



中华人民共和国国家标准

GB/T 1819.6—2004
代替 GB/T 1825—1979

锡精矿化学分析方法 锑量的测定 孔雀绿分光光度法和 火焰原子吸收光谱法

Methods for chemical analysis of tin concentrates—
Determination of antimony content—The malachite green spectrometric
method and the flame atomic absorption spectrometric method

2004-02-05 发布

2004-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准是对 GB/T 1825—1979《锡精矿中铋量的测定(孔雀绿吸光光度法)》的修订。修订的主要内容是:对孔雀绿分光光度法进行了重新确认,只进行编辑性修改,列为方法 1,测定范围:0.005%~0.050%。增加火焰原子吸收光谱法,列为方法 2,测定范围:≥0.050%~5.00%。

本标准自实施之日起,同时代替 GB/T 1825—1979。

本标准中附录 A 是资料性附录。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责归口。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、柳州华锡集团有限责任公司负责起草。

本标准由柳州华锡集团有限责任公司起草。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、广西平桂飞碟公司冶炼厂参加起草。

本标准主要起草人:方法 1:李志芳、钟海珊、陈旭峰。方法 2:陈旭峰、杨柳文、农永萍;

本标准主要验证人:陈建华、李华立、戴玉玲、陈淑莲。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 1825—1979。

锡精矿化学分析方法

铈量的测定 孔雀绿分光光度法和火焰原子吸收光谱法

方法 1 孔雀绿分光光度法

1 范围

本标准规定了锡精矿中铈含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中铈含量的测定。测定范围:0.005%~0.050%。

2 方法原理

试料以过氧化钠分解,盐酸酸化,在盐酸介质中,铈的络阴离子与孔雀绿作用,所生成的绿色络合物被甲苯萃取,于分光光度计波长 635 nm 处,测其吸光度。

在萃取溶液中,如三氧化钨大于 0.5 mg,用柠檬酸掩蔽;铜大于 0.1 mg 时,用氨水分离。金、铊严重干扰测定,但锡精矿中含金、铊极微,可不予考虑。

3 试剂

3.1 过氧化钠。

3.2 柠檬酸。

3.3 无水硫酸钠。

3.4 甲苯。

3.5 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.6 磷酸(ρ 1.69 g/mL)。

3.7 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

3.8 盐酸(1+4)。

3.9 盐酸(1+9)。

3.10 磷酸(1+5)。

3.11 氨水(1+1)。

3.12 氨水(1+99)。

3.13 氯化亚锡溶液(100 g/L):称取 10 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加 20 mL 盐酸(3.5),温热溶解,稍冷,用水稀释至 100 mL,加纯锡数粒。

3.14 亚硝酸钠溶液(140 g/L)。

3.15 尿素溶液(400 g/L)。

3.16 孔雀绿溶液(2 g/L)。

3.17 铈标准贮存溶液:称取 0.274 2 g 酒石酸铈钾($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)置于 250 mL 烧杯中,加 100 mL 盐酸(3.8),搅拌溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(3.8)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铈。

3.18 铈标准溶液:移取 25.00 mL 铈标准贮存溶液(3.17)于 500 mL 容量瓶中,用盐酸(3.8)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 5 μg 铈。

4 试样

4.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

4.2 试样应在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 1 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

5 分析步骤

5.1 试料

称取 0.5 g 试样(4),精确至 0.000 1 g。

5.2 测定次数

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4 测定

5.4.1 将试料(5.1)置于 15 mL 刚玉坩埚中,加 2.5 g 过氧化钠,用细玻璃棒小心搅匀后,用小毛刷扫净玻璃棒(或用小片滤纸拭净,投入坩埚)。置于已升温至 500°C 的箱式电阻炉中,继续升温至 $650^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$,熔融至红色透明,取出坩埚,冷却。将坩埚放入盖有表皿的 250 mL 烧杯中,用水浸出熔融物,洗净坩埚并取出。

5.4.1.1 含三氧化钨小于 2%的试料,按 5.4.2 条进行。

5.4.1.2 含三氧化钨不小于 2%的试料,加 2 g 柠檬酸,摇匀。

5.4.2 以盐酸(3.5)酸化

5.4.2.1 含铜小于 0.4%的试料,按 5.4.3 条进行。

5.4.2.2 含铜不小于 0.4%的试料,在摇动下,滴加氨水(3.11)至生成氢氧化物沉淀,并过量 10 mL。将沉淀过滤,用氨水(3.12)洗涤烧杯和沉淀 2 次,用盐酸(3.8)溶解沉淀于 100 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,混匀。以下按 5.4.4 条进行。

5.4.3 加入 25 mL 盐酸(3.5),用水洗净表皿。将溶液移入 100 mL 容量瓶中,用盐酸(3.9)洗净烧杯,冷却。用水稀释至刻度,混匀。

5.4.4 移取 5.00 mL 试液,置于 100 mL 烧杯中,加 5 mL 盐酸(3.5)。

5.4.5 在电炉上加热至 60°C 左右,滴加氯化亚锡溶液还原至溶液的黄色褪去,并过量 2 滴,冷却。加 1.0 mL 亚硝酸钠溶液,静置 2 min,加 1.5 mL 尿素溶液,振摇 0.5 min~1 min 使气泡逸尽,将溶液移入预先盛有 20.00 mL 甲苯的 125 mL 梨形分液漏斗中,烧杯用 20 mL 磷酸(3.10)冲洗 2 次,并入分液漏斗中。加 0.5 mL 孔雀绿溶液,振荡 1 min。静置分层后,弃去下层水相。在甲苯中加 0.3 g 无水硫酸钠,摇动片刻。

5.4.6 将部分有机相移入 1 cm 吸收皿中,以甲苯为参比,于分光光度计波长 635 nm 处,测量其吸光度。减去试料空白试验溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铈量。

5.5 工作曲线的绘制

5.5.1 移取 0.00,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 铈标准溶液,分别置于一组 100 mL 烧杯中,各用盐酸(3.8)稀释至 5 mL,加 5 mL 盐酸(3.5),以下按 5.4.5 条进行。

5.5.2 移取系列标准溶液的部分有机相于 1 cm 吸收皿中,以甲苯为参比,于分光光度计波长 635 nm 处,测量其吸光度,减去试剂空白溶液的吸光度,以铈量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

按式(1)计算铈含量 $w(\text{sb})(\%)$:

$$w(\text{sb}) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 m_1 ——从工作曲线上查得的铈量，单位为微克(μg)；
 V_0 ——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)；
 m_0 ——试料的质量，单位为克(g)。
 所得结果表示至三位小数。

7 精密度

7.1 重复性条款

$w(\text{sb})(\%)$:	0.007	0.023	0.074
$r(\%)$:	0.002	0.003	0.004

7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 1 所列允许差。

表 1%

$w(\text{sb})$	允许差
0.005~0.010	0.003
>0.010~0.050	0.005

方法 2 火焰原子吸收光谱法

8 范围

本标准规定了锡精矿中铈含量的测定方法。
 本标准适用于锡精矿中铈含量的测定。测定范围：>0.050%~5.00%。

9 方法原理

试料以王水分解，在稀王水介质中，于原子吸收光谱仪波长 217.6 nm 处，测量其吸光度。
 含钨高的锡精矿试料，可用柠檬酸掩蔽；如试料中含银高，可以适当提高王水介质的浓度进行测定。

10 试剂

- 10.1 柠檬酸。
- 10.2 盐酸(ρ1.19 g/mL)。
- 10.3 硝酸(ρ1.42 g/mL)。
- 10.4 王水(3 体积盐酸+1 体积硝酸)。
- 10.5 王水(1+1)。
- 10.6 铈标准贮存溶液：称取 0.598 6 g 三氧化二铈(99.99%)溶解于 50 mL 盐酸中，转移至 500 mL 容量瓶中，加入 50 mL 盐酸，用水稀释至刻度，混匀，此溶液 1 mL 含 1 mg 铈。
- 10.7 铈标准溶液：移取 25.00 mL 铈标准贮存溶液(10.6)于 250 mL 容量瓶中，加入 25 mL 盐酸，用水稀释至刻度，混匀，此溶液 1 mL 含 100 μg 铈。

11 仪器

原子吸收光谱仪，附铈空心阴极灯。

- 在仪器最佳工作条件下,凡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,铈的特征浓度应不大于 0.075 $\mu\text{g/mL}$ 。
 - 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:将工作曲线按浓度等分成 5 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 0.7。
 - 仪器工作条件见附录 A(资料性附录)。

12 试样

- 12.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。
- 12.2 试样应在 105℃±5℃烘箱中烘 1 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

13 分析步骤

13.1 试料

按表 2 称取试样(12),精确至 0.000 1 g。

表 2

铈含量/%	试料/g	分取试液体积/mL
>0.050~0.20	0.2	全量
>0.20~1.00	0.2	10
>1.00~5.00	0.2	2

13.2 测定次数

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

13.3 空白试验

随同试料做空白试验。

13.4 测定

13.4.1 将试料(13.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 7mL 盐酸,盖上表皿,加热溶解 2 min~3 min,加入 2 mL 硝酸,低温溶解蒸发至体积为 5 mL~6 mL 左右,取下冷却,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

注: 含钨 1%以上,在加入盐酸之前,加入 2 g 柠檬酸,用少量水润湿溶解;含银高的精矿可以在提高王水浓度一倍的溶液中进行测定。

13.4.1.1 铈含量≤0.20%的试料

按 13.4.2 条进行。

13.4.1.2 铈含量>0.20%~5.00%的试料

按表 2 分取试液于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 王水(10.5),用水稀释至刻度,混匀。

13.4.2 使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 217.6 nm 处,以水调零,与测量标准溶液系列的同时,测量其吸光度,减去随同试料的空白试验溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铈浓度。

13.5 工作曲线的绘制

13.5.1 移取 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00,7.00,8.00 mL 铈标准溶液,分别置于一组 100 mL 容量瓶中,各加入 20 mL 王水(10.5),用水稀释至刻度,混匀。

13.5.2 使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 217.6 nm 处,以水调零,测量系列标准溶液的吸光度。减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度,以铈的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作

曲线。

14 分析结果的计算

按式(2)计算铈含量 $w(\text{sb})(\%)$ ：

$$w(\text{sb}) = \frac{c \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

c ——从工作曲线上查得的铈浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

V_0 ——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 ——测量时试液体积,单位为毫升(mL)；

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至两位小数。若铈含量小于 1.00% 时,表示至三位小数。

15 精密度

15.1 重复性条款

$w(\text{sb})(\%)$: 0.31 1.50
 $r(\%)$: 0.03 0.08

15.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

表 3 %

$w(\text{sb})$	允许差
$>0.050\sim0.100$	0.015
$>0.100\sim0.200$	0.025
$>0.200\sim0.500$	0.040
$>0.500\sim1.00$	0.065
$>1.00\sim3.00$	0.10
$>3.00\sim5.00$	0.15

附 录 A
(资料性附录)
仪器工作条件

使用 WFX-1C 型原子吸收光谱仪测定锑量的参考工作条件如表 A. 1。

表 A. 1

波长/ nm	灯电流/ mA	单色器通带/ nm	燃烧器高度/ mm	空气流量/ (L/min)	乙炔流量/ (L/min)
217.6	1	0.2	5	5.0~6.0	1.1
