ICS 77.120.60

CCS H 62

|  |
| --- |
|  |

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 475.3—202X

|  |
| --- |
| 代替 YS/T 475.3—2005 |

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

Methods for chemical analysis of cast bearing metals— Part3:Determination of antimony content—

Cerium sulfate titrimetric method and potassium bromate potentiometric titration method

|  |
| --- |
| （送审稿） |
|  |

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

1. 前  言

本文件按照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》的规定起草。

本文件是YS/T 475《铸造轴承合金化学分析方法》的第3部分。YS/T 475已经发布了以下部分：
 ——第1部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法；
 ——第2部分：铅量的测定 EDTA滴定法；

——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；
 ——第4部分：铜量的测定 硫酸铈滴定法；
 ——第5部分：砷量的测定 砷锑钼蓝分光光度法；

 ——第6部分：铝量的测定 铬天青S分光光度法；
 ——第7部分：铅、铜、铁、铋、锌、锡量的测定 火焰原子吸收光谱法。

本文件代替YS/T 475.3—2005《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》，与YS/T 475.3—2005相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）修改了范围，增加了“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。方法1为仲裁方法”（见第1章，2005年版的第1章）；

b）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（见4.2.7）；

c）修改了锑(1/2Sb)的摩尔质量，由60.85修改为60.88（见4.2.7和4.4.5，2005年版的3.7.2和第5章）；

d）增加了样品的要求（见4.3）；

e）修改了方法1中称样量分段数，将“＞4.000～6.00”和“＞6.000～8.00”合并为“＞4.000～8.00”，称样量为0.3000g；（见4.4.1）；

f）修改了方法1的精密度数据（见4.5，2005年版的第6章）；

g）增加了方法2，溴酸钾自动电位滴定法（见第5章）；

h）增加了试验报告的要求（见第6章）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。
本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）提出并归口。

本文件起草单位：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、云南锡业锡材有限公司、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。

本文件主要起草人：

本文件2010年首次发布为YS/T 475.3—2005，本次为第一次修订。

引 言

轴承合金是很好的耐磨材料，广泛应用于大型机械设备的轴瓦制造。YS/T 475《铸造轴承合金化学分析方法》描述了铸造轴承合金中主要元素和主要杂质元素含量的化学分析方法，旨在满足铸造轴承合金国内生产厂家、国内外贸易双方、第三方实验室检测的实际需要。

YS/T 475《铸造轴承合金化学分析方法》由7个部分组成：

——第1部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法；
 ——第2部分：铅量的测定 EDTA滴定法；
 ——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；
 ——第4部分：铜量的测定 硫酸铈滴定法；
 ——第5部分：砷量的测定 砷锑钼蓝分光光度法；

 ——第6部分：铝量的测定 铬天青S分光光度法；
 ——第7部分：铅、铜、铁、铋、锌、锡量的测定 火焰原子吸收光谱法。
 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，锑含量对合金的性能起到决定性的作用，该标准为铸造轴承合金中锑含量的测定提供了准确的、科学的依据。本次修订新增了溴酸钾自动电位滴定法测定锑含量的内容，填补了快速、自动测定轴承合金中锑方法的空白。便于贸易中采用统一的分析方法，有利于减少因检测方法差异造成的商业纠纷，具有很好的经济效益和社会效益。

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

 警示**——**使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1. 范围

本文件描述了铸造轴承合金中锑含量的测定方法。

本文件适用于铸造轴承合金中锑含量的测定。测定范围：1.50％～20.00％。方法1：硫酸铈滴定法；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。方法1为仲裁方法。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T8170数值修约规则与极限数值的表示和判定。

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 方法1硫酸铈滴定法

4.1 原理

试料用硫酸、硫酸钾溶解，定量滤纸作还原剂，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。

4.2 试剂

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

4.2.1 硫酸钾。

4.2.2 定量滤纸。

4.2.3 硫酸(*ρ=*1.84 g/mL)。

4.2.4 硫酸(1+2)。

4.2.5 盐酸(*ρ=*1.19 g/mL)。

4.2.6 锑标准溶液：称取1.0000 g金属锑(*w*Sb≥99.99%)置于300 mL烧杯中，加50 mL硫酸(4.2.3)，加热至完全溶解。冷却后加入80 mL硫酸(4.2.4)，摇匀，微热溶解盐类，冷却，用硫酸(4.2.4)移入1000 mL 容量瓶中并稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg 锑。
4.2.7 硫酸铈铵标准滴定溶液（$c\_{Ce(SO\_{4})\_{2}·2(NH\_{3})\_{2}SO\_{4}·4H\_{2}O\_{}}=0.025 mol/L）$，按如下步骤进行配制和标定：
 a）配制：称取79g硫酸铈铵[Ce(SO4)2·2(NH4)2SO4·4H2O]置于烧杯中，用500 mL水溶解后加入100

mL 硫酸(4.2.4)，加热至微沸，冷却至室温，用棉花过滤于广口瓶中，用水稀释至5 L，混匀。

b）标定：移取25.00 mL锑标准溶液（4.2.6）于500 mL锥形瓶中。补加17 mL硫酸(4.2.3)。加热

至硫酸烟回流约5 min，加入约0.5 cm2定量滤纸（4.2.2）一片，加热至碳化的黑色消失为止。

取下冷却，以下按4.4.4.2进行。

注：也可用0.2 g硫酸肼替代0.5 cm2定量滤纸（4.2.2），继续加热10 min ~15 min。取下冷却，以下按4.4.4.2条进行。

按公式(1)计算硫酸铈铵标准滴定溶液的实际浓度：

………………………………（1）

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);

*c*1——锑标准溶液的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

*V*1——移取锑标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*V*2——标定时，滴定锑标准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——标定时，滴定空白试液所消耗硫酸钵铵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)。

平行标定三份，其极基值不大于1.5×10-4 mol/L时，取平均值，否则重新标定。

4.2.8 亚甲基蓝溶液(1 g/L)。
4.2.9 甲基橙溶液(1 g/L)。

4.3 样品

锯取，锯屑粒度应不大于1.25 mm。

4.4 试验步骤

4.4.1 试料

按表1试料量称取样品（4.3），精确至0.0001 g。

表1 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| 锑质量分数% | 试料量g |
| 1.50～4.00 | 0.5000 |
| ＞4.00～8.00 | 0.3000 |
| ＞8.00～20.00 | 0.2000 |

4.4.2 平行试验

平行做两份试验。

4.4.3 空白试验

随同试料做空白实验。

4.4.4 测定

4.4.4.1将试料(4.5.1)置于500 mL锥形瓶中，加入2g硫酸钾（4.2.1），25 mL硫酸(4.2.3)，加热至溶解完全，继续蒸至硫酸烟回流约5 min。加入一小块约0.5 cm2~1.5 cm2定量滤纸(4.2.2)(空白或一些滤纸碳化后难破坏的样品加入定量滤纸0.5 cm2即可)，加热至碳化的黑色消失为止，取下冷却。

注：也可用0.2 g硫酸肼替代0.5 cm2定量滤纸，继续加热10 min ~15 min，取下冷却。

4.4.4.2用少量水吹洗瓶壁，沿瓶壁缓慢加入50 mL水，摇匀，微沸3 min~5 min，立即加入25 mL盐酸（4.2.5），加2滴甲基橙溶液（4.2.9），2滴亚甲基蓝溶液（4.2.8），趁热(溶液温度80℃～90℃)用硫酸铈铵标准滴定溶液（4.2.7）滴定至红色变浅，缓慢滴定至红色消失，突变亮蓝色(铜高时为亮绿色)为终点。

4.4.5 试验数据处理

锑的含量以锑的质量分数*w* 计，按公式（2）计算：

………………………………（2）

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*1——测定时，滴定试料溶液所消耗硫酸钵铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*V*0——测定时，滴定空白试验溶液所消耗硫酸钵铵滴定标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*m*0——试料的质量，单位为克（g）。

60.88——锑(1/2 Sb)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/moL)。
所得结果表示至小数点后两位。数值修约按照GB/T 8170规定执行。

4.5 精密度

4.5.1 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，在表2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*）按照表2数据采用线性内插法和外延法求得。从实验室间试验结果得到的统计数据见附录A。

表2 方法1重复性限（*r*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 2.04 | 7.73 | 11.44 | 15.02 | 19.88 |
| *r*/% | 0.056 | 0.076 | 0.196 | 0.118 | 0.157 |

4.5.2 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，在表3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*）按照表3数据采用线性内插法和外延法求得。

表3 方法1再现性限（*R*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 2.04 | 7.73 | 11.44 | 15.02 | 19.88 |
| *R*/% | 0.073 | 0.241 | 0.210 | 0.238 | 0.353 |

5 方法2溴酸钾自动电位滴定法

5.1 原理

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，用溴酸钾-溴化钾标准滴定溶液进行电位滴定。

5.2 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。

5.2.1 硫酸氢钾。

5.2.2 硫酸肼。

5.2.3 盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

5.2.4 硫酸（*ρ*=1.84 g/mL）。

5.2.5 锑标准溶液：称取1.000 0 g金属锑(*w*Sb≥99.99%)或1.197 1 g在105℃下干燥2 h的三氧化二锑($w\_{Sb\_{2}O\_{3}}$≥99.99%或光谱纯)置于300 mL烧杯中，加入50 mL 硫酸（5.2.4）及2 g 硫酸氢钾（5.2.1），加热至溶解完全，冷却，加入80 mL 硫酸(1＋2)，摇匀，微热溶解盐类，冷却，移入1000 mL容量瓶中，用硫酸(1＋2)稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg 锑。

5.2.6 溴酸钾（KBrO3）-溴化钾（KBr）标准滴定溶液[$c\_{1/6KBrO\_{3}}$ ≈0.025 mol/L]，按照如下步骤配制和标定：

a) 称取7.0 g 溴酸钾和10 g～15 g 溴化钾，用少量水溶解并稀释至10 L，混匀。移入琥珀色玻

璃试剂瓶中，静置一周，待自动电位标定。

b）标定：移取25.00 mg锑标准溶液（5.2.5）4份或称取0.030 0 g三氧化二锑（$w\_{Sb\_{2}O\_{3}}$≥99.99%或光谱纯）4份置于一组200 mL烧杯中，同时做空白试验。用少量水吹洗杯壁，加入2 g 硫酸氢钾（5.2.1），0.2 g硫酸肼（5.2.2）。沿杯壁加入10 mL 或20 mL 硫酸（5.2.4）。在250℃以上高温电炉上加热溶解完全后，继续加热至液面平静无小气泡，取下冷却。轻微摇动下沿杯壁缓慢加入50 mL水，加热至微沸3 min~5 min，取下稍冷，再加入17 mL 盐酸（5.2.3），冷却。用水稀释至100 mL，混匀，待测。

将待标定试液置于自动电位滴定仪上，在电磁搅拌下，浸入复合铂电极，在搅拌状态下，用0.025 mol/L KBrO3-KBr标准溶液进行电位滴定，记录滴定终点及滴定曲线，其极差值不大于1.8×10-4 mol/L，取其平均值，否则重新标定。

KBrO3标准滴定溶液的实际浓度按公式（3）计算：

…………………………………………………(3)

式中：

——KBrO3标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*ρ*——锑标准溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*V*3——移取锑标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4——标定时消耗KBrO3标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

——空白试液所消耗KBrO3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)。

平行标定三份，其极差值不大于1.4×10-4 mol/L，取其平均值，否则重新标定。

5.3 仪器

848型自动电位滴定仪，配50 mL计量管交换单元（最小加液量为10 μL）、801型搅拌器、Titrode型复合铂（Pt）电极。

5.4 样品

锯取，锯屑粒度应不大于1.25 mm。

5.5 实验步骤

5.5.1 试料

按表4试料量称取样品（5.4），精确至0.0001 g。

表4 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| 锑质量分数% | 试料量g |
| 1.50～5.00 | 0.5000 |
| ＞5.00～12.0 | 0.3000 |
| ＞12.0～20.0 | 0.2000 |

5.5.2 平行试验

平行做两份试验。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白实验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 将试料（5.5.1）置于200 mL烧杯中，加入2 g 硫酸氢钾（5.2.1），0.2 g硫酸肼（5.2.2），20 mL 硫酸（5.2.4）。

5.5.4.2 在250℃高温电炉上加热溶解完全后，继续加热至液面平静无小气泡，取下冷却。

5.5.4.3 在轻微摇动下沿杯壁缓慢加入50 mL水，加热至微沸3 min~5 min，取下稍冷，再加入17 mL 盐酸（5.2.3），冷却。用水稀释至100 mL，待测。

5.5.4.4 于电位滴定仪上，用KBrO3-KBr标准滴定溶液（5.2.6）进行电位滴定。

5.5.5 实验数据处理

锑的含量以锑的质量分数*w'* 计，按公式（4）计算：

 **…………………………………………（4）**

**式中：**

——KBrO3标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*5——滴定试液时所消耗KBrO3标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

——空白试验所消耗KBrO3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)。

*m'*——试料的质量，单位为克（g）。

所得结果表示至小数点后两位。数值修约按照GB/T 8170规定执行。

5.6 精密度

5.6.1 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，在表5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*）按照表5数据采用线性内插法和外延法求得。从实验室间试验结果得到的统计数据见附录A。

表5 方法2重复性限（*r*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 2.04 | 7.73 | 11.40 | 15.05 | 19.83 |
| *r*/% | 0.059 | 0.106 | 0.120 | 0.148 | 0.213 |

5.6.2 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，在表6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*）按照表6数据采用线性内插法和外延法求得。

表6 方法2再现性限（*R*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 2.04 | 7.73 | 11.40 | 15.05 | 19.83 |
| *R*/% | 0.087 | 0.283 | 0.179 | 0.190 | 0.258 |

6 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

a) 试验对象；

b) 本文件编号；

c) 所使用的方法；

d) 分析结果及其表示；

e) 与基本分析步骤的差异；

f) 观测到的异常现象；

g) 试验日期。

附录 A

 （资料性）

从实验室间试验结果得到的统计数据

精密度数据是在2023年由13家试验室对5个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的样品在重复性条件下独立测定11次。方法1数据统计结果见表A.1，方法2数据统计结果见表A.2。

表A.1 方法一实验室间数据统计结果

| 元素 | 水平 | 结果可接受的实验室个数 | 质量分数平均值*w*/% | 重复性标准差*Sr* | 再现性标准差*SR* | 重复性限*r*/% | 再现性限*R*/% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sb | 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 |

表A.2 方法二实验室间数据统计结果

| 元素 | 水平 | 结果可接受的实验室个数 | 质量分数平均值*w*/% | 重复性标准差*Sr* | 再现性标准差*SR* | 重复性限*r*/% | 再现性限*R*/% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sb | 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 |