

中华人民共和国国家标准

铅及铅合金化学分析方法 锑量的测定

GB/T 4103.2 2000

代替 GB/T 4103.3-1983
GB/T 4103.1-1983
GB/T 172.5-1984

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

方法1 结晶紫分光光度法测定锑量

1 范围

本标准规定了铅及铅合金中锑含量的测定方法。

本标准适用于铅及铅合金中锑含量的测定。测定范围：0.000 30%~0.060%。

2 方法提要

试料用硝酸或硫酸-硫酸钾溶解，加硫酸或盐酸使主量铅生成硫酸铅或氯化铅沉淀，分离除去。在盐酸介质中，用甲苯萃取锑氯络阴离子与结晶紫生成的蓝色络合物，于分光光度计波长 610 nm 处测量其吸光度。试料中若含铊，则使锑与铁生成氢氧化物的共沉淀与其分离。

3 试剂

- 3.1 无水硫酸钠。
- 3.2 硫酸钾。
- 3.3 甲苯。
- 3.4 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 3.5 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 3.6 盐酸(1+1)。
- 3.7 硫酸(1+3)。
- 3.8 硫酸(1+99)。
- 3.9 硝酸(1+3)。
- 3.10 磷酸(1+4)。
- 3.11 硫脲溶液(500 g/L)。
- 3.12 亚硝酸钠溶液(100 g/L)。
- 3.13 氯化铵饱和溶液。
- 3.14 氯化铵溶液(10 g/L)。
- 3.15 氨水(1+1)。
- 3.16 三氯化铁溶液(10 g/L)：称取 1.0 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)于 50 mL 盐酸(3.6)溶解后，用盐酸(3.6)稀释至 100 mL。
- 3.17 氯化亚锡溶液(100 g/L)：称取 10.0 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，于 50 mL 盐酸(3.6)微热溶解

国家质量技术监督局 2000 08 28 批准

2000 12 01 实施

后,用盐酸(3.6)稀释 100 mL。用时现配。

3.18 结晶紫溶液(2 g/L)。

3.19 铈标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 纯铈,置于 200 mL 烧杯中,加入 10 mL 硫酸(3.5),加热至完全溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 180 mL 硫酸(1+1),冷却,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 铈。

3.20 铈标准溶液:移取 25.00 mL 铈标准贮存溶液于 500 mL 容量瓶中,用盐酸(3.6)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 5 μ g 铈。

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

铈含量, %	试料量, g	溶料硝酸 (3.9)量, mL	试液总体积 mL	容量瓶预先加入 硫酸(3.7)量, mL	分取试液体积 mL
0.000 30~0.001 0	5.0	40	100	20	25.00
>0.001 0~0.004 0	2.5	30	50	15	10.00
>0.004 0~0.010	1.0	15	50	10	10.00
>0.010~0.030	0.5	10	50	10	5.00
>0.030~0.060	0.3	10	50	10	5.00

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

5.2 空白试验

随同试样做空白试验。

5.3 测定

5.3.1 试料溶解

5.3.1.1 纯铅及除铅锡合金以外的铅合金

5.3.1.1.1 将试料(5.1)置于 200 mL 烧杯中,按表 1 加入硝酸,低温加热溶解,煮沸除去氮的氧化物,冷却。试料中若含铈,以下按附录 A 进行处理。

5.3.1.1.2 用水冲洗表皿及杯壁,按表 1 移入预先盛有硫酸(3.7)的容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,静置 5 min。

5.3.1.1.3 按表 1 分取上层清液于 200 mL 烧杯中,加 8 mL 硫酸(3.7),加热蒸发以至冒白烟并近干(保持潮湿)冷却。

5.3.1.1.4 加 10 mL 盐酸(3.6),低温加热溶解盐类,冷却,移入 125 mL 分液漏斗中,用 10 mL 盐酸(3.6)分次洗涤烧杯,洗液合并于分液漏斗中。

5.3.1.2 铅锡合金

5.3.1.2.1 将试料(5.1)置于 200 mL 烧杯中,加 1 g 硫酸钾,10 mL 硫酸(3.5),高温加热至试料完全溶解,移烧杯至温度稍低处蒸发至干,稍冷,加 10 mL 盐酸(3.6)低温加热溶解盐类,冷却。试料中若含铈,则按附录 A 处理。

5.3.1.2.2 按表 1 将溶液移入容量瓶中,用盐酸(3.6)洗涤表皿及烧杯,洗液合并于容量瓶中,用盐酸(3.6)稀释至刻度,混匀,静置 5 min。

5.3.1.2.3 按表 1 分取上层清液于 125 mL 分液漏斗中,补加盐酸(3.6)至体积为 20 mL。

5.3.2 萃取

加 12 滴氯化亚锡溶液,混匀,放置 5 min。加 2 mL 亚硝酸钠溶液,混匀,放置 2 min,加 0.50 mL 硫脲溶液,摇 10 s,立即加 50 mL 水(不摇),0.50 mL 结晶紫溶液,25.00 mL 甲苯,振荡 1 min,静置 5 min,弃去水相。

5.3.3 测量

加 1 g 无水硫酸钠,摇动数次。将部分溶液移入 1 cm 吸收皿中,以随同试料的空白溶液为参比,于分光光度计波长 610 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 0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL 锡标准溶液,置于一组 125 mL 分液漏斗中,用盐酸(3.6)稀释至 20 mL,以下按 5.3.2 条进行。

5.4.2 加 1 g 无水硫酸钠,摇动数次,将部分溶液移入 1 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 610 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:

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

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。

所得结果表示至三位小数。若锡含量小于 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 30~0.000 60	0.000 10
>0.000 60~0.001 5	0.000 20
>0.001 5~0.003 0	0.000 4
>0.003 0~0.006 0	0.000 8
>0.006 0~0.010	0.001 0
>0.010~0.020	0.003
>0.020~0.040	0.004
>0.040~0.060	0.006

方法 2 硫酸铈滴定法测定锡量

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:0.25%~18.00%。

9 方法提要

试料用硫酸-硫酸钾溶解,以硫酸肼将锑还原为 Sb^{3+} ,在盐酸介质中以次甲基蓝、甲基橙为指示剂,用硫酸铈标准滴定溶液滴定。

10 试剂

- 10.1 硫酸钾。
- 10.2 硫酸肼。
- 10.3 硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$)。
- 10.4 盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)。
- 10.5 锑标准溶液:称取 2.000 0 g 纯锑(锑含量大于 99.99%),置于 400 mL 烧杯中,加 50 mL 硫酸(10.3)加热溶解,煮沸至溶液清亮,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(7+13)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 2 mg 锑。
- 10.6 次甲基蓝溶液(1 g/L)。
- 10.7 甲基橙溶液(1 g/L)。
- 10.8 硫酸铈标准滴定溶液 [$c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})=0.025\text{ mol/L}$]

10.8.1 配制

称取 10.0 g 硫酸铈 [$c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$] 置于 400 mL 烧杯中,加 200 mL 硫酸(8+92)溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(8+92),稀释至刻度,混匀。

10.8.2 标定

称取 1.000 g 纯铅(锑含量不大于 0.005%)置于 500 mL 锥形瓶中,加入 10.00 mL 锑标准溶液(10.5),以下按 11.3.2~11.3.3 条进行。

按式(2)计算硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{0.0200}{(V_2 - V_1) \times 0.06085} \dots\dots\dots(2)$$

式中: c —— 硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_2 —— 标定时试液所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 —— 标定时空白试验溶液所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积, mL;

0.06085 —— 与 1.00 mL 硫酸铈标准滴定溶液 [$c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})=1.000\text{ mol/L}$] 相当的锑的质量, g/mol。

取三份进行标定,其标定所消耗硫酸铈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。

11 分析步骤

11.1 试料

按表 3 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 3

锑含量, %	试料量, g	硫酸, mL
0.25~3.00	2.0	30
>3.00~5.00	1.0	20
>5.00~7.00	0.5	20
>7.00~13.00	0.4	20
>13.00~17.50	0.2	20

独立地进行2次测定,取其平均值。

11.2 空白试验

称取1.000 g纯铅(锑含量不大于0.005%),随同试料做空白试验。

11.3 测定

11.3.1 将试料(11.1)置于500 mL锥形瓶中。

11.3.2 加入2 g硫酸钾,按表3加入硫酸,高温溶解至试料完全,继续煮沸20 min,稍冷,加0.3 g硫酸肼,在微沸状态下还原40 min,冷却。

11.3.3 用少量水吹洗杯壁,加50 mL水,立即加20 mL盐酸,2滴次甲基盐溶液,1滴甲基橙溶液,在不断摇动下,用硫酸铈标准滴定溶液滴定至红色变浅,补加1滴甲基橙溶液,缓慢滴定至红色消失出现蓝色为终点。

12 分析结果的表述

按式(3)计算锑的百分含量:

$$\text{Sb}(\%) = \frac{(V_3 - V_0)c \times 0.06085}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——硫酸铈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硫酸铈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硫酸铈标准滴定溶液的体积, mL;

0.06085——与1.00 mL硫酸铈标准滴定溶液 [$c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的锑的质量, g/mol;

m_0 ——试料的质量, g。

所得结果应表示至二位小数。

13 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

%

锑含量	允许差
0.25~1.00	0.05
>1.00~3.00	0.10
>3.00~7.00	0.20
>7.00~13.00	0.25
>13.00~18.00	0.30

附录 A
(标准的附录)
含铊试料的处理

- A1 将 5.3.1.1 和 5.3.1.2 条中的溶液按表 1 移入预先已加入盐酸(3.4)的容量瓶中(加入盐酸的量为容量瓶容积的 1/10),以水稀释至刻度,混匀,静置 5 min。
- A2 按表 1 分取上层清液于 200 mL 烧杯中,加 8 mL 硫酸(3.7),加热蒸发至冒白烟并近干(保持潮湿),冷却。
- A3 加入 5.0 mL 三氯化铁溶液,150 mL 水,5 mL 氯化铵饱和溶液,加热煮沸,用氨水调节溶液至 pH5.5~6.5,加热微沸 1 min,取下,放置 10 min。
- A4 用中速定量滤纸过滤,用热氯化铵溶液洗涤烧杯 2 次,沉淀 4 次,再用热水洗涤烧杯 2 次,沉淀 4 次。
- A5 用 10 mL 热硫酸(3.7)溶解沉淀于原烧杯中,用热硫酸(3.8)洗涤滤纸 4 次,将溶液蒸发至近干,冷却。
- A6 加 10 mL 盐酸(3.6),低温加热溶解盐类,冷却,移入 125 mL 分液漏斗中,用 10 mL 盐酸(3.6)分次洗涤烧杯,洗液合并于分液漏斗中。
- A7 加 12 滴氯化亚锡溶液,混匀,放置 5 min。加 2 mL 亚硝酸钠溶液,放置 2 min,加 0.50 mL 硫脲溶液,摇动 10 s,加 2 mL 磷酸,摇动 4~6 次,立即加 50 mL 水(不摇),0.50 mL 结晶紫溶液,25.00 mL 甲苯,振荡 1 min,静置 5 min,弃去水相。以下按 5.3.3 条进行。