

前 言

本标准采用两种化学分析方法测定铅及铅合金中的锡含量。其中方法1是对GB/T 4103.2—1983《铅基合金化学分析方法 邻苯二酚紫-十六烷基三甲基溴化铵光度法测定锡量》、GB/T 472.6—1984《铅锭化学分析方法 邻苯二酚紫-溴化十六烷基三甲基铵分光光度法测定锡量》的修订；方法2是对GB/T 4103.1—1983《铅基合金化学分析方法 碘量法测定锡量》的重新确认，只进行编辑性修改。

本标准遵守：

GB/T 1.1—1993 标准化工作导则 第1单元：标准的起草与表述规则 第1部分：标准编写的基本规定

GB/T 1.4—1988 标准化工作导则 化学分析方法标准编写规定

GB/T 1467—1978 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB/T 7729—1987 冶金产品化学分析 分光光度法通则

GB/T 17433—1998 冶金产品化学分析基础术语

本标准自生效之日起，代替GB/T 4103.1—1983、GB/T 4103.2—1983、GB/T 472.6—1984。

本标准由国家有色金属工业局提出。

本标准由中国有色金属工业标准计量质量研究所归口。

本标准由沈阳冶炼厂、白银有色金属公司西北铜加工厂负责起草。

本标准方法1由白银有色金属公司西北铜加工厂起草；方法2由北京有色金属熔炼厂起草。

本标准方法1主要起草人：潘 峰；方法2主要起草人：黄美林、李继和。

HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

中华人民共和国国家标准

铅及铅合金化学分析方法 锡量的测定

GB/T 4103.1—2000

代替 GB/T 4103.1—1983
GB/T 4103.2—1983
GB/T 472.6—1984

Methods for chemical analysis of lead and lead alloys
—Determination of tin content

方法 1 邻苯二酚紫-溴化十六烷基三甲基铵分光光度法测定锡量

1 范围

本标准规定了铅及铅合金中锡含量的测定方法。

本标准适用于铅及铅合金中锡含量的测定。测定范围:0.000 50%~1.00%。

2 方法提要

试料用硝酸和柠檬酸溶解。使铅成硫酸铅沉淀分离。在硝酸-柠檬酸介质中,加入邻苯二酚紫、溴化十六烷基三甲基铵与锡生成络合物,于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸光度。

3 试剂

- 3.1 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 3.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 3.3 硫酸(1+4)。
- 3.4 硫酸(1+99)。
- 3.5 硝酸(1+2)。
- 3.6 溶样酸:称取 25 g 柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)溶解于 100 mL 硝酸(3+7)中。
- 3.7 混合酸:称取 50 g 柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$),用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2),以水稀释至刻度,混匀。
- 3.8 乳酸(1+4)。
- 3.9 柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)溶液(250 g/L)。
- 3.10 硫脲溶液(20 g/L)。
- 3.11 抗坏血酸溶液(40 g/L)。
- 3.12 邻苯二酚紫溶液(0.18 g/L)。
- 3.13 溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)溶液(0.3 g/L):溶解在热水中,温度低时如有沉淀析出,可加热溶解后继续使用。
- 3.14 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$,即 Na_2EDTA)溶液(37 g/L)。
- 3.15 锡标准贮存溶液:称取 0.250 0 g 纯锡,置于 200 mL 烧杯中,盖上表面皿,加入 5 mL 盐酸(1+1),滴加过氧化氢(ρ 1.10 g/mL)使锡完全溶解,煮沸使过氧化氢分解,冷却。以水洗涤表面皿及杯壁,移入 500 mL 容量瓶中,加 20 g 柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$),100 mL 硝酸(3.2),混匀,使柠檬酸溶解,以水稀释至

国家质量技术监督局 2000-08-28 批准

2000-12-01 实施

刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 500 μg 锡。

3.16 锡标准溶液:移取 5.00 mL 锡标准贮存溶液(3.15)于 500 mL 容量瓶中,用混合酸(3.7)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 5 μg 锡。

4 仪器

分光光度计。

5 分析步骤

5.1 试料

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 1

锡含量, %	试料量, g	溶解用酸, mL		分取比	分取后补加酸量, mL	
		溶样酸	硝酸(3.5)		溶解酸	硫酸(3.1)
0.000 50~0.002 5	1.0	1	15	全量	0	0
>0.002 5~0.005 0	1.0	2	15	50/100	0	1
>0.005 0~0.025	0.4	20	0	25/100	0	2
>0.025~0.12	0.2	10	0	10/100	2	2
>0.12~0.50	0.1	20	0	10/200	2	2
>0.50~1.00	0.1	20	0	5/200	2	2

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

5.2 空白试验

称取 2 份试样,其中 1 份进行至 5.3.7 条时,向溶液中加入 0.5 mL Na_2EDTA 溶液,留此作参比溶液。

5.3 测定

5.3.1 将试料(5.1)置于 200 mL 烧杯中,锡量不大于 0.002 5% 称取 2 份试样;锡量大于 0.002 5% 称取 1 份试样。按表 1 加入溶样酸及硝酸(3.5),低温加热溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷却。用水洗涤表皿及杯壁,加水至体积约 30 mL。

5.3.2 加入 20 mL 硫酸(3.3),混匀,冷却。用慢速定量滤纸将滤液过滤于 200 mL 烧杯中,含锡量大于 0.002 5% 的试料,按表 1 过滤于相应的容量瓶中,用硫酸(3.4)洗涤烧杯及沉淀 7~8 次,并用硫酸(3.4)稀释至刻度,混匀。

5.3.3 按表 1 取全量的 2 份试液,直接按 5.3.4 条进行。锡量大于 0.002 5% 的试料分取 2 份试液于 200 mL 烧杯中,按表 1 补加溶样酸及硫酸(3.1)。

5.3.4 加热蒸发至溶液刚产生泡沫时,盖上表皿,移至高温处蒸发至溶液冒白烟。用吸量管沿杯壁加入 0.5 mL 左右硝酸(3.2),混匀。待棕色烟退去,取下烧杯。稍冷,用 1 mL 硝酸(3.2)洗涤表皿,加热、混匀。蒸发至 1 mL 左右,再加入约 0.3 mL 硝酸(3.2),混匀,加热至冒白烟。重复加硝酸操作,在少量硫酸存在下将柠檬酸完全炭化。蒸发至杯底及杯壁均无硫酸烟,再加热杯壁不同位置 30 min。

5.3.5 根据试液中含锡量加入不同量的柠檬酸溶液。

锡量不大于 4.5 mg 时,加 4 mL;锡量 4.5~10.8 mg 时加 5 mL;锡量大于 10.8 mg 时加 6 mL。加热溶解盐类,冷却。

5.3.6 将溶液移入预先盛有 6 mL 混合酸的 50 mL 容量瓶中,铅银合金加 2.5 mL 砷脉溶液。

5.3.7 向 1 份试液中加入 0.5 mL Na_2EDTA 溶液(此为补偿溶液)。另 1 份试液直接按 5.3.8 条进行。

5.3.8 向溶液中加入 2.5 mL 抗坏血酸溶液,2.5 mL 乳酸,5 mL 邻苯二酚紫溶液,5 mL CTMAB 溶液,每加 1 种试剂均须混匀。以水稀释至刻度,混匀,放置 10 min。

5.3.9 将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以补偿溶液(5.3.7)为参比,于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的锡量。

5.4 工作曲线的绘制

5.4.1 移取 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 锡标准溶液于一组 50 mL 容量瓶中,分别加入 6.0,5.0,4.0,3.0,2.0,1.0 mL 混合酸,加 4 mL 柠檬酸溶液,以下按 5.3.8 条进行。

5.4.2 将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸光度。以锡量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6 分析结果的表述

按式(1)计算锡的百分含量:

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

式中: m_1 ——从工作曲线上查得的锡量, μg ;

V_0 ——试液总体积, mL;

V_1 ——分取试液体积, mL;

m_0 ——试料的质量, g。

所得结果表示至二位小数。若锡含量小于 0.10% 时,表示至三位小数;小于 0.010% 时表示至四位小数;小于 0.001 0% 时表示至五位小数。

7 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2

锡含量	允许差
0.000 50~0.001 5	0.000 20
>0.001 5~0.003 0	0.000 4
>0.003 0~0.006 0	0.000 6
>0.006 0~0.025	0.001 2
>0.025~0.080	0.008
>0.080~0.20	0.015
>0.20~0.60	0.03
>0.60~1.00	0.08

方法 2 碘酸钾滴定法测定锡量

8 范围

本标准规定了铅及铅合金中锡含量的测定方法。

本标准适用于铅及铅合金中锡含量的测定。测定范围: >1.00%~15.50%。

9 方法提要

试料用硫酸溶解,在盐酸溶液中用铝片将四价锡还原为二价锡。以淀粉为指示剂,用碘酸钾标准滴定溶液滴定。

10 试剂

- 10.1 铝片。
- 10.2 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 10.3 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 10.4 碳酸氢钠饱和溶液。
- 10.5 碘酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6KIO_3) = 0.033 \text{ mol/L}$]。

10.5.1 配制

称取 3.567 g 碘酸钾(优级纯)于含有 2 g 氢氧化钠及 10 g 碘化钾约 200 mL 水中,待溶解后,用水稀释至 3 000 mL,混匀。

10.5.2 标定

称 0.050 0 g 纯锡(>99.95%)于 500 mL 锥形瓶中,以下按 12.3.2~12.3.4 条进行。随同标定做空白试验。

按式(2)计算碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{m_1}{(V_2 - V_1) \times 0.05934} \dots\dots\dots(2)$$

式中: c ——碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_2 ——标定时试液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——标定时空白试验溶液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

m_1 ——锡的质量, g;

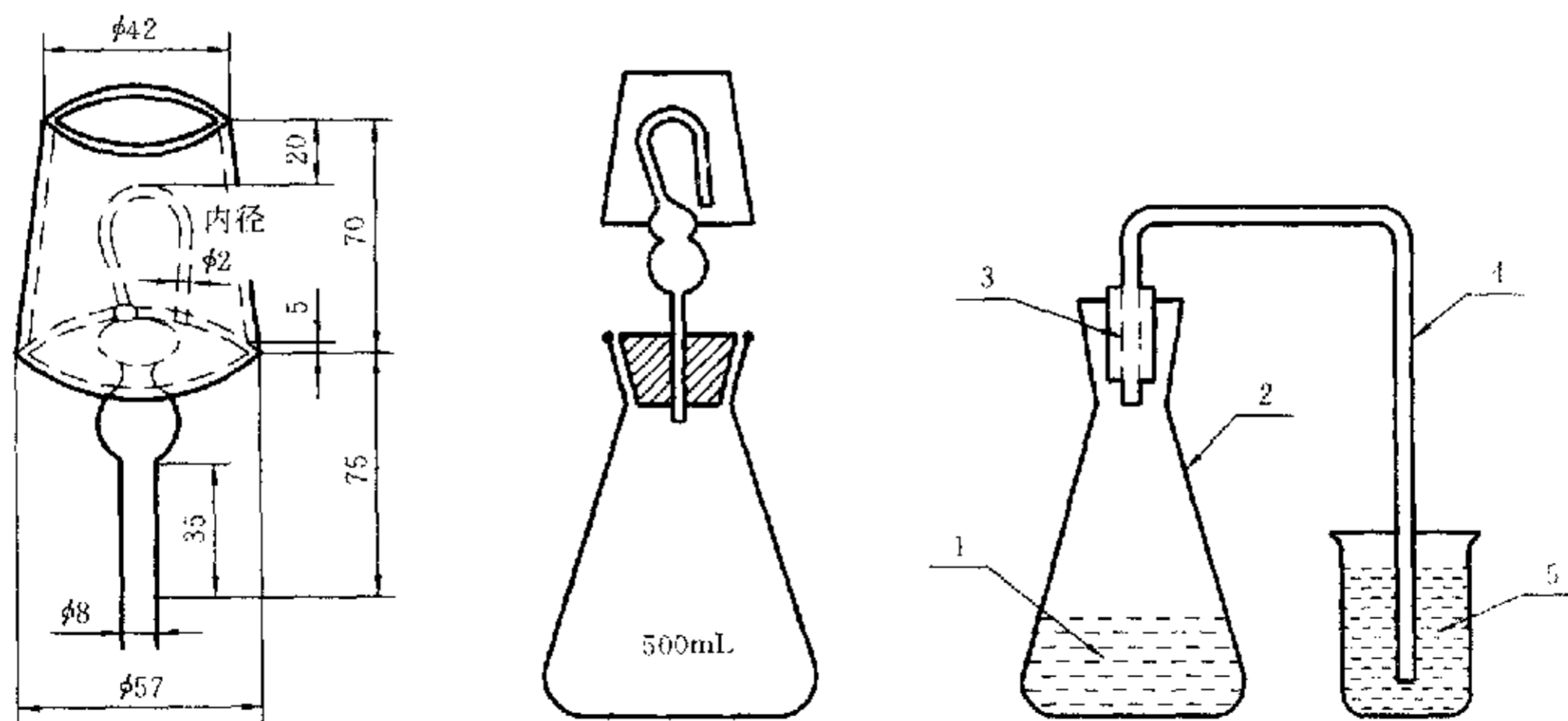
0.059 34——与 1.00 mL 碘酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6KIO_3) = 1.00 \text{ mol/L}$] 相当的锡的质量, g/mol。

取 3 份进行标定,其标定所消耗碘酸钾标准滴定溶液体积的极差不超过 0.10 mL,取其平均值。否则重新标定。

10.6 淀粉溶液:称取 1.0 g 可溶性淀粉于 200 mL 烧杯中,加少许水搅匀,将其倒入 100 mL 沸水中,煮沸,冷却。

11 仪器

锡还原装置,见图 1。



1—锡溶液;2—锥形瓶;3—橡皮管;4—玻璃管;5—碳酸氢钠饱和溶液

图 1 锡还原装置示意图

12 分析步骤

12.1 试料

按表 3 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 3

锡含量, %	试料量, g
>1.00~4.00	1.5
>4.00~6.00	1.0
>6.00~12.00	0.5
>12.00~15.50	0.3

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

12.2 空白试验

随同试料做空白试验。

12.3 测定

12.3.1 将试料(12.1)置于 500 mL 锥形瓶中。

12.3.2 加入 20 mL 硫酸,加热溶解至冒硫酸烟,取下,冷却。

12.3.3 加入 100 mL 水,70 mL 盐酸,2.0 g 铝片,按示意图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。

12.3.4 取下盖氏漏斗,向锥形瓶中迅速加入 5 mL 淀粉溶液,用碘酸钾标准滴定溶液滴定至溶液恰呈浅蓝色为终点。

13 分析结果的表述

按式(3)计算锡的百分含量:

$$\text{Sn}(\%) = \frac{c(V_3 - V_0) \times 0.05934}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_3 ——测定时滴定试液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积, 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, mL;

m_0 ——试料的质量, g;

0.05934——与 1.00 mL 碘酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6\text{KIO}_3) = 1.00 \text{ mol/L}$] 相当的锡的质量, g/mol。

所得结果表示至二位小数。

14 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4

锡含量	允许差
>1.00~5.00	0.10
>5.00~12.00	0.20
>12.00~15.50	0.25