中国有色金属工业协会

中国有色金属学会发布

201×-××-××实施

201×-××-××发布

冶炼副产品硫酸镍化学分析方法

第2部分： 铜含量的测定

原子吸收光谱法和碘量法

Methods for chemical analysis of smelting by-products nickel sulfate

Part 2:Determination of copper content-Flame atomic absorption spectrometric method and Iodine titration method

（预审稿）

T/CNIA XXXX-201X

T/CNIA

中国有色金属工业协会标准

ICS

H

前言

T/CNIA XXXX-201X《冶炼副产品硫酸镍化学分析方法》分为3个部分：

——第1部分：镍含量的测定 重量法和Na2EDTA滴定法；

——第2部分：铜含量的测定 原子吸收光谱法和碘量法；

——第3部分：砷、铅、锌、钴含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分为T/CNIA XXXX的第2部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）归口。

本部分方法1起草单位：铜陵有色金属集团控股有限公司

 本部分方法1主要起草人：

本部分方法2起草单位：北方铜业股份有限公司

 本部分方法2主要起草人：

冶炼副产品硫酸镍化学分析方法

第2部分：铜含量的测定

火焰原子吸收光谱法和碘量法

方法1 火焰原子吸收光谱法

1. 范围

本部分规定了冶炼副产品硫酸镍中铜含量的测定方法。

本部分适用于冶炼副产品硫酸镍中铜含量的测定。测定范围： 0.01%～1.00%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引和文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 方法提要

试料经盐酸分解。在稀盐酸介质中，于原子吸收光谱仪波长324.8 nm处，使用空气-乙炔火焰，测定铜的吸光度，用工作曲线法计算铜量。

4 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.1 盐酸（*ρ*1.19 g /mL）。

4.2 盐酸（1+1）。

4.3 铜标准贮存溶液：称取1.0000g金属铜（*w*Cu≥99.99％）置于250mL烧杯中，加入硝酸（1+1）50mL低温溶解完全，煮沸驱赶氮的氧化物。取下冷至室温，用水洗涤表面皿及杯壁，移入1000mL容量瓶中，并用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铜。

4.4 铜标准溶液：移取10.00mL铜标准贮存溶液（4.3）置于100mL容量瓶中，加入5 mL盐酸（4.1），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg铜。

5 仪器

原子吸收光谱仪，附铜空心阴极灯。

在仪器工作条件下，凡能达到下列指标的原子吸收光谱仪均可使用。

——特征浓度：在与测量试液基本一致的溶液中，铜的特征浓度应不大于0.05 ug/mL。

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.0 %；用最低浓度的标准溶液（不是“零”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为5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0.80。

6 试验步骤

6.1 试料

取试样3.0g，精确至0.000 1g，按表1分取及定容。

表1分取体积及定容体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铜的质量分数/% | 分取试液体积/mL | 定容体积/mL |
| 0.01~0.20 | 20 | 100 |
| > 0.20~0.40 | 10 | 100 |
| > 0.40~0.80 | 5 | 100 |
| > 0.80~1.00 | 5 | 200 |

6.2 平行试验

 平行做两份试验。

6.3空白试验

随同试料做空白试验。

6.4测定

6.4.1 用已称至恒重的带磨口盖的称量瓶（25mm×40mm）快速称取试样（6.1）移入250 mL烧杯中，加20 mL 盐酸（4.2）置于电热板上低温加热至试料完全分解，取下冷却，移入500 mL容量瓶中，加入15 mL盐酸（4.1），用水稀释至刻度，混匀。

6.4.2 按表1分取适量试液于相应容量瓶中，补加盐酸，用水稀释至刻度、混匀。于原子吸收光谱仪波长324.8nm处，用空气-乙炔火焰，以水调零，测量试液及随同试料空白溶液的吸光度。从工作曲线上查得相应铜的质量浓度。

6.5 工作曲线的绘制

移取0mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL铜标准溶液（4.4）置于一组100mL容量瓶中，均加入5mL盐酸（4.1），用水稀释至刻度，混匀。

使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长324.8nm处，以水调零，测量系列铜标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以铜的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

7 试验数据处理

铜量以铜的质量分数*w*Cu计，按公式（1）计算：

……………………………（1）

式中：

*ρ*1——自工作曲线上查得的试液中铜的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ*2——自工作曲线上查得的空白溶液中铜的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*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）；

*V*2——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后两位；小于0.10%时，表示到小数点后三位。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按以下表2数据采用线性内插法或外延法求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu/ % |  |  |  |  |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |  |  |  |  |

8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性（*R*）的情况不超过5%，再现性（*R*）按表3数据采用线性内插法或外延法求得：

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu/ % |  |  |  |  |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |  |  |  |  |

方法 2：碘量法

9 范围

本部分规定了冶炼副产品硫酸镍中铜含量的测定方法。

本部分适用于冶炼副产品硫酸镍中铜含量的测定。测定范围：1.00%～5.00%。

10 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引和文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

11 方法提要

试样经盐酸分解后，用氨水溶液调节溶液的pH 值为3.0～4.0，用氟化氢铵掩蔽铁，加入碘化钾与二价铜作用，析出的碘以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。

12 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

12.1纯铜（≥99.999%）：将纯铜放入微沸的乙酸（12.15）中，微沸1min，取出后用水冲洗两次以上，再用无水乙醇（12.5）冲洗两次以上，在100℃±5℃烘箱中烘4 min，冷却，置于磨口瓶中备用。

12.2碘化钾。

12.3硫代硫酸钠(Na2S2O3·5H2O)

12.4无水碳酸钠。

12.5无水乙醇。

12.6三氯甲烷。

12.7氢溴酸。

12.8盐酸(ρ1.19g/mL)。

12.9硝酸（ρ1.42 g/mL）。

12.10硫酸（ρ1.84 g/mL）。

12.11氨水（ρ0.90 g/mL）。

12.12 冰乙酸（ρ1.05 g/mL）。

12.13硝酸（1+1）。

12.14硫酸（1+1）。

12.15冰乙酸（1+3）。

12.16碘溶液（0.04mol/L）：称取10g碘和20g碘化钾（12.2），溶于100mL水中，置于棕色瓶中，放置2天，稀释至1000mL，混匀。

12.17三氯化铁溶液（100g/L）。

12.18氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。

12.19硫氰酸钾溶液（100g/L）：称取10g硫氰酸钾于400mL烧杯中，加水溶解并稀释至100mL。加入2g碘化钾溶解后，加入2mL淀粉溶液（12.21），边摇边滴加碘溶液（12.16）至刚好呈蓝色，再用硫代硫酸钠标准滴定溶液（12.20）滴定至蓝色刚好消失。

12.20硫代硫酸钠标准滴定溶液[c(Na2S2O3·5H2O)≈0.01mol/L]

12.20.1 配制

 称取25g硫代硫酸钠(12.3)，置于1000mL烧杯中溶解，加2g无水碳酸钠（12.4），移入10L棕色试剂瓶中，用煮沸并冷却的蒸馏水稀释至约10L，加入10mL三氯甲烷（12.6），充分摇动，静置两周。使用时过滤，补加1mL三氯甲烷，混匀，静置2h。

12.20.2 标定

称取0.025g（精确至0.000 01g）处理过的纯铜（12.1），分别置于500mL三角烧杯中，加入10mL硝酸（12.13），盖上表面皿，于电热板低温处加热至完全溶解，取下，用水洗表面皿及杯壁，加入5mL硫酸（12.14），继续加热蒸至尽干，取下稍冷，用40mL水吹洗杯壁，加热煮沸，使盐类完全溶解，却下冷至室温，加入1mL冰乙酸（12.12），加入3mL氟化氢铵饱和溶液（12.18），摇匀。加入1g～2g碘化钾（12.2），摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色，加入2mL淀粉溶液，继续滴定至浅蓝色，加入5mL硫氰酸钾溶液（12.19），激烈摇振至蓝色加深，再滴定至蓝色刚好消失为终点。随同标定做空白试验。

按公式（2）计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度：

  ………………………………………（2）

式中：

*c*—硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

 *V*—标定时,滴定纯铜溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

 *V0*—试剂空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

  *m*—纯铜的质量，单位为克（g）；

 *M*—铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），[M(Cu)=63.546]。

双人八平行，所得结果保留四位有效数字，其极差不大于5×10-5mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

注：硫代硫酸钠标准滴定溶液每隔一周必须重新标定一次。

12.21 淀粉溶液（5g/L）：现用现配。

13 试验步骤

13.1 试料

称取5.00 g试样，精确至0.000 1g，按表4分取试液。

表4 试液分取量

|  |  |
| --- | --- |
| 铜的质量分数/% | 分取试液体积/mL |
| 1～2 | 50.00 |
|  ≥2～5 |  25.00 |

13.2 平行试验

 平行做两份试验。

13.3 空白试验

 随同试料做空白试验。

13.4 测定

13.4.1 用已称量恒重的带磨口盖的称量瓶（40mm×25mm）称取试料（13.1），小心移入400mL烧杯中，加入10mL盐酸（12.8），置于电热板上低温加热至试料完全分解，取下冷却，移入250mL容量瓶中，用水定容，混匀。

13.4.2 按表4分取试液，置于400 mL烧杯中，加入2mL硫酸（12.10），5mL氢溴酸（12.7），盖上表面皿，低温加热至氢溴酸挥发完全，继续加热至蒸干，取下稍冷，加入2mL盐酸，用水吹洗表面皿和杯壁，煮沸使可溶性盐类完全溶解，取下冷至室温。

13.4.3 加入1mL三氯化铁溶液（12.17），用氨水（12.11）调节至氢氧化铁沉淀完全，滴加氟化氢铵饱和溶液至氢氧化铁沉淀消失并过量1mL，摇匀。加入1g～2g碘化钾，摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色，加入5mL淀粉溶液，继续滴定至浅蓝色，加入3mL硫氰酸钾溶液，激烈摇动至蓝色加深，再继续滴定至蓝色刚好消失即为终点。

14 试验数据处理

铜含量以铜的质量分数计，按公式（3）计算：

 …………………………………（3）

式中：

*c* — 硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V2*— 试料溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*1— 空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*— 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），［M（Cu）=63.546］；

*V*3— 分取的试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4— 试液总体积，单位为毫升（mL）；

— 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位。

15 精密度

15.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5%，重复性限（r）按表5数据采用线性内插法或外延法求得：

表5 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* Cu / % | 0.87 | 1.79 | 2.57 | 3.40 | 4.23 |
| r/ % | 0.06 | 0.11 | 0.14 | 0.14 | 0.15 |

15.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（R），超过再现性（R）的情况不超过5%，再现性限（R）按表6数据采用线性内插法或外延法求得：

表6 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* Cu / % | 0.87 | 1.79 | 2.57 | 3.40 | 4.23 |
| R/% | 0.11 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |

16 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

*——* 试样；

*——* 使用的标准（T/CNIA XX-201X）；

*——* 使用的方法；

*——* 分析结果及其表示；

*——* 与基本分析步骤的差异；

*——* 测定中观察到的异常现象；

*——* 试验日期。