ICS 73.060
D 40

中华人民共和国国家标准

GB/T 14352.13—2010
代替 GB/T 14352.13—1993

钨矿石、钼矿石化学分析方法 第13部分:锡量测定

Methods for chemical analysis of tungsten ores and molybdenum ores—Part 13:Determination of tin content

2010-11-10 发布　　2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

前　言

GB/T 14352《钨矿石、钼矿石化学分析方法》共有18个部分：

——第1部分：钨量测定；

——第2部分：钼量测定；

——第3部分：铜量测定；

——第4部分：铅量测定；

——第5部分：锌量测定；

——第6部分：镉量测定；

——第7部分：钴量测定；

——第8部分：镍量测定；

——第9部分：硫量测定；

——第10部分：砷量测定；

——第11部分：铋量测定；

——第12部分：银量测定；

——第13部分：锡量测定；

——第14部分：镓量测定；

——第15部分：锗量测定；

——第16部分：硒量测定；

——第17部分：碲量测定；

——第18部分：铼量测定。

本部分为GB/T 14352的第13部分。

本部分代替GB/T 14352.13—1993《钨矿石、钼矿石化学分析方法　盐酸-氯化铵底液极谱法测定锡量》。

本部分与GB/T 14352.13—1993相比，主要变化如下：

——增加氢化物原子荧光光谱法测定锡量的方法；

——增加了警示、警告内容；

——修改了试样干燥温度。

本部分的附录A资料性附录。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分起草单位：江苏省地质调查研究院(国土资源部南京矿产资源监督检测中心)。

本部分主要起草人：黄光明、汤志云、蔡玉曼、常青。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 14352.13—1993。

钨矿石、钼矿石化学分析方法
第13部分：锡量测定

警示：使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 14352的本部分规定了钨矿石、钼矿石中锡量的测定方法。

本部分适用于钨矿石、钼矿石中锡量的测定。

测定范围：极谱法0.005%～1.0%的锡，原子荧光光谱法0.5 μg/g～2 000 μg/g的锡。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过GB/T 14352的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度 第2部分：确定标准测试方法的重复性和再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

3 盐酸-氯化铵底液极谱法

3.1 原理

试料用过氧化钠熔融分解，用热水浸取，盐酸酸化后，加入铍盐作共沉淀剂，EDTA作掩蔽剂，然后加入氨水使溶液pH为9.0～9.5，微量锡与氢氧化铍共沉淀，从而与铁、铝、铅、铜、钨等分离。然后在盐酸-氯化铵底液中，锡的峰电位约为－0.55 V(对饱和甘汞电极)，用示波极谱仪导数部分进行测定峰高，计算锡量。

3.2 试剂

本部分除非另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和符合GB/T 6682的分析实验室用水。

3.2.1 过氧化钠。

3.2.2 氨水(ρ0.90 g/mL)。

3.2.3 盐酸(ρ1.19 g/mL)。

3.2.4 盐酸(1＋1)。

3.2.5 EDTA(乙二胺四乙酸二钠)溶液[100 g/L，用氨水(3.2.2)助溶]。

3.2.6 EDTA洗液[5 g/L，用氨水(3.2.2)调节至pH 9左右]。

3.2.7 氯化铵溶液(250 g/L)。

3.2.8 铍溶液：

称取3.5 g氧化铍，置于铂蒸发皿中，用适量水润湿，沿壁分次慢慢滴入氢氟酸(ρ1.13 g/mL)约20 mL，待剧烈作用停止后，加热至完全溶解，取下稍冷，加入20 mL硫酸(1＋1)，加热蒸发至冒白烟，

冷却，加 30 mL 水，加热至盐类溶解，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液 1 mL 含 5 mg铍(或用硫酸铍 $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ 配制)。

注：滴入氢氟酸时切勿一次加入，会喷溅。

3.2.9 锡标准溶液：

a) 锡标准储备溶液[ρ(Sn)=100.0 μg/mL]：称取 0.100 0 g 金属锡(99.99%)，置于 250 mL 烧杯中，加入 100 mL 盐酸(3.2.3)，放置至完全溶解(过夜)，加入 100 mL 水，搅匀，用盐酸(3.2.4)移入 1 000 mL 容量瓶中并稀释至刻度，摇匀；

b) 锡标准溶液[ρ(Sn)=10.0 μg/mL]：分取 25.00 mL 锡标准储备溶液[3.2.9a)]，置于 250 mL 容量瓶中，用盐酸(3.2.4)稀释至刻度，摇匀。

3.3 仪器

3.3.1 分析天平：三级，感量 0.1 mg。

3.3.2 示波极谱仪(参比电极：饱和甘汞电极)，**警告：应按照示波极谱仪的使用规程，避免汞可能引起的危害！**

3.4 试样

3.4.1 按 GB/T 14505 的相关要求，加工试样粒径应小于 97 μm。

3.4.2 试样应在 105 ℃预干燥 2 h，含硫矿物的试样在 60 ℃～80 ℃的鼓风干燥烘箱内干燥 2 h～4 h，然后置于干燥器中，冷却至室温。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

根据试样中锡量按表 1 称取试料量，精确至 0.1 mg。

表 1 试料量

锡量/%	试料量/g	试液总体积/mL
0.005～0.05	0.5	50
>0.05～0.25	0.2	50
>0.25～0.5	0.1	50
>0.5～1	0.1	100

3.5.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验，所用试剂应取自同一试剂瓶，加入同等的量。

3.5.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

3.5.4 试料分解

3.5.4.1 将试料(3.5.1)置于刚玉坩埚(或石墨坩埚)中，加入 3 g 过氧化钠(3.2.1)，搅匀，再覆盖 1 g 左右过氧化钠(3.2.1)，加盖，置于升温至 650 ℃的高温炉中，在 700 ℃熔融 3 min～5 min 至熔融物清彻透亮即可取出，稍冷。

3.5.4.2 将坩埚和盖置于 300 mL 烧杯中，加入 120 mL 热水，立即盖上表面皿，待剧烈作用停止熔融物脱落后，稍冷，从烧杯嘴迅速加入 15 mL～20 mL 盐酸(3.2.3)，搅拌使沉淀完全溶解，吹洗表面皿，用热水洗出坩埚和盖。

注：热水提取时可以加热。

3.5.4.3 在烧杯中加入 4 mL 铍溶液(3.2.8)及 30 mL EDTA 溶液(3.2.5)，搅匀，盖上表面皿，置于小电炉上加热至 50 ℃～60 ℃，吹洗表面皿，用滴定管加入氨水(3.2.2)至有沉淀出现，投入广泛 pH 试

纸一小块，继续加入氨水至试纸变成蓝绿色并过量 5 mL～6 mL，置于流水中冷至室温。用中速滤纸过滤，用 EDTA 洗液(3.2.6)洗涤烧杯 4 次～5 次、沉淀 7 次～8 次，滤液弃去。

注 1：氨水调节过量后 pH 为 9.0～9.5，此时总体积约为 200 mL。

注 2：冷却如室温高时，可以投入冰块降温。

3.5.4.4 待沉淀近干后小心甩去漏斗颈中的溶液，用水洗涤颈端后，用 50 mL 容量瓶承接，用 20 mL 盐酸(3.2.4)，分 4 次～5 次洗涤烧杯后移入漏斗中溶解沉淀，开始时可以用玻棒搅动沉淀加速溶解，再用 20 mL 氯化铵溶液(3.2.7)分 4 次～5 次洗涤滤纸，最后用水洗涤烧杯一次，洗滤纸直至容量瓶刻度，取下，摇匀。

注：有关说明见附录 A.1～A.7。

3.5.5 校准溶液系列配制

分取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 锡标准储备溶液[3.2.9a)]及锡标准溶液[3.2.9b)]，置于两组 50 mL 容量瓶中，补加盐酸(3.2.4)至总量达 20 mL，加入 20 mL 氯化铵溶液(3.2.7)，用水稀释至刻度，摇匀。

3.5.6 测定

将部分溶液倾入电解池中，于起始电位为－0.30 V 处，用示波极谱仪进行校准溶液、试料溶液、空白试验溶液和验证试验溶液的测定。

3.5.7 校准曲线绘制

以锡量为横坐标，峰高为纵坐标，绘制校准曲线，从校准曲线上查得相应的锡量。

3.6 结果计算

锡量以质量分数 $w(\mathrm{Sn})$ 计，数值以%表示，按式(1)计算：

$$w(\mathrm{Sn})=\frac{(m_1-m_0)\times 10^{-6}}{m}\times 100 \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

m_1——从校准曲线上查得试料溶液的锡量，单位为微克(μg)；

m_0——从校准曲线上查得空白溶液的锡量，单位为微克(μg)；

m——试料量，单位为克(g)。

计算结果表示为：×.××、0.××、0.0××、0.00××。

3.7 精密度

方法精密度见表 2。

表 2 精密度 %

元　素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
锡	0.009～0.167	$r=0.050\ 9m^{0.724\ 2}$	$R=0.001\ 7+0.205\ 3m$
注：本精密度数据是由 4 个实验室对 5 个水平的试样进行试验确定。			

4 氢化物原子荧光光谱法

4.1 原理

试料以过氧化钠熔融分解，用热水浸取，分取清液，加入硫脲-抗坏血酸的混合溶液，以盐酸调节 pH，在盐酸介质中，以酒石酸为载流，于原子荧光分光光度计上测定荧光强度，计算锡量。

4.2 试剂

本部分除非另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

4.2.1 过氧化钠。

4.2.2 盐酸(1＋1)。

4.2.3 盐酸(1+9)。

4.2.4 硫脲-抗坏血酸溶液：

各称取 100 g 硫脲和抗坏血酸溶于水中，稀释至 1 000 mL。

4.2.5 酒石酸溶液(100 g/L)。

4.2.6 氢氧化钠溶液(250 g/L)。

4.2.7 锡标准溶液：

a) 锡标准储备溶液[ρ(Sn)=100.0 μg/mL]：称取 0.100 0 g 金属锡(99.99%)，置于 250 mL 烧杯中，加入 100 mL 盐酸(ρ1.19 g/mL)，放置至完全溶解(过夜)，加入 100 mL 水，搅匀，用盐酸(4.2.2)移入 1 000 mL 容量瓶中并稀释至刻度，摇匀；

b) 锡标准溶液[ρ(Sn)=2.0 μg/mL]：分取 10.00 mL 锡标准储备溶液[4.2.7b)]于 500 mL 容量瓶中，加 25 mL 盐酸(4.2.2)，用水稀释至刻度。

4.2.8 酚酞溶液(1.0 g/L 乙醇溶液)。

4.3 仪器

4.3.1 分析天平：三级，感量 0.1 mg。

4.3.2 原子荧光光度计，附锡空心阴极灯。

4.4 试样

4.4.1 按 GB/T 14505 的相关要求，加工试样粒径应小于 97 μm。

4.4.2 试样应在 105 ℃预干燥 2 h，含硫矿物的试样在 60 ℃～80 ℃的鼓风干燥烘箱内干燥 2 h～4 h，然后置于干燥器中，冷却至室温。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

根据试样中锡量按表 1 称取试料量，精确至 0.1 mg。

表 3 试料量

锡量/%	试料量/g	分取试液体积/mL
0.1～0.2	0.1	5.00
0.01～0.1	0.2	10.00
0.001～0.000 1	0.5	20.00

4.5.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验，所用试剂应取自同一试剂瓶，加入同等的量。

4.5.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

4.5.4 试料分解

4.5.4.1 将试料(4.5.1)置于刚玉坩埚中，加入 3 g 过氧化钠(4.2.1)，搅匀，再覆盖 1 g 过氧化钠(4.2.1)，加盖，置于升温至 650 ℃的高温炉中，在 700 ℃熔融 5 min～10 min 至熔融物清彻透亮即可取出，稍冷。将坩埚和盖置于 250 mL 烧杯中，加入 50 mL 热水，立即盖上表面皿，待剧烈作用停止熔融物脱落后，加热煮沸 5 min，取下稍冷，吹洗表面皿，用热水洗出坩埚和盖，溶液转移至 100 mL 容量瓶中，水稀释至刻度，摇匀。

4.5.4.2 按表 3 分取清液置于 50 mL 容量瓶中，加 5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(4.2.4)，酚酞溶液(4.2.8)一滴，以盐酸(4.2.2)调至溶液由红至无色，加入 2 mL 盐酸(4.2.2)、5 mL 酒石酸溶液(4.2.5)，水稀释至刻度，摇匀。

注：有关说明见附录 A.8。

4.5.5 校准溶液系列配制

分取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.75 mL、4.50 mL、5.0 mL 锡标准溶液[4.2.7b)],置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 1 mL 氢氧化钠溶液(4.2.6)、5 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(4.2.4),以下按分析步骤(4.5.4.2)进行。

4.5.6 测定

参照附录 A.9 表 A.1 原子荧光分光光度计工作条件,以酒石酸溶液(4.2.5)为载流,分别测量校准溶液、试料溶液、空白试验溶液和验证试验溶液中锡的荧光强度。

4.5.7 校准曲线绘制

以锡量为横坐标,荧光光度为纵坐标,绘制校准曲线。从校准曲线上查得相应的锡量。

4.6 结果计算

锡量以质量分数 $w(\mathrm{Sn})$计,数值以 μg/g 表示,按式(2)计算:

$$w(\mathrm{Sn})=\frac{(m_1-m_0)\cdot V}{m\cdot V_1} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中:

m_1——从校准曲线上查得试料溶液的锡量,单位为微克(μg);

m_0——从校准曲线上查得空白溶液的锡量,单位为微克(μg);

V——试料溶液总体积,单位为毫升(mL);

m——试料量,单位为克(g);

V_1——试料溶液分取体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示为×××、××.×、×.××、0.××。

4.7 精密度

按照 GB/T 6379.2 计算方法,精密度见表 4。

表 4 精密度

单位为微克每克

元　　素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
锡	34.1～1 681	$r=0.569\ 5m^{0.688\ 7}$	$R=0.324\ 9m^{0.847\ 2}$
注:本精密度数据是由 4 个实验室对 5 个水平的试样进行试验确定。			

附 录 A
（资料性附录）
有 关 说 明

A.1 试样中含硫量高时，预先在 500 ℃灼烧 30 min。

A.2 熔融时间不宜过长，切勿从低温升起，以免中和时硅酸析出。

A.3 提取时体积不要小于 120 mL，盐酸也不要慢慢加入，否则可能析出硅酸。

A.4 所用盐酸应预先进行检查，选用空白最低的。

A.5 有时坩埚壁上会附着适量棕色沉淀，洗出时可以滴加盐酸(3.2.3)溶解。

A.6 因漏斗中沉淀占有一定体积，有时氯化铵溶液用量略少于 20 mL 已到容量瓶的刻度，对锡的峰高影响不大，但能使锡峰电位略向正方向移动。

A.7 如试样中含钨量甚高，且与锡量之比相差甚大时，可以在提取时，加入 20 mL 饱和草酸溶液，使钨分离得更完全。

A.8 在本实验条件下，铁、锰、钛、铜、镍、铋、铌等形成沉淀分离，溶液中共存下列含量(μg/mL)的元素(离子)不影响锡的测定：硅(1 000)；铅、铝、镁、钙、铬、锌(500)；钼、钨(80)；锑、镓、镧、钡、汞、镉、砷(20)。

A.9 使用原子荧光分光光度计的参考工作条件如表 A.1。

表 A.1 仪器参考工作条件

灯电流/mA	负高压/V	原子化器高度/mm	载气流速/(mL/min)	屏蔽气流速/(mL/min)	进样量/mL	读数时间/s	延迟时间/s
70	270	8	300	800	0.5	10	0.5

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
钨矿石、钼矿石化学分析方法
第 13 部分:锡量测定
GB/T 14352.13—2010
*
中 国 标 准 出 版 社 出 版 发 行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045
网址 www.spc.net.cn
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销
*
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷
*
书号:155066·1-41001

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

GB/T 14352.13-2010