**乙二醇锑化学分析方法**

**第1部分：锑含量的测定**

**溴酸钾滴定法**

**编 制 说 明**

（预审稿）

**锡矿山闪星锑业有限责任公司**

**2023年7月**

**乙二醇锑化学分析方法**

**第1部分：锑含量的测定 溴酸钾滴定法**

**编制说明**

**一、 工作简况**

**1.1 任务来源**

 根据《工业和信息化部办公厅关于印发2021年第三批行业标准制修订项目计划的通知》（工信厅科函〔2021〕234号）的文件精神，行业标准《乙二醇锑化学分析方法 第1部分：锑含量的测定 硫酸铈滴定法》（项目编号：2021-1358T-YS）由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口，由锡矿山闪星锑业有限责任公司负责起草。完成年限为2023年。

**1.2 主要工作过程**

**1.2.1 任务落实**

锡矿山闪星锑业有限责任公司接到本标准制订任务后，立即组织成立了公司标准编制组，制订了研究内容、技术路线、进度安排和人员分工等。人员分工如表1。

 **表1 标准编制组人员及职责分工**

|  |  |
| --- | --- |
| 姓名 | 职责分工 |
| 宋应球 | 提出总体方案、收集资料和信息；组织收集样品、试验研究、数据处理、标准文本起草、试验报告和编制说明撰写及技术把关 |
| 袁 渊 | 负责条件试验、组织精密度试验、撰写试验报告、执笔起草标准文本，收集、制备样品 |
| 梁继花 | 配合收集制备样品、精密度试验和标准文本起草，对标准文本提出修改意见 |

2021年12月15日～17日，全国有色金属标准化技术委员会在海口召开了工作会议，对《乙二醇锑化学分析方法 第1部分 锑含量的测定 硫酸铈滴定法》行业标准制订工作进行了任务落实。具体分工为：锡矿山闪星锑业有限责任公司作为负责起草单位，负责试验方案确定和实施、信息收集、资料汇总分析及编写执笔；长沙矿冶院检测技术有限责任公司、湖南辰州矿业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、安化渣滓溪矿业有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、广东省科学院工业分析检测中心、大冶有色设计研究院有限公司、长沙烨星锑业有限公司等8家单位负责补充信息和标准数据的验证；锡矿山闪星锑业有限责任公司、湖南辰州矿业股份有限公司、长沙烨星锑业有限公司负责提供试验样品。各单位分工合作，共同完成标准的编制工作，并形成了任务落实会议纪要。

**1.2.2 样品收集及试验研究**

因新冠疫情的影响，2022年3月开始，各相关企业乙二醇锑的生产极不正常，样品收集困难，未能收集到用于标准研制的统一样品，编制组利用锡矿山闪星锑业的样品进行试验研究工作，包括对样品处理方式、滴定酸度、滴定温度、干扰情况的试验和准确度、精密度试验，于2022年10月形成了标准文本和试验报告。但因无统一样品，未交各验证单位验证。

**1.2.3 验证试验**

2023年5月，编制组收集和制备了3个有代表性的样品，补充了部分条件试验和标准文本，于6月11日寄给8家验证单位，标准讨论稿和试验报告也一同发出，开展验证试验。7月中旬以来，编制组陆续各验证单位发来的验证报告及反馈意见。反馈意见及处理如下：

（1）广东省科学院工业分析检测中心反馈意见：标准中7.4.2“电炉上加热至近沸”，为避免电炉温度过高，锑在盐酸介质中容易跑掉，建议改为水浴加热。不采纳，因为近沸状态的温度低于100℃,锑不会损失。

（2）北矿检测技术股份有限公司建议：溴酸钾标准滴定溶液配制时，溴酸钾不必烘干。采纳该建议，因为溴酸钾标准滴定溶液配制后需标定。

**1.2.4 有关采用方法的说明**

标准原计划任务锑含量的测定方法为硫酸铈滴定法，编制组考虑到溴酸钾标准滴定溶液更稳定，配制简单，并且有溴酸钾基准物质，而乙二醇锑的砷含量低（小于0.0050%），溴酸钾滴定的锑含量结果不需要校正，拟改为溴酸钾滴定法测定，并进行了硫酸铈滴定与溴酸钾滴定的试验比对，经确认可行。具体见表2。

**表2 硫酸铈滴定法与溴酸钾滴定法测定结果比对 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定方法 | 测定值 | 平均值 | SD | RSD |
| 2022-01# | 硫酸铈滴定 | 57.45 57.54 57.38 57.57 57.42 57.32 57.46 | 57.45 | 0.0804 | 1.4 |
| 溴酸钾滴定 | 57.48 57.44 57.43 57.54 57.36 57.40 57.52  | 57.45 | 0.0596 | 1.0 |
| 2022-02# | 硫酸铈滴定 | 57.32 57.34 57.35 57.35 57.28 57.21 57.42  | 57.32 | 0.0607 | 1.1 |
| 溴酸钾滴定 | 57.40 57.35 57.37 57.39 57.18 57.29 57.30 | 57.32 | 0.0711 | 1.2 |

**二、标准编制原则和主要内容**

**2.1编制原则**

《乙二醇锑化学分析方法 第1部分：锑含量的测定 溴酸钾滴定法》是填补有色行业标准《乙二醇锑粉》（YS/T 974-2014）无配套分析方法的新制订标准，结合国内乙二醇锑的实际生产、贸易状况，满足客户需求，编制原则如下：

1）本标准编制，积极向相关标准靠拢，并做到标准的科学性和相对先进性；

2）力求做到标准方法简便、精密度好、准确度高，以能适用乙二醇锑中锑含量的测定要求为基础；

3）本标准是根据GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的。

**2.2 标准技术内容确定及依据**

**2.2.1 方法选择**

目前锑行业常用的常量锑测定方法有碘量法、硫酸铈滴定法和溴酸钾滴定法，考虑到溴酸钾标准滴定溶液更稳定，配制简便，并且有溴酸钾基准物质，而乙二醇锑中的砷含量低（小于0.0050%），溴酸钾滴定的锑含量结果不需要校正，且相对价格便宜，因此采用溴酸钾滴定法。

**2.2.2 测定范围**

测定范围主要考虑有色行业标准《乙二醇锑粉》（YS/T 972-2014）规定的锑含量范围为55.0%~56.0%以及乙二醇锑产品的实际含锑含量范围，本标准选用的测定范围确定为50.00%~60.00%。

**2.2.3称样方式和称样量**

2.2.3.1由于乙二醇锑极易吸收空气中水分而潮解的特性，称样宜快速。本试验采用0.2mm厚的聚四氟乙烯片制成中间约为2cm \*3.5cm的凹型小皿，试样加在小皿上，称量后直接转移至锥形瓶中，避免损失。

2.2.3.2 称样量

乙二醇锑中锑含量范围在50.00%～60.00%，称样量选择0.25g~0.30 g ，可控制溴酸钾标准滴定溶液消耗体积在20mL～30mL之间。

**2.2.4 试样溶解方式选择**

乙二醇锑可溶解于多种酸中，硫酸会使乙二醇锑中的有机物脱水碳化，溶样时间长；硝酸为强氧化剂会干扰测定；而乙二醇锑在盐酸中溶解迅速，可直接滴定，因此选择盐酸溶解试样。

用不同浓度的盐酸溶解试样，结果如表3

**表3 样品在不同浓度盐酸中的溶解**

|  |  |
| --- | --- |
| 盐酸浓度 | 溶样现象 |
| 1+9 | 常温不溶解，加热不溶解 |
| 1+4 | 常温不溶解，加热可溶解 |
| 1+2 | 常温溶解时间大于5 min，加热溶解时间小于5 min |
| 1+1 | 常温溶解时间小于5 min |
| 2+1 | 常温溶解时间小于5 min |

由表3可以看出：用盐酸（1+1）溶解，常温下5 min可将试样溶解完全，溶解速度快。综合考虑，选择用盐酸（1+1）低温加热溶解试样。

**2.2.5 滴定时盐酸酸度控制和选择**

称取4#样品，加入不同量的盐酸（1+1）溶解，按试验方法操作，锑量测定结果见表4。

 **表4 滴定过程酸度试验结果**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 盐酸加入量/mL | 测定结果/% | 现象 |
| 10 | 55.88 50.54 52.74 53.37 | 滴定过程锑水解，出现浑浊，有多个终点 |
| 20 | 57.33 57.38 57.35 | 滴定过程正常 |
| 30 | 57.39 57.36 57.30 57.25 | 滴定过程正常 |
| 40 | 57.40 57.38 57.30 | 滴定过程正常 |
| 50 | 57.46 57.84 57.30 | 滴定过程正常 |
| 60 | 58.31 60.54 59.87 | 滴定过程正常 |

从表4可知。加入10mL盐酸（1+1）时，滴定时锑水解，结果偏低；盐酸（1+1）加入量在20mL~40mL时结果正常；盐酸（1+1）加入量在50mL时，出现有结果偏高数据，加入60mL时，结果偏高很多，推测偏高原因可能是高酸度下乙二醇有弱还原性，可能消耗少量的标准溶液。选择加入盐酸（1+1）30mL。

 **2.2.6 滴定温度**

试验发现，滴定时的温度保持在80℃~90℃之间，此时反应速度快，指示终点明显，结果稳定；温度低于60℃时则反应缓慢，容易滴定过量。实际操作中，加热溶液至锥形瓶底部开始出现细小气泡时即可取下滴定，此时温度90℃左右。

**2.2.7 共存杂质元素干扰**

溴酸钾滴定锑时，试样溶液中的三价砷同时被氧化，对锑含量的测定有影响，但由于乙二醇锑中砷含量一般小于0.0050%,，对锑测定结果的影响可忽略不计；乙二醇锑中的其它杂质含量甚微，不干扰测定。

**2.2.8 精密度试验**

根据任务分工，各实验室对1#、3#、4#乙二醇锑样品按照拟定的方法进行精密度试验，结果见表5。

 **表5 精密度试验数据(n=9)** %

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 样品 |
| 1# | 3# | 4# |
| 1、起草单位 | 1 | 57.31 | 57.32 | 57.41 |
| 2 | 57.45 | 57.37 | 57.28 |
| 3 | 57.59 | 57.34 | 57.41 |
| 4 | 57.37 | 57.31 | 57.36 |
| 5 | 57.39 | 57.48 | 57.39 |
| 6 | 57.36 | 57.26 | 57.55 |
| 7 | 57.38 | 57.36  | 57.32 |
| 8 | 57.24 | 57.54 | 57.37 |
| 9 | 57.38 | 57.37 | 57.40 |
| 均值 | 57.39 | 57.37 | 57.40 |
| s | 0.0961 | 0.0867 | 0.0862 |
| 2、验证单位1（一验） | 1 | 57.38 | 57.26 | 57.52 |
| 2 | 57.42 | 57.40 | 57.42 |
| 3 |  57.45  | 57.33 | 57.44 |
| 4 | 57.28 | 57.35 | 57.34 |
|  | 5 | 57.40 | 57.24 | 57.29 |
| 6 | 57.33 | 57.22 | 57.40 |
| 7 | 57.43 | 57.35 | 57.37 |
| 8 | 57.39 | 57.38 | 57.43 |
| 9 | 57.46 | 57.37 | 57.27 |
| 10 | 57.29 | 57.30 | 57.31 |
| 11 | 57.38 | 57.32 | 57.39 |
| 均值 | 57.38 | 57.32 | 57.38 |
| s | 0.0575 | 0.0562 | 0.0704 |
| 3、验证单位2（一验） | 1 | 57.27 | 57.39 | 57.23 |
| 2 | 57.16 | 57.29 | 57.31 |
| 3 | 57.34 | 57.37 | 57.35 |
| 4 | 57.35 | 57.24 | 57.27 |
| 5 | 57.35 | 57.37 | 57.27 |
| 6 | 57.36  | 57.29 | 57.30 |
| 7 | 57.38 | 57.29 | 57.25 |
| 8 | 57.24 | 57.33 | 57.25 |
| 9 | 57.38 | 57.30 | 57.22 |
| 均值 | 57.30 | 57.32 | 57.27 |
| s | 0.0716 | 0.0861 | 0.0724 |
| 4、验证单位3（一验） | 1 | 57.24 | 57.48 | 57.32 |
| 2 | 57.37 | 57.34 | 57.52 |
| 3 | 57.46 | 57.55 | 57.54 |
| 4 | 57.53 | 57.34 | 57.31 |
| 5 | 57.51 | 57.28 | 57.52 |
| 6 | 57.33 | 57.45 | 57.46 |
| 7 | 57.42 | 57.49 | 57.38 |
| 8 | 57.34 | 57.42 | 57.45 |
| 9 | 57.53 | 57.22 | 57.35 |
| 均值 | 57.41 | 57.40 | 57.43 |
| s | 0.1019 | 0.1082 | 0.0901 |
| 5、验证单位4（一验） | 1 | 57.32 | 57.34 | 57.26 |
| 2 | 57.49 | 57.38 | 57.29  |
| 3 | 57.36 | 57.49 | 57.48 |
| 4 | 57.43 | 57.19 | 57.30 |
| 5 | 57.54 | 57.29 | 57.38 |
| 6 | 57.44 | 57.24 | 57.57 |
| 7 | 57.33 | 57.28 | 57.46 |
| 8 | 57.39 | 57.22 | 57.31 |
| 9 | 57.38 | 57.35 | 57.44 |
| 均值 | 57.41 | 57.31 | 57.39 |
| s | 0.0782 | 0.0925 | 0.106 |
| 6、验证单位5（二验） |  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 7、验证单位6（二验） | 1 | 57.46 | 57.35 | 57.32 |
| 2 | 57.52 | 57.32 | 57.33 |
| 3 | 57.50 | 57.27 | 57.25 |
| 4 | 57.44 | 57.23 | 57.33 |
| 5 | 57.44 | 57.34 | 57.28 |
| 6 | 57.53 | 57.40 | 57.39 |
| 7 | 57.38 | 57.36 | 57.42 |
| 均值 | 57.47 | 57.32 | 57.34 |
| s | 0.0472 | 0.0514 | 0.0545 |
| 9、验证单位8（二验） | 1 | 57.40 | 57.56 | 57.24 |
| 2 | 57.45 | 57.40 | 57.35 |
| 3 | 57.30 | 57.20 | 57.48 |
| 4 | 57.58 | 57.33 | 57.29 |
| 5 | 57.42 | 57.41 | 57.36 |
| 6 | 57.35 | 57.38 | 57.32 |
| 7 | 57.32 | 57.35 | 57.41 |
| 8 | 57.42 | 57.40 | 57.35 |
| 9 | 57.37 | 57.34 | 57.37 |
| 均值 | 57.40 | 57.37 | 57.35 |
| s | 0.0785 | 0.0890 | 0.0646 |

**2.2.9 加标回收试验**

选取乙二醇锑3#、4#样作代表样，按试验方法进行加标回收试验，结果见表6。

**表6 样加标回收试验**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加入锑量/mg | 回收锑量/mg | 回收率% |
| 3# | 100 | 99.6 100.5 99.9 | 99.6 100.5 99.9 |
| 4# | 100 | 99.8 99.7 100.2 | 99.8 99.7 100.2 |

由表6可知，锑的加标回收率在99.6%~100.5%之间，回收率较好。

**2.2.10 方法比对试验**

本方法与碘量法、硫酸铈滴定法进行方法比对（n=3），测定结果见表7。

**表7 方法比对**（n=3） **%**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 本法测定值 | 碘量法测定值 | 硫酸铈滴定法测定值 |
| 1# | 57.39 | 57.40 | 57.40 |
| 3# | 57.37 | 57.31 | 57.35 |
| 4# | 57.40 | 57.35 | 57.43 |

从表7可看出，本方法测定结果与碘量法、硫酸铈滴定法测定结果基本一致。

**2.2.11 重复性及再现性**

为了确定**《乙二醇锑化学分析方法 第1部分 锑含量的测定 溴酸钾滴定法》**的重复性和再现性，9家实验室对3个代表性乙二醇锑样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法，对实验室内部各元素数据进行了格拉布斯检验，对数据的平均值、标准偏差进行了格拉布斯和科克伦检验，对各种检验后的数据，在剔除异常值保留歧离值后进行汇总，计算被测元素的重复性限和再现性限,结果见表8，具体计算过程见附录1。

**表8 精密度计算结果**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 1# | 3# | 4# |
| 总平均值 |  |  |  |
| T1 |  |  |  |
| T2 |  |  |  |
| T3 |  |  |  |
| T4 |  |  |  |
| T5 |  |  |  |
| sr2 |  |  |  |
| sL2 |  |  |  |
| sR2 |  |  |  |
| sr |  |  |  |
| sR |  |  |  |
| r |  |  |  |
| R |  |  |  |

**三、标准水平分析[采用国际标准和国外先进标准的程度（IDT、MOD或NEQ）、国际、国外同类标准水平的对比分析]**

未查到国际标准和国外先进标准。本标准填补了国内外乙二醇锑中锑含量测定分析标准空白，具有较强的适用性、科学性，达到国内先进水平

**四、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

 本标准所规定的内容，与国家法律、法规没有冲突。

**五、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明**

无

**六、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**七、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

本标准建议作为推荐性标准，不作为强制性标准。

**八、贯彻标准的要求和措施建议**

本标准是新制订的，适用乙二醇锑中锑含量测定。本标准发布后，建议相关单位组织进行宣贯。各相关实验室应积极采用新标准进行分析，服务于乙二醇锑生产和贸易，满足国内、外市场及用户的需要。

**九、废止现行有关标准的建议**

无

**十、其他应予说明的事项**

无

**十一、预期效果**

乙二醇锑用作聚酯催化剂，国内年产量约1.5万吨～2万吨，并有不断扩大趋势，已经成为重要的锑加工产品。乙二醇锑中锑是主成分，因没有统一的分析方法标准，各生产厂家、用户、第三方机构，各不相同，五花八门，由检测结果引起的争议较多。必须建立科学、准确、适用的分析方法标准，满足生产、贸易过程锑含量检测的需要。

上述问题的存在，对乙二醇锑产业的健康发展造成了一定影响，本次制订和推广锑含量测定方法标准，将促进乙二醇锑市场贸易的繁荣，带来一定的社会效益。

 乙二醇锑化学分析方法 第1部分：锑含量的测定 溴酸钾滴定法》

行业标准编制组

 2023年7月15日

**附录1**

乙二醇厚锑化学分析方法

第1部分：锑含量的测定 溴酸钾滴定法

**数据处理汇总**