求, 配置耐氢氟酸	无	试验所用仪器设备应经过检定或校准

	的规定。	的规定。		下，使用的原子吸收光谱仪应达到下列指标，1 砷校准溶液最高浓度吸光度不小于0.25；2 校准曲线顶部20%与底部20%浓度范围内的斜率值之比不应小于0.7；3 标准空白和最高浓度的吸光	进样系统。		合格，并在有效期内
--	------	------	--	--	-------	--	-----------

				度的标准偏差与最高浓度平均吸光度值之比应分别小于1.5%和0.5%。			
仪器设备	原子荧光光谱仪	原子荧光光谱仪	分光光度计	原子吸收光谱仪	电感耦合等离子体质谱仪	原子荧光光谱仪	原子荧光光谱仪
试剂材料	盐酸、硝酸、氢氟酸、、硫酸、三氯化铁、氢氧化钠、硼氢化钾（钠）	硝酸、盐酸、、硼氢化钾、氢氧化钾、硫脲、抗坏血酸、氢氟酸、高氯酸。	过氧化钠、硫酸、酒石酸钠、碘化钾、绿化亚锡、次溴酸钠、钼酸铵、硫酸肼、	盐酸、硝酸、硼氢化钾、酒石酸、硫酸、镍坩埚、过氧化钠、碳酸钠、碘化钾、	密闭消解罐、盐酸、氢氟酸、硝酸	盐酸、硝酸、硼氢化钾、氢氧化钾、硫脲、抗坏血	盐酸、硝酸、硼氢化钾、氢氧化钾、硫脲、抗坏血

			刚玉坩埚	抗坏血酸			
试验方法	将试料置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中，用少量水润湿，摇匀，加入15 mL盐酸置于电热板上低温加热消解15~20 min，补加5 mL硝酸、10 mL氢氟酸、3 mL1:1硫酸升高温度继续加热冒白烟5 min，取下冷却，加入10 mL1:1王水	1 微波消解 称取0.1~0.5g样品于消解罐中，加入10 mL盐酸、5 mL硝酸，密封，放入微波消解内进行消解。将消解液转移入100 mL容量瓶中，摇匀。	试料置于30 mL刚玉坩埚经过氧化钠熔融，用水提取，在搅拌下滴加硫酸至沉淀溶解完全并过量2滴，煮沸2 min，定容100 mL。用绿化亚锡和碘化钾还原，然后用锌将亚	称取0.2~1.0g样品于150 mL，加入30 mL盐酸、1 mL硝酸，盖上表面皿，加热至大部分试料分解（不沸腾）完全，蒸至近干，10 mL盐酸溶解定容100 mL。可见残渣镍坩埚	将试料置于高温密闭消解罐中，加几滴纯水润湿，加入2.5 mL盐酸、0.5 mL氢氟酸、1.0 mL硝酸，摇匀，密闭，微波消解，冷却后直接转移如100 mL聚四氟乙烯容量瓶中，稀硝酸定容	将试料置于50 mL高脚烧杯中，加入10 mL王水盖上表面皿摇匀，置于95°C-98°C控温电热板上，分解过程不时摇动3次-4次，待分解0.5h后，揭去表面皿蒸发至约2 mL，加入10 mL1:1盐酸，冷却后转入50 mL容量瓶，加	将试料置于25 mL比色管中，加10 mL1:1王水，放入沸水浴中加热溶解2h，期间摇动几次，

	提取；将溶液用水转移入50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，原子荧光光谱仪直接测定。	2 常规酸溶法 将试料置于聚四氟乙烯烧杯中，加入20mL盐 酸、10mL硝 酸、10mL氢氟酸、5mL高氯酸，加盖，于150℃电 热板上消解完全，去盖加热至高氯酸白烟冒	砷还原为砷化氢气体，用次溴酸钠吸收生成正砷酸，并与钼酸铵生成砷钼黄杂多酸配合物，用硫酸肼还原，于分光光度计波长840nm处测量。	过氧化钠熔融。分取溶液于100mL容量瓶中，加入10mL碘化钾溶液，10mL抗坏血酸，定容，放置20min-30min，用氢化物发生原子吸收光谱仪测定。		入10mL硫脲-抗坏血酸	
--	---	--	---	---	--	---------------------	--

		尽， 5mL 盐酸 和少 量水 提 取， 定容 100m L。					
试 验 结 果							
试 验 有 效 性 判 断	重 复 性 限 r	重 复 性限 r	重 复 性限 r	重 复 性限 r	重 复 性 限 r	重 复 性 限 r	重 复 性 限 r

项目与国际标准或国外先进标准采用程度的考虑：该标准项目尚无对应的国际标准或国外先进标准。

与国内相关标准间的关系：国内无相关标准。

8、与有关的现行法律、法规和标准的关系

符合有关的现行法律、法规和规章制度；与同类标准和标准体系中其他标准的协调一致；不与国家有关产业政策相抵触。

9、知识产权情况说明

本标准不涉及专利。

10、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中未出现重大分歧意见。

11、贯彻标准的要求和措施建议

发布后数月实施，最长不超过 6 个月。

12、替代或废止现行相关标准的建议。

无。

13、其它应予说明的事项

无。

14、编制说明附件

无。

CSTM 团体标准《钒钛磁铁矿 砷量的测定 氢化物发生—原子荧光光谱法》编制工作组

2025-9-6