

YS/T XXXX.4-201X

ICS 73.060

D 42

中华人民共和国工业和信息化部　发布

XXXX-XX-XX实施

XXXX-XX-XX发布

铅冶炼分银渣化学分析方法

第4部分：锑含量的测定

火焰原子吸收光谱法和硫酸铈滴定法

**Methods for chemical analysis of silver separating residue from lead smelting—**

 **Part 4：Determination of antimony content—**

**The flame atomic absorption spectrometric method and Cerium sulfate titrimectric method**

 (预审稿)

前 言

YS/T XXXX-201X 《铅冶炼分银渣化学分析方法》分为7个部分：

——第1部分: 金含量和银含量的测定 火试金法；

——第2部分: 铅含量量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法；

——第3部分: 铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法；

——第4部分: 锑含量的测定 火焰原子吸收光谱法和硫酸铈滴定法；

——第5部分: 铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法；

——第6部分: 铅、铜、锑和铋含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第7部分: 砷含量的测定 碘量法。

本部分为YS/TXXXX-201X的第4部分。

本部分是按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草的。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本标准负责起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司。

本部分方法1起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司。

本部分方法2起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂。

本部分参加起草单位：北矿检测技术有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、湖南有色金属研究院、河南豫光金铅股份有限公司、贵研铂业股份有限公司、广东省韶关市质量计量监督检测所、国标（北京）检验认证有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司厦门分公司、江西铜业铅锌金属有限公司、湖南省有色地质勘查研究院、长沙矿冶研究院有限责任公司。

本部分方法一主要起草人：黄萍、谭秀丽、师世龙、蔡晖、蒯丽君、陈殿耿、栾海光、隋俊勇、黄俭惠、杨德利、庞文林、任小东、王粉霞、赵文虎、杨洋、袁齐、陈雄飞、张丽、陈小燕、叶欣、卢小龙、 唐华全、魏祥晖、王茁、符招弟、刘争达

本部分方法一主要起草人：谭秀丽、黄萍、伏志宏、左鸿毅、陈殿耿、蒯丽君、倪誉晏、王凌燕、 卢美玲、张雪莲、 庞文林、何雪花、周君玲、杨洋、赵文虎、袁齐、孙海峰 李满芝、吴勇、胡瑞芬、罗荣根、包卫东、王慰、 魏祥晖、唐玉霜、许彬、符招弟。

铅冶炼分银渣化学分析方法

第4部分：锑含量的测定

火焰原子吸收光谱法和硫酸铈滴定法

1 范围

本部分规定了铅冶炼分银渣中锑含量的测定方法。

本部分适用于铅冶炼分银渣中锑含量的测定。方法1测定范围：0. 10%～7.00%；方法2测定范围：7.00%～45.00%。

2 方法1 火焰原子吸收光谱法

2.1方法提要

试料用硫酸钾—硫酸冒烟分解，在酒石酸-盐酸介质中，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长217.6 nm处，测量其吸光度。

2.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

2.2.1 硫酸钾

2.2.2 硫酸（ρ1.84 g/mL）。

2.2.3 硝酸（ρ1.19 g/mL）

2.2.4 盐酸（ρ1.19 g/mL）。

2.2.5 高氯酸（ρ1.70 g/mL）。

2.2.6 硫酸（1+3）。

2.2.7 酒石酸-盐酸混合溶液A：称取30 g 酒石酸溶于500 mL 水中，加入100 mL盐酸（2.2.4），稀释至1000 mL。

2.2.8 酒石酸-盐酸混合溶液B：称取10 g 酒石酸溶于500 mL 水中，加入100 mL盐酸（2.2.4），稀释至1 000 mL。

2.2.9 锑标准贮存溶液：称取0.5000 g金属锑(wSb≥99.99％)，置于250 mL烧杯中，加入20 mL 硫酸(2.2.2)，加热至完全溶解，取下稍冷却，趁温热加入40 mL硫酸(2.2.5)，摇匀，微热溶解盐类，冷却至室温，用硫酸(2.2.5)移入500 mL容量瓶中并稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg锑。

2.2.10 锑标准溶液：移取25.00 mL锑标准贮存溶液(2.2.9)于250ml 容量瓶中，用酒石酸-盐酸溶液B(2.2.8)稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 ug锑

2.3 仪器

原子吸收光谱仪，附锑空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用。

——特征浓度:在与测量溶液的基体相一致的溶液中，锑的特征浓度不大于0.4 µg/mL。

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的0.5%。

——工作曲线线性：将标准曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于0.70。

2.4 试样

2.4.1 试样粒度应不大于0.096 mm。

2.4.2 试样应在100℃±5℃烘2 h后置于干燥器中，冷至室温备用。

2.5 分析步骤

2.5.1 试料

按表1称取试料，精确至0.000 1 g。

表1 试料质量

|  |  |
| --- | --- |
| 锑质量分数/% | 试料量/g |
| 0.10～1.0 | 0.30 |
| 1.0～7.0 | 0.20 |

2.5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

2.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.4 测定

2.5.4.1 将试料（2.5.1）置于300 mL烧杯中，以少量水润湿，加入1 g硫酸钾(2.2.1)，15 ml硫酸（2.2.2），盖上表面皿，高温加热冒白烟30 min,驱除干净硫酸烟，取下烧杯，稍冷，加10 mL盐酸（2.2.4），用酒石酸-盐酸混合溶液（2.2.7）冲洗表面盖及杯壁,加热溶解可溶性盐类，取下烧杯， 冷却，移入250 mL容量瓶中，用酒石酸-盐酸溶液（2.2.8）稀释至刻度，混匀。

注1：如试料含碳高或有难溶黑渣，加热至冒白烟时，取下稍冷，沿杯壁反复加入2 mL高氯酸（2.2.6）至试样溶解完全。

2.5.4.2 试液分取

根据表2分取试液，用酒石酸-盐酸混合溶液（2.2.8）稀释至刻度，混匀。

表2 试液分取体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 锑含量/% | 分取试液体积//mL | 测量时试液体积//mL |
| 0.10～1.00 | ---- | ----- |
| 1.00～3.00 | 15.00 | 50 |
| 3.00～7.00 | 15.00 | 100 |

2.5.4.3 于原子吸收光谱仪波长217.6nm处，用空气－乙炔火焰，以水调零，测量溶液吸光度，减去随同试料的空白溶液吸光度，从工作曲线上查出相应的锑浓度。

2.5.5 工作曲线的绘制

2.5.5.1 移取0 mL、2.00 mL、4.00mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL锑标准溶液（2.2.10）分别置于一组100 mL容量瓶中，用酒石酸-盐酸混合溶液（2.2.8）稀释至刻度，混匀。

2.5.5.2 使用空气－乙炔火焰，于火焰原子吸收光谱仪波长217.6 nm处，以水调零，测量系列标准溶液吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以锑质量浓度为橫坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线

2.6试验数据处理

 锑含量以锑的质量分数*w*Sb计，按公式（1）计算：

  .…………………………….. （1）

式中：

*ρ*——自工作曲线上查得的测定试液中锑的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ*0——自工作曲线上查得的空白溶液中锑的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*1——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V*2——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）；

计算结果表示到小数点后两位。

2.7精密度

2.7.1重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%。重复性限（*r*）按表3 数据采用线性内插法或外延法求得：

表3 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Sb/% | 0.12 | 0.75 | 2.56 | 3.74 | 6.39 |
| *r*  /％ | 0.02 | 0.06 | 0.17 | 0.24 | 0.30 |

2.7.2再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表4数据采用线性内插法或外延法求得：

表4 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Sb/% | 0.12 | 0.75 | 2.56 | 3.74 | 6.39 |
| *R*/% | 0.03 | 0.09 | 0.25 | 0.32 | 0.37 |

2.8 试验报告

本章规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容：

*——* 试样；

*——* 使用的标准，YS/T XX-201X；

*——* 使用的方法；

*——* 分析结果及其表示；

*——* 与基本分析步骤的差异；

*——* 测定中观察的异常现象；

*——* 试验日期。

3 方法2 硫酸铈滴定法

3.1 方法提要

试样用硫酸分解，在硫酸—盐酸介质中，温度80℃～90℃条件下，以甲基橙、亚甲基蓝作指示剂，用硫酸铈标准滴定溶液滴定。

3.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.2.1 硫酸钾。

3.2.2 滤纸（φ11 cm）。

3.2.3 硫酸（ρ1.84 g/mL）。

3.2.4 磷酸（ρ1.70 g/mL）。

3.2.5 盐酸（ρ1.19 g/mL）。

3.2.6 硫酸（1+1）

3.2.7 硫酸铈标准溶液：c[Ce(SO4)2·4H2O]≈0.035 mol/L。

3.2.7.1 配制：称取14.15 g硫酸铈［Ce（SO4）2·4H2O］置于1 000 mL烧杯中，加入30 mL硫酸(3.2.3)，搅拌均匀，在电炉上逐渐升温加热溶成糊状，并冒硫酸烟约20 min,取下冷却，加入140 mL硫酸(3.2.6)，再缓慢加入400 mL水，搅拌溶解至清亮，冷却至室温，移入1 000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.2.7.2 标定：称取0.065 g金属锑(*w*Sb≥99.99％)，精确至0.000 1 g。置于500 mL锥形瓶中,加入30 mL硫酸（3.2.3），在高温电炉上溶解清亮后，继续加热至冒硫酸烟5 min～10 min，加入0.5cm2滤纸进行还原至滤纸碳化后溶液的暗红色消失，取下冷却，用少量水吹洗瓶壁，沿瓶壁缓慢加入100 mL水，5 mL磷酸（3.2.4），摇匀，微沸，取下,沿杯壁缓慢加入30 mL盐酸（3.2.5），加1滴甲基橙指示剂（3.2.8），2滴亚甲基蓝指示剂（3.2.9），在保持溶液80 ℃～90 ℃的温度下用硫酸铈标准滴定溶液（3.2.7.1）滴至溶液的红色消失，补加1滴甲基橙指示剂（3.2.8），继续滴定至颜色突变为亮蓝色，即为终点。（注：接近终点时应该缓慢滴入标准溶液，并激烈摇动锥形瓶）。同时做空白试验。

硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度按公式（2）计算：

 ……………………（2）

　式中：

*c*──硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*ｍ*1──金属锑量，单位为克（g）；

*V*4──标定时，滴定锑溶液所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3──标定时，滴定试剂空白所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

60.88──锑（1/2 Sb）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

平行标定四份，其极差值不大于1.5×10-4mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

3.2.8 甲基橙指示剂（1g/L）：称取0.1 g甲基橙溶于100 mL水中。

3.2.9亚甲基蓝指示剂（1g/L）：称取0.1 g亚甲基蓝溶于50 mL无水乙醇中，用水稀释至100 mL。

3.3 试样

3.3.1 试样粒度应不大于0.096 mm。

3.3.2试样应在100℃±5℃烘2 h后置于干燥器中，冷至室温备用。

3.4 分析步骤

3.4.1 试料

按表5称取试料，精确至0.0001g。

表5 试料质量

|  |  |
| --- | --- |
| 锑质量分数/% | 试料量/g |
| 7.0～20.0 | 0.30 |
| >20.0～45.0 | 0.20 |

3.4.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

3.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.4.4 测定

将试料（3.4.1）置于500 mL锥形瓶中，用少量水润湿，使试料散开，加入2 g硫酸钾(3.2.1)，30 mL硫酸(3.2.3)，在电炉上加热溶解，待试料分解完全后，继续加热至三氧化硫浓白烟升腾25 min～30 min，取下稍冷。

于试液中加入1/8张滤纸（3.2.2）炭化后，继续加热至溶液的暗红色消失，取下冷却。（此时应剩余15 mL～20 mL硫酸）。用少量水吹洗瓶壁，沿瓶壁缓慢加入100 mL水，5 mL磷酸（3.2.4 ），摇匀，微沸溶解盐类，取下,沿杯壁缓慢加入30 mL盐酸（3.2.5），加2滴甲基橙指示剂（3.2.8），2滴亚甲基蓝指示剂（3.2.9），在保持溶液80 ℃～90 ℃的温度下，用硫酸铈标准滴定溶液（3.2.7）滴至溶液的红色消失，补加1滴甲基橙指示剂（3.2.8），继续滴定至颜色突变为亮蓝色，即为终点(铜高时终点为蓝绿色)。（注：接近终点时应该缓慢滴入标准溶液，并激烈摇动锥形瓶）

3.5 试验数据处理

锑含量以锑的质量分数*w*Sb计，按公式（3）计算：

——-------------------------------（3）

式中：

*c*——硫酸铈铵标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*2——滴定试料溶液所消耗硫酸铈铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0—— 滴定空白溶液所消耗硫酸铈铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*—— 锑（Sb1/2)的摩尔质量，60.88，单位为克每摩尔（g/mol）；

*m*0——试料的质量，单位为克（g）；

计算结果表示到小数点后两位。

3.6 精密度

3.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%。重复性限（*r*）按表6 数据采用线性内插法或外延法求得：

表6 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Sb/% | 7.56 | 13.97 | 27.99 | 35.34 | 41.34 |
| *r* /％ | 0.13 | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.35 |

3.6.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（R）按表7数据采用线性内插法或外延法求得：

表7 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Sb/% | 7.56 | 13.97 | 27.99 | 35.34 | 41.34 |
| *R*/% | ~~0.24~~（0.24） | ~~0.32~~（0.28） | ~~0.40~~（0.32） | ~~0.47~~（0.36） | ~~0.59~~（0.45） |

3.7 试验报告

本章规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容：

*——* 试样；

*——* 使用的标准，YS/T XX-201X；

*——* 使用的方法；

*——* 分析结果及其表示；

*——* 与基本分析步骤的差异；

*——* 测定中观察的异常现象；

*——* 试验日期。