

YS/T XXXX.3-201X

ICS 73.060

D 42

中华人民共和国工业和信息化部　发布

XXXX-XX-XX实施

XXXX-XX-XX发布

铅冶炼分银渣化学分析方法

第3部分：铜含量的测定

火焰原子吸收光谱法和碘量法

Methods for chemical analysis of silver separating residue from lead smelting—

Part 3：Determination of copper content—Flame atomic absorption spectrometric method and Iodine titration method

(讨论稿)

前言

YS/T XXXX-201X 《铅冶炼分银渣化学分析方法》分为7个部分：

——第1部分：金和银含量的测定火试金法；

——第2部分：铅含量的测定火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法；

——第3部分：铜含量的测定火焰原子吸收光谱法和碘量法；

——第4部分：锑含量的测定火焰原子吸收光谱法和硫酸铈滴定法；

——第5部分：铋含量的测定火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法；

——第6部分：铅、铜、锑和铋含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第7部分：砷含量的测定。

本部分为YS/TXXXX-201X的第3部分。

本部分是按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草的。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本标准负责起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司。

本部分方法1起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂。

本部分方法2起草单位：广东省工业分析检测中心

本部分参加起草单位：广东省韶关市质量计量监督检测所、长沙矿冶研究院有限责任公司、贵研铂业股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、北矿检测技术有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司厦门分公司、富民薪冶工贸有限公司、中条山有色金属集团有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司。

本部分主要方法1主要起草人：杨建兵、廖桂平、（韶关质计所）、李志辉、熊昊烨、梁洁、鲁瑞智、卫锋、张亚兵、李晓瑜、张俊峰、芦倩、王蕾、张琳、罗艳、韦庆球、张园、刘娟、孔凡丽、郑洪毅、叶翠情、李敏、李云、吴作明

本部分主要方法2主要起草人：谢辉 徐思婷 袁齐 郭军 王悦 李志辉 熊旻烨 张婷 陈小兰 鲁瑞智 梁洁 张全胜 周君玲 施小英、黄上元 王飞虎、王丽丽 皮晓梅 梁霞凤 韦庆球 张园 刘娟 龙秀甲 郑洪毅 孔凡丽 张彩枝 李鸿英 唐华全 李云

铅冶炼分银渣化学分析方法

第3部分：铜含量的测定

火焰原子吸收光谱法和碘量法

1 范围

本部分规定了铅冶炼分银渣中铜量的测定方法。

本部分适用于铅冶炼分银渣中铜量的测定。测定范围:0.10%～5.00%。

2 方法提要

试样用盐酸、硝酸、高氯酸溶解，加入氢溴酸挥发除去砷、锑、锡等元素，在稀盐酸介质中，于原子吸收光谱仪波长324.8nm处，使用空气-乙炔火焰，测定铜的吸光度，通过工作曲线法计算铜含量。

3 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。

3.1 氟化铵。

3.2盐酸（ρ1.19 g/mL）。

3.3 硝酸（ρ1.42 g/mL）。

3.4高氯酸（ρ1.67 g/mL）。

3.5 氢溴酸（ρ1.49 g/mL）。

3.6硝酸（1+1）。

3.7 酒石酸-盐酸溶液：10 g酒石酸溶于500 mL水中，再加入100 mL盐酸（3.2），用水稀至1 000 mL.

3.8铜标准贮存溶液：准确称取1.000 0 g金属铜（*w*Cu≥ 99.99 %）于250 mL 烧杯中，加入20 mL硝酸（3.6），低温加热至完全溶解，煮沸驱除氮氧化物，冷至室温。将溶液移入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。

3.9铜标准溶液：移取10.00 mL铜标准贮存溶液（3.8）于200 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸(3.2)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 μg铜。

4 仪器

原子吸收光谱仪，附铜空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——特征浓度：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，铜的特征质量浓度不大于0.04µg/mL。

——精密度：用最高标浓度准溶液测量10次，其吸光度的标准偏差应不超过其平均吸光度的1.0%；用最低浓度的标准溶液（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0.7。

5 试样

5.1 试样粒度应不大于0.096 mm。

5.2 试样应在105 ℃±5 ℃烘干2 h，并置于干燥器中冷到室温备用。

6 试验步骤

6.1试料

称取0.20 g试样，精确至0.000 1 g。

6.2平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

6.3空白实验

随同试料做空白试验。

6.4测定

6.4.1将试料（6.1））置于300 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（3.2），盖上表面皿，低温加热溶解约20 min，加入5 mL硝酸（3.3），继续低温加热溶解至体积约5 mL，加入5 mL高氯酸（3.4），加热至冒高氯酸浓白烟且体积约为2 mL，取下，稍冷。加入10 mL氢溴酸（ 3.5），低温加热至再次冒起浓白烟至近干，取下稍冷。（注：如果锑含量高，补加3 mL高氯酸（3.4），加5 mL氢溴酸（ 3.5）1次～3次至试样分解完全）。加入20 mL盐酸（3.2）溶解盐类至溶液透亮，取下稍冷。用酒石酸-盐酸溶液（3.7）吹洗表面皿及杯壁至体积约50 mL，加热煮沸使可溶性盐类溶解，取下，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，并用酒石酸-盐酸溶液（3.7）稀释至刻度，混匀, 澄清。

6.4.2 试液分取

根据表1分取试液，置于100 mL容量瓶中，用酒石酸-盐酸溶液（3.7）稀释至刻度，混匀。

表1 试液分取体积及定容体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铜质量分数/% | 分取体积/mL | 再定容体积/ mL |
| 0.10～0.80 | 10.00 | 100 |
| >0.80～5.00 | 5.00 | 250 |

使用空气－乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长324.8 nm处，与标准溶液系列同时，以水调零，测量试液中铜的吸光度，减去空白试验溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的铜浓度。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 分别移取0、0.40 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL铜标准溶液（3.9）置于一组100 mL 容量瓶中，用酒石酸-盐酸溶液（3.7）稀释至刻度，混匀。

6.5.2 使用空气－乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长324.8 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，以铜的浓度为橫坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

铜含量以铜的质量分数*w*Cu计，按式(1)计算：

*w*Cu= %………………………………（1）



式中：

*ρ*——自工作曲线上查得的测定溶液中铜的浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ*0——自工作曲线上查得的空白溶液中铜的浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V*—— 试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*1—— 分取试液的体积，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。

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/% | 0.178 | 1.009 | 2.267 | 3.868 | 5.257 |
| *r /*％ | ~~0.017~~(0.03) | 0.073(0.09) | 0.131(0.15) | 0.173 | 0.215 |

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），超过再现性限（R）的情况不超过5%，再现性限（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/% | 0.178 | 1.009 | 2.267 | 3.868 | 5.257 |
| *R /*％ | 0.044 | ~~0.174~~(0.13) | 0.204 | ~~0.339~~(0.30) | ~~0.322~~(0.35) |

方法2 碘量法

9 范围

本部分规定了铅冶炼分银渣中铜含量的测定方法。

本部分适用于铅冶炼分银渣中铜含量的测定。测定范围：5.00 %～65.00 %。

10 方法提要

试料用盐酸、氟化铵、硝酸、高氯酸、硫酸分解，加入氢溴酸除去锡、锑，硫酸冒烟除去硒等干扰元素。加入氨水与铜离子络合，过滤分离其它干扰元素。调节溶液pH值为3.0~4.0，用氟化氢铵掩蔽铁和调节pH值，加入碘化钾与二价铜作用并析出的一定量碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘，从而得到铜含量。

11 试剂

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

11.1 纯铜（*wCu*≥99.99 %）：将纯铜放入适量乙酸（11.4）中，加热微沸1 min，取下，冷却。将纯铜从乙酸（11.4）中取出，用煮沸并冷却的去离子水冲洗2次以上，再用无水乙醇（11.5）冲洗2次，在已升温至50 ℃±5 ℃的烘箱中烘4 min，取出，冷却，置于磨口瓶中备用。

11.2 碘化钾。

11.3 无水碳酸钠。

11.4 乙酸（ρ 1.05 g/mL）。

11.5 无水乙醇（ρ 0.79 g/mL）。

11.6 盐酸（ρ 1.19 g/mL）。

11.7 硝酸（ρ 1.42 g/mL）。

11.8 高氯酸（ρ 1.76 g/mL）。

11.9 硫酸（ρ 1.84 g/mL）。

11.10 氢溴酸（ρ 1.49 g/mL）。

11.11 氨水（ρ 0.90 g/mL）。

11.12 氟化铵饱和溶液。

11.13 硫酸（1+1）。

11.14 盐酸（1+1）。

11.15 氨水（1+1）。

11.16 氨-氯化铵洗液：称取1 g氯化铵固体溶于98 mL水中，加入2 mL氨水（11.11），混匀。

11.17 氟化氢铵饱和溶液。

11.18 碘溶液（0.04 mol/L）：称取1.02 g碘、40 g碘化钾于100 mL烧杯中，加入60 mL水，摇动使碘溶解完全，用水稀释至100 mL，混匀，转入棕色瓶中保存。

11.19 淀粉溶液（5 g/L）。

11.20 硫氰酸钾溶液（500 g/L）：称取50 g硫氰酸钾于200 mL烧杯中，加入80 mL水溶解，加入2 g碘化钾（11.2），搅拌溶解后加入2 mL淀粉溶液（11.19），滴加碘溶液（11.18）至恰好呈蓝色，用（11.22）硫代硫酸钠标准滴定溶液A滴定至蓝色刚好消失，用水稀释到100 mL，混匀。

11.21 铜标准溶液。

称取2.500 0 g纯铜（11.1）于300 ml锥形瓶中，加入100 mL水，30 mL硝酸（11.7），盖上表面皿，低温加热溶解完全，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含2.500 0 mg铜。

11.22 硫代硫酸钠标准滴定溶液。

11.22.1 制备硫代硫酸钠标准滴定溶液。

分别称取44 g和88 g硫代硫酸钠（Na2S2O3·5H2O）于2000 mL烧杯中，加入4 g无水碳酸钠（11.3），加入1000 mL煮沸并冷却至室温的去离子水溶解完全后，移入10 L棕色试剂瓶中，用煮沸并冷却至

室温的去离子水稀释至约10 L，摇匀，静置两周。使用时过滤。此硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度分别为A [C（Na2S2O3·5H2O）≈0.018 mol/L]和B [C（Na2S2O3·5H2O）≈0.035 mol/L]。

11.22.2 标定

分别移取铜标准溶液（11.21）10.00 mL和20.00 mL于300 mL锥形瓶中，低温蒸至溶液体积约1 mL，取下，冷却至室温，用约30 mL水吹洗杯壁，重复蒸至溶液体积约1 mL，取下，稍冷，加入100 mL水于电热板上低温溶解盐类完全，取下，冷却至室温。滴加氨水（11.11）至蓝色不再加深，加入3 mL乙酸（11.4），1 mL氟化氢铵饱和溶液（11.17），摇匀，冷却至室温。

加入 2 g～3 g碘化钾（11.2），摇动溶解，立刻分别用硫代硫酸钠标准滴定溶液A和B（11.22）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（11.19），继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（11.20），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

随同标定做空白试验。

按式（2）计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度（mol/L）：

…………………………………………(2)

式中：

*c* — 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol /L）；

*m*1 — 纯铜的质量，单位为克（g）；

*V*4 — 标定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3 — 标定时空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

63.55 — 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g /mol）。

平行标定4份，结果保留4位有效数字，其极差应不大于6×10-5 mol/L，取其平均值。

12 试样

12.1 试样粒度应不大于0.096 mm。

12.2 试样在105 ℃±5 ℃烘2 h后置于干燥器中，冷却至室温备用。

13 试验步骤

13.1 试料

按表4称取试料量，精确至0.0001 g。

表4 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| *wCu* /% | 试料量 /g |
| 5.00～10.00 | 0.30 |
| ＞10.00～30.00 | 0.20 |
| ＞30.00～40.00 | 0.15 |
| ＞40.00～65.00 | 0.10 |

13.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

13.3 空白试验

随同试料做空白试验。

13.4 测定

13.4.1 将试料（13.1）置于250 mL烧杯中，用少许水润湿样品，加入15 mL盐酸（11.6），5 mL氟化铵饱和溶液（11.12），盖上表面皿，于电热板上微沸溶解 3 min ～5 min，取下，稍冷。加入5 mL硝酸（11.7），于电热板上继续微沸溶解 3 min～5 min，取下，稍冷。加入1 mL高氯酸（11.8），6 mL硫酸（11.13），于电热板上继续加热至冒浓白烟，试液体积约3 mL时取下，冷却至室温。加入4 mL硫酸（11.13），5 mL氢溴酸（11.10），摇匀，于电热板上低温冒烟蒸至试液体积约3 mL，取下，冷却至室温。滴加3 mL盐酸（11.6），轻轻摇动，浸润盐类，放置5 min～10min，加入50 mL水，于电热板上微沸溶解3 min～5 min，取下，冷却至室温。滴加氨水（11.11）至铜氨颜色不再加深，并过量5 mL。

13.4.2 用中速滤纸过滤，300 mL锥形瓶承接滤液。用氨-氯化铵洗液（11.16）洗涤烧杯2次和沉淀5次，直至滤纸和沉淀无蓝色，控制滤液体积小于200 mL。

13.4.3 将300 mL锥形瓶置于电热板上，低温微沸至试液体积约100 mL，取下，稍冷。滴加盐酸（11.14）至蓝色消失，再滴加氨水（11.15）至蓝色不再加深，加入3 mL乙酸（11.4），1 mL氟化氢铵饱和溶液（11.17），摇匀，冷却至室温。

13.4.4 加入2 g～3 g碘化钾（11.2），摇动溶解。立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（11.22）（*wCu* >5.00 %～20.00 %，使用硫代硫酸钠标准滴定溶液A，*wCu* > 20.00 %～65.00 %，使用硫代硫酸钠标准滴定溶液B）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（11.19），继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（11.20），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

14 试验数据处理

铜含量以铜的质量分数*wCu*计，按公式(3)计算：

…………………………….（3）

式中：

*c*— 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol /L）；

*V*6 — 滴定试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*5 — 滴定试样空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*2— 试料的质量，单位为克（g）；

63.55 — 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g /mol）。

计算结果保留至小数点后二位。

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

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/ % | 5.38 | 15.23 | 25.73 | 39.72 | 54.90 | 63.37 |
| *r* / % | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.24 | 0.28 | 0.30 |

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不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*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

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/% | 5.38 | 15.23 | 25.73 | 39.72 | 54.90 | 63.37 |
| *R* / % | 0.13 | 0.18 | 0.24 | 0.26 | 0.30 | 0.32 |

**16 试验报告**

本章规定试验报告所包括的内容。至少应给出以下几个方面的内容：

*——* 试样；

*——* 使用的标准，YS/T XXX.3-201X；

*——* 使用的方法；

*——* 分析结果及其表示；

*——* 与基本分析步骤的差异；

*——* 测定中观察的异常现象；

*——* 试验日期。