

## 说明(征求意见稿)

### 一、工作简况

#### 1、任务来源

本项目是依据国家标准化管理委员会国标委发[2023] 63 号文“关于下达 2023 年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知”下达的项目计划，项目编号为 20232308-T-605，项目名称为“萤石化学分析方法 第 12 部分：砷含量的测定”。本项目是修订项目，代替 GB/T 5195.12-2016, GB/T 5195.19-2018。主要起草单位：上海海关工业品与原材料检测技术中心、中国地质大学（武汉）、冶金工业信息标准研究院，计划完成时间为 2025 年。

#### 2、主要工作过程

**起草阶段：**计划下达后，2024 年 1 月 18 日全国钢标委冶金非金属矿产品分委员会组织各起草单位成立了起草工作组，由上海海关工业品与原材料检测技术中心牵头成立了标准编制工作组，负责主要起草工作。工作组对国内外萤石中砷含量测定方法进行全面调研，同时广泛搜集相关标准和国内外技术资料，进行了大量的研究分析、资料查证工作，结合实际应用经验，进行全面总结和归纳，在此基础上编制出《萤石化学分析方法 第 12 部分：砷含量的测定》标准草案初稿。经工作组及有关专家研讨后，对标准草案初稿进行了认真的修改，于 2025 年 1 月形成了标准征求意见稿及其编制说明等相关附件，报全国钢标委冶金非金属矿产品分委员会秘书处。

**征求意见阶段：**2025 年 1 月 23 日，由全国钢标委冶金非金属矿产品分委员会秘书处将标准征求意见稿和编制说明发送到全国钢标委冶金非金属矿产品分委员会委员及有代表性的标准相关方广泛征求意见，同时在《钢铁标准网》网站上公开征求社会意见。

#### 3、主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

本标准由上海海关工业品与原材料检测技术中心、中国地质大学（武汉）、冶金工业信息标准研究院共同起草。

主要成员：刘曙、朱志秀、闵红、徐杰、严德天、严承琳、王晓远

所做的工作：刘曙任工作组组长，主持全面协调工作，负责对各阶段标准的审核；刘曙为本标准主要执笔人，负责本标准的具体起草与编制；朱志秀、闵红、徐杰、严德天、王晓远负责国内外相关技术文献和资料的收集、分析及试验验证；严承琳负责对各方面的意见及建议进行归纳、整理。

### 二、标准编制原则

本标准在修订过程中，遵循“面向市场、服务产业、自主制定、适时推出、及时修订、不断完善”的原则，注重标准修订与技术创新、试验验证、产业推进、应用推广相结合，本着先进性、科学性、合理性和可操作性以及标准的目标、统一性、协调性、适用性、一致性和规范性的原则来进行本标准的修订工作。

本标准在起草过程中主要按 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》的要求编写。在确定本标准主要技术指标时，综合考

考虑生产企业的能力和用户的利益，寻求最大的经济、社会效益，充分体现了标准在技术上的先进性和合理性。

### 三、主要内容说明

#### 1、标准主要内容

萤石又称氟石，是工业上氟元素的主要来源，应用领域涵盖新能源、新材料、国防、制冷、光学、电子、冶金、化工、建材、医药、农药等新兴、传统产业，由于其不可再生的稀缺属性，萤石是与稀土类似的世界级稀缺资源，中国、美国、欧盟、日本等国家和地区都将其列为“战略性矿产”或“关键矿产”。根据 2022 年美国地质调查局公布的世界萤石储量数据，2021 年底世界萤石总储量为 3.2 亿吨氟化钙，主要分布在墨西哥、中国、南非、蒙古等，而美国、欧盟、日本、韩国和印度几乎少有萤石资源储存，形成结构稀缺性。我国虽然萤石资源储量列世界第二，但富矿少，贫矿多，平均品位不高。近年来我国萤石资源开采过度，资源保障能力严重不足，资源安全堪忧。

萤石中砷含量是萤石非常重要的品质指标，决定下游产品质量。砷是一种有害元素，在开采、浮选、冶炼、加工过程中，萤石中砷也会对环境安全造成影响。萤石贸易过程中，砷含量是重要的贸易结算指标，我国当前有 2 个测定萤石中砷含量的国家标准，GB/T 5195.12-2016《萤石 砷含量的测定 原子荧光光谱法》规定了原子荧光光谱法检测萤石中砷含量，GB/T 5195.19-2018《萤石 砷含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法》规定了二乙基二硫代氨基甲酸银光度法检测萤石中砷含量，GB/T 5195.12-2016 与 GB/T 5195.19-2018 检测对象和测定元素相同，分析方法不同，技术内容整合，便于标准操作人员查阅与使用。

本标准规定了萤石中砷含量的测定方法。包括原子荧光光谱法（方法一）和二乙基二硫代氨基甲酸银光度法（方法二）。本标准适用于萤石中砷含量的测定。原子荧光光谱法测定范围（质量分数）：0.00001%~0.010%；二乙基二硫代氨基甲酸银光度法测定范围（质量分数）：0.0002%~0.0500%。

原子荧光光谱法：试料用硝酸、高氯酸溶解，在稀盐酸介质中，加入硫脲-抗坏血酸混合溶液将砷（V）还原为砷（III）。在氢化物发生器中，砷被硼氢化钾还原为氢化物，由氩气导入石英炉原子化器中，在原子荧光光谱仪上测量砷的荧光强度。按标准曲线法计算砷的含量。

二乙基二硫代氨基甲酸银光度法：试样经硝酸、硫酸、盐酸、饱和溴水组成的混酸溶解，蒸发至硫酸刚开始冒烟。在盐酸介质中，用锌把砷还原为氢化砷，再用二乙基二硫代氨基甲酸银溶液吸收氢化砷，在约 530 nm 波长下对分散的银胶体产生的紫红色用分光光度计测定。

#### 2、主要技术差异

本标准与 GB/T 5195.12—2016《萤石 砷含量的测定 原子荧光光谱法》和 GB/T 5195.19—2018《萤石 砷含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法》相比，主要修订内容如下：

- 标准名称修改为《萤石化学分析方法 第 12 部分：砷含量的测定》；
- 修改了适用范围的表述；
- 修改了试样分析结果接受程序流程图；
- 删除了 GB/T 5195.19—2018 中附录 A 和附录 B；
- 调整了章、节、图、表、附录的序号。

### 四、主要验证情况

#### 1、原子荧光光谱法

##### (1) 线性

分别移取 0 mL、0.25mL、0.5mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL、2.5 mL 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  砷

标准溶液于 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸(1+1)，加入 10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，静置 0.5h，用氢化物发生-原子荧光光谱仪进行测定，绘制砷的标准曲线。

砷的荧光强度与浓度在 0.17 ng/mL~50 ng/mL 范围内呈线性关系(图 1)，回归方程为  $I_f = 16.567 + 69.816c$ ，相关系数  $R=0.9997$ 。

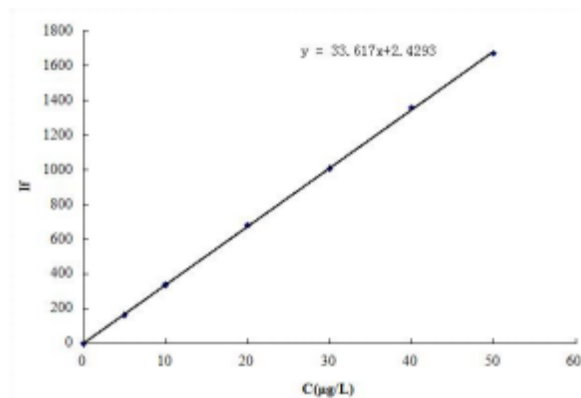


图 1 标准曲线

## (2) 检出限和定量限

检出限指能可靠区分零浓度分析物的最小量或浓度，定量限指样品中被测物能被定量测定的最低量，测定结果应具有一定的准确度和精密性。美国公职分析化学家协会(AOAC)单实验室验证导则规定，检出限大小等于样品空白值加上 3 倍的空白标准偏差，定量限等于样品空白值加上 10 倍空白标准偏差。连续测量空白溶液 11 次，经计算(表 1)，本方法的检出限为 0.07 ng/mL，定量限为 0.17 ng/mL，换算到样品，方法的定量限为 0.04 µg/g。

表 1 方法检出限和定量限

	浓度(ng/mL)
11 次检测结果	0.035、0.031、0.013、
	0.013、0.010、0.037、
	0.027、0.011、0.046、
	0.042、0.047
平均值	0.0283
标准偏差	0.0145
检测限	0.07
定量限	0.17

## (3) 精密度

选取萤石样品 A、B、C、D、E，每个样品做 6 个平行样，分别检测其砷含量，同时做加标回收实验，并且计算每个样品检测结果的相对标准偏差(表 2)，结果表明相对标准偏差处于 1.3%~5.0%之间，加标回收率在 85.0%~103.7%之间，说明所建立方法稳定性好。

表 2 方法精密度和准确度

样品	测定值 (%)	RSD (%)	加标量 (%)	测得总量 (%)	回收率 (%)
A	0.0000105	3.6	0.00005	0.0000584	95.7
B	0.000166	4.5	0.0002	0.000372	103.7
C	0.000358	2.9	0.0004	0.000744	96.5
D	0.00169	1.3	0.0020	0.00375	103.1

E	0.00764	5.0	0.0030	0.0105	85.0
---	---------	-----	--------	--------	------

#### (4) 准确度

采用二乙基二硫代氨基甲酸银光度法、原子荧光光谱法分别测定萤石 D、E 中砷含量，根据 F 检验、t 检验验证两种方法是否有显著性差异。两种方法 F 计算值小于 F 临界值（表 3），说明两种方法测定结果方差在 95%置信区间内无显著性差异，可进行 t 检验。试样 D、E 测定结果统计量 t 值小于临界值  $t_{0.025}(8)$ （表 4），说明两种方法在 97.5%的置信区间内无显著性差异，进一步验证方法的准确度。

表 3 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法与原子荧光光谱法数据对比

检测项目	原子荧光光谱法	二乙基二硫代氨基甲酸银光度法
样品 D 砷含量 (%)	0.00163、0.00162、0.00164、 0.00170、0.00170	0.00160、0.00162、0.00165、 0.00165、0.00162
样品 E 砷含量 (%)	0.00720、0.00763、0.00714、 0.00728、0.00741	0.00673、0.00728、0.00718、 0.00695、0.00727

表 4 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法与原子荧光光谱法显著性判断

	样品平均含量 (%)	F	$F_{0.1}(4,4)$	t	$t_{0.025}(8)$	显著性差异判断	
样品 D	原子荧光光谱法	0.00166					
	二乙基二硫代氨基甲酸银光度法	0.00163	1.80	6.388	1.65	2.306	否
	原子荧光光谱法	0.00745					
样品 E	二乙基二硫代氨基甲酸银光度法	0.00708	1.22	6.388	2.00	2.306	否

#### (5) 实验室间实验

10 个实验室 5 个水平试样 (A、B、C、D、E) 参与本次实验室间实验。组织方随机向 10 个协同实验室提供 5 个水平验证样品各约 2.0 g，满足协同实验室 2~3 次的测试需求，以快递形式寄送。10 个参与实验室分布在 10 个省份，均获得 CNAS 认可，检验员均能熟练操作原子荧光光谱仪，具备上机操作资格，能保障实验结果的可靠性。参与协同试验验证的仪器型号有北京吉天 AFS-930、AFS-8220、AFS-9330、科创海光 AFS-9800、北分瑞利 AF-2200，能代表目前市场上原子荧光光谱仪的主流型号。

10 个协同实验室均采用上述试验方法一检测 5 个水平试样中砷含量，每一水平进行 3 次平行试验 ( $n_{ij}=3$ )，10 个实验室完成所有测试的时间限制为 1 个月。参照 GB/T6379.2-2004 和 ISO 5725.6-1994 进行验证和结果分析。

10 个协同实验室的检验原始数据见表 5，单位为质量百分数 (%), 未发现有明显错误的的数据。

表 5 原始数据：萤石中砷含量

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.0000091	0.000147	0.000372	0.00141	0.00791
	0.0000080	0.000173	0.000383	0.00144	0.00782

		0.000088	0.000148	0.000371	0.00145	0.00770
		0.000090	0.000169	0.000348	0.00173	0.00760
2		0.0000220	0.000168	0.000398	0.00163	0.00801
		0.0000180	0.000165	0.000410	0.00176	0.00750
		0.0000171	0.000174	0.000312	0.00156	0.00709
3		0.0000151	0.000170	0.000342	0.00149	0.00659
		0.0000179	0.000175	0.000332	0.00016	0.00693
		0.0000100	0.000190	0.000406	0.00173	0.00763
4		0.0000140	0.000156	0.000368	0.00159	0.00783
		0.0000130	0.000174	0.000379	0.00169	0.00779
		0.0000100	0.000198	0.000421	0.00174	0.00763
5		0.0000110	0.000196	0.000430	0.00175	0.00786
		0.0000100	0.000190	0.000412	0.00168	0.00774
		0.0000100	0.000161	0.000350	0.00168	0.00709
6		0.0000110	0.000165	0.000348	0.00168	0.00711
		0.0000100	0.000164	0.000351	0.00169	0.00711
		0.0000090	0.000175	0.000374	0.00180	0.00813
7		0.0000090	0.000178	0.000379	0.00186	0.00837
		0.0000100	0.000172	0.000369	0.00186	0.00801
		0.0000099	0.000196	0.000386	0.00197	0.00776
8		0.0000096	0.000198	0.000401	0.00199	0.00772
		0.0000109	0.000189	0.000388	0.00197	0.00827
		0.0000110	0.000168	0.000356	0.00168	0.00765
9		0.0000110	0.000163	0.000358	0.00171	0.00766
		0.0000100	0.000164	0.000360	0.00169	0.00764
		0.0000099	0.000173	0.000351	0.00171	0.00774
10		0.0000095	0.000170	0.000361	0.00170	0.00813
		0.0000105	0.000188	0.000357	0.00169	0.00764

单元平均值的计算见表 6。

表 6 试样中As 含量的单元平均值

实验室 i ( $n_{ij}=3$ )	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.000086	0.000156	0.000375	0.00143	0.00781
2	0.0000163	0.000167	0.000385	0.00171	0.00770

3	0.0000167	0.000173	0.000329	0.00155	0.00687
4	0.0000123	0.000173	0.000384	0.00167	0.00775
5	0.0000103	0.000195	0.000421	0.00172	0.00775
6	0.0000103	0.000163	0.000350	0.00168	0.00711
7	0.0000093	0.000175	0.000374	0.00184	0.00817
8	0.0000101	0.000194	0.000392	0.00198	0.00791
9	0.0000107	0.000165	0.000358	0.00169	0.00765
10	0.0000100	0.000177	0.000356	0.00170	0.00784

---

标准方差的计算见表 7。

表 7 试样中砷含量的标准方差

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。  
。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/966132154030011033>