

## 前 言

本标准是对 GB/T 1820—1979《锡精矿中锡量的测定 铍载-过氧化钠熔融碘量法》的修订。

本标准与 GB/T 1820—1979 相比,主要有如下变动:

——采用还原性熔剂锌粉-硼砂-硼酸熔融分解锡精矿;

——扩大了直接测定的杂质元素允许量;

——测定范围修订为: $>30.00\%$ 。

本标准自实施之日起,同时代替 GB/T 1820—1979。

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。

本标准由云南锡业集团有限责任公司起草。

本标准由柳州华锡集团有限责任公司、广西平桂飞碟公司冶炼厂、湖南香花岭锡业有限责任公司参加起草。

本标准主要起草人:张红玲、杨自华、白健、高青、王燕玲、万琼蓉。

本标准主要验证人:韦师、赵志海、李洁、沈福志。

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 1820—1979。

## 锡精矿化学分析方法

### 锡量的测定 碘酸钾滴定法

#### 1 范围

本标准规定了锡精矿中锡含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中锡含量的测定。测定范围： $>30.00\%$ 。

#### 2 方法原理

试料以盐酸、氯酸钾分解，以氯化物形式挥发除砷。在乙二胺四乙酸二钠存在下，以氢氧化铍作载体，用氨水使锡沉淀，与铜、钨、铋、铊等元素分离。灰化沉淀，以锌粉-硼砂-硼酸熔融，盐酸浸取，用铁粉和铝粒将锡还原为二价。以淀粉作指示剂，用碘酸钾标准滴定溶液滴定试液呈浅蓝色为终点。

#### 3 试剂

- 3.1 锌粉(工业纯,粒度为  $0.074\sim 0.18\text{ mm}$ )。
- 3.2 还原铁粉。
- 3.3 铝粒( $>99.5\%$ )。
- 3.4 氯酸钾。
- 3.5 硫酸联胺。
- 3.6 溴化钾。
- 3.7 硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )。
- 3.8 硼酸。
- 3.9 氯化钠。
- 3.10 氢氧化钠。
- 3.11 盐酸( $\rho\ 1.19\text{ g/mL}$ )。
- 3.12 过氧化氢( $30\%$ )。
- 3.13 氨水( $\rho\ 0.90\text{ g/mL}$ )。
- 3.14 锌粉-硼砂-硼酸混合熔剂:取  $20\text{ g}$  硼砂、 $10\text{ g}$  硼酸,在乳钵中磨细后,加  $90\text{ g}$  工业锌粉混匀,放入瓷盘中,置于  $100\sim 105^\circ\text{C}$  烘箱中烘  $1\text{ h}$ 、取出,冷后研磨、装入瓶中,密封保存。
- 3.15 盐酸溶液 [ $c(\text{HCl})=6.5\text{ mol/L}$ ]。
- 3.16 乙二胺四乙酸二钠( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ )溶液( $100\text{ g/L}$ )。
- 3.17 硫酸铍( $\text{BeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )溶液( $40\text{ g/L}$ )。
- 3.18 氨水-硝酸铵洗液:  $1\text{ g}$  硝酸铵溶于  $100\text{ mL}$  氨水( $1+99$ )中。
- 3.19 碘化钾溶液( $100\text{ g/L}$ )。
- 3.20 碘酸钾标准滴定溶液 [ $c(1/6\text{KIO}_3)=5\times 10^{-5}\text{ mol/mL}$ ]
  - 3.20.1 配制:称取  $1.8\text{ g}$  碘酸钾、 $9\text{ g}$  碘化钾、 $0.3\text{ g}$  氢氧化钠,置于  $500\text{ mL}$  烧杯中,加入  $200\text{ mL}$  水,加热至完全溶解,用玻璃棉将溶液过滤于  $1000\text{ mL}$  容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。
  - 3.20.2 标定:称取三份  $0.1200\text{ g}$  金属锡( $99.99\%$ ) ,置于  $300\text{ mL}$  锥形瓶中,随同做空白试验。加入  $1\text{ g}$  还原铁粉、 $80\text{ mL}$  盐酸溶液(3.15),低温加热至溶解完全,加入  $20\text{ mL}$  水,以下按 6.4.5~6.4.6 条进行标定。

按式(1)计算碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{m}{59.355 \times (V_1 - V_0)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $c$ ——碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每毫升(mol/mL);
- $m$ ——称取金属锡的质量,单位为克(g);
- $V_1$ ——标定时,滴定金属锡所消耗的碘酸钾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的碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

59.355——锡(1/2Sn)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

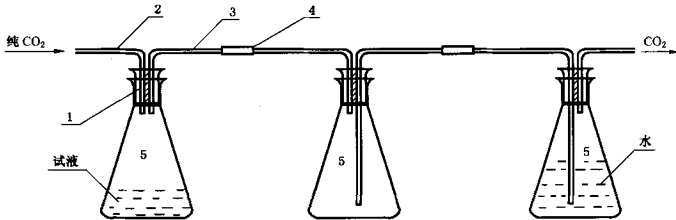
平行标定三份,其极差值不大于 $1 \times 10^{-7}$  mol/mL时,取其平均值,否则重新标定。

3.21 淀粉溶液(5 g/L)

3.21.1 称取 2.5 g 可溶性淀粉,置于 50 mL 烧杯中,称取 1 g 氢氧化钠置于盛有约 50 mL 蒸馏水的烧杯中,摇动溶解后,立即用少量水将可溶性淀粉移入氢氧化钠溶液中,摇动至试液清亮,用水稀释至 500 mL,混匀。

3.21.2 取 50 mL 淀粉溶液(3.21.1),置于 250 mL 烧杯中,加入 3 g 碘化钾,摇动至溶解(用时现配)。

4 还原装置(见图 1)



- 1——橡皮塞;
- 2,3——玻璃管;
- 4——橡皮管;
- 5——300 mL 锥形瓶。

图 1 还原装置图

5 试样

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

6 分析步骤

6.1 试料

称取 0.2 g 试样,精确至 0.000 1 g。

6.2 测定次数

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

- 6.4.1 将试料(6.1)置于250 mL烧杯中,加入2 g氯酸钾、20 mL盐酸(3.11),低温加热分解20 min。
- 6.4.2 加60 mL盐酸(3.15)、1 g硫酸联胺及0.3 g溴化钾,加热蒸发50 min以上,在蒸发过程中应补加盐酸(3.15),保持体积30 mL左右。取下稍冷,盖上表皿,滴加过氧化氢至出现棕红色的溴气。加10 mL EDTA溶液、5 mL硫酸铵溶液,以氨水中性和至pH9~10。以慢速滤纸加少许纸浆过滤,以氨水-硝酸铵洗液洗涤沉淀7~8次,并用带橡皮头的玻璃棒仔细擦洗烧杯,将沉淀全部移至滤纸上。再将沉淀连同滤纸移入5 mL高型刚玉坩埚(或瓷坩埚)中,烘干,灰化,冷却。

注:当试样中含砷量小于10 mg、含铜量小于1 mg、含三氧化钨量小于10 mg、含锡量小于2.5 mg时,可省去6.4.1~6.4.2条操作,直接将试料(6.1)置于盛有2 g混合熔剂的5 mL坩埚中,以下按6.4.3~6.4.6条操作。

- 6.4.3 加入2 g锌粉-硼砂-硼酸混合熔剂于坩埚中,用细玻璃棒小心搅匀,并用小毛刷扫净细玻璃棒,覆盖1 g混合熔剂,加盖1 g氯化钠,移入已升温至750℃箱式电阻炉中,升温至820℃熔融30 min,取出,冷却。

- 6.4.4 将坩埚移入预先加有1 g还原铁粉、1滴碘化钾溶液、100 mL盐酸(3.15)的300 mL锥形瓶中,连接于还原台上,用还原装置图中的橡皮塞塞紧试液瓶口,加热至熔块和铁粉溶解,通入纯二氧化碳气(市售)15 s。

注:还原装置也可用盖氏漏斗,按下述步骤进行:加入100 mL水,70 mL盐酸,2.0 g铝粒,盖上盛有碳酸氢钠饱和溶液的盖氏漏斗塞子,加热煮沸数分钟,待溶液澄清后,急速流水冷却至室温,在冷却过程中,须随时注意补充碳酸氢钠饱和溶液,以隔绝空气。

- 6.4.5 加入1 g铝粒,充分摇动锥形瓶,待剧烈反应过后剩余少量铝时,加热煮沸至大气泡产生,在二氧化碳气体保护下,将锥形瓶置于流水中冷却至室温。

- 6.4.6 取下试液瓶的橡皮塞。立即于试液中加入5 mL淀粉溶液(3.21.1),空白溶液中加入5 mL淀粉溶液(3.21.2);用碘酸钾标准滴定溶液滴定至试液呈浅蓝色即为终点。

## 7 分析结果的计算

按式(2)计算锡的含量  $w(\text{Sn})(\%)$ :

$$w(\text{Sn}) = \frac{c(V_s - V_0) \times 59.355}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$c$ ——碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每毫升(mol/mL);

$V_s$ ——测定时,滴定试料溶液所消耗碘酸钾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碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m_0$ ——试料的质量,单位为克(g);

59.355——锡(1/2Sn)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

所得结果表示至两位小数。

## 8 精密度

### 8.1 重复性条款

$w(\text{Sn})(\%)$ :	33.6	55.0	63.0
$r(\%)$ :	0.28	0.34	0.38

### 8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表2所列允许差。

表 2

%

$w(\text{Sn})$	允许差
$>30.00 \sim 40.00$	0.35
$>40.00$	0.40