



中华人民共和国国家标准

GB/T 1819.9—2004
代替 GB/T 1828—1979

锡精矿化学分析方法 三氧化钨量的测定 硫氰酸盐 分光光度法

Methods for chemical analysis of tin concentrates—
Determination of tungsten trioxide content—The thiocyanate
spectrophotometric method

2004-02-05 发布

2004-07-01 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

本标准是对 GB/T 1828—1979《锡精矿中三氧化钨量的测定(硫氰酸盐吸光光度法)》的修订。本标准与 GB/T 1828—1979 相比,主要有如下变动:

- 测定波长由 420 nm 改为 400 nm;
- 显色溶液盐酸浓度、显色剂用量、还原剂用量;
- 系列标准溶液的配制;
- 扩大了测定范围。

本标准自实施之日起,同时代替 GB/T 1828—1979。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责归口。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、柳州华锡集团有限责任公司负责起草。

本标准由江西南方稀土高技术股份有限公司起草。

本标准主要起草人:骆建国、邝 静、黎 英。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 1828—1979。

锡精矿化学分析方法

三氧化钨量的测定 硫氰酸盐 分光光度法

1 范围

本标准规定了锡精矿中三氧化钨含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中三氧化钨含量的测定。测定范围:0.020%~25.00%。

2 方法原理

试料以过氧化钠熔融分解,熔融物用水浸取,使钨与大部分的铁、锰、钙、铜、铋、铌、钽、钴和镍分离,在盐酸介质中,用三氯化钛、氯化亚锡将钨还原为五价并与硫氰酸盐生成黄色的钨酰硫氰酸盐络合物。于分光光度计波长 400 nm 处,测其吸光度。

3 试剂

3.1 过氧化钠。

3.2 氯化铵。

3.3 硫酸联铵。

3.4 乙二胺四乙酸二钠(Na_2 EDTA)。

3.5 无水乙醇。

3.6 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.7 三氯化钛溶液(15%)。

3.8 盐酸(3+2)。

3.9 盐酸(2+3)。

3.10 氯化亚锡溶液(20 g/L):称取 10 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加入 100 mL 盐酸(3.6),微热溶解。待溶液清亮后,移入 500 mL 容量瓶中,加入 200 mL 盐酸(3.6),用水稀释至刻度,混匀。

3.11 氯化亚锡溶液(3 g/L):称取 1.5 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加入 50 mL 盐酸(3.6),微热溶解。待溶液清亮后,移入 500 mL 容量瓶中,加入 150 mL 盐酸(3.6),用水稀释至刻度,混匀。

3.12 氢氧化钠溶液(48 g/L)。

3.13 硫氰酸钾溶液(350 g/L)。

3.14 硫氰酸钾溶液(500 g/L)。

3.15 三氯化钛-氯化亚锡混合溶液:移取 2 mL 三氯化钛溶液(3.7)于 50 mL 烧杯中,用氯化亚锡溶液(3.10)稀至 20 mL(用时现配)。

3.16 三氯化钛-氯化亚锡混合溶液:移取 2.5 mL 三氯化钛溶液(3.7)于 500 mL 容量瓶中,用氯化亚锡溶液(3.11)稀释至刻度,混匀(用时现配)。

3.17 三氯化钛溶液(1+14):移取 2 mL 三氯化钛溶液(3.7)于 50 mL 烧杯中,用盐酸(3.9)稀释至 30 mL(用时现配)。

3.18 三氧化钨标准贮存溶液:称取 2.500 0 g 预先在箱式电阻炉中于 800℃灼烧 40 min 的三氧化钨(99.99%),置于 250 mL 烧杯中,加入 24 g 氢氧化钠,加水微热溶解。冷却后移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 5 mg 三氧化钨。

3.19 三氧化钨标准溶液:移取 25.00 mL 三氧化钨标准贮存溶液,置于 500 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.25 mg 三氧化钨。

3.20 三氧化钨标准溶液:移取 10.00 mL 三氧化钨标准贮存溶液,置于 500 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 三氧化钨。

3.21 三氧化钨标准溶液:移取 50.00 mL 三氧化钨标准溶液(3.20),置于 500 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 三氧化钨。

4 试样

4.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

4.2 试样应在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 1 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

5 分析步骤

5.1 试料

按表 1 称取试样(4),精确至 0.000 1 g。

表 1

三氧化钨含量/%	试料/g	分取试液体积/mL
0.02~0.20	0.5	10
>0.20~1.00	0.5	10
>1.00~4.00	0.2	5
>4.00~10.00	0.2	10
>10.00~25.00	0.1	5

5.2 测定次数

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4 测定

5.4.1 将试料(5.1)置于 30 mL 铁坩锅中,加 5 g 过氧化钠,用细玻璃棒小心搅匀,并以小毛刷扫净玻璃棒(或用小片滤纸拭净,投入坩锅),置于已升温至 750°C 的箱式电阻炉中,熔融至红色透明,取出冷却。将铁坩锅放入预先盛有 70 mL 温水的 250 mL 烧杯中,立即盖好表面皿,待熔块浸出完全,用水洗净表面皿、坩锅及玻璃棒,冷却。将试液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。干过滤或静置澄清。

注 1: 含砷量高的试样,需在加过氧化钠熔融之前,加 0.2 g 氯化铵,用玻璃棒搅匀,置于箱式电阻炉中于 $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 灼烧 20 min 除砷。

注 2: 含铜量高的试样,在浸取时趁热加入 0.3 g 硫酸联铵。

注 3: 含钙量高的试样,在浸取时加入 1 g Na_2EDTA 。

注 4: 如浸出液呈现高锰酸盐紫红色或锰酸盐绿色,需加入 0.5 mL 无水乙醇将锰从高价还原为低价。

5.4.2 含量为 0.02%~0.20% 三氧化钨测定

按表 1 分取试液于 25 mL 比色管中,用氢氧化钠溶液补足 10 mL。加 1.0 mL 硫氰酸钾溶液(3.13),用氯化亚锡溶液(3.10)稀释至刻度,滴加 3 滴三氯化钛-氯化亚锡混合溶液(3.15),混匀。20 min 后,用 5 cm 吸收皿,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 400 nm 处,测其吸光度,从工作曲线上查出相应的三氧化钨量。

5.4.3 含量为 0.20%~4.00% 的三氧化钨测定

按表1分取试液于50 mL容量瓶中,用氢氧化钠溶液补足10 mL。加2.0 mL硫氰酸钾溶液(3.13),混匀。用盐酸(3.12)稀释至45 mL左右,在不断摇动下缓缓加入1.5 mL三氯化钛溶液(3.17),再用盐酸(3.9)稀释至刻度,混匀。20 min后,用1 cm吸收皿,以试剂空白为参比,于分光光度计波长400 nm处测其吸光度。从工作曲线上查出相应的三氧化钨量。

5.4.4 含量为4.00%~25.00%的三氧化钨测定

按表1分取试液于100 mL容量瓶中,用氢氧化钠溶液补足10 mL。加3.0 mL硫氰酸钾溶液(3.14),用三氯化钛-氯化亚锡混合液(3.16)稀释至刻度,混匀。20 min后,用0.5 cm吸收皿,以试剂空白为参比,于分光光度计波长400 nm处测其吸光度。从工作曲线上查出相应的三氧化钨量。

5.5 工作曲线的绘制

5.5.1 含量为0.02%~0.20%三氧化钨工作曲线的绘制

5.5.1.1 移取0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00,7.00 mL三氧化钨标准溶液(3.21),置于一组25 mL比色管中,加1.0 mL硫氰酸钾溶液(3.13),以下按5.4.2条进行。

5.5.1.2 减去空白试验溶液的吸光度,以三氧化钨量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

5.5.2 含量为0.20%~4.00%三氧化钨工作曲线的绘制

移取0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00 mL三氧化钨标准溶液(3.20),置于一组50 mL容量瓶中,加2.0 mL硫氰酸钾溶液(3.13),以下按5.4.3及5.5.1.2条进行。

5.5.3 含量为4.00%~25.00%三氧化钨工作曲线的绘制

移取0,2.00,4.00,6.00,8.00 mL三氧化钨标准溶液(3.19),置于一组100 mL容量瓶中,加3.0 mL硫氰酸钾溶液(3.14),以下按5.4.4及5.5.1.2条进行。

6 分析结果的计算

按式(1)计算三氧化钨含量 $w(\text{WO}_3)(\%)$:

$$w(\text{WO}_3) = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \cdot V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的三氧化钨量,单位为微克(μg);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示至两位小数。若三氧化钨量小于0.10%时,表示至三位小数。

7 精密度

7.1 重复性条款

$w(\text{WO}_3)(\%)$: 0.12 2.42 17.58

$r(\%)$: 0.01 0.08 0.22

7.2 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

%

$w(\text{WO}_3)$	允许差
0.020~0.050	0.005
>0.050~0.10	0.010
>0.10~0.20	0.02

表 2(续)

%

$w(\text{WO}_3)$	允许差
>0.20~0.50	0.03
>0.50~1.00	0.05
>1.00~2.00	0.10
>2.00~5.00	0.15
>5.00~10.00	0.20
>10.00~25.00	0.30
