**粗锡化学分析方法**

**铜含量的测定**

**火焰原子吸收光谱法碘量法**

**编制说明**

**北矿检测技术有限公司**

**广东省工业分析检测中心**

**2019年9月**

粗锡化学分析方法

第3部分：铜含量的测定

火焰原子吸收光谱法和碘量法

方法1 火焰原子吸收光谱法

1. **工作简况**
2. 方法概况
	1. 项目的必要性

锡是重要的战略资源，广泛应用于机械制造、航空航天、电子信息等领域。锡也是我国的优势和特色资源，是我国为数不多的具有自主定价权的金属之一。锡是中国十大有色金属中资源最为紧缺的品种。长期以来，中国每年需进口大量锡及锡制品（含锡精矿），同时执行严格的精锡出口限制，包括10%的出口关税以及出口配额的管制。中国的锡产业布局具有高度集中的特点。其中滇湘赣桂四省区的产量占到了全国总产量的99%以上。产能也集中分布在几家大企业中。其中主要有云南锡业股份有限公司。云南乘风有色金属股份有限公司，广西华锡集团股份有限公司和个旧自立矿业有限公司。其总产能占到70%以上份额。

随着冶炼技术的不断发展，为了最大限度地回收二次资源，减少排放，追求效率、利润的最大化，回收副产物日益普及。目前，粗锡作为中间产品直接交易，因原料来源与成分、冶炼前的处理作业及处理的工艺流程等，各冶炼厂生产的粗锡中Pb、 Bi、 Au、 Ag、 Cu 、Sb、 In等计价元素以及As、Fe、Ni、Cd、Zn等有害元素的成分波动较大。因此，准确、快速测定出粗锡中各种成分，对市场贸易结算、指导后续冶炼生产，均具有很重要的现实性和必要性。

* 1. 适用范围

 本标准适用于粗锡中铜含量的测定。测定范围：0.10%～2.0%。

* 1. 可行性

北矿检测技术有限公司为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位。公司拥有多台电感耦合等离子体原子发射光谱仪，具备项目研究所需的仪器设备。标准起草人员多次参与有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

目前国内市场上粗锡年产量达数万吨，本标准的建立对企业在后续生产及市场交易提供有力的指导。本标准在起草、调研中得到了、昆明冶金研究院、云锡股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司等冶炼企业的积极响应。

* 1. 要解决的主要问题

 目前国内尚无统一的粗锡化学分析方法，导致贸易时常有争议。粗锡中含有较高含量的铜，可以作为二次资源回收利用。准确测定此类物料中铜的含量，建立铜的检测分析方法，可为后续生产和市场交易提供依据。

1. 任务来源

根据国家标准化管理委员会及工业和信息化部标准计划项目的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会“关于召开《铝及铝合金阳极氧化膜检测方法》等100项有色金属标准工作会议的通知”（有色标委[2018]32号）及相关会议纪要的文件精神，确定《粗锡化学分析方法 第3部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法》由北矿检测技术有限公司负责起草。项目计划编号为工信厅科[2018]31号2018-0551T-YS。协助起草单位包括昆明冶金研究院、云锡股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、广西华锡集团股份有限公司、鲅鱼圈检验检疫局技术中心、五矿铜业（湖南）有限公司、大冶有色金属有限责任公司等。

1. 本标准编制单位、起草人及所做工作

 本标准由北矿检测技术有限公司负责起草，主要起草人为杨春林、马丽、冯振华，主要负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。

本部分参与起草单位包括昆明冶金研究院、云锡股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、广西华锡集团股份有限公司、鲅鱼圈检验检疫局技术中心、五矿铜业（湖南）有限公司、大冶有色金属有限责任公司等。参与起草人：主要负责本标准的验证工作。

1. 主要工作过程

2018年7月25日～27日，在黑龙江省哈尔滨市召开有色金属标准工作会议。会议将对100项有色金属标准进行审定、预审、讨论和任务落实。会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。具体工作安排如下：

1、2018年11月底前——样品采集单位完成样品采集；

2、2018年12月底前——将收集的样品邮寄给主起草单位北矿检测技术有限公司；

3、2019年3-6月——北矿检测进行试验并形成实验报告，发送给相关一验二验单位；

4、2019年6-9月——相关8家一验二验单位完成验证工作并将验证报告返回主起草单位；

5、2019年9-10月——主起草单位汇总各验证单位报告并进行数据处理形成报告。

同时撰写编制说明和标准预审稿报预审会。

6、2019年10月底前——主起草单位北矿检测技术有限公司发送试验、验证报告、编制说明、征求意见汇总处理表、标准送审稿等相关治疗给预审定会

1. **标准编制原则**

本标准是根据GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。编制本标准的目的是以能满足粗锡中铜含量的准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

1. **标准主要内容的确定依据**
2. 铜含量范围确定及使用检测手段确定

根据云锡股份有限公司等单位提供的粗锡试样以及在实际生产中遇到的样品，确定粗锡中铜量的测定范围为0.10%~2.00%。对于试样中0.10%~2.00%铜量的检测，从普及程度及成本方面考虑，最终选择了火焰原子吸收光谱法。

1. 干扰及消除

粗锡中主要存在元素有Sn、Pb、Bi 、Sb、Cu、Ca、Mg、Fe等元素。根据拟定粗锡中各元素的干扰上限，按本方法最小稀释倍数（称样量为1.0000 g，定容于500 mL容量瓶，分取20.00 mL至100 mL容量瓶）计算出测定溶液中各元素的干扰量见实验报告表12。

按本方法采用硝酸-盐酸溶解试样，经分取稀释后采用火焰原子吸收光谱法测定稀释液中铜量，溶液中各杂质元素对测定不干扰。

1. 重复性及再现性

粗锡中铜量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见《实验数据及处理》第1部分至第5部分。剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表1。

表1 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0817  | 0.3565  | 0.8384  | 1.2092  | 1.9909  |
| T1 | 5.1479 | 22.4593 | 52.8187 | 76.1814 | 111.4893 |
| T2 | 0.4225  | 8.0183  | 44.3234  | 92.1633  | 222.1540  |
| T3 | 63 | 63 | 63 | 63 | 56 |
| T4 | 441 | 441 | 441 | 441 | 392 |
| T5 | 0.00039  | 0.00532  | 0.01973  | 0.02389  | 0.07078  |
| sr2 | 7.2207E-06 | 9.85E-05 | 0.00037  | 0.00044  | 0.00147  |
| sL2 | 3.25923E-05 | 0.00019  | 0.00067  | 0.00070  | 0.00371  |
| sR2 | 0.0000398  | 0.00029  | 0.00104  | 0.00114  | 0.00519  |
| sr | 0.0027  | 0.0099  | 0.0191  | 0.0210  | 0.0384  |
| sR | 0.0063  | 0.0171  | 0.0322  | 0.0337  | 0.0720  |
| r | 0.0076  | 0.0281  | 0.0541  | 0.0595  | 0.1087  |
| R | 0.0179  | 0.0483  | 0.0912  | 0.0955  | 0.2038  |

表2 重复性和再现性调整后结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*Cu*/%* | 0.0817  | 0.3565  | 0.8384  | 1.2092  | 1.9909  |
| 重复性限*r*/% | 0.0076  | 0.0281  | 0.0541  | 0.0595  | 0.1087  |
| 再现性限*R*/% | 0.0179  | 0.0483  | 0.0912  | 0.0955  | 0.2038  |

1. 样品加标回收率

用YT92 、YT84两个典型梯度的样品按分析步骤进行标准加入回收试验，其结果见表3。从表3中看样品加标回收率在97.20%~102.00%之间，方法适用于铜含量在0.10%~2.0%之间的粗锡中铜量的测定，可作为行业标准方法推广使用。

表3加标回收实验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | 称样量/g | 样品含铜量/mg | 铜加入量/mg | 测得铜量/mg | 回收率% |
| YT92 | 1.0000  | 8.02 | 5 | 12.88 | 97.20 |
| 1.0000  | 7.93 | 10 | 17.98 | 100.50 |
| YT84 | 0.5000 | 9.91 | 5 | 14.85 | 98.80 |
| 0.5000 | 10.35 | 10 | 20.55 | 102.00 |

1. **标准水平分析**

经过资料搜索，均无与粗锡中铜含量测定相关的分析标准。本标准是首次制订，填补了国际、国内粗锡中铜含量测定标准的空白。

《粗锡化学分析方法 第3部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法》标准的编写符合GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》的编制要求。

该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰，达到了国内先进水平。

1. **与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套的情况**

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

1. **标准中涉及到的专利**

无

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无

1. **标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**
2. **贯彻标准的要求和措施建议**

无

1. **废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

1. **其他应予说明的事项**

本标准首次规定了粗锡中铜含量的测定方法。本标准在制定过程中，调研了国内多家冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，综合水平达到了国内先进水平，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为粗锡中铜含量的测定提供依据，有利于企业提高对粗锡的综合利用，减少能耗，最大化地回收利用铜，实现资源循环利用及有价金属材料生产。

方法2 碘量法

一、工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程）

1、立项目的

锡是有色金属资源中紧缺品种。长期以来，我国每年需进口大量锡及锡制品（含锡精矿），同时，我国也是世界上最大的锡生产国。锡产能布局具有地域高度集中特性，主要分布在云锡和华锡几大生产企业，其他为数众多的中小企业产能仅占30%左右。

粗锡是冶炼精锡的原料。粗锡冶炼精锡有火法冶金和湿法冶金（电解）两种方法。其中，因为火法冶金的生产能力高，金属不会长期停滞在生产过程中，积压的锡量少，特别是新的除杂技术与设备的使用与投入，使火法冶炼成为主流。目前，我国冶炼精锡整体技术装备水平不高，因为原料的来源与成分、精矿冶炼前的处理作业及处理的工艺流程等，各冶炼厂生成的粗锡成分波动范围很大。而各冶炼厂粗锡所含杂质不同，生产规模不同，以及原材料供应和设备条件不同，火法冶炼的工艺与品控也不一样。

粗锡中常见的杂质有铅、铜、铋、锑、铁等。这些杂质对锡的冶炼工艺和锡的性质影响很大。冶炼工艺从很大程度上决定了有价金属的回收率和环保水平。因此，准确检测出粗锡中锡及杂质元素的含量对生产工艺及最后成品精锡都有重要的作用，而且，根据杂质含量的不同，生产厂家还能提高原料的综合利用率并减轻对环境的污染。

根据全国有色金属标准化技术委员会《2018年第一批有色金属行业标准项目计划表》文件精神，《粗锡化学分析方法 第3部分：铜含量的测定 碘量法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由广东省工业分析检测中心负责，项目计划编号为2018-0551T-YS，完成时间为2020年。

2 项目编制工作组单位简介

2.1 广东省工业分析检测中心

广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准300余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

该单位为本标准的主编单位，负责该标准项目的调研、资料收集和制定试验方案，负责具体的试验，技术参数的确定以及标准资料的编写、上报等工作。

2.2 北矿检测技术有限公司

北矿检测技术有限公司为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位。公司拥有多台电感耦合等离子体原子发射光谱仪，具备项目研究所需的仪器设备。公司多次参与有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

该单位积极参加编制组各次工作会议，参加方法的验证，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，并提了有价值的意见建议，在编制组中发挥了重要作用。

2.3 云锡股份有限公司

\*\*\*\*\*\*

2.4 大冶有色设计研究院有限公司

\*\*\*\*\*\*

2.5 西安汉唐分析检测有限公司

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院（集团）下属的第三方检测机构。1965年成立至今，公司已在西安宝鸡两地三区建成标准化实验室，检测面积10000余平方米，设备200余台（套），设备资产上亿元。现有员工124名，其中技术人员70余名（教授8名，高级工程师32名，注册计量师10名）。公司是国内最大的钛合金检测机构、国内最全面的金属复合材料检测机构、国内唯一核电堆芯材料的检测机构、金属材料全领域检测机构。公司是中国有色金属工业西北质量监督检验中心、陕西省有色金属产品质量监督检验站、陕西省有色金属材料分析检测与评价中心、陕西省核工业用金属材料检测与评价服务平台、稀有金属检测信息化管理及共享平台、稀有金属材料安全评估与失效分析中心、工业（稀有金属）产品质量控制和技术评价实验室的主体单位，同时被国家质量监督检验检疫总局确定为钛及钛合金加工产品、铜及铜合金管材生产许可证检验机构实施单位，先后通过国家认证认可监督委员会(CMA)、中国合格评定国家认可委员会(CNAS)和国防科技工业实验室认可委员会(DILAC)认证，是由政府部门授权、具有法定第三方公正地位的产品质量检验机构。

该单位积极参加编制组各次工作会议，参加方法的验证，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，在编制组中发挥了重要作用。

2.6 铜陵有色金属集团控股有限公司

\*\*\*\*\*\*

2.7 富民薪冶工贸有限公司

\*\*\*\*\*\*

3 主要工作过程（征求意见过程，讨论会情况）和工作内容

3.1 调研

从项目申报开始，广东省工业分析检测中心就组建了《粗锡化学分析方法 第3部分：铜含量的测定 碘量法》起草项目组，由长期负责标准制修订的、具有丰富工作经验高工担任组长，带领数名高级工程师、工程师进行项目研究。在立项阶段，项目组就开始广泛进行调研，充分查阅国内外粗锡的相关资料及企业、用户、检测机构的相关要求，征集关于粗锡中铜的测定要求、测定范围、测定方法。

调研工作从粗锡的生产企业和用户两个方面进行。标准编制小组征集粗锡中铜的测定要求和测定范围，通过调研得知，作为非常重要的有色产品，云南锡业股份有限公司和广西华锡集团股份有限公司两大锡生产基地均有大量的粗锡原料，国内各检测机构每年都会接到大量粗锡的委托检验。因为没有相应的标准方法，经过调研，发现各冶炼厂家和检测机构大都参照GB/T 1819-2004《锡精矿化学分析方法》、GB/T 10574-2003《锡铅焊料化学分析方法》并结合自己的经验进行检验。但是由于元素和含量存在较大的差异，实验室采用各自的方法进行检测，数据争议在所难免。因此，也有必要建立公认的、准确的检验方法，以规范检验过程，满足市场的需求。

粗锡中铜的含量为0.080%~5.00%。其中2.00%~5.00%决定采用碘量法进行测定。该方法简单、快速、干扰少，结果准确。

**3.2 工作会议情况**

**3.2.1 任务落实会**

2018年7月26~27日，全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江省哈尔滨市召开了《粗锡化学分析方法》起草第一次工作会议，会上，各方法编制组介绍了《粗锡化学分析方法》前期的调研结果和通过调研确定的《粗锡化学分析方法》起草思路。与会专家同意了《粗锡化学分析方法》中各元素的检测方法和检测范围。

《粗锡化学分析方法第3部分：铜含量的测定 碘量法》由广东省工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司、云锡股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、富民薪冶工贸有限公司共同进行起草工作。

二、标准的编制原则

1、符合性：该标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

2、合理性：以满足我国粗锡产品实际生产和使用的需要为原则，与实际相结合，提高标准的适用性。反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置，提高了标准的可操作性。

3、先进性：该方法操作简便，系统稳定，工作效率高，精密度和准确度好，能很好地满足产品的需要。

# 确定标准主要内容的依据

碘量法具有测定结果准确度高、操作简便、无需昂贵的分析仪器等特点，目前被国内外实验室广泛采用。通过对碘量法测定粗锡中铜含量方法的测定条件和测定方法进行系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成了行业标准。主要内容如下：

1干扰元素的消除

1.1 锑元素对测定铜含量的影响

锑易水解，高含量的锑水解后会造成溶液浑浊，调节pH值不易，滴定时终点变化不敏锐。锑如果在测定过程中未氧化为五价，会与滴定过程中生成的碘反应，对试验结果造成影响。本方法采用除去试液中的氧化性酸，加入盐酸-氢溴酸混合酸，在冒三氧化硫白烟的情况下锑生成易挥发物逸出从而消除锑的干扰。

分别移取6.00 mL和15 mL铜标准溶液（3.500 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入锑，按分析步骤进行测定。测定结果见表1。

表1 锑的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | Sb加入量（mg） | HBr加入量（mL） | 测得Cu量（mg） |
| 21.00 | 150 | 5 | 20.90 |
| 21.00 | 10 | 21.05 |
| 52.50 | 5 | 52.45 |
| 52.50 | 10 | 52.45 |

由表1可见，加入氢溴酸，加热挥发除锑的方法可以消除锑的影响。

1.2 砷元素对测定铜含量影响

AsO33-+I2+H2O=AsO43-+2I-+2H+。此反应是可逆反应。当pH>5时，反应向右进行，此时碘能氧化亚砷酸根，使铜的测定结果偏低；当氢离子浓度高时，反应向左进行，砷酸根氧化碘离子析出碘，使测定结果偏高。本方法采用除去试液中的氧化性酸，加入盐酸-氢溴酸混合酸，在冒三氧化硫白烟的情况下砷生成易挥发物逸出从而消除砷的干扰。

分别移取6.00 mL和15 mL铜标准溶液（3.500 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入砷，按分析步骤进行测定。测定结果见表2。

表2 砷的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | As加入量（mg） | HBr加入量（mL） | 测得Cu量（mg） |
| 21.00 | 50 | 5 | 20.96 |
| 21.00 | 10 | 20.94 |
| 52.50 | 5 | 52.44 |
| 52.50 | 10 | 52.46 |

由表2可见，加入氢溴酸，加热挥发除砷的方法可以消除砷的影响。

1.3 锡元素对测定铜含量影响

锡易水解，高含量的锡水解后会造成溶液浑浊，调节pH值不易，滴定时终点变化不敏锐。本方法采用除去试液中的氧化性酸，加入盐酸-氢溴酸混合酸，在冒三氧化硫白烟的情况下锡生成易挥发物逸出从而消除锡的干扰。

分别移取6.00 mL和15 mL铜标准溶液（3.500 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入砷，按分析步骤进行测定。测定结果见表3。

表3 锡的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | Sn加入量（mg） | HBr加入量（mL） | 测得Cu量（mg） |
| 21.00 | 980 | 5 | 21.04 |
| 21.00 | 10 | 20.96 |
| 52.50 | 5 | 52.48 |
| 52.50 | 10 | 52.44 |

由表3可见，加入氢溴酸，加热挥发除锡的方法可以消除锡的影响。

1.4 铅元素对测定铜含量的影响

铅与碘化钾作用，生成黄色的[PbI4]2-，使滴定终点难以辨别。本方法采用加入硫酸使铅成为硫酸铅和硫酸铅铋沉淀，然后加入氨水沉淀分离除去。

分别移取6.00 mL和15 mL铜标准溶液（3.500 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入铅，按分析步骤进行测定。测定结果见表4。

表4 铅的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 铅加入量（mg） | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 21.00 | 400 | 20.90 | 终点易辨别 |
| 21.00 | 20.92 | 终点易辨别 |
| 52.50 | 52.30 | 终点易辨别 |
| 52.50 | 52.40 | 终点易辨别 |

由表4可见，通过沉淀分离，可以完全消除铅的影响。

1.5 铋元素对测定铜含量的影响

铋与碘化钾作用，生成黄色的[BiI4]-，使滴定终点难以辨别。本方法采用加入硫酸使铋生成硫酸铅铋沉淀，加入氨水使剩余的铋生成氢氧化铋沉淀，然后过滤除去。

分别移取6.00 mL和15 mL铜标准溶液（3.500 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入铋，按分析步骤进行测定。测定结果见表5。

表5 铋的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 铋加入量（mg） | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 21.00 | 100 | 20.90 | 终点易辨别 |
| 21.00 | 20.92 | 终点易辨别 |
| 52.50 | 52.40 | 终点易辨别 |
| 52.50 | 52.40 | 终点易辨别 |

由表5可见，通过沉淀分离，可以完全消除铋的影响。

1.6 其余元素对测定铜含量的影响

分别移取6.00 mL和15 mL铜标准溶液（3.500 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入粗锡中各主要元素的最大量，按分析步骤进行测定。测定结果见表6。

表6 主要元素的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 主要元素加入量（mg） | 测得Cu量（mg） |
| 21.00 | Sn 980mg Pb 400mg Bi 100mg Sb 150mg As 50mg Fe 60mg Au 0.30mg Ag 5mg In 1 mg Ni 17mg Cd 1.5mg  | 20.90 |
| 21.00 | Sn 980mg Pb 400mg Bi 100mg Sb 150mg As 50mg Fe 60mg Au 0.30mg Ag 5mg In 1 mg Ni 17mg Cd 1.5mg | 20.92 |
| 52.50 | Sn 980mg Pb 400mg Bi 100mg Sb 150mg As 50mg Fe 60mg Au 0.30mg Ag 5mg In 1 mg Ni 17mg Cd 1.5mg | 52.44 |
| 52.50 | Sn 980mg Pb 400mg Bi 100mg Sb 150mg As 50mg Fe 60mg Au 0.30mg Ag 5mg In 1 mg Ni 17mg Cd 1.5mg | 52.40 |

由表6可见，粗锡中共存离子对铜含量测定无影响。

1.7 氨量对测定铜含量的影响

大量的氨离子和铜生成铜氨络离子，使铜离子和碘离子的反应变慢，甚至不能完全进行，进而造成滴定后终点回头或者结果偏低。

当试液中含有大量的氨离子时，试液的pH值会发生缓慢的变化。滴定铜的pH值以3.5~4.0为宜。pH值过高或者过低均会造成终点易回头。因为pH值低的时候，碘离子容易被空气氧化单质碘，pH值高的时候，铜离子与碘离子的反应变慢。

分别移取6.00 mL和15 mL铜标准溶液（3.500 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入粗锡中各主要元素的最大量，按分析步骤进行测定。在过滤沉淀前分别过量不同量的氨水（ρ 0.90 g/mL），过滤后不煮沸除氨，直接调节酸度滴定。测定结果见表7。

表7 氨的干扰

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 过量氨水加入量（mL） | 煮沸除氨 | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 21.00 | 5 | —— | 20.94 | 正常 |
| 21.00 | 10 | —— | 20.90 | 正常 |
| 21.00 | 15 | —— | 21.08 | 部分试液终点回头 |
| 21.00 | 20 | —— | 20.60 | 终点回头 |
| 21.00 | 20 | √ | 20.94 | 正常 |
| 52.50 | 5 | —— | 52.44 | 正常 |
| 52.50 | 10 | —— | 52.40 | 正常 |
| 52.50 | 15 | —— | 52.36 | 正常 |
| 52.50 | 20 | —— | 52.30 | 部分试液终点回头 |
| 52.50 | 20 | √ | 52.40 | 正常 |

由表7可见，在过滤沉淀前过量5 mL~10 mL氨水（ρ 0.90 g/mL）均可以获得满意结果，本方法选择过量5 mL氨水（ρ 0.90 g/mL）。为了保证结果的准确性，均煮沸除氨。

称取1#~4#粗锡试样，按试验方法进行测定。分别煮沸不同的时间除氨，再加入盐酸（ρ 1.19 g/mL）进行酸度调节，结果见表8。

表8 煮沸除氨时间

|  |  |
| --- | --- |
| 煮沸时间 | 现象 |
| 5分钟 | 将pH试纸（1~14）置于瓶口，迅速变深蓝。调节酸度加入HCl>3mL |
| 10分钟 | 将pH试纸（1~14）置于瓶口，变蓝稍慢。调节酸度加入HCl>2mL |
| 15分钟 | 将pH试纸（1~14）置于瓶口，变蓝缓慢，调节酸度加入盐酸<1mL。 |
| 20分钟 | 将pH试纸（1~14）置于瓶口，微显碱性，调节酸度加入盐酸<1mL。 |

由表8可见，煮沸15分钟即可达到满意效果。本方法选择煮沸15分钟。

2 滴定条件的选择

2.1 冰醋酸加入量

分别移取6.00 mL和15 mL铜标准溶液（3.500 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入粗锡中各主要元素的最大量，按分析步骤进行测定。在滴定前调节酸度时，分别加入不同量的冰醋酸（ρ 1.05 g/mL），结果见表9。

表9 冰醋酸加入量对铜含量测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 冰醋酸加入量（mL） | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 21.00 | 1 | —— | 试液呈蓝色 |
| 21.00 | 2 | 20.92 | 正常 |
| 21.00 | 3 | 20.92 | 正常 |
| 21.00 | 4 | 21.04 | 正常 |
| 21.00 | 5 | 20.94 | 正常 |
| 52.50 | 1 | —— | 试液呈蓝色 |
| 52.50 | 2 | 52.55 | 正常 |
| 52.50 | 3 | 52.40 | 正常 |
| 52.50 | 4 | 52.40 | 正常 |
| 52.50 | 5 | 52.42 | 正常 |

由表9可见，冰醋酸（ρ 1.05 g/mL）加入量在2 mL~5 mL时，对测定结果无影响。为保证和氟化氢铵饱和溶液加入量形成稳定的缓冲体系，本方法选择加入3 mL冰醋酸（ρ 1.05 g/mL）

2.2 饱和氟化氢铵加入量

 经过过滤分离，试液中基本上没有铁离子存在。为保证和冰醋酸形成稳定的缓冲体系，本方法选择加入1 mL氟化氢铵饱和溶液。

3 方法准确性

称取试样，采用拟定的试验方法对粗锡1#~ 4#试样独立地进行9次测定。测定结果见表10。

表10试验结果

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果(%) |
| 1# | 1.96 2.00 1.98 1.98 2.00 2.00 2.00 2.01 1.96 |
| 2# | 3.41 3.42 3.42 3.39 3.42 3.42 3.41 3.38 3.44 |
| 3# | 3.99 3.97 3.97 4.00 3.95 3.94 3.98 3.92 4.01 |
| 4# | 4.79 4.82 4.84 4.82 4.85 4.87 4.86 4.84 4.84 |

采用格拉布斯检验方法，对表10数据进行异常值情况分析，结果见表11。，（其中，*X1*为最小值，*Xn*为最大值）。

表11 不同铜含量分析结果异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | /% | 标准偏差(S) /% | 相对标准差(RSD) /% | G1 | Gn | 舍弃界限值n=9，a=0.05 | 结论 |
| 1# | 1.99 | 0.018 | 0.80 | 1.667 | 1.111 | 2.110 | 无异常值 |
| 2# | 3.41 | 0.018 | 0.53 | 1.667 | 1.667 | 2.110 | 无异常值 |
| 3# | 3.97 | 0.029 | 0.73 | 1.724 | 1.379 | 2.110 | 无异常值 |
| 4# | 4.84 | 0.024 | 0.50 | 2.083 | 1.250 | 2.110 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法， n=9，a=0.05时舍弃界限为2.110。由表12数据可知，不同铜含量水平样品的9次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

4 回收率试验

 对粗锡系列样品加入一定量的铜标准溶液，按试验方法进行铜的加标回收试验，考察方法的准确度，结果见表12。

表12 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/g | 样品含铜含量/mg | 加入铜量/mg | 测得铜含量/mg | 回收率/% |
| 1 | 1.0000 | 19.90 | 10.00 | 30.10 | 102.0 |
| 20.00 | 39.62 | 98.6 |
| 2 | 34.10 | 10.00 | 44.40 | 103.0 |
| 15.00 | 48.94 | 98.9 |

从表12和表13可以看出：对铜含量2.00 %~5.00 %的粗锡试样，本方法的相对标准偏差为0.50%~0.80%，，回收率在98.6%~103.0%之间，该法精密度好，测定结果准确、可行。

**四、标准水平分析**

本标准采用碘滴定法测定粗锡中铜含量，操作简便，分析结果准确、可靠，分析设备成本低，便于推广应用，与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。经检索，目前国际常用的ISO、ASTM、JIS、BS中均没有粗锡中铜含量的检测标准。本标能够准满足现有的产品标准要求，能够与其他国家标准、行业标准互为补充、衔接配套。填补了国内标准的空白，有一定的前瞻性和创新性。

**五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准所规定的内容，完全满足相关国家法律、法规和强制性国家标准要求。

**六、重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**七、标准作为强制性或推荐性的建议**

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**八、废止现行有关标准的建议**

无

《粗锡化学分析方法 第3部分：铜含量的测定》标准编制组

2019-09