高铋铅化学分析方法

 第6部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法

编制说明

（审定稿）

广东省工业分析检测中心

2019年2月

**一、工作简况**

1.1 方法概况

1.1.1 项目的必要性

高铋铅是铅精矿、银精矿、含铋二次杂料等通过配矿，经火法冶炼得到的中间产品。随着冶炼技术的不断发展，为了最大限度地回收二次资源，减少排放，为了追求效率、利润的最大化，这种将杂料等混入铅精矿常规冶炼过程的冶炼方式日益普及。目前国内生产高铋铅的冶炼企业主要有昆明西科工贸有限公司、湖南金旺铋业股份有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、湖南宇腾有色金属股份有限公司、永兴县雄风有色金属有限责任公司等，这些企业高铋铅年产量大多在3～8万吨之间。目前，高铋铅一方面作为中间产品直接交易，另一方面，通过电解的方式进一步生产得到主产品电铅及副产品阳极泥等。因原料来源与成分、冶炼前的处理作业及处理的工艺流程等，各冶炼厂生产的高铋铅中Pb、 Bi、 Au、 Ag、 Cu 、Sb、 Sn、In等计价元素以及As、Fe、Ni、Cd、Zn等有害元素的成分波动较大。因此，准确、快速测定出高铋铅中各种成分，对市场贸易结算、指导后续冶炼生产，均具有很重要的现实性和必要性。

1.1.2 适用范围

 本标准适用于高铋铅中锡含量的测定。测定范围：0.50%～2.00%。

1.1.3可行性

广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。中心是我国第一批被认可的从事进出口商品检验的社会实验室，是法定的产品质量监督检验机构，被授权为中国有色金属工业华南产品质量监督检验中心和广东省质量监督有色金属产品检验站，是广东省科技成果鉴定检验监督机构，是我国第一批公布的60个获得国家认可和国际互认的实验室之一，被中国方圆标志认证委员会确认为认证产品检验实验室，是广东省金属材料综合利用检测与评价中心，被中国质量认证中心确认为认证产品检验实验室，是工业（有色金属及再生有色金属）产品质量控制和技术评价实验，国家矿物及再生金属材料质量监督检验中心。中心现有教授14人，高级工程师27人，硕博士20人。中心检测设备配套齐全、检测技术完备、近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准200余项，发表专著5部，发表论文300余篇，有很强的综合实力和基础承担此项标准的制定工作。标准起草人员多次参与国家及有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

目前国内市场上高铋铅年产量达数万吨，本标准的建立对企业在后续生产及市场交易提供有力的指导。本标准在起草、调研中得到了昆明西科工贸有限公司、湖南金旺铋业股份有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司等冶炼企业的积极响应。

1.1.4 要解决的主要问题

 目前国内尚无统一的高铋铅化学分析方法，导致贸易时常有争议。高铋铅中含有较高含量的锡，可以作为二次资源回收利用。准确测定此类物料中锡的含量，建立锡的检测分析方法，可为后续生产和市场交易提供依据。

1.2 任务来源

根据国家标准化管理委员会及工业和信息化部标准计划项目的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《氧化铟锡靶材化学分析方法》等18项标准任务落实会会议的通知”（有色标委[2017]95号）及相关会议纪要的文件精神，确定《高铋铅化学分析方法 第6部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法》由北矿检测技术有限公司负责起草，由广东省工业分析检测中心起草。项目计划编号为工信厅科[2017]40号2017-0156T-YS。

1.3 本标准编制单位、起草人及所做工作

 本标准由广东省工业分析检测中心起草，主要起草人为张天姣、李玉红、谢辉，主要负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。

本部分参与起草单位：株洲冶炼集团股份有限公司、富民薪冶工贸有限公司、广西华锡集团股份有限公司、阳谷祥光、国标(北京)检验认证有限公司、长沙矿冶研究院、国家有色贵金属质量监督检验中心、铜陵有色金属集团控股有限公司、北矿检测技术有限公司、广西分析测试中心、湖南柿竹园有色金属有限责任公司。参与起草人：张东光、姜晴、胡花苗、杨欣、张凤玲、阮冰、万双、李先和、张力久、佟伶、熊方祥、陈继伟、崔丹、周姣连、陈小燕、秦宸、冯振华、韩晓、黎颖 、黄一帆、张碧兰，主要负责本标准的验证工作。

1.4 主要工作过程

2017年10月22日～24日全国有色金属标准化技术委员会在浙江省杭州市有色金属标准年会，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。

1.4.1、征求意见过程

从项目申报开始，广东省工业分析检测中心就组建了《高铋铅化学分析方法 第6部分：锡含量的测定》起草项目组，由长期负责标准制修订的高级工程师担任组长，由数名高级工程师及工程师组成。在立项阶段，项目组就开始广泛进行调研，充分查阅国内外文献，征集关于高铋铅中锡含量测定的要求、测定范围、测定方法。

2018年7月，项目组编制了《高铋铅化学分析方法 第6部分：锡含量的测定》征求意见稿，通过会议、发函征求了16家单位对征求意见稿的意见和建议，16家单位包括国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司、湖南有色金属研究院、长沙矿冶研究院、株洲冶炼集团股份有限公司、富民薪冶工贸有限公司、广西华锡集团股份有限公司、阳谷祥光、国家有色贵金属质量监督检验中心、铜陵有色金属集团控股有限公司、北矿检测技术有限公司、广西分析测试中心、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、昆明西科工贸有限公司、湖南金旺铋业股份有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司等。

1.4.2 预审会议情况

2018年9月17日至19日，全国有色金属标准化委员会在天津市召开了有色金属标准工作会议，来自全国24个单位的31名代表参加了会议。会议对《高铋铅化学分析方法 第6部分：锡含量的测定》进行了预审，经过与会专家的认真细致的讨论，针对标准文本格式、试验方法、计算公式表达等内容提出了意见和建议。总结如下：

1）将3.5 Al片改为铝片；

2）将3.4 还原铁粉 和3.5 铝片 两条放在试剂条款的第1和第2 条；

3）在3.9 碘酸钾标准滴定溶液 标上溶液的近似浓度；

4）在3.9.1 补上标定允许极差值；

5）6.4.1补充称样量由0.5g改为2g的溶样条件试验，在条件可行的情况下，建议呈样量改为2g；

6）建议尝试加硫酸钾助溶；

7）6.4.1 继续冒烟至约10mL去掉；

8）6.4.2条，趁热过滤，改为趁热用脱脂棉过滤；

9）7计算 “118.69---锡的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。”放在“m0—试料质量；”之后；

10）试验报告中3.7 盐酸浓度选择，应注明盐酸浓度是体积比。

**1.5 起草工作内容**

按照《标准文本》和《试验报告》中样品分析步骤，起草项目组对4个高铋铅样品进行了11次分析，并对分析结果进行了数据统计。通过最佳测定条件的选择，在优化的实验条件下测定高铋铅样品，结果样品的加标回收率为96.60%～100.72％，相对标准偏差为1.25%～2.09%。本方法操作简单、快速，灵敏度和准确度都较高，可以满足高铋铅中锡含量为0.5%∼2.0%的测定。

2018年5月～8月，标准编制小组与各验证单位联系，对标准进行了验证工作。11家单位按照标准制修订的要求，对本标准分别进行了认真负责的复验，分别提交了复验、复核报告，对征求意见稿和试验报告提出了中肯的意见和建议。

二、标准编制原则

1）以满足我国高铋铅的实际生产和使用的需要为原则，提高标准的适用性。

2）以与实际相结合为原则，提高标准的可操作性。

3）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

4）完全按照GB/T 1.1-2015《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 1.4-2009《标准编写规则 第4部分:化学分析方法》的要求对本部分进行了编写。

三、确定标准主要内容依据

根据湖南有色金属研究院、郴州市金贵银业股份有限公司等单位提供的高铋铅试样以及在实际生产中遇到的样品，确定高铋铅中锡量的测定范围为0.50～2.00%。对于试样中0.50%～2.00%锡量的检测，从普及程度及方法的准确度方面考虑，最终选择了碘酸钾滴定法。

查阅了相关资料，通过大量的试验确定了《高铋铅化学分析方法 第6部分 锡含量的测定 碘酸钾滴定法》标准中样品的溶解方法、硫酸的用量、干扰试验、铁粉的用量、铝片的用量、还原时盐酸的酸度、加标回收试验和精密度试验等等。

按照《标准草案》、《试验报告》、《一验报告》、《二验报告》等编制要求，起草项目组和一验、二验单位紧密结合，进行了下列试验：

1、样品的溶解

考察了高铋铅样品的溶解方式，排除了用盐酸、盐酸加硝酸的溶样方法，确定用40mL浓硫酸溶解样品，用（1+1）盐酸转移溶液并定容。

2、共存元素的影响

考察了高铋铅样品中的共存元素铅、铋、锑、砷、铜、金、银、铁、锌等元素对锡量测定的影响极其消除方法。结果发现铅、金、铁、锌对测定无干扰，可能干扰的元素砷、锑、铋、银经过铁粉还原其影响已基本消除，而干扰测定的铜经过铁粉还原过滤后残余的部分，可以在滴定淀粉中加入碘化钾予以进一步的消除。

3、铁粉用量的影响

考察了还原铁粉的用量对结果的影响，结果发现，加入2g以上的铁粉，能够将高铋铅样品中共存的砷锑铋还原成单质而与锡分离。

4、铝片用量对结果的影响

考察了铝片的用量对结果的影响。加入铝片的目的是将高价锡还原成低价，试验发现当铝片的用量低于1g时，锡不能被还原完全造成结果偏低，当铝片用量在1.5g～2.5g时，结果稳定，综合考虑反应的时长和试剂的用量，试验选择了2g的铝片。

5、铝片还原时溶液的盐酸酸度

 考察了铝片还原时盐酸的酸度对锡测定的影响。结果表明，当盐酸浓度（体积比）小于35％时，反应时间较长，铝片很难被溶解完全，结果偏低；当盐酸浓度大于50％时，铝片还原时反应速度太快，难以控制，操作时可以观察到反应过于剧烈，溶解后的黑色铝渣很多粘在锥形瓶壁上，结果也偏低。控制铝片还原时的盐酸浓度为35％～45％较为合适。

6、方法精密度试验

分别对4个不同锡含量的样品进行了11次独立实验，结果见表1。

表1 精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值/% | 平均值/% | 标准偏差/% | 相对标准偏差/% |
| 1# | 0.66,0.66,0.67,0.68,0.69,0.67,0.66,0.68,0.69,0.66,0.67 | 0.67 | 0.0117 | 1.75 |
| 3# | 1.09,1.11,1.08,1.07,1.06,1.11,1.11,1.10,1.03,1.09,1.10 | 1.09 | 0.0228 | 2.09 |
| 4# | 1.60,1.61,1.57,1.59,1.60,1.61,1.62,1.55,1.64,1.63,1.58 | 1.60 | 0.0265 | 1.66 |
| 5# | 1.77,1,78,1.77.1.81,1.79,1.83,1.78,1.80,1.83,1.77,1.79 | 1.79 | 0.0224 | 1.25 |

7、方法准确度试验

为了验证方法的准确性，对四个高铋铅样品，根据试样含量，分别加入不同量的锡标准溶液进行加标回收试验，结果见表2。

表2 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量(g) | 本底值（mg） | 加入锡量（mg） | 测得锡量（mg） | 回收率/% |
| 1# | 2.0456 | 13.72 | 15 | 28.21 | 96.60 |
| 2.0896 | 14.00 | 30 | 43.43 | 98.10 |
| 3# | 2.0848 | 22.72 | 20 | 42.44 | 98.60 |
| 2.0472 | 22.32 | 40 | 61.39 | 97.68 |
| 4# | 2.0512 | 32.8 | 30 | 61.90 | 97.00 |
| 2.1188 | 33.92 | 60 | 94.35 | 100.72 |
| 5# | 2.0828 | 37.28 | 35 | 71.79 | 98.60 |
| 2.0336 | 36.40 | 70 | 106.12 | 99.60 |

以上试验结果表明，高铋铅中锡含量的测定，采用浓硫酸溶样，采用铁粉还原分离砷锑铋等元素为海绵状的单质，过滤除去后，滤液加入铝片还原，将锡（Ⅳ）还原为锡（Ⅱ），以饱和碳酸氢钠产生的CO2隔绝空气保护下，以加入碘化钾的淀粉溶液为指示剂，并进一步掩蔽铜，用碘酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈蓝色即为终点，根据消耗的碘酸钾标准滴定溶液的体积计算锡的含量。该方法精确度较好，加标回收率为96.6%～100.7%。故推荐为行业标准。

8、各试验室数据汇总

2018年8月标准编制组11家验证单位按照标准制修订的要求，对本标准进行了认真负责的验证，分别提交了一验、二验报告，对征求意见稿和试验报告提出了中肯的意见和建议。试验结果如下：

表3 各实验室数据统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 验证单位 | 样品编号 | 测定结果%（n=11） | 平均值% | 标准偏差% | 相对标准偏差% |
| 株洲冶炼集团股份有限公司 | 1# | 0.66 0.72 0.69 0.67 0.68 0.67 0.69 0.69 0.67 | 0.68 | 0.017 | 2.62 |
| 3# | 1.12 1.13 1.11 1.08 1.09 1.11 1.09 1.12 1.12  | 1.11 | 0.016 | 1.55 |
| 4# | 1.62 1.60 1.58 1.57 1.63 1.61 1.59 1.65 1.66 | 1.61 | 0.029 | 1.91 |
| 5# | 1.79 1.78 1.75 1.81 1.80 1.76 1.82 1.83 1.82  | 1.80 | 0.026 | 1.55 |
| 广西华锡集团股份有限公司 | 1# | 0.69 0.69 0.69 0.65 0.69 0.66 0.66 0.66 0.67 0.68 0.67 | 0.67 | 0.0150 | 2.23 |
| 3# | 1.02 1.03 1.06 1.05 1.09 1.09 1.09 1.08 1.08 1.08 1.08 | 1.07 | 0.0248 | 2.32 |
| 4# | 1.60 1.61 1.62 1.63 1.60 1.61 1.61 1.63 1.61 1.61 1.61 | 1.61 | 0.0087 | 0.54 |
| 5# | 1.77 1,78 1.76 1.78 1.82 1.81 1.77 1.81 1.78 1.82 1.79 | 1.79 | 0.0214 | 1.20 |
| 阳谷祥光 | 1# | 0.71 0.70 0.72 0.71 0.69 0.68 0.71 | 0.70 | 0.014 | 1.96 |
| 3# | 1.13 1.12 1.08 1.16 1.14 1.13 1.14 | 1.13 | 0.025 | 2.20 |
| 4# | 1.53 1.54 1.50 1.58 1.53 1.49 1.56 | 1.53 | 0.031 | 2.05 |
| 5# | 1.68 1.66 1.71 1.74 1.69 1.72 1.68 | 1.70 | 0.028 | 1.62 |
| 国标(北京)检验认证有限公司 | 1# | 0.68 0.69 0.69 0.65 0.66 0.68 0.66 0.67 0.66 0.69 0.67 | 0.67 | 0.0142 | 2.11 |
| 3# | 1.1 1.05 1.08 1.12 1.09 1.09 1.06 1.06 1.08 1.07 1.09 | 1.08 | 0.0202 | 1.87 |
| 4# | 1.62 1.64 1.59 1.57 1.54 1.62 1.59 1.61 1.61 1.6 1.59 | 1.60 | 0.0271 | 1.70 |
| 5# | 1.8 1.78 1.81 1.78 1.82 1.8 1.8 1.82 1.79 1.79 1.81 | 1.80 | 0.0141 | 0.79 |
| 云铜 | 1# | 0.66 0.64 0.66 0.67 0.64 0.65 0.66 0.66 0.67 0.65 0.68 | 0.66 | 0.0125 | 1.89 |
| 3# | 1.02 1.08 1.05 1.06 0.98 0.99 1.05 1.08 1.01 1.03 1.04 | 1.04 | 0.0333 | 3.20 |
| 4# | 1.64 1.62 1.62 1.62 1.62 1.63 1.6 1.6 1.62 1.64 1.63 | 1.62 | 0.0133 | 0.82 |
| 5# | 1.81 1.71 1.61 1.72 1.79 1.78 1.77 1.74 1.75 1.7 1.74 | 1.74 | 0.0546 | 3.14 |
| 长沙矿冶研究院 | 1# | 0.68 0.66 0.70 0.65 0.68 | 0.67  | 0.019  | 2.89  |
| 3# | 1.20 1.11 1.13 1.17 1.19 | 1.16  | 0.039  | 3.34  |
| 4# | 1.64 1.65 1.74 1.66 1.67 | 1.67 | 0.040  | 2.28  |
| 5# | 1.87 1.83 1.80 1.89 1.82 | 1.84  | 0.037  | 2.01  |
| 国家有色贵金属质量监督检验中心 | 1# | 0.66 0.65 0.66 0.67 0.64 0.63 0.66 | 0.65 | 0.0138 | 2.11 |
| 3# | 1.06 1.08 1.09 1.05 1.09 1.02 1.01 | 1.06 | 0.0325 | 3.08 |
| 4# | 1.63 1.58 1.55 1.64 1.66 1.56 1.58 | 1,60 | 0.0428 | 2.68 |
| 5# | 1.84 1.86 1.76 1.74 1.77 1.83 1.78 | 1.80 | 0.0457 | 2.54 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 1# | 0.69 0.69 0.62 0.64 0.68 0.67 0.66 | 0.66 | 0.0264 | 3.97 |
| 3# | 1.03 1.05 1.11 1.00 1.11 0.99 1.07 | 1.05 | 0.0485 | 4.61 |
| 4# | 1.55 1.52 1.65 1.62 1.57 1.65 1.62 | 1.60 | 0.0509 | 3.19 |
| 5# | 1.64 1.66 1.69 1.76 1.65 1.66 1.69 | 1.68 | 0.0406 | 2.42 |
| 北矿检测技术有限公司 | 1# | 0.67 0.66 0.70 0.68 0.67 | 0.68 | 0.0152 | 2.24 |
| 3# | 1.09 1.15 1.12 1.08 1.09 | 1.11 | 0.0288 | 2.60 |
| 4# | 1.63 1.64 1.61 1.60 1.58 | 1.61 | 0.0239 | 1.48 |
| 5# | 1.81 1.78 1.83 1.80 1.77 | 1.80 | 0.0239 | 1.33 |
| 广西分析测试中心 | 1# | 0.66 0.67 0.69 0.68 0.69 0.68 0.68 0.68 0.68 0.67 0.67 | 0.68 | 0.0106 | 1.56 |
| 3# | 1.10 1.08 1.06 1.11 1.12 1.10 1.09 1.07 1.08 1.10 1.13 | 1.09 | 0.0212 | 1.94 |
| 4# | 1.57 1.58 1.59 1.60 1.58 1.55 1.54 1.57 1.61 1.61 1.55 | 1.58 | 0.0238 | 1.51 |
| 5# | 1.80 1.82 1.81 1.76 1.74 1.78 1.781.76 1.76 1.82 1.7 | 1.78 | 0.0266 | 1.49 |
| 湖南柿竹园有色金属有限责任公司 | 1# | 0.70 0.65 0.64 0.67 0.66 | 0.66 | 0.023 | 3.48 |
| 3# | 1.02 1.05 1.06 1.03 1.05 | 1.04 | 0.022 | 2.11 |
| 4# | 1.65 1.62 1.64 1.67 1.70 | 1.66 | 0.031 | 1.87 |
| 5# | 1.89 1.87 1.83 1.85 1.81 | 1.85 | 0.032 | 1.71 |

利用以上数据对重复性和再现性进行统计计算，结果见表4。

表4 重复性和再现性统计结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Sr | 0.0159 | 0.0278 | 0.0292 | 0.0337 |
| SR | 0.0193 | 0.0423 | 0.0412 | 0.0561 |
| r | 0.045 | 0.0786 | 0.0828 | 0.0953 |
| R | 0.055 | 0.120 | 0.117 | 0.159 |

四、标准水平分析

本标准是制定的新方法。在制定方法时经过检索，国内、外均未查询到相关国际标准和国家标准。该标准与其他国家标准、行业标准互为补充、衔接配套，已达到国际先进水平。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准符合相关现行法律、法规和强制性国家标准，没有冲突。本标准高铋铅产品标准配套。

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1-2009 标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001.4-2015 标准编写规则 第4部分：试验方法标准

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

GB/T 11792 测试方法的精密度在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定

GB/T 3101 有关量、单位和符合的一般原则

GB/T 3102.8 物理化学和分子物理学的量和单位

GB/T 1467 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

六、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

无。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议颁布本标准为推荐性国家标准。

九、贯彻标准的要求和措施建议

生产企业和相关部门、单位应按照产品质量控制及分析检验的要求，认真贯彻实施本标准内容。

十、废止现行有关标准的建议

无。

十一、其他应予说明的事项

本标准首次规定了高铋铅中锡含量的测定方法。本标准在制定过程中，调研了国内多家冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，综合水平达到了国内先进水平，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为高铋铅中锡含量的测定提供依据，有利于企业提高对高铋铅的综合利用，减少能耗，最大化地回收利用锡，实现资源循环利用及有价金属材料生产。