锡酸锌化学分析方法

第3部分：氯含量的测定

氯化银比浊法

编制说明

（征求意见稿）

锡酸锌化学分析方法第3部分：氯含量的测定

氯化银比浊法

主编单位:昆明冶金研究院有限公司

2023年8月

锡酸锌化学分析方法

第3部分：氯含量的测定

氯化银比浊法

编制说明（征求意见稿）

**一、工作简况**

**1.1 任务来源**

根据中国有色金属工业协会《关于下达2023年第一批协会标准制修订计划的通知》〔中色协科字[2023]14号〕下达的协会标准制定的任务。《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》，计划编号为2023-024-T/CHIA，项目完成年限为2023-2024年，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，由昆明冶金研究院有限公司、云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南锡业集团（控股）有限责任公司、中国检验认证集团广西有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司负责起草。

**1.2主要参加单位和工作成员及其所做的工作**

昆明冶金研究院创建于1953年，是国家高新技术企业、云南省创新型试点企业，是国家级企业技术中心——云南冶金集团股份有限公司技术中心的核心研发机构，是云南省选冶新技术重点实验室、国家博士后科研工作站、国家科技部国际合作基地的依托单位，同时也是云南省湿法冶金工程技术研究中心、云南省铝电解节能减排工程技术研究中心、云南省铅冶金工程技术研究中心、云南省锰系列产品工程技术研究中心及云南省多晶硅产业化关键技术工程研究中心的主要依托单位，拥有云南省锗钛系列高新技术产品的技术开发创新团队、云南省铝电解冶金新技术创新团队、云南省加压湿法冶金技术应用研究创新团队、昆明市低成本多晶硅技术创新团队和昆明市钛及钛产品开发科技创新团队。

公司一直致力于有色金属化学分析方法的标准研制工作，负责主起草及参与工业硅、铝及铝合金、粗锌、铜精矿、铅精矿、锌精矿等百余项国家及行业标准，已发布实施的有七十余项，国际标准2项。先后获得“全国有色金属技术标准优秀奖”三等奖3项、二等奖1项；《火试金法测定金银分析方法的应用》获得《中国黄金协会一线职工科技成果奖》二等奖、昆明冶金研究院科技进步一等奖。

《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》标准主编单位昆明冶金研究院有限公司在标准的编制过程中积极主动收集国内外的产品标准，制定标准讨论初稿。在标准完善过程中，积极调动编制组成员单位收集产品各项数据，组织进行各项验证试验，带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，征求修改意见，最终带领编制组完成标准的编制工作。

云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南锡业集团（控股）有限责任公司、中国检验认证集团广西有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司积极参加编制组各次工作会议和编制组的各项试验验证活动，积极配合主编单位多次参加对标准的各版文稿进行认真的讨论和审议，提出大量有益的意见和建议，在编制组中发挥了积极的作用。

为了更好完成该标准的起草任务，成立了标准编制工作组，编制组主要起草单位及工作职责见表1。

表1 编制组主要起草单位及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草单位 | 工作职责 |
| 昆明冶金研究院有限公司 | 主起草，负责标准的工作指导，协调联系标准编制组成员，收集国内外锡酸锌产品标准，负责提出分析标准制订的实验方案、实验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，在标准完善过程中，调动编制组成员单位收集样品各项数据，组织进行各项验证试验，带领编制组成员单位认真细致修改标准文本及编制说明，并进行广泛的意见征集，负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿。 |
| 云南锡业锡化工材料有限责任公司云南锡业集团（控股）有限责任公司中国检验认证集团广西有限公司长沙矿冶院检测技术有限责任公司 | 一验单位，提供实验样品，负责对主起草单位试验报告中的方法条件试验，精密度、准确度试验进行验证。 |
| 柳州华锡有色设计研究院有限责任公司铜陵有色金属集团控股有限公司云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、云南省科学技术院 | 二验单位，负责对主起草单位试验报告方法的精密度试验进行验证。协助参编单位对前期产品、项目调研，数据汇总，帮助协调参编单位交流合作。 |

**1.3主要工作过程**

**1.3.1预研阶段**

2021年3月，昆明冶金研究院有限公司参加了云南省稀贵金属材料基因工程（一期2020）—锡铟材料基因工程专用数据库平台建设及示范应用 课题三 年产百吨的高性能锡基阻燃剂应用示范工作会议。会议在云南锡业集团（控股）有限责任公司研发中心召开，由云南省科学技术院主持，云南锡业集团（控股）有限公司、云南锡业股份有限公司、云南锡业锡化工材料有限责任公司等参会。会议主要讨论了目前我国锡基阻燃剂的应用前景及锡酸锌行业的相关标准制定现状。根据国内外的现行标准查阅结果，均没有锡酸锌相关的国家或行业产品标准及检测方法标准，仅有部分生产企业按照各自企业的产品性能制定的企业标准，不同生产企业的企业标准各不相同，不利于锡酸锌产品行业的标准化，极易产生纠纷。经过充分调研后，大家一致同意在技术指标及检测方法方面努力填补锡酸锌标准缺失，为规范市场行为，扩大生产规模，推动经济发展提供了前提，也为满足市场需求，扩大阻燃剂产业竞争力创造了条件。会上落实了由昆明冶金研究院主要负责，云南锡业集团（控股）有限公司、云南锡业股份有限公司、云南省科学技术院、云南锡业锡化工材料有限责任公司主要参与的锡酸锌分析方法系列标准编制任务，并积极的向全国有色金属标准化技术委员会进行锡酸锌分析方法标准的立项申报。

**1.3.2立项阶段**

2022年11月，在福建省厦门市召开的2022年度全国有色金属标准化技术委员会年会上，针对2023年度有色金属国家标准、行业标准和协会标准制修订项目进行了论证。昆明冶金研究院有限公司向重金属分标委全体委员提交了《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》协会标准项目建议书、标准草案及标准立项论证报告等材料，由秘书处组织委员进行讨论，会议论证结论为通过，同意将锡酸锌标准作为协会标准立项。

2023年8月，根据中国有色金属工业协会下发的《关于下达2023年第三批协会标准制修订计划的通知》〔中色协科字[2023]72号〕。中国有色金属工业协会和中国有色金属学会下达了制定《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》协会标准的任务。计划编号为2023-024-T/CHIA，项目完成年限为2024年。

**1.3.3起草阶段**

内部讨论会：从该标准起草项目申报开始，昆明冶金研究院就组建了T/CNIA XXXX-20XX《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》起草项目组，项目组由长期负责标准制修订的教授级高工担任组长，高级工程师、工程师及硕士担任组员。2023年1月，项目组在云南省昆明市组织召开专题会议，对负责起草制订的T/CNIA XXXX-20XX《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》标准项目进行了讨论，对各个标准测定范围、方法提要、测定步骤、精密度等部分进行了详细的论证，基本达成了统一。

第一次会议：2023年3月8日，全国有色金属标准化技术委员会在浙江省湖州市召开了任务落实会，根据会上的讨论，以及《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 》任务落实会议纪要的规定，确定了氯化银比浊法作为锡酸锌中氯含量的测定方法。同时会上与云云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南锡业集团（控股）有限责任公司、中国检验认证集团广西有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司等积极讨论，并邀请其加入锡酸锌编制小组。我单位于2023年5月开展标准分析方法试验和验证工作，进行标准分析方法主要技术条件和试验条件的优化。

由云锡公司负责提供验证样品工作。本方法是采用氯化银比浊法，我们在总结过去工作经验的基础上，认真地进行了条件试验，对共存离子进行了干扰试验，对方法进行了样品验证，在此基础上我们编制完成了《试验报告》，进行了充实完善。并将试验报告和验证样品提交给各个验证单位。

**1.3.4征求意见阶段**

2023年7月，锡酸锌编制小组通过邮件、电话、微信等广泛向锡酸锌生产厂商，方法参与验证单位及科研院所发送标准草案稿征求意见。发送征求意见稿的单位有：云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南锡业集团（控股）有限责任公司、中国检验认证集团广西有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司。发送“征求意见稿”的单位数：8个，收到“征求意见稿”后，回函的单位数：5个，收到“征求意见稿”后，回函并有建议或意见的单位数：5个，没有回函的单位数：3个。根据征求意见稿的回函情况，针对各家反馈的意见情况，经编制组讨论研究，提出具体修改意见及采纳情况，编制了《标准征求意见稿的征求意见汇总表》。并根据修改意见，形成了《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》征求意见稿。

**二、编制原则依据**

从该标准起草项目申报开始，昆明冶金研究院就组建了T/CNIA XXXX-20XX《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》起草项目组，撰写开题报告，落实项目组长及参与组员的起草任务，确定标准编审原则如下：

1）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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》和有色加工产品标准和国家标准编写示例的要求进行格式和结构编写。

2）以满足我国锡行业的实际生产和使用的需要为原则，提高标准的适用性。本标准规范了当前国内锡酸锌化学分析方法，并且符合锡行业的市场应用需求，具有指导作用，并能规范市场。

3）以与实际相结合为原则，提高标准的可操作性。

4）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

**三、标准化文件主要内容的确定依据**

查阅了相关资料，拟定了试验方案，通过大量的条件试验确定了《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》中仪器参数、推荐波长的确定、酸度影响、显色试验、共存干扰元素、方法精密度、加标回收等内容，通过锡酸锌样品验证及精密度试验确定了方法的重复性限和再现性限。本标准具有操作简便、准确度较好等优点。具体工作内容如下：

3.1仪器工作参数

本试验考察了紫外可见分光光度计指标参数,见表2。

表2 仪器测量参数

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 光学系统 | 光栅刻线密度 | 波长范围 | 杂散光 | 波长准确度 | 波长重复性 |
| 双光束、双单色器 | 紫外/可见≥1400条/mm | 185-900nm | ≤0.0001%T | ±0.01nm | ≤0.05nm |

3.2被测元素的谱线选择

按照实验方法的步骤进行检测，对空白试验溶液和标准溶液进行光谱扫描结果如图1，根据图中扫描曲线，空白试验溶液（黑色曲线）和 2μg/mL氯化银标准溶液（红色曲线）的吸光度在400nm～600nm之间较平缓，由于氯化银没有特征峰值，波长的不同只是造成散射强度不同，不同的波长选择对试验没有明显的影响，同时考虑不同光区的试剂吸收干扰以及体系的灵敏度、稳定性。故波长选择490m作为试验波长。

图1



3.3酸分解试料实验

试验考察了1#锡酸锌样品溶样酸度和溶样时间的影响，结果见表3。

表3

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试料称重量/g | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 硫酸（1+1）用量/mL | 5 | 8 | 10 | 15 | 20 |
| 电热板（200℃）微沸5min | 未溶解完全 | 未溶解完全 | 未溶解完全 | 未溶解完全 | 未溶解完全 |
| 电热板（200℃）微沸10min | 水分蒸发析出部分试料 | 溶解完全 | 溶解完全 | 溶解完全 | 溶解完全 |
| 电热板（200℃）微沸15min | 水分蒸发析出部分试料 | 水分蒸发析出部分试料 | 溶解完全 | 溶解完全 | 溶解完全 |

实验表明，硫酸（1+1）使用量5mL、8mL、10mL、15mL、20mL,微沸5min各组试料均未完全溶解；硫酸（1+1）使用量5mL、8mL、10mL、15mL、20mL,微沸10min。1#试料水分蒸发，析出部分试料，其他各组试料均完全溶解；硫酸（1+1）使用量5mL、8mL、10mL、15mL、20mL,微沸15min。1#试料，2#试料水分蒸发析出部分试料，其他各组试料均完全溶解。从节约试剂成本和工作效率角度出发，本试验选择硫酸（1+1）用量10mL，微沸10min

做为分解试料条件。

3.4工作曲线的配制及方法检出限

移取0mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00ml氯标准溶液，绘制工作曲线，关系数大于0.999，能够满足分析的要求。计算得出方法检出限，测定下限，能满足方法中的最低浓度要求。见表4。

表4

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 氯标准使用液（mL） | 0 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 |
| 氯含量（ug） | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| A | 0.035 | 0.049 | 0.067 | 0.106 | 0.149 | 0.191 | 0.232 |
| A标-A0 | 0 | 0.014 | 0.032 | 0.073 | 0.114 | 0.156 | 0.197 |
| 氯标准使用溶液浓度 1ug/mL | y=0.002x-0.005 | r=0.9993  | a=-0.004993 | b=0.002003 |  |
| 方法检出限 | 空白测定11次标准偏差：0.0063 ug/mL，检出限=3\*0.0063=0.0189 ug/mL |
| 测定下限=3.3\*0.0189=0.06237 ug/mL |

3.5共存元素干扰实验

由于锡是两性金属，能溶于酸和碱。过量的硫酸和氨水都会使溶液中锡沉淀分离不完全，测定时锡不同程度的水解导致结果偏离。根据ICP分析法检测4#试样溶液锡浓度含量，确定其最佳沉淀分离PH值，如图2所示。结果表明pH在7～8时，滤液中锡浓度最低，可有效沉淀分离锡基体。当4#试样溶液PH值为8时，根据ICP分析法检测溶液锡浓度含量，进行干扰试验，见表5。结果表明锡浓度小于0.03mg/mL时，对溶液中氯元素测定没有影响。

图2

表5

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| PH值 | 氯加入量/mg | 锡加入量/mg | 体积/mL | 测定结果/ug/mL |
| 8 | 2 | 1 | 100 | 20.04 |
| 8 | 2 | 2 | 100 | 19.96 |
| 8 | 2 | 3 | 100 | 19.76 |
| 8 | 2 | 4 | 100 | 18.42 |

3.6 混合元素干扰试验

根据络合滴定法和ICP分析法检测1#样品中共存元素Zn、Na的最大含量，取20mL样品。加入定量共存元素Zn、Na，按试验方法及选定的仪器工作条件测定其浓度值，测定结果见表6。

表6

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 5#样品 | 20mL共存元素Zn、Na测的得量/mg | 加入量/mg | 加入量/mg | 加入量/mg |
| Zn | 28.4 | 10 | 20 | 30 |
| Na | 1.64 | 1 | 2 | 3 |
| 氯测定结果 % | 0.061 | 0.064 | 0.066 | 0.062 |

由表6可知，Zn、Na共存元素对待测元素的测定没有干扰。

3.7 显色影响实验

试验考察了显色酸度，硝酸银使用量，显色温度及时间的影响。见表7。

表7

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品 | 硫酸（1+1）用量/mL | 硝酸银(2g/L)用量/mL | 显色温度/℃ | 显色时间/min | 测定结果/% |
| 1 | 4# | 0.5 | 2 | 60 | 10 | 0.263 |
| 2 | 4# | 1 | 2 | 60 | 10 | 0.333 |
| 3 | 4# | 2 | 2 | 60 | 10 | 0.340 |
| 4 | 4# | 3 | 2 | 60 | 10 | 0.341 |
| 5 | 4# | 5 | 2 | 60 | 10 | 0.340 |
| 编号 | 样品 | 硫酸（1+1）用量/mL | 硝酸银(2g/L)用量/mL | 显色温度/℃ | 显色时间/min | 测定结果/% |
| 6 | 4# | 2 | 0.5 | 60 | 10 | 0.284 |
| 7 | 4# | 2 | 1 | 60 | 10 | 0.331 |
| 8 | 4# | 2 | 2 | 60 | 10 | 0.338 |
| 9 | 4# | 2 | 3 | 60 | 10 | 0.342 |
| 10 | 4# | 2 | 5 | 60 | 10 | 0.340 |
| 编号 | 样品 | 硫酸（1+1）用量/mL | 硝酸银(2g/L)用量/mL | 显色温度/℃ | 显色时间/min | 测定结果/% |
| 11 | 4# | 2 | 2 | 20 | 10 | 0.294 |
| 12 | 4# | 2 | 2 | 40 | 10 | 0.330 |
| 13 | 4# | 2 | 2 | 60 | 10 | 0.340 |
| 14 | 4# | 2 | 2 | 80 | 10 | 0.340 |
| 15 | 4# | 2 | 2 | 90 | 10 | 0.342 |
| 编号 | 样品 | 硫酸（1+1）用量/mL | 硝酸银(2g/L)用量/mL | 显色温度/℃ | 显色时间/min | 测定结果/% |
| 16 | 4# | 2 | 2 | 60 | 5 | 0.284 |
| 17 | 4# | 2 | 2 | 60 | 8 | 0.338 |
| 18 | 4# | 2 | 2 | 60 | 10 | 0.342 |
| 19 | 4# | 2 | 2 | 60 | 15 | 0.344 |
| 20 | 4# | 2 | 2 | 60 | 20 | 0.343 |

实验结果表明，从保证检测灵敏度、准确度、节约试剂成本和工作效率角度出发，本试验显色条件选择，硫酸（1+1）用量2mL，硝酸银(2g/L)用量2mL，显色温度60℃，显色时间10min。

3.8精密度试验

本实验在确定的实验条件下，由10个实验室对每个样品独立分析11次，进行了精密度试验，具体结果见表8。方法相对标准偏差在0.91%～4.84%之间，小于5%，方法稳定。

表8　精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 昆明冶金研究院有限公司 | 质量分数Cl（%） | 平均值w/% | SD% | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 实验室1 | 1# | 0.162 | 0.16 | 0.168 | 0.156 | 0.161 | 0.157 | 0.159 | 0.166 | 0.16 | 0.161 | 0.157 | 0.161 | 0.0037 | 2.30 |
| 2# | 0.245 | 0.257 | 0.248 | 0.252 | 0.254 | 0.247 | 0.253 | 0.255 | 0.248 | 0.25 | 0.249 | 0.251 | 0.0037 | 1.49 |
| 3# | 0.224 | 0.218 | 0.215 | 0.22 | 0.222 | 0.217 | 0.219 | 0.224 | 0.217 | 0.231 | 0.233 | 0.222 | 0.0058 | 2.62 |
| 4# | 0.338 | 0.352 | 0.36 | 0.348 | 0.351 | 0.339 | 0.353 | 0.345 | 0.362 | 0.361 | 0.349 | 0.351 | 0.0082 | 2.33 |
| 5# | 0.063 | 0.068 | 0.07 | 0.065 | 0.067 | 0.066 | 0.064 | 0.059 | 0.067 | 0.063 | 0.064 | 0.065 | 0.003 | 4.58 |
| 6# | 0.068 | 0.064 | 0.063 | 0.072 | 0.069 | 0.07 | 0.072 | 0.069 | 0.071 | 0.066 | 0.07 | 0.068 | 0.003 | 4.44 |
| 7# | 0.07 | 0.076 | 0.071 | 0.076 | 0.079 | 0.074 | 0.078 | 0.071 | 0.08 | 0.076 | 0.078 | 0.075 | 0.0034 | 4.57 |
| 云南锡业锡化工材料有限责任公司 | 质量分数Cl（%） | 平均值w/% | SD% | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 实验室2 | 1# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 云南锡业集团（控股）有限责任公司 | 质量分数Cl（%） | 平均值w/% | SD% | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 实验室3 | 1# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 中国检验认证集团广西有限公司 | 质量分数Cl（%） | 平均值w/% | SD% | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 实验室4 | 1# | 0.172 | 0.166 | 0.174 | 0.167 | 0.176 | 0.173 | 0.179 | 0.166 | 0.172 | 0.178 | 0.18 | 0.173 | 0.0048 | 2.79 |
| 2# | 0.274 | 0.26 | 0.27 | 0.266 | 0.277 | 0.273 | 0.259 | 0.265 | 0.276 | 0.259 | 0.269 | 0.267 | 0.0064 | 2.39 |
| 3# | 0.238 | 0.239 | 0.238 | 0.241 | 0.229 | 0.236 | 0.243 | 0.233 | 0.236 | 0.229 | 0.243 | 0.237 | 0.0047 | 1.97 |
| 4# | 0.357 | 0.344 | 0.342 | 0.335 | 0.354 | 0.352 | 0.353 | 0.365 | 0.352 | 0.361 | 0.349 | 0.351 | 0.0082 | 2.33 |
| 5# | 0.063 | 0.067 | 0.07 | 0.07 | 0.066 | 0.066 | 0.067 | 0.066 | 0.069 | 0.069 | 0.07 | 0.068 | 0.0021 | 3.18 |
| 6# | 0.075 | 0.073 | 0.073 | 0.073 | 0.077 | 0.069 | 0.07 | 0.066 | 0.073 | 0.076 | 0.076 | 0.073 | 0.0032 | 4.37 |
| 7# | 0.073 | 0.075 | 0.069 | 0.073 | 0.079 | 0.07 | 0.078 | 0.079 | 0.077 | 0.076 | 0.07 | 0.074 | 0.0035 | 4.74 |
| 长沙矿冶院检测技术有限责任公司 | 质量分数Cl（%） | 平均值w/% | SD% | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 实验室5 | 1# | 0.166 | 0.16 | 0.164 | 0.157 | 0.161 | 0.158 | 0.168 | 0.167 | 0.17 | 0.163 | 0.162 | 0.163 | 0.004 | 2.57 |
| 2# | 0.28 | 0.281 | 0.276 | 0.272 | 0.282 | 0.272 | 0.277 | 0.268 | 0.278 | 0.258 | 0.279 | 0.275 | 0.007 | 2.56 |
| 3# | 0.263 | 0.268 | 0.265 | 0.263 | 0.271 | 0.259 | 0.262 | 0.259 | 0.258 | 0.251 | 0.269 | 0.263 | 0.006 | 2.18 |
| 4# | 0.369 | 0.371 | 0.377 | 0.372 | 0.373 | 0.379 | 0.363 | 0.365 | 0.375 | 0.362 | 0.374 | 0.371 | 0.006 | 1.51 |
| 5# | 0.07 | 0.073 | 0.067 | 0.073 | 0.072 | 0.071 | 0.072 | 0.074 | 0.071 | 0.072 | 0.075 | 0.072 | 0.002 | 2.78 |
| 6# | 0.077 | 0.075 | 0.071 | 0.076 | 0.07 | 0.074 | 0.074 | 0.076 | 0.075 | 0.072 | 0.08 | 0.075 | 0.003 | 3.76 |
| 7# | 0.077 | 0.079 | 0.08 | 0.078 | 0.078 | 0.076 | 0.08 | 0.078 | 0.075 | 0.077 | 0.077 | 0.078 | 0.002 | 2.04 |
| 柳州华锡有色设计研究院有限责任公司 | 质量分数Cl（%） | 平均值w/% | SD% | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 实验室6 | 1# | 0.157 | 0.157 | 0.166 | 0.159 | 0.161 | 0.164 | 0.162 | 0.161 | 0.159 | 0.162 | 0.161 | 0.161 | 0.0029 | 1.78 |
| 2# | 0.247 | 0.253 | 0.257 | 0.249 | 0.246 | 0.253 | 0.255 | 0.249 | 0.251 | 0.246 | 0.257 | 0.251 | 0.0042 | 1.67 |
| 3# | 0.225 | 0.216 | 0.227 | 0.222 | 0.22 | 0.222 | 0.218 | 0.225 | 0.223 | 0.225 | 0.222 | 0.222 | 0.0034 | 1.53 |
| 4# | 0.346 | 0.361 | 0.362 | 0.339 | 0.357 | 0.338 | 0.362 | 0.359 | 0.34 | 0.351 | 0.349 | 0.351 | 0.0096 | 2.73 |
| 5# | 0.068 | 0.065 | 0.066 | 0.065 | 0.066 | 0.065 | 0.066 | 0.068 | 0.067 | 0.066 | 0.067 | 0.066 | 0.0011 | 1.63 |
| 6# | 0.069 | 0.068 | 0.068 | 0.068 | 0.073 | 0.067 | 0.069 | 0.07 | 0.065 | 0.065 | 0.071 | 0.068 | 0.0024 | 3.52 |
| 7# | 0.076 | 0.074 | 0.078 | 0.071 | 0.074 | 0.074 | 0.078 | 0.071 | 0.078 | 0.079 | 0.07 | 0.075 | 0.0031 | 4.17 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 质量分数Cl（%） | 平均值w/% | SD% | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 实验室7 | 1# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司 | 质量分数Cl（%） | 平均值w/% | SD% | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 实验室8 | 1# | 0162 | 0.166 | 0.162 | 0.162 | 0.160 | 0.163 | 0.154 | 0.162 | 0.159 | 0.162 | 0.165 | 0.161 | 0.003 | 1.91 |
| 2# | 0.252 | 0.256 | 0.254 | 0.256 | 0.253 | 0.251 | 0.252 | 0.248 | 0.252 | 0.250 | 0.250 | 0.252 | 0.002 | 0.91 |
| 3# | 0.226 | 0.231 | 0.222 | 0.217 | 0.219 | 0.224 | 0.216 | 0.220 | 0.222 | 0.225 | 0.228 | 0.223 | 0.004 | 1.98 |
| 4# | 0.241 | 0.347 | 0.351 | 0.356 | 0.359 | 0.356 | 0.346 | 0.360 | 0.352 | 0.352 | 0.354 | 0.352 | 0.006 | 1.62 |
| 5# | 0.062 | 0.059 | 0.066 | 0.066 | 0.060 | 0.063 | 0.061 | 0.065 | 0.069 | 0.064 | 0.067 | 0.064 | 0.003 | 4.84 |
| 6# | 0.068 | 0.067 | 0.066 | 0.070 | 0.068 | 0.069 | 0.062 | 0.069 | 0.067 | 0.064 | 0.069 | 0.067 | 0.002 | 3.41 |
| 7# | 0.077 | 0.074 | 0.073 | 0.070 | 0.072 | 0.072 | 0.074 | 0.070 | 0.074 | 0.076 | 0.079 | 0.074 | 0.003 | 3.55 |
| 单位样品编号 | 质量分数Cl（%） | 平均值w/% | SD% | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 实验室9 | 1# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 单位样品编号 | 质量分数Cl（%） | 平均值w/% | SD% | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 实验室10 | 1# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7# |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

各验证单位精密度试验数据

3.9加标回收试验

按照称样量要求，分别称取1#、3#、5#锡酸锌样品并在烧杯中加入对应氯标准贮存溶液（2.1.6）0.20~0.40mL，含量分别为200μg或400μg（见表9），按试验步骤及选定的仪器工作条件测定，分析结果见表9。

表9加标回收试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 称样量/g | 样品中待测元素含量（%) | 样品中待测元素的含量（μg） | 待测元素标准加入量（μg） | 测得总量（μg） | 回收率（%) |
| 1# | 0.2 | 0.161 | 322 | 200 | 526.4 | 102.20 |
| 0.161 | 322 | 400 | 716.4 | 97.60 |
| 3# | 0.2 | 0.222 | 444 | 200 | 653.5 | 104.75 |
| 0.222 | 444 | 400 | 840.2 | 99.05 |
| 5# | 0.5 | 0.065 | 325 | 200 | 527.4 | 101.20 |
| 0.065 | 325 | 400 | 722.6 | 99.40 |

3.10结论

以上试验结果表明：本方法测定锡酸锌中的氯含量，分析结果准确可靠，方法精密度在1.49%～4.58%之间，加标回收率在97.60%--102.20%之间，适用于氯含量在0.01%~1.0%之间氯的测定，可作为锡酸锌中氯含量测定的推荐性分析标准。

1. **预期的社会效益、经济效益和生态效益**

**4.1 社会效益**

锡酸锌的生产工艺采用的是氯化锌和锡酸钠进行络合及化学共沉淀制备，虽然在后续的工艺中对氯离子进行过消除，但不可避免的在产品中有部分氯离子残留。氯作为一种常用的卤素，其也具有阻燃效果，其价格相较溴系阻燃剂便宜，C—Cl键的耐光性优于C—Br键。但其热稳定性较差，仅适用于加工温度低于200℃的产品。在使用过程中卤素阻燃剂具有生物累积性，以及对人的神经系统、免疫系统和生殖系统产生影响。因此，锡酸锌产品中对氯离子含量进行限定就很有必要。制定锡酸锌化学分析方法中氯含量测定的行业标准，可作为产品的供方、需方的交易检验标准及仲裁方的裁定标准，将对锡酸锌产品的生产销售、锡基阻燃剂的开发、对新型环保锡基阻燃材料行业做出重大贡献。

本标准《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》无论是在分析方法准确性还是在方法的适用性、前瞻性、可操作性上都做了很多开发和验证工作，能达到国际先进水平要求。能够满足中国锡酸锌产业的实际使用和未来发展的需求，为中国锡产业的发展提供了基础性的技术支撑。

**4.2 经济效益**

根据对我国阻燃剂市场调研分析**，**目前有1000多家阻燃塑料生产厂家，每年产量仅20万吨，阻燃塑料在国内的使用仍不普及，国内阻燃塑料占塑料制品的比例不到2%，与欧美国家15-20%相比，我国阻燃高分子材料的应用比例较低。我国是世界上少数几个拥有锡矿资源的国家，且储量丰富，开发锡基阻燃剂及其应用技术优势和潜力巨大，市场前景广阔。所以，从阻燃材料的使用量来看，我国的应用还远远没有达到一个应有的水平，还有很大的提升空间。锡酸锌产品及分析方法系列标准制定后，不仅可以规范市场行为，引导经济发展，推动市场建立最佳秩序，还为国内扩大生产规模、满足市场需求提供了可能，也为提升锡酸锌产业的国际竞争力创造了条件。

**4.3 生态效益**

随着欧盟RoHS、WEEE等环保指令的实施，无卤阻燃成为未来阻燃剂发展的重点和方向。锡基阻燃剂具有无毒无污染的特性，符合并满足现代阻燃法规和环境保护的要求，同时具有优异的阻燃、抑烟性能，采用锡酸锌作为锑系阻燃剂的替代产品，是一项重大的技术革新，对阻燃剂行业的发展具有重大意义。2021年2月科技部发布的《“十四五”国家重点研发计划“先进结构与复合材料”重点专项2021年度项目申报指南（征求意见稿）》，拟围绕高性能高分子材料及其复合材料等7个技术方向开展。其中“面向高端应用的阻燃高分子材料”作为重点扶持发展的领域位列其中。锡基阻燃剂，作为一种绿色高效的阻燃剂和抑烟剂，具有比锑系抑烟剂高三倍的抑烟效率；同时与锑系阻燃剂有致癌风险相比，锡基阻燃剂环保无毒，可以满足REACH和TSCA等环保和健康相关法规要求，是锑系抑烟剂最有潜力的替代品。

**五、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况**

根据对国际、国外的现行标准查阅结果显示，锡酸锌产品及其测试标准方法，均没有相关的技术标准，国内仅部分生产企业按照各自的企业标准执行。所以本标准建立了锡酸锌中锌含量的检测方法，填补了锡酸锌产品中锌含量测定方法的空白，对锡酸锌产业发展的检测需求有积极作用。本方法能达到国际先进水平要求。

**六、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因**

无。

**七、与有关法律、行政法规及相关标准的关系**

本标准符合现行法律、法规的要求，并与其他同类国家标准、国家J用标准、行业标准无冲突、重叠和不协调之处。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

编制组严格按照既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

**九、涉及专利的情况说明**

本标准不涉及专利问题。

**十、贯彻标准的要求和措施的建议**

本标准建议作为推荐性团体标准发布，供相关组织参考采用。本标准发布后，建议各企业及相关单位积极学习、宣传和贯彻，并立即采用本标准进行分析，以保证产品质量，满足国内、外市场及用户的需要。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准为新制定标准，不涉及其它标准的废止。

**十二、其他应予说明的事项**

无。

**《锡酸锌化学分析方法 第3部分：氯含量的测定 氯化银比浊法》团体标准编制组**

2023年8月