|  |
| --- |
|  |
| 铸造轴承合金化学分析方法  第3部分：锑含量的测定  硫酸铈滴定法和溴酸钾自动电位滴定法 |
| 编制说明  （送审稿） |
| 主编单位:云南锡业矿冶检测中心有限公司  2024年3月 |
|  |

**铸造轴承合金化学分析方法 第3部分：锑含量的测定 硫酸铈滴定法和溴酸钾自动电位滴定法**

**编制说明**

**一、工作简况**

**1.1任务来源**

2022年11月，工业和信息化部下达了《工业和信息化部2022 年第三批标准制修订和外文版项目计划》，计划编号：2022-1736T-YS《铸造轴承合金化学分析方法 第3部分：锑含量的测定 硫酸铈滴定法和溴酸钾自动电位滴定法》，项目周期18个月。主要起草单位：云南锡业股份有限公司，云南锡业矿冶检测中心有限公司，云南锡业锡材有限公司，广西华锡集团股份有限公司。项目由全国有色金属标准化技术委员会归口。项目完成年限为2024年6月。

**1.2主要参加单位和工作成员所做的工作**

主编单位云南锡业集团（控股）[有限责任公司](https://baike.baidu.com/item/%E6%9C%89%E9%99%90%E8%B4%A3%E4%BB%BB%E5%85%AC%E5%8F%B8)是[云南省人民政府国有资产监督管理委员会](https://baike.baidu.com/item/%E4%BA%91%E5%8D%97%E7%9C%81%E4%BA%BA%E6%B0%91%E6%94%BF%E5%BA%9C%E5%9B%BD%E6%9C%89%E8%B5%84%E4%BA%A7%E7%9B%91%E7%9D%A3%E7%AE%A1%E7%90%86%E5%A7%94%E5%91%98%E4%BC%9A/6065945)直接监管的省属重点国有企业，是世界锡生产企业中产业链最长、最完整的企业，国家520户重点企业之一、云南省重点培育的十大企业集团之一，在世界锡行业中排名第一。经过120多年的发展，云南锡业集团（控股）[有限责任公司](https://baike.baidu.com/item/%E6%9C%89%E9%99%90%E8%B4%A3%E4%BB%BB%E5%85%AC%E5%8F%B8)已发展成拥有40多个全资、控股子公司，成为集[地质勘探](https://baike.baidu.com/item/%E5%9C%B0%E8%B4%A8%E5%8B%98%E6%8E%A2/1673180)、采矿、选矿、冶炼、锡化工、砷化工、锡材深加工、有色金属新材料、机械制造、仓储运输、国际物流、科研设计和产业化开发等为一体的国有特大型有色金属联合企业，成为世界最大的锡生产、加工基地和世界最大的锡化工中心、世界最大的锡材[加工中心](https://baike.baidu.com/item/%E5%8A%A0%E5%B7%A5%E4%B8%AD%E5%BF%83/474705)。

主起草单位云南锡业矿冶检测中心有限公司，已获得CNAS和CMA认证，经常参与国家标准、行业标准的制修订及分析方法研究工作，起草了《锡化学分析方法》、《锡铅焊料化学分析方法》、《锡精矿化学分析方法》、《二氧化锡化学分析方法》等国家标准。本公司拥有自动电位滴定仪，及专门的仪器操作人员，近年来开展了铸造轴承合金中锑含量-溴酸钾自动电位滴定法等项目，对行业标准《铸造轴承合金化学分析方法 第3部分：锑含量的测定》修订，积累了一定的经验。

云南锡业矿冶检测中心有限公司在标准编制过程中，根据企业产品实际情况进行样品收集和试验方案研究实施并撰写试验报告，发放试验报告和样品，负责组织验证单位完成验证工作。公司能够带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，征求各家单位的修改意见，最终完成标准的编制工作。

北矿检测技术股份有限公司、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、锡矿山闪星锑业有限责任公司质检中心、昆明冶金研究院有限公司等公司积极主动参见标准的一验工作，针对标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见，负责标准中主要试验条件以及精密度、准确度的验证和对标准文本的把关。

云南锡业股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、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、中国检验认证集团广西有限公司、湖南省安化渣滓溪矿业有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、云南锡业锡材有限公司积极主动参见标准的二验工作，认真为标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见。

**1.3主要工作过程**

云南锡业矿冶检测中心有限公司在接到标准制定任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

**1.3.1立项阶段**

2021年10月，云南锡业股份有限公司作为牵头单位向有色标委提交了《行业标准项目建议书》、《立项报告》、《标准草案》电子版资料。2021年10月25日，云南锡业矿冶检测中心有限公司参加了有色金属年会，并在会上进行立项申报陈述。2021年11月份，云南锡业矿冶检测中心有限公司配合云南锡业股份有限公司对《立项报告》、《标准草案》进行修改，并向有色标委提交纸件及电子版。

2022年11月，工业和信息化部下达了《工业和信息化部2022 年第三批标准制修订和外文版项目计划》，计划编号：2022-1736T-YS《铸造轴承合金化学分析方法 第3部分：锑含量的测定 硫酸铈滴定法和溴酸钾自动电位滴定法》，项目周期18个月。主要起草单位：云南锡业股份有限公司，云南锡业矿冶检测中心有限公司，云南锡业锡材有限公司，广西华锡集团股份有限公司。项目由全国有色金属标准化技术委员会归口。项目完成年限为2024年6月。

**1.3.2起草阶段**

2023年3月8日，由全国有色金属标准化技术委员会在湖州组织召开标准委员会组织召开《铸造轴承合金化学分析方法 第3部分：锑含量的测定 硫酸铈滴定法和溴酸钾自动电位滴定法》标准任务落实会议，会议确定了该标准制定的起草单位和参与验证单位，明确了提供样品单位以及该标准计划项目的进度安排和分工。一验单位：北矿检测技术股份有限公司、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、锡矿山闪星锑业有限责任公司质检中心、昆明冶金研究院有限公司。二验单位：云南锡业股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、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、中国检验认证集团广西有限公司、湖南省安化渣滓溪矿业有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、云南锡业锡材有限公司。

2023年4月至5月，标准编制组对铸造轴承合金样品进行收集、摸底和试验工作。2023年6月，通过标准编制组成员的不懈努力，完成此次试验并撰写试验报告，2023年7月初，向标准验证单位发放验证样品和验证报告，其后与验证单位通过微信群、电子邮件、电话等方式沟通验证实验情况。标准验证单位反馈实验数据和验证意见，根据反馈的验证意见和实验数据，对标准文本进行修改，2023年11月形成标准预审稿、意见汇总表及编制说明。验证单位主要意见建议及处理情况如下：

a）方法1：建议增加方法1还原滤纸用量。滤纸还原效果好，但是对用量要求控制严格，多一点碳化的黑色很难褪去，并要求高温还原，方法里应做注明。在标准文本中修改了方法1中滤纸的用量，由0.25 cm2滤纸修改为0.5 cm2滤纸。

b）方法1：建议第4.4.4.2条微沸时间修改为3 min~5 min，提高溶解效果。

c）方法2：试验报告中“对含As量不大于0.10%～1.40%铸造轴承合金，优选用0.025 mol/L 硫酸铈铵标准滴定溶液自动电位滴定Sb时进行常规加热的处理方式”，而在标准文本中无相关内容。对标准文本和试验报告进行了修改完善。

d）方法2：在试验报告中：砷（As）的干扰与消除中，试验报告选择在HCl（1+2）溶液中缓缓加热煮沸5 min～7 min的方法来消除As的干扰，然而回收率均大于100%，除砷效果不尽理想。试验只做了砷对25 mg锑的影响，而按照最低含量的样品及称样量计算锑只有2.5 mg，还应试验砷对低含量锑的影响，另外还需考虑在除砷过程中锑的损失及价态变化对结果的影响，建议补充以上试验。已经补充了实验数据，对标准文本和试验报告进行了修改完善。

2023年12月18日全国有色金属标准化技术委员会组织召开了本项目预审会。预审会议提出的主要意见建议及处理情况如下：

a）方法1：硫酸铈滴定法，滤纸还原步骤中滤纸的用量进行优化，或将滤纸改为硫酸联氨，并补充试验数据。修改了方法1中滤纸的用量，由0.25 cm2滤纸修改为0.5 cm2滤纸。

b）方法1：维持原硫酸铈滴定法的测定范围：1.50％～20.00％。

c）方法2：溴酸钾自动电位滴定法，补充了离子共存状态下，砷的干扰试验数据。

d）方法2：溴酸钾自动电位滴定法文本中，把砷的允许量进行说明。方法2：溴酸钾自动电位滴定法，适用于试液中含砷量小于50 µg样品的测定。

**1.3.3征求意见阶段**

1.3.3.1预审讨论

2023年12月18日，全国有色金属标准化技术委员会在成都市召开重金属标准工作会，云南锡业矿冶检测中心有限公司、北矿检测技术股份有限公司、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、锡矿山闪星锑业有限责任公司质检中心、昆明冶金研究院有限公司、云南锡业股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、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、中国检验认证集团广西有限公司、湖南省安化渣滓溪矿业有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、云南锡业锡材有限公司等多家单位的代表参加会议。会议对《铸造轴承合金化学分析方法 第3部分：锑含量的测定 硫酸铈滴定法和溴酸钾自动电位滴定法》行业标准编制说明、标准文本的预审稿进行讨论，提出一下修改意见和建议。

（1）对方法1：硫酸铈滴定法，滤纸还原步骤中滤纸的用量进行优化，或将滤纸改为硫酸联氨，并补充试验数据。

（2）维持原方法1：硫酸铈滴定法的测定范围。

（3）对方法2：溴酸钾自动电位滴定法，补充离子共存状态下，砷的干扰试验数据。

（4）在方法2：溴酸钾自动电位滴定法文本中，把砷的允许量进行说明。

根据会议精神，对标准文本和编制说明进行了补充、修改、完善，形成征求意见稿对外进行意见征求。

1.3.3.1发函征求意见

共发征求意见函14份，其中科研院所3份，占比21.4%，用户9份，占比64.3%，生产厂商2份，占比14.3%，回函14份，回函有意见或建议的单位3份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

**二、编制原则依据**

**2.1符合性**

该标准按照GB/T1.1­2020 《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 20001.4­2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2­2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

**2.2合理性**

反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

2**.3先进性**

通过充分调研，采用操作简便、精密度和准确好、在行业内普及的分析方法，能很好地满足行业对铸造轴承合金中锑的分析测试需求，提高了本文件的可操作性和先进性。

**三、标准化文件主要内容的确定依据及主要试验**

本文件是修订，对《铸造轴承合金化学分析方法 第3部分：锑含量的测定 硫酸铈滴定法和》的适用性进行确认，对方法一进行了精密度实验，再增加方法二：溴酸钾自动电位滴定法，并且在充分调研了铸造轴承合金生产和应用的实际情况以及相关标准、文献的基础上完成的。通过试验确定了测定范围、试样、分析操作步骤、试验数据处理等技术内容；通过铸造轴承合金样品验证及精密度试验确定了方法一和方法二的重复性限和再现性限。本标准具有操作简单、分析结果准确、分析效率高等优点。

**3.1试验部分**

**3.1.1范围**

根据铸造轴承合金生产工艺的特点，结合产品标准《铸造轴承合金》中的锑含量的要求以及预审会上专家的一致意见，将《铸造轴承合金化学分析方法 第3部分：锑含量的测定 硫酸铈滴定法和溴酸钾自动电位滴定法》测定范围定为1.50%~20.00%。

**3.1.2方法原理**

方法1：试料用硫酸、硫酸钾溶解，定量滤纸或硫酸肼作还原剂，在硫酸—盐酸介质中，以亚甲基蓝、甲基橙为指示剂，用硫酸铈铵标准滴定溶液滴定。

方法2：试料在预先用硫酸氢钾、硫酸溶解，用硫酸肼还原五价锑为三价锑，于电位滴定仪上，用KBrO3-KBr标准滴定溶液进行电位滴定。

**3.1.3试样**

为保证待测的试样具有代表性，对试样进行锯取，锯屑粒度应不大于1.25 mm。测试结果的重复性好，准确度高，试样需要密封保存。

**3.1.4样品溶解方法选择试验**

铸造轴承合金试样的分解方法皆较多。基于**含锑物料一般采用**H2SO4-K2SO4**或**KHSO4在250℃以上高温加热溶样，以**及再用适量的定量滤纸、硫酸肼或硫化钠等还原剂进行强热还原等性质，**实验比较了用H2SO4-K2SO4、H2SO4-K2SO4及**硫酸肼、**H2SO4-KHSO4**和**H2SO4-KHSO4及**硫酸肼等4种不同试剂对**纯锑和铸造轴承合金试样**进行酸溶分解的情况。**结果表明，使用H2SO4-K2SO4及**硫酸肼和**H2SO4-KHSO4及少量**硫酸肼**在20 min内可使试样溶解还原完全，测得值与标准值一致；而用H2SO4-K2SO4**和**H2SO4-KHSO4在20 min内虽可使试样溶解完全，但除纯锑外，锡基或铅基铸造轴承合金**标样的测得值**均有偏低现象。考虑到溶样速度、充分还原Sb与准确度等因素，本文选择用H2SO4-KHSO4及少量硫酸肼在250℃以上高温加热**溶样的分解方法。**

**方法1和方法2中，若使用硫酸肼做还原剂时，还原完成加水稀释后，需加热至微沸**3 min~5 min，以消除过量的硫酸肼对滴定标准溶液的影响。

**3.1.5共存元素干扰试验**

铸造（锡基、铅基）轴承合金化学成分较为复杂。铸造轴承合金、锡铅焊料和无铅锡基焊料中含Sb量各为4%～17.5%、0.12%～3%和 0.15%～5.5%；其化学成份含量范围为：Sn0.8%～99%、Pb0.35%～98%、Ag 2.2%～2.8%、Cu0.1%～8.5%及In 51%～53%，以及含微量Fe、As、Bi、Zn、Al、Cd、Ni等其他杂质。在优化的实验条件下，对5.0～25.0 mgSb进行动态电位滴定，当相对误差为±5.5%时，下列共存元素允许量（以mg计）为：Sn4+（280），Pb（410），In（300），Cu（90），Fe3+（50），Ag（30），Ni（3），As（Ⅲ）（3）和Bi3+、Zn、Al、Cd、（1）等。总之，基体Sn与合金元素Pb、In、Cu、Ag及大量Fe对KBrO3电位滴定法测Sb无影响；而杂质元素Ni、Bi、Zn、Al、Cd等对测定亦无影响。但杂质元素As对KBrO3电位滴定法有明显正干扰，需具体看其含量判断。

**3.1.6**As**元素干扰试验**

As（Ⅲ）的存在对溴酸钾滴定法测Sb（Ⅲ）有干扰。实验采用自动电位滴定仪用溴酸钾标准滴定溶液对不同情况下的As（Ⅲ）进行测定，得出其检出限。然后采用向锑标准溶液中加入不同As量的方法考察锑砷共存时As（Ⅲ）对Sb（Ⅲ）的影响情况进行分析测定。采用溴酸钾自动电位滴定法对不同量As（Ⅲ）进行测定时，As（Ⅲ）的最低检出限为50 μg，即此含量以下电位滴定仪不能测定出其含量，因此并不干扰锑的测定。在与10.0 mgSb共存进行测定时，当As（Ⅲ）的允许量大于50 μg，共存50～300 μg 的As时会对Sb的测定结果产生明显的正干扰，大于300 μg时则超出电位滴定仪的检出限导致出现多个等当点而不能得到正确指示终点。此时应选择硫酸铈铵滴定法进行测定。

**3.1.7加标回收率试验**

称取代表试样0.1000～0.5000 g置于200 mL烧杯中，随同试样做空白试验，并加入不同量**Sb标准溶液**。**按本文实验方法和仪器工作条件进行动态电位滴定**，计算回收率**，结果见表1。**

**表1 回收率试验结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品** | **测定值**  **mg** | **加标量**  **mg** | **测得量**  **mg** | **回收量**  **mg** | **回收率**  **%** |
| Sb-1 | 10.24 | 5 | 15.31 | 5.07 | 101.4 |
| 10.11 | 10 | 20.24 | 10.13 | 101.3 |
| Sb-2 | 12.00 | 5 | 17.14 | 5.14 | 102.8 |
| 11.65 | 10 | 21.62 | 9.97 | 99.70 |
| Sb-3 | 12.02 | 5 | 17.11 | 5.09 | 101.8 |
| 11.55 | 10 | 21.53 | 9.98 | 99.80 |
| Sb-4 | 15.15 | 10 | 25.20 | 10.05 | 100.5 |
| 15.26 | 15 | 30.25 | 14.99 | 99.93 |
| Sb-5 | 19.87 | 10 | 29.84 | 9.97 | 99.70 |
| 20.02 | 15 | 34.97 | 14.95 | 99.67 |

**3.1.8精密度试验**

精密度试验是由13个实验室，按照拟定的方法1、方法2，分别对5个试样分别进行11次测定。各实验室的测定结果按照GB/T 6379.2进行统计分析，依据GB/T 14203标准13.2.1短期精密度：重复性(r)为2.8倍重复性标准偏差（Sr）；再现性(R)为2.8倍再现性标准偏差（SR）。

**表2 提供精密度数据的实验室**

|  |  |
| --- | --- |
| **序号** | **单位名称** |
| 1 | 云南锡业矿冶检测中心有限公司 |
| 2 | 北矿检测技术股份有限公司 |
| 3 | 柳州华锡有色设计研究院有限责任公司 |
| 4 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂 |
| 5 | 锡矿山闪星锑业有限责任公司质检中心 |
| 6 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| 7 | 株洲冶炼集团股份有限公司 |
| 8 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 9 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |
| 10 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 11 | 湖南省安化渣滓溪矿业有限公司 |
| 12 | 防城港市东途矿产检测有限公司 |
| 13 | 云南锡业锡材有限公司 |

**表3 验证单位精密度结果统计表**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1、云南锡业矿冶检测中心有限公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.02 | 7.79 | 11.41 | 15.05 | 19.94 |
| SD% | 0.020 | 0.027 | 0.070 | 0.042 | 0.056 |
| RSD% | 0.985 | 0.347 | 0.613 | 0.282 | 0.282 |
| 方法2 | 平均值% | 2.06 | 7.79 | 11.45 | 15.11 | 19.82 |
| SD% | 0.021 | 0.038 | 0.043 | 0.053 | 0.076 |
| RSD% | 1.03 | 0.488 | 0.376 | 0.351 | 0.383 |
| 2、北矿检测技术股份有限公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.08 | 7.77 | 11.46 | 15.12 | 19.93 |
| SD% | 0.0342 | 0.0496 | 0.0685 | 0.0951 | 0.0855 |
| RSD% | 1.65 | 0.64 | 0.60 | 0.63 | 0.43 |
| 方法2 | 平均值% | 2.08 | 7.74 | 11.41 | 15.08 | 19.88 |
| SD% | 0.0324 | 0.0639 | 0.0554 | 0.0798 | 0.0673 |
| RSD% | 1.56 | 0.83 | 0.49 | 0.53 | 0.34 |
| 3、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.07 | 7.75 | 11.48 | 15.19 | 19.81 |
| SD% | 0.0256 | 0.0389 | 0.0585 | 0.0679 | 0.0595 |
| RSD% | 1.24 | 0.50 | 0.51 | 0.45 | 0.30 |
| 方法2 | 平均值% | 2.05 | 7.79 | 11.45 | 15.08 | 19.86 |
| SD% | 0.044 | 0.041 | 0.036 | 0.093 | 0.060 |
| RSD% | 1.73 | 0.416 | 0.224 | 0.503 | 0.217 |
| 4、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.03 | 7.72 | 11.34 | 14.90 | 20.03 |
| SD% | 0.107 | 0.110 | 0.114 | 0.152 | 0.155 |
| RSD% | 5.27 | 1.41 | 0.99 | 1.01 | 0.77 |
| 方法2 | 平均值% | 2.00 | 7.78 | 11.40 | 14.97 | 19.77 |
| SD% | 0.066 | 0.039 | 0.057 | 0.109 | 0.091 |
| RSD% | 3.312 | 0.505 | 0.50 | 0.728 | 0.461 |
| 5、锡矿山闪星锑业有限责任公司质检中心 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.06 | 7.80 | 11.46 | 15.01 | 19.83 |
| SD% | 0.082 | 0.066 | 0.040 | 0.087 | 0.072 |
| RSD% | 4.00 | 0.84 | 0.345 | 0.581 | 0.366 |
| 6、昆明冶金研究院有限公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.06 | 7.82 | 11.54 | 15.08 | 19.87 |
| SD% | 0.139 | 0.077 | 0.070 | 0.145 | 0.113 |
| RSD% | 6.89 | 0.99 | 0.61 | 0.97 | 0.57 |
| 方法2 | 平均值% | 1.98 | 7.80 | 11.43 | 14.99 | 19.87 |
| SD% | 0..038 | 0.051 | 0.056 | 0.094 | 0.072 |
| RSD% | 1.89 | 0.66 | 0.49 | 0.63 | 0.36 |
| 7、株洲冶炼集团股份有限公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.01 | 7.64 | 11.48 | 14.93 | 19.74 |
| SD% | 0.0360 | 0.0772 | 0.1228 | 0.1135 | 0.0790 |
| RSD% | 1.79 | 1.01 | 1.07 | 0.76 | 0.40 |
| 方法2 | 平均值% | 2.04 | 7.48 | 11.25 | 14.92 | 19.67 |
| SD% | 0.0704 | 0.1803 | 0.2205 | 0.1701 | 0.2852 |
| RSD% | 3.45 | 2.41 | 1.96 | 1.14 | 1.45 |
| 8、国标（北京）检验认证有限公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.01 | 7.60 | 11.55 | 14.91 | 20.14 |
| SD% | 0.041 | 0.081 | 0.082 | 0.098 | 0.100 |
| RSD% | 2.036 | 1.042 | 0.720 | 0.650 | 0.501 |
| 方法2 | 平均值% | 2.02 | 7.81 | 11.40 | 15.10 | 20.02 |
| SD% | 0.024 | 0.025 | 0.025 | 0.030 | 0.033 |
| RSD% | 1.204 | 0.316 | 0.223 | 0.198 | 0.164 |
| 9、铜陵有色金属集团控股有限公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 1.99 | 7.60 | 11.31 | 15.01 | 19.88 |
| SD% | 0.0983 | 0.0831 | 0.1008 | 0.1409 | 0.1054 |
| RSD% | 4.940 | 1.093 | 0.891 | 0.939 | 0.530 |
| 方法2 | 平均值% | 2.08 | 7.58 | 11.33 | 15.02 | 19.91 |
| SD% | 0.0342 | 0.0521 | 0.0897 | 0.1023 | 0.0912 |
| RSD% | 1.643 | 0.687 | 0.792 | 0.681 | 0.458 |
| 10、中国检验认证集团广西有限公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.03 | 7.62 | 11.36 | 14.98 | 19.87 |
| SD% | 0.018 | 0.069 | 0.051 | 0.064 | 0.050 |
| RSD% | 0.88 | 0.90 | 0.45 | 0.43 | 0.25 |
| 方法2 | 平均值% | 2.05 | 7.80 | 11.48 | 15.06 | 19.79 |
| SD% | 0.016 | 0.030 | 0.032 | 0.098 | 0.030 |
| RSD% | 0.76 | 0.38 | 0.28 | 0.65 | 0.15 |
| 11、湖南省安化渣滓溪矿业有限公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.04 | 7.74 | 11.40 | 15.04 | 19.95 |
| SD% | 0.080 | 0.070 | 0.088 | 0.13 | 0.11 |
| RSD% | 3.92 | 0.904 | 0.772 | 0.864 | 0.551 |
| 方法2 | 平均值% | 2.02 | 7.76 | 11.43 | 15.15 | 19.92 |
| SD% | 0.074 | 0.064 | 0.088 | 0.12 | 0.076 |
| RSD% | 3.66 | 0.825 | 0.446 | 0.792 | 0.382 |
| 12、防城港市东途矿产检测有限公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.05 | 7.86 | 11.50 | 14.97 | 19.63 |
| SD% | 0.05 | 0.12 | 0.05 | 0.05 | 0.08 |
| RSD% | 2.23 | 1.56 | 0.40 | 0.34 | 0.39 |
| 方法2 | 平均值% | 2.02 | 7.71 | 11.35 | 15.00 | 19.74 |
| SD% | 0.01 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.10 |
| RSD% | 0.56 | 0.61 | 0.36 | 0.31 | 0.49 |
| 13、云南锡业锡材有限公司 | | | | | | |
|  | 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 方法1 | 平均值% | 2.03 | 7.73 | 11.40 | 15.09 | 19.87 |
| SD% | 0.1310 | 0.1137 | 0.1065 | 0.1775 | 0.1187 |
| RSD% | 6.448 | 1.472 | 0.934 | 1.176 | 0.598 |
| 方法2 | 平均值% | 2.02 | 7.74 | 11.44 | 15.11 | 19.82 |
| SD% | 0.0367 | 0.0647 | 0.0415 | 0.0514 | 0.069 |
| RSD% | 1.817 | 0.835 | 0.363 | 0.340 | 00349 |

在测定数据进行柯克伦检验及格拉布斯检验，剔除离群值后，进行精密度数据计算，从而确定重复性限和再现性限。各杂质元素统计分析后结果可接受的实验室个数、平均值及重复性标准差、再现性标准差、重复性限、再现性限见表4。

**表4 锡的mj、Srj、SRj及重复性限r和再现性限R**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **方法** | **水平** | **结果可接受的实验室个数** | **平均值**  **/%** | **重复性标准差**  ***Sr*** | **再现性标准差**  ***SR*** | | **重复性限**  ***r*/%** | **再现性限**  ***R*/%** |
| 方法1 | 1 | 13 | 2.04 | 0.020 | | 0.026 | 0.056 | 0.073 |
| 2 | 13 | 7.73 | 0.027 | | 0.086 | 0.076 | 0.241 |
| 3 | 13 | 11.44 | 0.070 | | 0.075 | 0.196 | 0.210 |
| 4 | 13 | 15.02 | 0.042 | | 0.085 | 0.118 | 0.238 |
| 5 | 13 | 19.88 | 0.056 | | 0.126 | 0.157 | 0.353 |
| 方法2 | 1 | 12 | 2.04 | 0.021 | | 0.031 | 0.059 | 0.087 |
| 2 | 12 | 7.73 | 0.038 | | 0.101 | 0.106 | 0.283 |
| 3 | 12 | 11.40 | 0.043 | | 0.064 | 0.120 | 0.179 |
| 4 | 12 | 15.05 | 0.053 | | 0.068 | 0.148 | 0.190 |
| 5 | 12 | 19.83 | 0.076 | | 0.092 | 0.213 | 0.258 |

**3.1.9结论**

采用硫酸铈滴定法和溴酸钾自动电位滴定法测定铸造轴承合金中锑量，两种方法的测定结果的准确度都高、精密度都好，都能够满足铸造轴承合金中锑量的测定要求，溴酸钾自动电位滴定法操作更加简单，两种方法都可作为铸造轴承合金中锑量测定的推荐性分析标准。

**3.1.10 修订前后对比表**

修订前后方法对比情况见表5。

**表5 对比表**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 修订前 | *w*/% | 1.80 | 4.50 | 10.80 | 16.20 | 20.55 |
| *r*/% | 0.08 | 0.18 | 0.28 | 0.31 | 0.34 |
| *w*/% | 1.50～4.00 | ＞4.00～9.00 | ＞9.00～15.00 | ＞15.00～20.00 |  |
| *R*/% | 0.15 | 0.20 | 0.30 | 0.35 |  |
| 修订后  方法1 | *w*/% | 2.04 | 7.73 | 11.44 | 15.02 | 19.88 |
| *r*/% | 0.056 | 0.076 | 0.196 | 0.118 | 0.157 |
| *w*/% | 2.04 | 7.73 | 11.44 | 15.02 | 19.88 |
| *R*/% | 0.073 | 0.241 | 0.210 | 0.238 | 0.353 |
| 修订后  方法2 | *w*/% | 2.04 | 7.73 | 11.40 | 15.05 | 19.83 |
| *r*/% | 0.059 | 0.106 | 0.120 | 0.148 | 0.213 |
| *w*/% | 2.04 | 7.73 | 11.40 | 15.05 | 19.83 |
| *R*/% | 0.087 | 0.283 | 0.179 | 0.190 | 0.258 |

**四、标准中涉及的专利情况**

本文件不涉及专利问题。

**五、预期达到的社会效益等情况**

**5.1标准编写的目的和意义**

轴承合金是很好的耐磨材料，合金中特有的软基体和硬质点可以形成较好的储油空间可润滑间隙，广泛应用于大型机械设备的轴瓦制造，在铁路、轮船、发电、航空等领域得广泛的使用，是国家政策支持的大型机械设备制造必不可少的关键耐磨材料。轴承合金中的锑是主要的合金元素，所形成锡锑相是合金中的硬质点，锑是合金中的关键元素，锑含量对合金的性能起到决定性的作用，能否准确的对锑含量进行测定是合金成分检验中的关键。

现行标准对轴承合金中锑量的测定采用硫酸铈滴定法，此方法在实际使用中有以下不足：（1）样品分解过程中需要加入浓硫酸，加入过程有一定的危险性，对规范操作的要求较高；（2）需要趁热滴定，且需要在80～90℃温度下进行滴定，温度太高不便操作，且温度难以准确控制在；（3）轴承合金中的铜也为主要的合金元素，由于铜含量在4%～8%，样品液中铜离子对滴定终点显色有明显的干扰和反色现象，难以准确把握，终点判断对分析人员的操作技能和经验要求较高。

以上不足影响到分析方法的操作便捷性和结果准确性，所以对原来的硫酸铈滴定法进行改进并对标准进行修订很有必要。自动电位滴定法具有以下优点：（1）减少操作误差：采用动态滴定避免了人为操作误差；（2）消除杂质干扰，提高操作准确性：不需要指示剂指示终点，消除了铜等有色离子干扰，具有人工滴定所不能具备的优点；（3）在室温下操作，解决了滴定时环境温度的限制：可在室温下滴定，解决了原方法中需要在80～90℃温度下进行滴定的操作难题。

主要修订内容：（1）新增“方法2：溴酸钾自动电位滴定法”；（2）测定范围1.50%～20.00%，适用于所有铸造轴承合金中锑含量的测定；（3）试样采用H2SO4-KHSO4及少量硫酸肼强热还原分解；（4）室温下，在2mol/L HCl－H2SO4介质中，用复合Pt电极和0.025mol/L KBrO3标准溶液进行电位滴定。

**5.2标准预期的作用和效益**

本文件充分考虑我国铸造轴承合金生产企业和使用加工企业的生产工艺水平。本项目是对YS/T 475《铸造轴承合金化学分析方法》的补充完善，补充后的标准增加了溴酸钾自动电位滴定法，可以在室温下进行滴定，提高了方法的适用性，能够大大缩短检测流程，提高检测效率，为贸易双方提供更好的用户体验。本文件颁布执行后，能够与现行产品标准《铸造轴承合金》配套使用，有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。同时，本标准的颁布实施有助于各检测机构实现标准化检测，提高数据的准确度。方法标准的形成能够更好的服务产品标准，为铸造轴承合金产品等级的划分提供方法依据，有助于产品质量提升，更好的推动产业发展，为生产企业带来可观的经济效益。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

**6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度**

经查，国外无相同类型的国际标准。

**6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析**

经查，国外无相同类型的国际标准。

**6.3与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况**

无。

**七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，能够与产品标准《铸造轴承合金》配套使用，整体达到国内先进水平。

**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、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**十、贯彻标准的要求和措施的建议**

建议发布即实施。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准发布时，YS/T 475.3-2005《铸造轴承合金化学分析方法 锑量的测定 硫酸铈滴定法》废止。

**十二、其他应予说明的事项**

无。

《铸造轴承合金化学分析方法 第3部分：锑含量的测定

硫酸铈滴定法和溴酸钾自动电位滴定法》编制组

2024年3月