中国有色金属工业协会

中国有色金属学会发布

20××-××-××实施

20××-××-××发布

冶炼副产品硫酸镍化学分析方法

第1部分：镍含量的测定

重量法和Na2EDTA滴定法

Methods for chemical analysis of smelting by-products nickel sulfate-

Part 1: Determination of nickelcontent-

Gravity method and Na2EDTA titration

（送审稿）

T/CNIA XX-20XX

T/CNIA

中国有色金属工业协会标准

ICS

H

前言

T/CNIA XX-20XX《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：铜含量的测定火焰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 XX的第1部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草的。

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。

本部分负责起草单位：北方铜业股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司。

本部分方法1起草单位：大冶有色设计研究院有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、兰州金川新材料科技股份有限公司、山东恒邦冶炼有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司检测研究中心、清远佳致新材料研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、江西铜业股份有限公司贵溪冶炼厂中心化验室、金川集团股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司。

本部分方法1主要起草人：胡军凯、曾静、潘晓玲、李志辉、曾浩、朱国忠、刘莲香、吴理觉、何海梅、徐华、郭惠李晓娜。

本部分方法2起草单位：北方铜业股份有限公司、铜陵有色金属集团公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、兰州金川新材料股份有限公司、金隆铜业有限公司、福建紫金矿业集团股份有限公司、金川集团股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、北矿检测技术有限公司。

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1部分：镍含量的测定

重量法和Na2EDTA滴定法

1. 范围

本部分规定了冶炼副产品硫酸镍中镍含量的测定方法。方法1：重量法；方法2：Na2EDTA滴定法。

本部分适用于冶炼副产品硫酸镍中镍含量的测定。方法1和方法2的测定范围：8.00%～25.00%。本部分方法1为仲裁方法。

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1 重量法

3.1 方法提要

试料用盐酸和硝酸分解，用酒石酸掩蔽少量的铁和硫代硫酸钠掩蔽少量的铜，在pH 值为8～9溶液中，用丁二酮肟沉淀镍，与干扰元素分离。通过测定丁二酮肟镍沉淀的质量，计算得镍的含量。

3.2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。

3.2.1无水乙醇。

3.2.2盐酸（ρ 1.19 g/mL）。

3.2.3硝酸（ρ 1.42 g/mL）。

3.2.4盐酸（1+1）。

3.2.5硝酸（1+1）。

3.2.6混合酸：7.5mL盐酸（3.2.2）和2.5mL硝酸（3.2.3）混合加水至100mL。

3.2.7氨水（1+1）。

3.2.8丁二酮肟乙醇溶液(10 g/L)：称取1.0 g丁二酮肟，溶于100 mL无水乙醇（3.2.1）中，混匀，过滤后使用。

3.2.9酒石酸溶液(200 g/L)，过滤后使用。

3.2.10乙醇（1+4）。

3.2.11氯化铵溶液（200 g/L），过滤后使用。

3.2.12硫代硫酸钠溶液（100 g/L），过滤后使用。

3.2.13镍标准贮存溶液：称取0.5 000 g金属镍（*w*Ni≥99.99%），置于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（3.2.5），盖上表面皿，低温加热分解完全，取下冷却，用水冲洗表面皿和杯壁，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含500 μg镍。

3.2.14镍标准溶液：移取5.00 mL镍标准贮存溶液(3.2.13)，置于100 mL容量瓶中，加入5 mL盐酸溶液（3.2.4）用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含25 μg镍。

3.3仪器设备

3.3.1电热恒温水浴锅。

3.3.2电热恒温干燥箱。

3.3.3玻璃砂芯坩埚：G4（孔径7～16 µm），30mL。

3.3.4吸滤瓶。

3.3.5原子吸收光谱仪，附镍空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标的原子吸收光谱仪均可使用：

——特征浓度：在与试料溶液基体相一致的溶液中，镍的特征浓度应不大于0.05 μg/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五段，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。

3.4试验步骤

3.4.1 试料

称取5.0 g试样，精确至0.000 1 g。

3.4.2 平行试验

平行做两份试验。

3.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.4.4 测定

3.4.4.1玻璃砂芯坩埚的处理

将玻璃砂芯坩埚（3.3.3）置于装有混合酸（3.2.6）的3 000 mL玻璃烧杯中，将烧杯置于电热板低温处加热至微沸十分钟，取下冷却，将玻璃砂芯坩埚至于吸滤瓶（3.3.4）上过滤，用温水洗坩埚5~8次。将玻璃砂芯坩埚置于电热恒温干燥箱（3.3.2）中，110 ℃～120 ℃烘箱中烘干2 h，取出置于干燥器中冷却至室温，称量，并反复烘干至恒重。

3.4.4.2 分析步骤

3.4.4.2.1快速称取试料（3.4.1）于干燥带盖的称量瓶（25 mm×40 mm）中，将试料倾入250 mL烧杯中，用约20 mL～30 mL水洗入。加30 mL水20 mL 盐酸（3.2.2）和5 mL硝酸（3.2.3），盖上表面皿，低温加热至试料完全分解，取下，冷却至室温，用水洗涤表面皿及杯壁，移入250 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，静置。

3.4.4.2.2按表1规定分取试液（3.4.4.2.1）于500 mL烧杯中，加入100 mL水10 mL氯化铵溶液（3.2.11）10 mL酒石酸溶液（3.2.9），用氨水（3.2.7）调节溶液 pH值为5～6。在不断搅拌下加入20 ml硫代硫酸钠溶液（3.2.12），放置5～10 min，继续用氨水（3.2.7）调节溶液pH值为8～9。将此溶液加热至60 ℃～70 ℃，在不断搅拌下，缓慢加入30 mL丁二酮肟乙醇溶液 (3.2.8)，于70 ℃～80 ℃水浴中保温30 min。

表1 试液分取量

|  |  |
| --- | --- |
| 镍的质量分数/% | 分取试液体积/mL |
| 8.0～15.0 | 25.00 |
| ≥15.0～25.0 | 10.00 |

3.4.4.2.3将预先在110 ℃～120 ℃电热恒温干燥箱（3.3.2）中烘干至恒重的玻璃砂芯坩埚（3.3.3）置于吸滤瓶（3.3.4）上，减压过滤溶液（3.4.4.2.2），用乙醇溶液（3.2.10）洗涤烧杯及搅拌棒，并洗涤沉淀5～6次，保留滤液。

3.4.4.2.4将连同沉淀的玻璃砂芯坩埚（3.3.3）置于电热恒温干燥箱（3.3.2）中，于110 ℃～120 ℃烘2 h，取出置于干燥器中冷却至室温，称量，并反复烘干至恒重。

3.4.4.3滤液镍量的补正

3.4.4.3.1收集3.4.4.2.3的滤液，蒸至50 mL左右，加入盐酸（3.2.2）5 mL，适量水溶解盐类，冷却，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

3.4.4.3.2工作曲线的绘制：移取0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL镍标准溶液（3.2.14），分别置于一组100 mL容量瓶中，加入5 mL（3.2.2）盐酸，以水稀释至刻度，混匀。

3.4.4.3.3使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长232.0 nm处，以水调零，测量系列标准溶液吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以镍浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

3.5试验数据处理

镍含量以镍的质量分数*w*Ni计，按公式（1）计算：

..............（1）

式中：

*m*2——玻璃砂芯坩埚和丁二酮肟镍沉淀的质量，单位为克（g）；

*m*1——空玻璃砂芯坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*3——空白试验中玻璃砂芯坩埚和沉淀的质量，单位为克（g）；

*m*4——空白试验中玻璃砂芯坩埚质量，单位为克（g）；

*V*0——试液的总体积，单位为毫升（mL）；

*m* ——试料的质量，单位为克（g）；

*V*1——分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*2——滤液定容体积，单位为毫升（mL）；

*ρ*——自工作曲线上查锝镍的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

0.2032—丁二酮肟镍换算成镍的换算系数。

计算结果表示至小数点后两位。

3.6精密度

3.6.1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*Ni/% | 8.00 | 11.72 | 17.29 | 19.11 | 24.36 |
| *r*/% | 0.19 | 0.22 | 0.26 | 0.28 | 0.32 |

3.6.2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*Ni/% | 8.00 | 11.72 | 17.28 | 19.11 | 24.36 |
| *R*/% | 0.22 | 0.25 | 0.30 | 0.32 | 0.35 |

4 方法2：Na2EDTA滴定法

4.1 方法提要

试料经盐酸分解后，加入氯化铵和柠檬酸钠，用氨水调节溶液的pH 值为9～10，用丁二酮肟沉淀镍与干扰元素分离，残存的微量干扰元素用硫代硫酸钠掩蔽，以紫脲酸铵为指示剂，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定。

4.2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。

4.2.1氯化铵。

4.2.2无水乙醇。

4.2.3盐酸（*ρ*1.19 g/mL）。

4.2.4硝酸（*ρ*1.42 g/mL）。

4.2.5氨水（*ρ*0.90 g/mL）。

4.2.6 盐酸（2+1）。

4.2.7硝酸（1+1）。

4.2.8硝酸（4+96）。

4.2.9乙醇溶液(1+4)。

4.2.10乙酸—乙酸钠缓冲溶液(pH=5.5～6.0)：称取150 g无水乙酸钠，用水溶解后加50 mL乙酸，移入1 000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

4.2.11丁二酮肟乙醇溶液(10 g/L)。称取1.0 g丁二酮肟，溶于100 mL乙醇（4.2.2）中，混匀。

4.2.12柠檬酸钠溶液(300 g/L)。

4.2.13硫代硫酸钠溶液(200 g/L)。

4.2.14镍标准溶液(1mg/mL)：准确称取1.000 0 g金属镍（≥99.99%）置于250 mL烧杯中，加入30 mL硝酸(4.2.7)，盖上表面皿，于电热板低温处加热至完全分解，煮沸赶尽氮氧化物，取下冷却至室温，用硝酸(4.2.8)吹洗表面皿和杯壁，移入1 000 mL容量瓶中，并用硝酸(4.2.8)稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg镍。

4.2.15乙二胺四乙酸二钠标准溶液[c(Na2EDTA)≈0.015 mol/L]。

4.2.15.1配制

称取5.58g乙二胺四乙酸二钠，用水溶解后，移入1 000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

4.2.15.2标定

移取20.00 mL镍标准溶液（4.2.14），分别置于250 mL锥形瓶中，加入2 g氯化铵（4.2.1），用氨水（4.2.5）调至pH为9～10，加水稀释至100 mL，以紫脲酸铵（4.2.16）为指示剂，用Na2EDTA标准溶液滴定至溶液由黄色变为红紫色，即为终点。随同标定做空白试验。

按式（2）计算Na2EDTA标准滴定溶液的实际浓度：

………………………………………（2）

式中：

——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V1*——移取镍标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*ρ*——镍标准溶液的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*M*——镍的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），[M(Ni)=58.69]；

*V*——标定时，滴定镍标准溶液所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

*V0*——标定时，滴定空白溶液所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

双人八平行，所得结果保留四位有效数字，其极差不大于6×10-5 mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

4.2.16紫脲酸铵指示剂：称取0.1 g紫脲酸铵与10 g氯化钠研细混匀。

4.3试验步骤

4.3.1 试料

称取3.0 g试样，精确至0.000 1 g。

4.3.2 平行试验

平行做两份试验。

4.3.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.3.4 测定

4.3.4.1快速称取试料（4.3.1）于干燥带盖的称量瓶（25 mm×40 mm）中，将试料倾入400 mL烧杯中，用约20 mL～30 mL水洗入。加10 mL 盐酸（4.2.3）盖上表面皿，置于电热板上低温加热至试料完全分解，取下冷却，移入250 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，静置。

按表4分取试液于400 mL烧杯中，加入100 mL热水，2 g氯化铵(4.2.1)，10 mL柠檬酸钠溶液（4.2.12），用氨水(4.2.5)调至pH为9～10，在不断搅拌下，缓慢加入30 mL丁二酮肟乙醇溶液(4.2.11)，于70 ℃～80 ℃水浴保温30 min。

表4 试液分取量

|  |  |
| --- | --- |
| 镍的质量分数/% | 分取试液体积/mL |
| 8.0～15.0 | 15.00 |
| ≥15.0～25.0 | 10.00 |

4.3.4.2用中速定量滤纸趁热过滤，用热乙醇溶液（4.2.9）洗涤烧杯8次～10次，洗涤沉淀2次～3次，将沉淀用热水洗入原烧杯中，并用10 mL热盐酸（4.2.6）冲洗滤纸于原烧杯中，盖上表面皿，置于电热板上低温蒸至2 mL～3 mL，取下稍冷，用水吹洗表面皿和杯壁，冷却后用氨水(4.2.5)调节pH为5～6，加10 mL乙酸—乙酸钠缓冲溶液(4.2.10)，10 mL硫代硫酸钠溶液（4.2.13），加水至100 mL，加2 mL～ 3 mL氨水(4.2.5)，0.1 g紫脲酸铵（4.2.16）为指示剂，以乙二胺四乙酸二钠标准溶液（4.2.15）滴定至溶液颜色由黄色变为红紫色即为终点。

4.4试验数据处理

镍的含量以镍的质量分数计，按公式（3）计算：

…………………………………（3）

式中：

——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V2*——试料溶液消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V0*——空白溶液消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V3*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V4*——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*m0*——试料的质量，单位为克（g）；

*M*——镍的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），[M(Ni)=58.69]。

计算结果表示至小数点后两位。

4.5精密度

4.5.1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*Ni / % | 10.14 | 12.76 | 15.24 | 19.14 | 24.21 |
| r/% | 0.21 | 0.18 | 0.21 | 0.25 | 0.25 |

4.5.2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6数据采用线性内插法或外延法求得：

表6 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Ni / % | 10.14 | 12.76 | 15.24 | 19.14 | 24.21 |
| R/% | 0.23 | 0.22 | 0.26 | 0.31 | 0.36 |

5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-20XX）；

*——* 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。