



中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB/T 3253.1~3253.6—2001

锑 化 学 分 析 方 法

Methods for chemical analysis of antimony

2001-07-10 实施

2001-12-01 发布

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

目 次

前言	Ⅲ
GB/T 3253.1—2001 铈化学分析方法 砷量的测定	1
GB/T 3253.2—2001 铈化学分析方法 铁量的测定	4
GB/T 3253.3—2001 铈化学分析方法 铅、铜量的测定	7
GB/T 3253.4—2001 铈化学分析方法 硫量的测定	15
GB/T 3253.5—2001 铈化学分析方法 硒量的测定	18
GB/T 3253.6—2001 铈化学分析方法 铋量的测定	21

前 言

本标准是对 GB/T 3253.1~3253.7—1982《锑化学分析方法》及 GBn 165.1~165.5—1982《锑化学分析方法》的修订。其中 GBn 165.1~165.5—1982 已于 1994 年清理整顿时改为行业标准 YS/T 211.1~211.5—1994,列有 5 个分析方法,包括锡、铋、镉、钴、镍 5 个分析项目,此次修订,只保留铋的分析项目。

原标准包括 11 个测定项目,12 个分析方法。本标准包括 7 个测定项目,8 个测定方法。新标准简化了分析程序,节约了成本,可充分满足生产及用户的要求。

GB/T 3253.1—2001《砷量的测定》是对 GB/T 3253.1—1982《锑化学分析方法 铝蓝光度法测定砷》的修订,修订的主要内容是工作曲线的绘制方法。

GB/T 3253.2—2001《铁量的测定》是对 GB/T 3253.2—1982《锑化学分析方法 邻二氮杂菲光度法测定铁》的重新确认,只进行编辑性修改。

GB/T 3253.3—2001《铅、铜量的测定》中分别采用两种分析方法,方法 1《原子吸收光谱法测定铅、铜量》是对 GB/T 3253.5—1982《锑化学分析方法 原子吸收分光光度法测定铅、铁、铜》的修订,修订的主要内容是删去了其中铁量测定部分。此方法推荐为仲裁方法。另外由于原标准中的化学法使用广泛,准确度高,简便而快捷,同时列入了方法 2、方法 3。方法 2《双硫脲光度法测定铅量》是对 GB/T 3253.3—1982《锑化学分析方法 双硫脲光度法测定铅》的修订,修订的主要内容是减小氰化钾氨液的浓度,删去了附录 A 部分。方法 3《铜试剂光度法测定铜量》是对 GB/T 3253.4—1982《锑化学分析方法 新铜试剂光度法测定铜》的修订,修订的主要内容是采用简便适应的铜试剂光度法。

GB/T 3253.4—2001《硫量的测定》是对 GB/T 3253.6—1982《锑化学分析方法 燃烧碘量法测定硫》的修订,修订的主要内容是采用过氧化氢吸收 SO_2 使之转化为硫酸,用氢氧化钠中和滴定。

GB/T 3253.5—2001《硒量的测定》是对 GB/T 3253.7—1982《锑化学分析方法 3,3-二氨基联苯胺光度法测定硒》的重新确认,只进行编辑性修改。

GB/T 3253.6—2001《铋量的测定》的主要内容是采用先进可靠的原子吸收光谱法。

本标准遵守:

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 7728—1987 冶金产品化学分析方法 火焰原子吸收光谱法通则

GB/T 7729—1987 冶金产品化学分析方法 分光光度法通则

本标准从实施之日起,同时代替 GB/T 3253.1~3253.7—1982、YS/T 211.1~211.5—1994(原 GBn 165.1~165.5—1982)。

GB/T 3253.3—2001 的附录 A 为提示的附录。GB/T 3253.6—2001 的附录 A 为提示的附录。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由中国有色金属工业标准计量质量研究所负责归口。

本标准由锡矿山矿务局负责起草。

本标准由锡矿山矿务局、广西冶金研究院起草。

本标准主要起草人:周文生、曾福生。

本标准各分析方法主要起草单位与起草人如表 1。

表 1

分析方法		起草单位	主要起草人
砷量的测定		锡矿山矿务局	周文生、彭湘衡、范建中
铁量的测定		锡矿山矿务局	周文生、李文轩
铅、铜量的测定	方法一	锡矿山矿务局	曾福生、欧阳柏树
	方法二	锡矿山矿务局	周文生、张明缓、李文梅
	方法三	锡矿山矿务局	吴东华、曾福生
硫量的测定		锡矿山矿务局	欧阳柏树、曾福生
硒量的测定		锡矿山矿务局	周文生、段尧封、罗长生
铋量的测定		广西冶金研究院	邓汉金、黄肇敏

本标准委托全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

锑 化 学 分 析 方 法
砷 量 的 测 定

GB/T 3253.1—2001

代替 GB/T 3253.1—1982

Methods for chemical analysis of antimony—
Determination of arsenic content

1 范围

本标准规定了锑中砷含量的测定方法。
本标准适用于锑中砷含量的测定。测定范围:0.005%~0.50%。

2 方法提要

试料用硫酸溶解,在不小于 9 mol/L 的盐酸溶液中,用苯萃取三氯化砷,使其与基体及其他共存杂质分离。再用水反萃取砷并氧化成五价砷后,加钼酸铵和硫酸胂生成砷钼蓝,于分光光度计波长 660 nm 处测量其吸光度。
在分取试液中含铁、铜、铅各 1 mg,以及试样含硒量不大于 0.10%时,不干扰测定。

3 试剂

- 3.1 硫酸(ρ 1.84 g/mL)。
- 3.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 3.3 硫酸(1+20)。
- 3.4 盐酸(3+1)。
- 3.5 硫酸(1+1)。
- 3.6 苯。
- 3.7 亚硫酸(1+2)。
- 3.8 氢氧化钠溶液(300 g/L);贮存于塑料瓶中。
- 3.9 碘溶液(5 g/L):称取 0.5 g 碘、1 g 碘化钾于 250 mL 烧杯中,加入 5 mL 水溶解,用水稀释至 100 mL,贮于棕色玻璃瓶中。
- 3.10 钼酸铵溶液(15 g/L):称取 1.5 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 置于 250 mL 烧杯中,加入 40 mL 水溶解,加入 50 mL 硫酸(3.5),冷却后移入玻璃瓶中。用水稀释至 100 mL,混匀。
- 3.11 硫酸胂溶液(0.5 g/L)。
- 3.12 酚酞乙醇溶液(1 g/L)。
- 3.13 砷标准贮存溶液:称取 0.132 0 g 预先经 100℃~110℃烘 2 h 置于干燥器中冷却至室温的三氧化二砷(基准试剂),加入 20 mL 氢氧化钠溶液(50 g/L)溶解清亮,加入 100 mL 水,加入 10 mL 硫酸(3.5),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 砷。
- 3.14 砷标准溶液:移取 20.00 mL 砷标准贮存溶液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 20 μg 砷。

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

砷的质量分数, %	试料量, g	分取试液体积, mL
≤0.030	0.30	全量
>0.030~0.080	0.50	10.00
>0.080~0.20	0.50	5.00
>0.20~0.50	0.20	5.00

独立地进行两次测定,取其平均值。

5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.3 测定

5.3.1 将试料(5.1)置于 150 mL 锥形瓶中,以少量水润湿试料,加入 10 mL 硫酸(3.1),置于电炉上加热,在保持溶液近沸的温度下溶解试料至清亮。取下冷却,加入 8 mL 水,冷却至室温。

5.3.2 加入 20 mL 盐酸(3.2),移入 50 mL 容量瓶中,用盐酸(3.2)分次洗涤锥形瓶并稀释容量瓶至刻度,混匀。

5.3.3 按表 1 分取试液于 125 mL 分液漏斗中,用盐酸(3.2)稀释至约 30 mL,加入 30 mL 苯,振荡萃取 1 min,静置分层。

5.3.4 将水相移入第二个预先加有 10 mL 苯的分液漏斗中,振荡萃取 1 min,静置分层。弃去水相。

5.3.5 将苯层合并于第一个分液漏斗中,用 5 mL 盐酸(3.4)滴洗分液漏斗的颈口及磨口塞,振荡 30 s,静置分层,弃去水相。再用 5 mL 盐酸(3.4)滴洗一次,静置分层,尽可能将水相分离干净。

5.3.6 加入 20 mL 水反萃取,振荡 30 s,静置分层,将水相移入 50 mL 容量瓶中,再加入 15 mL 水,振荡 30 s,静置分层,将水相合并于容量瓶中。

5.3.7 加入 1 滴酚酞乙醇溶液,滴加氢氧化钠溶液中和至红色,再滴加硫酸(3.3)至红色刚刚褪去,加入碘溶液至溶液呈黄色并过量 0.1 mL,混匀。静置 3 min。

5.3.8 加入亚硫酸使黄色褪去,加入 2.0 mL 钼酸铵溶液,混匀。加入 2.0 mL 硫酸肼溶液,混匀。于沸水浴中加热 7 min,取出,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。

5.3.9 移取部分试液于 3 cm 吸收皿中,以随同试料的空白试验溶液为参比,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砷量。

5.4 工作曲线的绘制

5.4.1 移取 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00 mL 砷标准溶液,分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加 30 mL 水,混匀。以下按 5.3.7~5.3.8 条进行。

5.4.2 将部分溶液移入 3 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。以砷量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6 分析结果的表述

按式(1)计算砷的质量分数:

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

式中： $w(\text{As})$ ——砷的质量分数，%；
 m_1 ——自工作曲线上查得的砷量， μg ；
 V_0 ——试液的总体积，mL；
 V_1 ——分取试液体积，mL；
 m_0 ——试料的质量，g。

7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列的允许差。

表 2 %

砷的质量分数	允 许 差
0.005~0.010	0.001
>0.010~0.030	0.002
>0.030~0.060	0.005
>0.060~0.11	0.008
>0.11~0.20	0.01
>0.20~0.30	0.02
>0.30~0.50	0.03

锑 化 学 分 析 方 法
铁 量 的 测 定

GB/T 3253.2—2001

代替 GB/T 3253.2—1982

Methods for chemical analysis of antimony—
Determination of iron content

1 范围

本标准规定了锑中铁含量的测定方法。
本标准适用于锑中铁含量的测定。测定范围:0.005 0%~0.30%。

2 方法提要

试料用盐酸和硝酸溶解,加酒石酸钾钠络合锑盐,以乙酸钠溶液控制显色酸度,加入盐酸羟胺,将高价铁还原为二价铁与邻二氮杂菲生成有色络合物,于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。
在分取试液中含 2.5 mg 铅、1.5 mg 砷、0.4 mg 铜、0.05 mg 硒不干扰测定。

3 试剂

- 3.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 3.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 3.3 氨水(ρ 0.90 g/mL)。
- 3.4 邻二氮杂菲溶液(2.5 g/L)。
- 3.5 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 100 g 盐酸羟胺置于 1 000 mL 烧杯中,加入 500 mL 水溶解,用氨水调节至 pH7 左右,加入 20 mL 邻二氮杂菲溶液(3.4),煮沸 2 min,取下,冷却至室温。加入 20 mL 硫氰化钾溶液(200 g/L),移入 1 000 mL 分液漏斗中,分次加入三氯甲烷(每次 10 mL)振荡萃取,直至有机层无色,弃去有机层,将水相移入玻璃瓶中用水稀释至 1 000 mL,混匀。
- 3.6 酒石酸钾钠溶液(250 g/L):称取 250 g 酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)置于 1 000 mL 烧杯中,加入 500 mL 水加热溶解,加入 20 mL 盐酸羟胺溶液,20 mL 邻二氮杂菲溶液,煮沸 2 min,取下,冷却至室温。加入 20 mL 硫氰化钾溶液(200 g/L),移入 1 000 mL 分液漏斗中,分次加入三氯甲烷(每次 10 mL)振荡萃取,直至有机层无色,弃去有机层。将水相移入玻璃瓶中用水稀释至 1 000 mL,混匀。
- 3.7 乙酸钠溶液(200 g/L):称取 200 g 无水乙酸钠置于 1 000 mL 烧杯中,加入 500 mL 水加热溶解,加入 20 mL 盐酸羟胺溶液,20 mL 邻二氮杂菲溶液,煮沸 2 min,取下,冷却至室温。加入 20 mL 硫氰化钾溶液(200 g/L),移入 1 000 mL 分液漏斗中,分次加入三氯甲烷(每次 10 mL)振荡萃取,直至有机层无色,弃去有机层。将水相移入玻璃瓶中用水稀释至 1 000 mL,混匀。
- 3.8 铁标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 纯铁($\geq 99.99\%$)置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(1+1),微热溶解至清亮,煮沸 1 min 驱除氮的氧化物取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水洗涤烧杯并稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铁。
- 3.9 铁标准溶液:移取 10.00 mL 铁标准贮存溶液于 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液

1 mL 含 10 μg 铁。

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

铁的质量分数, %	试料量, g	分取试液体积, mL
0.005 0~0.018	0.30	全量
>0.018~0.060	0.50	10.00
>0.060~0.30	0.20	5.00

独立地进行两次测定,取其平均值。

5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.3 测定

5.3.1 将试料(5.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 4 mL 盐酸、1 mL 硝酸,加热溶解至清亮,煮沸约 30 s,驱除氮的氧化物。加入 5 mL 酒石酸钾钠溶液,取下冷却至室温,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.3.2 按表 1 移取试液置于 50 mL 容量瓶中,加入 15 mL 乙酸钠溶液(当全量分取试液时,不需要用水稀释至 50 mL,可直接加入 25 mL 乙酸钠溶液,以下按 5.3.3 条进行)。

5.3.3 加入 2 mL 盐酸羟胺溶液、2 mL 邻二氮杂菲溶液,混匀。置于沸水浴中煮沸 2 min,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。

5.3.4 移取部分试液(5.3.3)置于 3 cm 吸收皿中,以随同试料的空白试验溶液为参比,于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的铁量。

5.4 工作曲线的绘制

5.4.1 移取 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00 mL 铁标准溶液于一组 50 mL 容量瓶中,以水稀释至约 20 mL,加入 2 mL 盐酸(1+1),再加入 15 mL 乙酸钠溶液,以下按 5.3.3 条进行。

5.4.2 移取部分溶液(5.4.1)移入 3 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。以铁量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6 分析结果的表述

按式(1)计算铁的质量分数:

$$w(\text{Fe}) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \cdots \cdots (1)$$

式中: $w(\text{Fe})$ ——铁的质量分数, %;

m_1 ——自工作曲线上查得的铁量, 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。

7 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 %

铁的质量分数	允 许 差	铁的质量分数	允 许 差
0.005 0~0.015	0.001 5	>0.060~0.100	0.008
>0.015~0.035	0.003	>0.100~0.200	0.012
>0.035~0.060	0.005	>0.200~0.30	0.015

锑化学分析方法
铅、铜量的测定

GB/T 3253.3—2001

代替 GB/T 3253.3—1982
GB/T 3253.4—1982
GB/T 3253.5—1982

Methods for chemical analysis of antimony—
Determination of lead and copper contents

方法1 原子吸收光谱法测定铅、铜量

1 范围

本标准规定了锑中铅、铜含量的测定方法。
本标准适用于锑中铅、铜含量的测定。测定范围：铅 0.015%~0.75%；铜 0.003 0%~0.30%。

2 方法提要

试料用盐酸和硝酸溶解蒸干后，重复加氢溴酸挥发除锑。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、324.7 nm 处，分别测量铅、铜的吸光度。锑中杂质均不干扰测定。

3 试剂

- 3.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 3.2 盐酸(1+1)。
- 3.3 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 3.4 氢溴酸(ρ 1.48 g/mL)。
- 3.5 铅标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 纯铅($\geq 99.99\%$)置于 200 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸(1+1)，微热溶解完全，煮沸驱除氮的氧化物，冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中，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 10.00 mL 铅标准贮存溶液置于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸(3.2)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 铅。
- 3.7 铜标准贮存溶液：称取 1.000 0 g 纯铜($\geq 99.99\%$)置于 200 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸(1+1)，微热溶解完全，冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铜。
- 3.8 铜标准溶液：移取 10.00 mL 铜标准贮存溶液置于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸(3.2)，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μ g 铜。

4 仪器

原子吸收光谱仪，附铅、铜空心阴极灯。
在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用。
灵敏度：在与测量基体相一致的溶液中，铅的特征浓度应不大于 0.20 μ g/mL；铜的特征浓度应不大于 0.10 μ g/mL。

精密度:用最高浓度标准溶液测量 10 次吸光度,其标准偏差不超过平均吸光度的 1.0%;用最低浓度标准溶液(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五段,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 0.8%。

仪器工作条件见附录 A(提示的附录)。

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

铅的质量分数,%	试料量,g	测定体积,mL	铜的质量分数,%	试料量,g	测定体积,mL
0.015~0.050	1.0	25.00	0.003 0~0.012	0.50	25.00
>0.050~0.15	0.50	25.00	>0.012~0.030	0.20	25.00
>0.15~0.35	0.20	25.00	>0.030~0.15	0.20	100.00
>0.35~0.75	0.10	25.00	>0.15~0.30	0.10	100.00

独立地进行两次测定,取其平均值。

5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

5.3 测定

5.3.1 将试料(5.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 盐酸(3.1)、3 mL 硝酸,于低温电炉上加热溶解并蒸干,冷却,加入 1 mL 盐酸(3.1),5 mL 氢溴酸低温加热蒸干,冷却。继续加 3 mL 氢溴酸蒸干,冷却。加入 2 mL 盐酸(3.1)再蒸干,冷却。加入 2 mL 盐酸(3.1)微热溶解残渣,按表 1 规定的测定体积,将溶液移入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.3.2 分别于原子吸收光谱仪波长 283.3 nm、324.7 nm 处,使用空气-乙炔火焰,以水调零,测量试液中铅、铜的吸光度,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、铜浓度。

5.4 工作曲线的绘制

5.4.1 铅工作曲线的绘制:移取 0,5.00,10.00,15.00,20.00,25.00,30.00 mL 铅标准溶液分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 盐酸(3.1),以水稀释至刻度,混匀。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。以铅浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.4.2 铜工作曲线的绘制:移取 0,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50,3.00 mL 铜标准溶液分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加入 2 mL 盐酸(3.1),以水稀释至刻度,混匀。使用空气-乙炔火焰,于原子吸收光谱仪波长 324.7 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。以铜浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

6 分析结果的表述

按式(1)计算铅、铜的质量分数:

$$\omega[\text{Pb(Cu)}] = \frac{c \cdot V \times 10^{-6}}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中: $\omega[\text{Pb(Cu)}]$ —— 铅、铜的质量分数,%;

c ——自工作曲线上查得的铅、铜的浓度, $\mu\text{g/mL}$;
 V ——试液的测定体积, mL ;
 m_0 ——试料的质量, g 。

7 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%

铅的质量分数	允 许 差	铜的质量分数	允 许 差
0.015~0.020	0.002	0.003 0~0.005 0	0.000 8
>0.020~0.040	0.004	>0.005 0~0.020	0.002
>0.040~0.050	0.005	>0.020~0.030	0.003
>0.050~0.10	0.010	>0.030~0.060	0.005
>0.10~0.20	0.02	>0.060~0.100	0.008
>0.20~0.30	0.03	>0.100~0.20	0.015
>0.30~0.50	0.04	>0.20~0.30	0.02
>0.50~0.75	0.06		

方法 2 双硫脲分光光度法测定铅量

8 范围

本标准规定了锑中铅含量的测定方法。
本标准适用于锑中铅含量的测定。测定范围:0.010%~0.60%。

9 方法提要

试料用盐酸、硝酸和酒石酸钾钠溶液溶解,在 pH8~9 氨性酒石酸钾钠溶液中,加双硫脲四氯化碳溶液萃取铅与锑分离。再用盐酸分解双硫脲铅,在 pH11 再用双硫脲四氯化碳溶液萃取铅,于分光光度计波长 520 nm 处测量其吸光度。
在分取试液中含 2.5 mg 砷、2.5 mg 铁、2 mg 铜、0.5 mg 硒以及小于 0.03 mg 的铋不干扰测定。

10 试剂

- 10.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 10.2 盐酸(1+1)。
- 10.3 盐酸(1+400)。
- 10.4 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 10.5 氨水(1+1)。
- 10.6 氰化钾溶液(100 g/L)。

注:配制、使用和保存氰化钾溶液要特别小心,避免吸入含有氰化钾雾滴的空气,避免皮肤接触固体氰化钾或氰化钾溶液。应在通风良好的通风柜内使用。含有氰化钾的废液要妥善处理。

- 10.7 氰化钾氨液(10 g/L):称取 10 g 氰化钾,溶于 800 mL 水中,加入 100 mL 氨水(ρ 0.90 g/mL),以水稀释至 1 000 mL,混匀。

10.8 酒石酸钾钠溶液(400 g/L):称取 400 g 酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)置于 1 000 mL 烧杯中,加入约 650 mL 水溶解,加入 1 滴~2 滴酚酞乙醇溶液,用氨水中和至微红色,移入 1 000 mL 分液漏斗中,分次加入(每次约10 mL)双硫脲四氯化碳溶液(10.11)振荡萃取,直至有机相呈亮绿色为止。弃去有机相,滴加盐酸(10.2)酸化溶液,分次加入(每次约 10 mL)四氯化碳,洗涤残存于水相中的双硫脲直至有机相无色为止。将水相移入玻璃瓶中,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

10.9 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 100 g 盐酸羟胺置于 1 000 mL 烧杯中,加入约 650 mL 水溶解,加入 1 滴~2 滴酚酞乙醇溶液,用氨水中和至微红色,移入 1 000 mL 分液漏斗中,分次加入(每次约 10 mL)双硫脲四氯化碳溶液(10.11)振荡萃取,直至有机相呈亮绿色为止。弃去有机相,滴加盐酸(10.2)酸化溶液,分次加入(每次约 10 mL)四氯化碳,洗涤残存于水相中的双硫脲直至有机相无色为止。将水相移入玻璃瓶中,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

10.10 双硫脲四氯化碳溶液(0.4 g/L):称取 0.2 g 双硫脲于 100 mL 烧杯中,加入约 30 mL 三氯甲烷,摇动溶解完全后,移入 1 000 mL 分液漏斗中,加入 20 mL 氨水、200 mL 水,振荡 1 min,静置分层,弃去有机相。加入 500 mL 四氯化碳,加入 40 mL 盐酸(10.2)酸化,振荡 1 min,静置分层,将有机相移入棕色玻璃瓶中,加入亚硫酸覆盖表面保护,置于阴暗处保存。

10.11 双硫脲四氯化碳溶液(0.04 g/L):移取 50 mL 双硫脲四氯化碳溶液(10.10),置于 1 000 mL 分液漏斗中,加入 10 mL 氨水、200 mL 水,振荡 1 min,静置分层,弃去有机相,加入 10 mL 四氯化碳,振荡 30 s,静置分层,弃去有机相。加入 500 mL 四氯化碳,加入 20 mL 盐酸(10.2)酸化,振荡 1 min,静置分层,将有机相移入棕色玻璃瓶中,放置于阴暗处。当日配制。

10.12 酚酞乙醇溶液(10 g/L)。

10.13 铅标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 纯铅($\geq 99.99\%$),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(1+1),微热溶解至清亮,煮沸驱除氮的氧化物,取下冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铅。

10.14 铅标准溶液:移取 10.00 mL 铅标准贮存溶液(10.13)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 铅。

11 仪器

分光光度计。

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

铅的质量分数, %	试料量, g	分取试液体积, mL	铅的质量分数, %	试料量, g	分取试液体积, mL
≤ 0.010	0.20	全取	$>0.10\sim 0.20$	0.30	5.00
$>0.010\sim 0.040$	0.30	20.00	$>0.20\sim 0.30$	0.20	5.00
$>0.040\sim 0.10$	0.30	10.00	$>0.30\sim 0.60$	0.10	5.00

独立地进行两次测定,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 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 酒石酸钾钠溶液、2 mL 硝酸、1 mL 盐酸(10.1),微热溶解至清亮。煮沸约 1 min,驱除氮的氧化物。取下冷却至室温,移入 50 mL 容量瓶中,用水

稀释至刻度,混匀。

12.3.2 按表 3 移取试液(12.3.1)置于已盛 20 mL 水的第一个 125 mL 分液漏斗中。

12.3.3 加入 1 mL 盐酸羟胺溶液,补加 1 mL 酒石酸钾钠溶液,加 2 滴酚酞乙醇溶液,用氨水中和至红色,滴加盐酸(10.2)使红色褪去,并过量两滴,混匀。加入 1 mL 氰化钾溶液,混匀,溶液呈微红色(约 pH8.5),必要时滴加氨水调整。

12.3.4 加入 15 mL 双硫脲四氯化碳溶液(10.11),振荡 1 min。静置分层,将有机相放入第二个 125 mL 分液漏斗中。于水相中再加入 5 mL 双硫脲四氯化碳溶液(10.11),振荡 1 min,静置分层,将有机相合并于第二个分液漏斗中,弃去水相。于有机相中加入 50 mL 盐酸(10.3),振荡 30 s,静置分层,弃去有机相。准确加入 25 mL 双硫脲四氯化碳溶液(10.11)于第二个分液漏斗中,加入 20 mL 氰化钾氨液,振荡 1 min,静置分层。

12.3.5 移取部分有机相于 1 cm 吸收皿中,以随同试料的空白试验溶液为参比,于分光光度计波长 520 nm 处,测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的铅量。

12.4 工作曲线的绘制

12.4.1 移取 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00 mL 铅标准溶液(10.14)置于一组 125 mL 分液漏斗中,用水稀释至约 20 mL,以下按 12.3.3~12.3.4 条进行。

12.4.2 移取部分有机相于 1 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 520 nm 处,测量其吸光度。以铅量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

13 分析结果的表述

按式(2)计算铅的质量分数:

$$\tau w(\text{Pb}) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: $\tau w(\text{Pb})$ —— 铅的质量分数,%;
 m_1 —— 自工作曲线上查得的铅量, μg ;
 V_0 —— 试液的总体积,mL;
 V_1 —— 分取试液的体积,mL;
 m_0 —— 试料的质量,g。

14 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 %

铅的质量分数	允 许 差
≤ 0.040	0.004
$> 0.040 \sim 0.060$	0.005
$> 0.060 \sim 0.10$	0.010
$> 0.10 \sim 0.20$	0.02
$> 0.20 \sim 0.30$	0.03
$> 0.30 \sim 0.60$	0.05

方法3 铜试剂分光光度法测定铜量

15 范围

本标准规定了锑中铜含量的测定方法。
本标准适用于锑中铜含量的测定。测定范围:0.003 0%~0.30%。

16 方法提要

试料用盐酸、硝酸和酒石酸钾钠溶液溶解,铜离子与铜试剂形成有色络合物,用三氯甲烷萃取,于分光光度计波长 440 nm 处测量其吸光度。
在分取试料溶液中含 10 mg 铅、2.5 mg 砷、2.5 mg 铁、0.5 mg 硒及 10 μg 金、10 μg 银不干扰测定。

17 试剂

- 17.1 盐酸(ρ1.19 g/mL)。
- 17.2 硝酸(ρ1.42 g/mL)。
- 17.3 氨水(ρ0.90 g/mL)。
- 17.4 三氯甲烷。
- 17.5 酒石酸钾钠溶液(400 g/L)。
- 17.6 二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂)溶液(5 g/L)。
- 17.7 乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)溶液(50 g/L)。
- 17.8 酚酞乙醇溶液(10 g/L)。
- 17.9 铜标准贮存溶液:称取 0.100 0 g 纯铜(≥99.99%)置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(1+1)微热溶解至清亮,煮沸驱除氮的氧化物,冷却。移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铜。
- 17.10 铜标准溶液:移取 10.00 mL 铜标准贮存溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 铜。

18 仪器

分光光度计。

19 分析步骤

19.1 试料

按表 5 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 5

铜的质量分数,%	试料量,g	分取试液体积,mL
≤0.003 0	1.0	全取
>0.003 0~0.012	0.40	全取
>0.012~0.040	0.50	10.00
>0.040~0.10	0.50	5.00
>0.10~0.30	0.20	5.00

独立地进行两次测定,取其平均值。

19.2 空白试验

随同试料做空白试验。

19.3 测定

19.3.1 将试料(19.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 酒石酸钾钠溶液,2 mL 硝酸、1 mL 盐酸,微热溶解至清亮,煮沸约 1 min 驱除氮的氧化物,冷却。

19.3.2 将试液移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

19.3.3 按表 5 移取试液于 60 mL 分液漏斗中,用水稀释至约 20 mL。

19.3.4 加入 2 mLNa₂EDTA 溶液、1 滴~2 滴酚酞乙醇溶液,用氨水中和至红色,加入 2 mL 铜试剂溶液,混匀,再准确加入 15 mL 三氯甲烷,振荡 2 min,静置分层。

19.3.5 移取部分有机相于 1 cm 吸收皿中,以随同试料的空白试验溶液为参比,于分光光度计波长 440 nm 处,测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的铜量。

19.4 工作曲线的绘制

19.4.1 移取 0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00 mL 铜标准溶液置于一组 60 mL 分液漏斗中,用水稀释至约 20 mL,加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液,以下按 19.3.4 条进行。

19.4.2 移取部分有机相于 1 cm 吸收皿中,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 440 nm 处,测量其吸光度。以铜量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

20 分析结果的表述

按式(3)计算铜的质量分数:

$$w(\text{Cu}) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中: w(Cu)——铜的质量分数,%;
m₁——自工作曲线上查得的铜量,μg;
V₀——试液的总体积,mL;
V₁——分取试液的体积,mL;
m₀——试料的质量,g。

21 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 6 所列允许差。

表 6 %

铜的质量分数	允 许 差
0.003 0~0.005 0	0.000 8
>0.005 0~0.025	0.002 5
>0.025~0.040	0.003
>0.040~0.060	0.005
>0.060~0.100	0.008
>0.100~0.20	0.015
>0.20~0.30	0.02