

## 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( $\rho$ 1.19 g/mL)。

3.6 磷酸( $\rho$ 1.69 g/mL)。

3.7 氨水( $\rho$ 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( $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )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  $\mu\text{g}$  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  $\mu\text{g}$  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  $500^{\circ}\text{C}$  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  $60^{\circ}\text{C}$  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( $\mu\text{g}$ );

$V_0$ ——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( $\rho$ 1.19 g/mL)。

10.3 硝酸( $\rho$ 1.42 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  $\mu\text{g}$  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  $0.074 \text{ mm}$ 。

12.2 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。

## 13 分析步骤

### 13.1 试料

按表 2 称取试样(12),精确至  $0.0001 \text{ g}$ 。

表 2

铈含量/%	试料/g	分取试液体积/mL
$>0.050 \sim 0.20$	0.2	全量
$>0.20 \sim 1.00$	0.2	10
$>1.00 \sim 5.00$	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 7 mL 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 $\leq 0.20\%$ 的试料

按 13.4.2 条进行。

#### 13.4.1.2 铈含量 $> 0.20\% \sim 5.00\%$ 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  $217.6 \text{ nm}$  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  $217.6 \text{ nm}$  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  $w(\text{sb})(\%)$ ：

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

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( $\text{mL}$ )；
- $V_1$ ——分取试液体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )；
- $V_2$ ——测量时试液体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )；
- $m_0$ ——试料的质量,单位为克( $\text{g}$ )。

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
>0.050~0.100	0.015
>0.100~0.200	0.025
>0.200~0.500	0.040
>0.500~1.00	0.065
>1.00~3.00	0.10
>3.00~5.00	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铈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