

前 言

本标准是对 GB/T 1823—1979《锡精矿中铅量的测定》的修订。采用两种化学分析方法测定锡精矿中的铅量。

本标准方法 1 是对 GB/T 1823—1979《锡精矿中铅量的测定(二、极谱法)》的修订。采用火焰原子吸收光谱法测定铅量。测定范围:0.005%~5.00%。

本标准中方法 2 是对 GB/T 1823—1979《锡精矿中铅量的测定(一、EDTA 容量法)》的重新确认,只进行编辑性修改。测定范围修订为:>5.00%~30.00%。

本标准自实施之日起,同时代替 GB/T 1823—1979。

本标准附录 A 为资料性附录。

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、云南省有色地质局 308 队参加起草。

本标准主要起草人:方法 1:林信钊、王伟。方法 2:秦粤、林信钊。

本标准主要验证人:张云、田卫红、顾萍、陶维醇。

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 1823—1979。

锡精矿化学分析方法

铅量的测定 火焰原子吸收光谱法和 EDTA 滴定法

方法 1 火焰原子吸收光谱法

1 范围

本标准规定了锡精矿中铅含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中铅含量的测定。测定范围：0.005%~5.00%。

2 方法原理

试样以盐酸、硝酸分解，在稀盐酸介质中，使用空气—乙炔火焰于原子吸收光谱仪波长 283.3 nm 处，测量铅的吸光度。

3 试剂

3.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.3 盐酸(1+1)。

3.4 硝酸(1+1)。

3.5 铅标准贮存溶液：称取 0.500 0 g 金属铅($\geq 99.99\%$)于 250 mL 烧杯中，加 20 mL 硝酸(3.4)，盖上表皿，低温加热至完全溶解，煮沸驱除氮的氧化物，冷却至室温。移入 500 mL 容量瓶中，加入 20 mL 硝酸(3.4)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铅。

3.6 铅标准溶液：移取 25.00 mL 铅标准贮存溶液于 250 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸(3.4)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 铅。

4 仪器

原子吸收光谱仪，附铅空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能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，铅的特征浓度应不大于 0.12 μ g/mL。

——精密性：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)。

5 试样

5.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

5.2 试样应在 105 \pm 5 $^{\circ}$ 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

按表 1 称取试样(5),精确至 0.000 1 g。

表 1

铅含量/%	试料/g	试液总体积/mL	分取试液体积/mL	测量体积/mL
0.005~0.05	0.5	25	全量	25
>0.05~0.20	0.5	100	全量	100
>0.20~0.50	0.2	100	全量	100
>0.50~2.00	0.2	100	25.00	100
>2.00~5.00	0.2	100	10.00	100

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 150 mL 烧杯中,加入 15 mL 盐酸(3.1),盖上表皿,低温加热分解 10 min,加入 5 mL 硝酸(3.2),继续加热溶解并蒸至湿盐状,取下稍冷。

6.4.2 加入 10 mL 盐酸(3.3),微热溶解盐类,取下,用水吹洗表皿及杯壁,冷却至室温。

6.4.3 按表 1 将试液(6.4.2)移入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,干过滤。

6.4.4 按表 1 分取试液(6.4.3)置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸(3.3),用水稀释至刻度,混匀。

6.4.5 使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 283.3 nm 处,与标准溶液系列同时,以水调零,测定试液中铅的吸光度。所测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铅浓度。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 移取 0,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL 铅标准溶液,置于一组 100 mL 容量瓶中,各加入 10 mL 盐酸(3.3),以水稀释至刻度,混匀。

6.5.2 使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 283.3 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,以铅的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按式(1)计算铅含量 $w(\text{pb})(\%)$:

$$w(\text{pb}) = \frac{c \cdot V_0 \cdot V_2 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots \dots \dots (1)$$

式中:

c ——从工作曲线上查得铅的浓度,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。若铅含量小于 0.30% 时,表示至三位小数。

8 精密度

8.1 重复性条款

$w(\text{pb})(\%)$: 0.039 0.35 1.58

$r(\%)$: 0.002 0.02 0.04

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

%

$w(\text{pb})$	允许差
0.005~0.010	0.003
>0.010~0.050	0.005
>0.050~0.100	0.008
>0.100~0.30	0.015
>0.30~0.50	0.03
>0.50~1.00	0.05
>1.00~2.00	0.08
>2.00~3.00	0.10
>3.00~5.00	0.15

方法 2 EDTA 滴定法

9 范围

本标准规定了锡精矿中铅含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中铅含量的测定。测定范围： $>5.00\% \sim 30.00\%$ 。

10 方法原理

试料以盐酸、硝酸分解，在硫酸和硫酸钾存在下，使铅生成硫酸铅沉淀，与其他元素分离，然后将硫酸铅转化为乙酸铅，在 pH5.5~6.0 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中，以二甲酚橙为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定。

若试液中分别有大于 1 mg 钨、铋、锑，会干扰测定。在沉淀硫酸铅前滤除钨酸沉淀，加酒石酸络合锑，用氢溴酸挥发排除铋，即可消除干扰。大于 1 mg 钡干扰测定。

11 试剂

11.1 硫酸钾。

11.2 无水乙醇。

11.3 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)。

11.4 硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)。

11.5 氢溴酸($\rho 1.49 \text{ g/mL}$)。

11.6 过氧化氢(30%)。

11.7 盐酸(2+98)。

11.8 硫酸(1+1)。

- 11.9 柠檬酸钠溶液(100 g/L)。
- 11.10 酒石酸溶液(200 g/L)。
- 11.11 辛可宁溶液(100 g/L)。
- 11.12 硫酸—硫酸钾洗液:100 mL 硫酸(2+98)中含 0.5 g 硫酸钾。
- 11.13 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH5.5~6.0):称取 230 g 乙酸钠(CH₃COONa·3H₂O)溶于约 900 mL 水中,以冰乙酸调至 pH5.5~6.0,用水稀释至 1 000 mL,混匀。
- 11.14 二甲酚橙溶液(5 g/L):一周内使用。
- 11.15 铅标准溶液:称取 2.000 0 g 金属铅(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(1+3),加热溶解,煮沸驱尽氮的氧化物,冷却至室温。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 2 mg 铅。
- 11.16 乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)标准滴定溶液[c(EDTA)=1×10⁻⁵ mol/mL]。
- 11.16.1 配制:称取 3.72 g Na₂EDTA(Na₂H₂C₁₀H₁₂O₈N₂·2H₂O)溶于 1 000 mL 水中,混匀。
- 11.16.2 标定:移取三份与试样含铅量相近的铅标准溶液(11.15)25 mL~30 mL(约 50 mg~60 mg),置于 250 mL 烧杯中,加热蒸发至 1 mL~2 mL。以下按 13.4.2~13.4.6 条进行标定。

按式(2)计算 EDTA 标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{c_0 \cdot V_1 \times 10^{-3}}{207.2 \times V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- c—EDTA 标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每毫升(mol/mL);
- c₀—铅标准溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V₁—移取铅标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V₂—标定时,滴定金属铅所消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

207.2—铅的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

平行标定三份,其极差值不大于 3×10⁻⁸ mol/mL 时,取其平均值,否则重新标定。

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 3 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 3

φ(pb)/%	试料/g
>5.00~10.00	0.5
>10.00~15.00	0.4
>15.00~20.00	0.3
>20.00~30.00	0.2

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250 mL烧杯中,加入少许水润湿试样,加15 mL盐酸(11.3),盖上表皿,加热煮沸10 min~20 min,加入5 mL硝酸,继续加热溶解并蒸至体积1 mL~2 mL。

注1: 若试样中含钨量大于1 mg,在试料加盐酸、硝酸分解至3 mL~5 mL时,加45 mL沸水及2 mL辛可宁溶液,煮沸,放置片刻,用慢速滤纸过滤到250 mL烧杯中,用盐酸(11.7)洗涤烧杯及沉淀至无黄色铁离子(III),弃去残渣,将滤液蒸发至1 mL~2 mL,以下按13.4.2~13.4.6条进行。

注2: 试料中含铋量大于1 mg,或含铋、锡量大于1 mg时,在试料加盐酸、硝酸分解后,蒸干,冷却。加1 mL~2 mL盐酸(11.3),3 mL~5 mL氢溴酸,低温加热蒸干后,再加热到近250℃,至黄烟雾冒尽。视铋含量多少,必要时如上重复操作,直至杯壁无黄色溴化铋附着为止,冷却。加2 mL~3 mL盐酸(11.3),几滴过氧化氢,低温蒸干。加1 mL~2 mL盐酸(11.3)。以下按13.4.2~13.4.6条进行。

注3: 试料中仅含锡大于1 mg时,而钨、铋皆低的情况下,可在试料加盐酸、硝酸分解后蒸至1 mL~2 mL时,迅速加10 mL酒石酸溶液,加热使盐类溶解,加35 mL沸水。以下按13.4.3~13.4.6条进行。

13.4.2 以45 mL沸水冲洗表皿及杯壁,加热溶解盐类。

13.4.3 加入5 mL硫酸,摇匀,加2 g硫酸钾,加热煮沸10 min,冷却。以5 mL无水乙醇冲洗表皿及杯壁,混匀,放置1 h。

13.4.4 以少量水冲洗表皿,取下,用慢速滤纸过滤,用硫酸-硫酸钾洗液洗涤烧杯4次~5次,洗涤滤纸及沉淀各10次~13次。

13.4.5 将滤纸连同沉淀移入原烧杯中,加30 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液,盖上表皿,加热5 min左右,取下,以水冲洗表皿及杯壁,冷却至室温。

13.4.6 加入80 mL水,加5 mL柠檬酸钠溶液,加4滴二甲酚橙溶液,用EDTA标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变亮黄色为终点。

14 分析结果的计算

按式(3)计算铅含量 $w(\text{pb})(\%)$:

$$w(\text{pb}) = \frac{c(V_s - V_0) \times 207.2}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c ——EDTA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EDTA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EDTA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);

207.2——铅的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

所得结果表示至两位小数。

15 精密度

15.1 重复性条款

$w(\text{pb})(\%)$: 5.48 19.26

$r(\%)$: 0.19 0.29

15.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表4所列允许差。

表4

%

$w(\text{pb})$	允许差
>5.00~10.00	0.20
>10.00~30.00	0.30

附录 A
(资料性附录)
仪器工作条件

使用 WFX—1D 型原子吸收光谱仪测定铅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)
283.3	2	0.2	5	5.5~6	1.4