国家标准《锡铅焊料化学分析方法 锑量的测定

溴酸钾滴定法》

编制说明

**1 任务来源**

根据全国有色金属标准化技术委员会文件有色标委[2013]32号2013年第二批国家标准项目计划及有色标委[2014]23号关于印发《锡铅焊料化学分析方法》标准任务落实会会谈纪要的安排，由云南锡业股份有限公司负责组织完成国家标准《锡铅焊料化学分析方法》修订，2014年5月5日由股份公司质量监督部组织召开会议，落实由云锡公司起草、验证部分的工作。其中国家标准《锡铅焊料化学分析方法 锑量的测定 溴酸钾滴定法》由云南锡业股份有限责任公司冶炼分公司负责修订起草，要求于2014年8月30日前将起草报告交验证单位及云南锡业股份有限责任公司质量监督部。2014年10月10日前验证单位完成验证工作并将验证报告交股份公司质量监督部。全国有色金属标准化技术委员会重标委秘书处于2014年10月底召开标准预审会，12月底召开标准终审会，结束修定工作。

**2** **标准编写原则和编写格式**

标准修订工作严格按照GB/T1.1、GB/T20000、GB/T20001、GB/T6379有关规定进行编写。

**3 标准编写的目的和意义**

锡铅焊料主要用于电讯、电器、电力仪器、仪表及其他机械制造焊接之用，按照GB/T8012-2013要求，锡铅焊料中锑量为0.500%～5.00%。原国家标准GB/T10574.6-2003采用溴酸钾滴定法，原方法操作简单快捷，本次修订在原方法的基础上，进行了局部完善。

**4 国内外有关工作情况**

经过查询标准，目前国内外针对锡、铅及相关合金中铜量的分析方法标准有很多，以下是现有分析标准的查询结果：

分析标准主要有如下几种：GB/T 10574.6-2003 锡铅焊料化学分析方法 锑含量测定 溴酸钾滴定法；YS/T 746.3-2010 无铅锡基焊料化学分析方法 锑含量测定 硫酸铈滴定法；GB/T 3260.1-2013 锡化学分析方法 锑含量测定 孔雀绿光度法；GB/T 4103.3-2012 铅及铅合金化学分析方法 锑含量测定 孔雀绿光度法；GB/T1819.14-2006 锡精矿化学分析方法 锑量的测定 孔雀绿光度法和火焰原子吸收光谱法。

**5 主要修订点**

本部分是对GB/T10574.6—2003《锡铅焊料化学分析方法 锑量的测定》的修订，本部分与GB/T10574.6—2003相比，主要技术内容变化如下：

**5.1** 改变了测定范围（质量分数），由原来的0.500%—12.00%改变为0.500%—5.00%；

**5.2** 减少硫酸钾用量，由原来的3克减少为2克，增加硫酸联氨0.1克作为还原剂；

5.3 增加滴定酸度，减少滴定体积，盐酸用量由原来的25毫升增加为30毫升，水由原来的150毫升减少为80毫升；

**5.4 对文本格式进行了修改；**

**5.5 增加了重复性和再现性内容。**

重复性和再现性的计算如下：

T1=∑niyi ni 各实验室测量次数，

T2=∑niyi2 yi各实验室平均值

T3=∑ni  P **实验室数**

T4=∑ni2

T5=∑(ni-1)si2 Si 各实验室标准偏差

**Sr2 =** **Sr 重复性**标准偏

SL2 = SL **实验室间**标准偏差

SR2 = SL2 + **Sr2** SR 再现性标准偏差

**6 标准适用范围**

本标准规定了锡铅焊料中锑的测定方法。

本标准适用于锡铅焊料中锑含量的测定。测定范围(质量分数):0.500%-5.00%。

**7 实验部分**

7.1 试剂

7.1.1 高纯锑粒：Sb＞99.99%。

7.1.2 硫酸钾（分析纯）。

7.1.3 硫酸联氨（分析纯）。

7.1.4 硫酸（ρ= 1.84g/mL）。

7.1.5 盐酸（ρ= 1.19g/mL）。

7.1.6 硫酸（1+1）。

7.1.7 锑标准溶液：称取1.0000g锑粒（1.1）于300 mL烧杯中，加入50mL硫酸（1.4），盖上表皿，低温加热溶解完全，高温加热至冒浓烟，取下，冷却至室温。用硫酸（1.6）移入1000mL容量瓶中并稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含锑1.0mg。

7.1.8 溴酸钾标准溶液：C（1/6KBrO3）=0.010mol/L。

7.1.8.1 配制：称取溴酸钾1.40克，于500mL水中，微热、搅拌溶解完全，冷却至室温，用水稀释至5升，混匀。

7.1.8.2 标定：准确移取锑标准溶液（1.7）20毫升于已经加入硫酸钾2克、硫酸联氨0.1克、硫酸（1.4）30毫升的500毫升锥形瓶中，沿杯壁吹少量水，加热至冒浓烟，取下，冷却，沿杯壁加水80毫升，盐酸（1.5）30毫升，加热微沸5分钟，取下，滴加2滴指示剂（1.10），用标准溶液滴定至微红色再补加1滴指示剂（1.10），继续用溴酸钾标准溶液缓慢滴定至红色消失为终点。同时做空白试验。

按式（1）计算 KBrO3标准滴定溶液的实际浓度：

…………. （1）

式中：*c*（1/6KBrO3） ——KBrO3标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每毫升（mol/L）

*c*0 —— 锑标准溶液的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）

*W*0 —— 锑化学标样中锑的质量分数；

*V*1 —— 移取锑标准溶液的体积，单位为毫升（mL）

*V*2 —— 标定时，滴定锑标准溶液所消耗KBrO3标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）

*V*01 —— 滴定空白溶液所消耗KBrO3标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）

60.88——与1/6 KBrO3基本单元为反应相对应锑的摩尔质量。

平行标定三次，其极差不大于6×10—5mol/L，取平均值。

7.1.9 甲基橙水溶液（5g/L）。

7.2 试验方法

移取锑标准溶液（1.7）20毫升于于500mL锥形瓶中，加入硫酸钾2克、硫酸联氨0.1克、硫酸（1.4）30毫升的，沿杯壁吹少量水，加热至冒浓烟，取下，冷却，沿杯壁加水80毫升，盐酸（1.5）30毫升，加热微沸5分钟，取下，滴加2滴指示剂（1.10），用标准溶液滴定至微红色再补加1滴指示剂（1.10），继续用溴酸钾标准溶液缓慢滴定至红色消失为终点。同时做空白试验。

7.3 结果与讨论

7.3.1 盐酸的用量

在KBrO3滴定法测定锑的方法中， 盐酸主要作用是控制滴定溶液的酸度，按试验方法，改变盐酸的用量，结果见表1。

表1 盐酸的用量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锑量（mg） | | 盐酸（mL） | | |
| 20 | 25 | 30 |
| 20 | 耗标准溶液(mL) | 26.80 | 26.85 | 26.85 |
| 30 | 40.25 | 40.30 | 40.30 |

试验结果表明25 mL盐酸溶液已能够满足滴定要求，考虑试样中铅含量较高时，硫酸铅沉定的溶解，选择盐酸溶液用量为30 mL。

7.3.2 硫酸的用量

在KBrO3滴定法测定锑的方法中， 硫酸主要作用是分解试样，控制滴定溶液的酸度，按试验方法，准确移称锑标准溶液（1.7）20毫升，分别称取0.5000g和1.0000g（Sn+Pb)来进行硫酸用量试验，结果见表2。

表2 硫酸的用量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样量（g）（Sn+Pb) | | 硫酸（mL） | | |
| 20 | 25 | 30 |
| 0.5000 | 20 mg锑量  耗标准溶液(mL) | 26.85 | 26.90 | 26.85 |
| 1.0000 | 26.80 | 26.90 | 26.92 |

试验结果表明25 mL硫酸溶液已能够满足滴定要求，考虑试样量加大时，样品分解完全因素，选择硫酸溶液用量为30 mL。

7.3.3 水的用量

在溴酸钾滴定法测定锑的方法中， 水主要作用是控制滴定溶液的体积和酸度，按试验方法，改变水的用量，结果见表3。

表3 水的用量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锑量（mg） | | 水（mL） | | |
| 50 | 80 | 100 |
| 20 | 耗标准溶液(mL) | 27.10 | 26.90 | 26.90 |
| 30 | 40.65 | 40.30 | 40.30 |

试验结果表明80 mL水溶液和100水溶液滴定消耗标准溶液相近，考虑滴定时体积太大不便摇动，选择水溶液用量为80 mL。

7.3.4 元素的单干扰试验

7.3.4.1 锡的干扰试验

按试验方法，称取一定量的锡试验，同时称取相应的锡量进行空白试验，消除锡中含锑时的影响，结果如表4。

表 4 锡的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锑量（mg） | | 锡量（mg） | | |
| 200 | 500 | 1000 |
| 20 | 耗标准溶液(mL) | 26.80 | 26.85 | 26.85 |
| 30 | 40.25 | 40.30 | 40.30 |

试验结果表明，锡不干扰锑的测定。

7.3.4.2 铅的干扰试验

按试验方法，称取一定量的铅试验，同时称取相应的铅量进行空白试验，消除铅中含锑时的影响，结果如表5。

表 5 铅的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锑量（mg） | | 铅量（mg） | | |
| 200 | 500 | 1000 |
| 20 | 耗标准溶液(mL) | 26.80 | 26.85 | 26.85 |
| 30 | 40.25 | 40.35 | 40.30 |

试验结果表明，铅不干扰锑的测定。

7.4 分析步骤

7.4.1 拟定分析步骤

称取试样0.5000g—1.0000g于500mL烧杯中，加入硫酸钾2克、硫酸联氨0.1克、硫酸（1.4）30毫升的，沿杯壁吹少量水，加热至冒浓烟并有硫酸烟回流，取下，冷却，沿杯壁加水80毫升，盐酸（1.5）30毫升，加热微沸5分钟，取下，滴加2滴指示剂（1.10），用标准溶液滴定至微红色再补加1滴指示剂（1.10），继续用溴酸钾标准溶液缓慢滴定至红色消失为终点，记录消耗标准溶液毫升数，随同试样做空白试验。

4.2 分析结果的计算

按下式计算锑的含量：



式中：*c* —— 溴酸钾标准溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）

*V*3—— 测定时，滴定试料溶液所消耗溴酸钾溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0 —— 测定时，滴定空白溶液所消耗溴酸钾标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m0 —— 试料的质量，单位为克（g）；

60.88——与1/6 KBrO3基本单元为反应相对应锑的摩尔质量。

所得结果大于1.00%表示至小数点后两位，小于1.00%表示至小数点后三位。

7.5 精密度试验:按拟定的分析方法对5个代表样进行测定，结果见表6。

表6 精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样名称 | 测得锑量（%） | 平均值（%） | 标准偏差 | 相对标准偏差（%） |
| YT7 | 0.427、0.426、0.434、  0.429、0.419、0.444、  0.428、0.431、0.431 | 0.430 | 0.0068 | 1.58 |
| YT11 | 0.534、0.546、0.534、  0.544、0.552、0.536、  0.534、0.536、0.555、 | 0.541 | 0.0087 | 1.61 |
| YT8 | 1.78、1.74、1.76、  1.74、1.77、1.77、  1.78、1.71、1.70 | 1.75 | 0.0296 | 1.69 |
| YT10 | 1.82、1.79、1.75、  1.77、1.80、1.69、  1.72、1.71、1.82 | 1.76 | 0.0496 | 2.76 |
| YT9 | 4.39、4.42、4.41、  4.37、4.49、4.47、  4.36、4.29、4.32 | 4.39 | 0.0651 | 1.48 |

7.6 方法可靠性验证

用锡铅焊料管理标样YT8803含Sb0.479%对本法进行方法可靠性验证，结果见表7。

表7 方法可靠性验证试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样名称 | 测得锑量（%） | 平均值（%） | 标准偏差 | 相对标准偏差（%） |
| YT8803 | 0.474、0.480、0.488、  0.469、0.474、0.477、  0.487、0.468、0.498 | 0.479 | 0.0099 | 2.06 |

方法9次测定平均结果为0.479%，与原结果0.479%一致，相对标准偏差为2.06%，满足分析的需要。

7.7 加标回收试验

对两个样品和一个管理标样加入适量锑，按拟定分析步骤测定，进行加标回收试验。结果如表8。

表8 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样名称 | 称样量（g） | 已知锑量(mg) | 加入锑量(mg) | 测得锑量  (mg) | 回收锑量  (mg) | 回收率  （%） |
| YT8803 | 1.0016  1.0079  1.0036  1.0031  1.0019  1.0006 | 4.798  4.828  4.807  4.805  4.799  4.793 | 2.500  2.500  5.000  5.000  10.000  10.000 | 7.344  7.320  9.753  9.795  14.700  14.717 | 2.546  2.492  4.948  4.990  9.901  9.924 | 101.8  99.7  99.0  99.8  99.0  99.2 |
| YT8 | 0.5054  0.5014  0.5010  0.5007  0.5054  0.5027 | 8.788  8.775  8.768  8.762  8.844  8.797 | 5.000  5.000  10.000  10.000  15.000  15.000 | 13.818  13.757  19.009  18.722  23.715  23.761 | 5.030  4.982  10.241  9.960  14.871  14.964 | 100.6  99.6  102.4  99.6  99.1  99.8 |
| YT9 | 0.5016  0.5021  0.2002  0.2012  0.1530  0.1529 | 21.870  21.892  8.729  8.772  6.671  6.666 | 10.000  10.000  20.000  20.000  30.000  30.000 | 31.832  31.806  28.886  29.125  36.499  36.450 | 9.961  9.914  20.157  20.353  29.829  29.784 | 99.6  99.1  100.8  101.8  99.4  99.3 |

从表8可以看出，三个样品加标回收率在99.0—102.4%之间，能满足测定的要求。