粗锑化学分析方法

第 1 局部：锑量的测定

硫酸铈滴定法

编 制 说 明

〔送审稿〕

锡矿山闪星锑业有限责任公司

2023 年 4 月

粗锑化学分析方法

第 1 局部：锑量的测定 硫酸铈滴定法

编制说明

一、 工作简况

1.1 任务来源

依据工信厅科〔2023〕126 号和有色标委[2023]73 号《关于转发 2023 年其次批有色金属国家、行业、协会标准制〔修〕订工程打算的通知》，其中行业标准《粗锑化学分析方法 第 1 局部：锑量的测定 硫酸铈滴定法》〔工程编号：2023-0415T-YS〕由锡矿山闪星锑业有限责任公司、安化渣滓溪矿业、湖南有色金属争论院有限责任公司、湖南辰州矿业股份、长沙矿冶争论院、山东恒邦冶炼股份、水口山有色金属集团、中金岭南股份韶关冶炼厂、华南理工大学、贵州分析测试争论院、云南驰宏锌锗股份、国标〔北京〕检验认证、昆明冶金争论院、北矿检测技术、中国检验认证集团广西、紫金铜业、白银有色集团股份共同编制。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会〔SAC/TC243〕。完成年限为 2023 年。

1.2 工程目的和意义

《粗锑化学分析方法 第 1 局部：锑量的测定 硫酸铈滴定法》属制订工程，与有色行业标准《粗锑》配套。

国内粗锑年产量 2 万吨以上，主要有间接法火法生产氧化锑形成的底水粗锑、火法处理含金锑精矿形成的含金粗锑以及湿法产出的电解阴极粗锑，这些粗锑含有不同量的金、银，大多销往具有锑金分别工艺的企业，年交易量达 1.5 万吨以上。

锑属于粗锑中主量和计价元素，目前没有相应的标准检测方法可以遵循。《锑及三氧化物二锑化学分析方法》GB/T3253-2023〔2023〕中仅有三氧化二锑中三氧化二锑量的测 定方法〔GB/T3253.8-2023〕,锑锭的主含量由减杂质法得到。《锑精矿化学分析方法》中锑 量的测定〔YS/T556.1-2023〕虽然也是用硫酸铈滴定法，但测定范围不同，杂质组成不同， 样品处理和五价锑的复原过程及要求不同，因此不能简洁承受。

因没有相应的分析方法标准，粗锑贸易时承受各自的方法进展检测，常引发贸易纠纷，也无法找到双方认可的第三方仲裁机构仲裁，因此争论和制定锑量检测分析方法标准，是格外重要和必要的，将带来很好的社会效益。

1.3 工程编制组及分工

1.3.1 参与单位分工

标准制订打算任务正式下达后，在全国有色金属标委会 2023 年 10 月 29 日~31 日于泰安召开的年度会议上，对《粗锑化学分析方法 第 1 局部：锑量的测定 硫酸铈滴定法》行业标准制订进展了任务落实，成立了标准编制组，拟定了工作打算。具体分工为：锡矿山闪星锑业有限责任公司总负责，负责试验方案确定、信息收集、资料汇总分析及执笔；安化渣滓溪矿业、湖南有色金属争论院有限责任公司、湖南辰州矿业股份、长沙矿冶争论院、山东恒邦冶炼股份、水口山有色金属集团、中金岭南股份韶关冶炼厂、华南理工大学、贵州分析测试争论院、云南驰宏锌锗股份、国标〔北京〕检验认证、昆明冶金争论院、北矿检测技术、中国检验认证集团广西、紫金铜业、白银有色集团股份负责补充信息和标准数据的验证；锡矿山闪星锑业有限责任公司、山东恒邦冶炼股份负责供给试验样品。各单位分工合作，共同完成标准的编制工作。

1.3.2 主要工作成员工作分工

本局部主要起草人为崔德海、宋应球、张小辉、谭文军、游超群，主要负责本标准的资料收集、方法研制、技术参数确实定及标准条款的编写等工作；张敏、吴少波、刘娟、左花、叶芳芳、邓渊明、喻星、向洁、张俊峰、王飞虎等参与一验试验工作；廖子慧、林韶阳、戴凤英、孙松、程林、郝慧芳、刘维理、蒯丽君、刘晓玲、廖彬玲、魏晶晶等参与二验试验工作。

1.4 主要工作过程及存在的问题

1.4.1 调研、起草阶段

依据《粗锑化学分析方法》行业标准制订任务落实确定的思路，打算 2023 年 10 进展预审，2023 年 3 月完成终审。总负责单位锡矿山闪星锑业有限责任公司会后马上起动前期工作，公司内成立标准研制技术工作组，查阅相关资料、收集有关信息，并与其它有关试验室沟通、沟通，确定了测定方法。预备 2023 年春节后按打算开展样品制备、方法试验、验证工作。

但全球流行的冠疫情打乱了工作打算，使整体工作推迟了四个多月。原定由锡矿山闪星锑业和山东恒邦共同供给试验样品，由于生产工作不正常，2023 年 8 月份才从锡矿山闪星锑业收集到各类粗锑样品，9 月进展样品制备及开头方法试验。10 月至 11 月，在经大量试验、验证的根底上，形成试验报告，并经小组技术人员及有关试验室间反复争论、修改，形成标准争论稿。

2023 年 12 月，工作组将样品、试验报告、标准争论稿发送各验证单位进展验证，至 2023 年 3 月中旬，收到大局部验证单位的验证报告、验证数据和对争论稿的修改意见，形成标准预审稿。

1.4.2　征求意见阶段

（1）　预审争论

2023 年 3 月 17 日，在海南省琼海市召开了有色金属标准工作会议上，全国有色重金属标准化分技术委员会、锡矿山闪星锑业有限责任公司、长沙矿冶争论总院、北矿检测技术、华南理工大学、国标〔北京〕检验论证、深圳中金岭南有色金属股份、金川集团股份公司、昆明冶金争论院、湖南有色金属争论院有限责任公司、株洲冶炼集团有色公司、水口山有色金属、中国检验论证集团广西等单位的专家代表对预审稿和试验报告进展了争论，对标准技术内容、文本提出修改意见和建议。

1) 按 GB/T1.1-2023《标准化工作导则 第 1 局部：标准文件的构造和起草规划》修改文本；

2) 在第 1 款中“本局部规定了粗锑中的测定方法”后添加“〔铅不大于 3%〕”；

3) 第 3.6 节中的标定份数从三份改为四份；

4) 第 5.4 节中的 5.4.2 与 5.4.3 合并成一条，并在“煮沸，”后加上“加5mL 磷酸”，同时在第 3 款的中添加试剂磷酸；

5) 第　6　款公式中的字母说明按公式中消灭的挨次排列；

6) 取消“质量保证和掌握”条款，增加试验报告条款；

7) 文本后付原始数据。

依据会议精神，各验证单位于 3 月底交齐了验证数据，标准编制小组在对验证数据进展统计、分析后，对标准文本和编制说明进展了补充、修改、完善，形成了送审稿、意见汇总表及编制说明。

（2）　发函征求意见

二、标准编制原则和主要内容

2.1　编制原则

《粗锑化学分析方法 第 1 局部：锑量的测定 硫酸铈滴定法》是与有色行业标准《粗锑》配套的制订标准，结合国外内粗锑的实际生产、贸易状况，满足客户需求，编制原则如下：

1）本标准编制，乐观向相关的先进标准靠拢，做到标准的先进性；

2）力求做到标准所规定的方法简便、周密度好、准确度高，以能满足粗锑中锑量的测定要求为根底；

3）本标准是依据GB/T1.1-2023《标准化工作导则 第 1 局部：标准化文件的构造和起

草规章》和 GB/T20231.4-2023《标准编写规章 第 4 局部：试验方法标准》的要求进展编写的。

2.2 标准技术内容说明

2.2.1 方法选择

依据硫酸铈滴定法测定锑量的特点，分析流程简洁、快速、准确度高、周密度好、适应性强，大量砷、铅及常见的铁、铜、硫、硒、铋、镉等 28 种杂质不干扰测定。因此承受硫酸铈滴定法测定锑量。

2.2.2 测定范围

测定范围主要考虑生产过程〔火法冶炼及湿法产出〕及掩盖市场上贸易过程粗锑产品的实际含锑量范围，本法选用测定范围：锑的质量分数 85.00%～99.00%。

三、主要试验〔或验证〕的分析、综述

3.1 样品前处理

在不同的时间下进展溶样和加纸复原试验，确定溶样时间和加纸复原次数，满足周密度和准确度需求。

3.1.1 按分析步骤固定溶样时间 30min，考察加滤纸复原和不加滤纸复原状况

分别称取粗锑 B、C、D 试样各 0.2g，按分析步骤溶样时间 30min，加纸复原和不加纸复原进展试验，测定结果如表 1。

表 1　加纸复原比对数据

试样编号	测定结果(%)		
	不加滤纸复原	加滤纸复原 1 次	加滤纸复原 2 次
B#	96.27　96.27　96.40 96.37　96.37	98.07　97.92　97.63 97.78　98.07	98.05　97.79　97.92 97.78　97.92
C#	91.60　91.60　91.73 92.48　92.22	94.82　94.67　94.97 94.97　94.97	94.68　94.68　94.97 94.83　94.55
D#	92.64　92.90　92.90 93.13　93.78	96.92　96.79　96.89 96.74　96.89	96.92　96.92　96.92 96.77　96.77

依据表 1 的试验结果，选择加一次滤纸复原。

3.1.2 按分析步骤转变溶样时间，考察加一次滤纸复原状况试验

分别称取粗锑 B、C、D 试样各 0.2g，按分析步骤冒白烟至瓶口后，微沸溶解 10 min、30 min、50 min、70 min、90 min 后，加滤纸复原一次进展，测定结果如表 2。

表 2　复原时间试验数据

溶样时间(min)	测定结果(%)		
	粗锑B#	粗锑C#	粗锑D#
10	97.83　97.96　97.83 97.92　97.79	94.98　94.98　94.81 94.81　94.81	96.92　96.76　96.76 96.76　96.89

30	98.07	97.92	97.92	94.82	94.67	94.97	96.92	96.79	96.89
	97.78	98.07		94.97	94.97		96.89	96.74	
50	97.96	97.96	97.92	94.72	94.85	94.81	97.05	96.92	96.92
	97.79	97.92		94.81	94.94		96.92	96.74	
70	97.96	97.96	97.96	94.72	94.85	94.68	96.89	96.89	96.89
	97.92	97.92		94.81	95.07		96.74	96.74	
90	97.96	97.96	97.96	94.81	94.68	94.68	96.92	96.88	96.88
	97.92	97.92		94.81	94.98		96.88	96.79	

依据表 2 结果，选择溶样时间 30 min。

3.2 干扰状况

粗锑中主要存在的杂质元素有 Fe、As、Pb、Cu、Se、Bi、Cd、Au 等，考虑《粗锑》标准杂质成份的指标限制，拟定并进展了干扰试验。

3.2.1 铁

称取锑标〔99.999%〕0.1000g，参加不同量铁，按分析步骤进展试验，结果见表 3。

表*3* 铁元素对试验结果的影响

锑标准参加量 /mg	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
铁标准参加量 /mg	0	30	40	50	60	80
测得锑含量 /mg	100.00	100.00	100.00	100.00	100.15	100.15
回收率 /%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.15	100.15
终点状况	**明显**	**明显**	**明显**	**较明显**	**不明显**	**不明显**

试液中铁量在0 mg～40 mg范围内不影响测定，对应于0.20g试料中铁允许量达20%，应选择不加磷酸掩蔽三价铁离子颜色。

3.2.2 铜

称取锑标〔99.999%〕0.1000g，参加不同量铜标准溶液进展试验，结果见表 4。

表*4* 铜元素对试验结果的影响

锑标准参加量 /mg	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
铜标准参加量 /mg	0	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0
测得锑含量 /mg	100.00	99.90	100.15	99.75	100.00	100.20
回收率 /%	100.00	99.90	100.15	99.75	100.00	100.20

试液中铜量在 0 mg～6 mg 范围内，对试验结果没有影响，对应于 0.2g 试料中铜允许量达 3 %。

3.2.3 铅

称取锑标〔99.999%〕0.1000g，参加不同量铅进展试验，结果见表 5。

表*5* 铅元素对试验结果的影响

锑标准参加量 /mg	100.00	100.00	100.00
铅标准参加量 /mg	0	50	100
测得锑含量 /mg	100.00	100.00	100.15
回收率 /%	100.00	100.00	100.15

试液中铅量在 0 mg～100 mg 范围内，对试验结果没有影响，对应于 0.2g 试料中铅允许量达 50 %。

3.2.4 砷

称取锑标〔99.999%〕0.1000g，参加不同量砷标准溶液进展试验，结果见表 6。

表6 砷元素对试验结果的影响

锑标准参加量 /mg	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
砷标准参加量 /mg	0	10.0	15.0	20.0	30.0	50.0
测得锑含量 /mg	100.00	100.00	100.15	100.00	100.60	100.90
回收率 /%	100.00	99.90	100.15	98.20	100.60	100.90

试液中砷量在 0 mg～20 mg 范围内，对试验结果没有影响，对应于 0.2g 试料中砷允许量达 10 %。

3.2.5 共存元素的综合影响

称取锑标〔99.999%〕0.1000g，同时参加铁量 40 mg、铜量 6 mg、铅量 100 mg、砷量 20 mg、铋量1 mg、硒量2.5 mg、镉0.2 mg、金0.5 mg ，银0.2mg，按分析步骤进展试验，结果见表 7。

表 7 各共存元素的干扰

干扰元素及参加量	锑标准参加量 /mg	锑测定值/mg	回收率 /%
Fe40.0mg 、Cu6.0mg、Pb100.0mg、As20.0mg 、Bi1.0mg 、 Se2.5mg 、Cd0.2mg、Au0.5mg、Ag10.2mg	100.00	100.00	100.00

上述共存元素的参加量对锑的测定没有干扰。

3.3 周密度试验

选取粗锑 B#、C#、D#、G#号等 4 个样品，按分析步骤进展周密度试验，结果见表 8。

表 8 周密度试验结果(n=11)

试样编号	测定结果〔%〕	平均值〔%〕	S	RSD〔%〕
B#	98.07 97.63 98.07 98.07 97.78 97.96 97.96 97.79 97.92 97.92 97.92	97.917	0.138	0.14
C#	94.82 94.67 94.97 94.97 94.94 94.55 94.68 94.81 94.94 94.81 94.72	94.807	0.140	0.15
D#	96.74 96.92 96.79 96.89 96.89 97.05 96.92 96.74 96.76 97.19 96.89	96.889	0.138	0.14

G#	83.63 83.78 83.48 83.63 83.63 83.33 83.33 83.33 83.48 83.48 83.33	83.494	0.157	0.19

标准规定的检测范围较窄〔85.00%~99.00%〕，不同样品锑量检测的周密度相差不大，拟按一个水平确定重复性限 r 和再现性限 R。

3.4 样品加标回收

分别称取0.1000g B#、C#、D#号粗锑试样各两份，每份参加锑标〔99.999%〕0.0500g，按1分析步骤进展加标回收试验，结果见表9。

表9 加标回收试验

样品号	试样锑量/mg	参加锑量/mg	测得总锑量/mg	回收率%
B#	97.917	50.00	147.411	99.66
		50.00	147.411	99.66
C#	94.807	50.00	144.439	99.74
		50.00	144.736	99.95
D#	96.889	50.00	146.817	99.95
		50.00	146.520	99.75

锑的加标回收率在 99.66%~99.95%之间，满足分析要求。

3.5 重复性及再现性

为了确定**《粗锑化学分析方法 第1局部 锑量的测定 硫酸铈滴定法》**的重复性和再现性，17个试验室对4个水平的粗锑样品进展了协同试验。依据国家标准 GB/T6379.2-2023确定标准测量方法的重复性和再现性的根本方法，对试验室内部各元素数据进展了格拉布斯检验，对数据的平均值、标准偏差进展了格拉布斯和科克伦检验，对各种检验后的数据，在剔除特别值保存歧离值后进展汇总，计算各被测元素的重复性限和再现性限 ，结果见表10，具体计算过程见附录1。

表10 周密度计算结果

水平	水平1	水平2	水平3	水平4
总平均值	83.443	94.700	96.707	97.943
T1	15603.863	16667.123	18084.286	17238.089
T2	.65	.43	.661	.594
T3	187	176	187	176
T4	2057	1936	2057	1936
T5	5.18036	3.00899	4.3133	3.84305
s_r^2	0.022606	0.018806	0.025372	0.024019
s_L^2	0.018818	0.011465	0.021374	0.007464
s_R^2	0.041424	0.030271	0.046746	0.031483
s_r	0.150354	0.137136	0.159287	0.154981
s_R	0.203529	0.173986	0.216208	0.177434
r	0.425	0.388	0.451	0.436

R	0.575	0.492	0.612	0.502

表 10 计算结果说明，重复性限、再现性限并不随各水平的不同成阶梯性变化。主要是检测范围较窄，周密度变化不是太明显，因此在检测范围内规定一个重复性限和一个再现性限数据即可，重复性限 r 确定为 0.46%，再现性限确定为 0.62%。

四、标准水平分析〔承受国际标准和国外先进标准的程度〔IDT、MOD 或 NEQ〕、国际、国外同类标准水平的比照分析〕

没有查到国际标准和国外先进标准。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准所规定的内容，与国家法律、法规没有冲突。

六、标准中如涉及专利，应有明确的学问产权说明

无

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无

八、标准作为强制性或推举性标准的建议

本标准建议不作为强制性标准，而建议作为推举性标准。

九、贯彻标准的要求和措施建议

本标准是制订的，与在YS/T XXX-XXX《粗锑》配套，适用粗锑中锑量测定。建议相关单位组织专项标准宣贯会进展系统学习。本标准公布后，各企业应乐观宣传和贯彻，并马上承受标准进展分析，效劳于粗锑生产和贸易，满足国内、外市场及用户的需要。

十、废止现行有关标准的建议

无

十一 、其他应予说明的事项

无

十二、预期效果

国内粗锑年产量 2 万吨以上，年交易量达 1.5 万吨以上，其锑量的分析检测方法受到生产、贸易各方的关注，必需有科学、准确、适用的分析方法标准的技术支持，满足生产、贸易过程锑量检测的需要。

之前没有相应的分析方法标准，粗锑贸易时承受各自的方法进展检测，常引发贸易纠纷，也无法找到双方认可的第三方仲裁机构仲裁，本次制订和推广锑量检测分析方法标准，将促进粗锑贸易市场的富强，带来肯定的社会效益。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
https://d.book118.com/415111344312011221