

YS/T XXXX.1—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

铜冶炼烟尘化学分析方法

第1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 copper smelting soot—

Part 1：Determination of copper content—

Flame atomic absorption spectrometric method and Iodine titration method

**(预审稿)**

前 言

YS/T XXXX-201X 《铜冶炼烟尘化学分析方法》分为 9个部分：

——第1部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法；

——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：锌含量的测定 火焰原子吸收光谱法和容量法；

——第4部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法；

——第5部分：砷含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法；

——第6部分：铟含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第7部分：镉含量的测定 火焰原子吸收光谱法和容量法；

——第8部分：银和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第9部分：锑含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

本部分为YS/TXXXX-201X的第1部分。

本部分按照GB/T1.1-2009给出的规则起草。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本部分负责起草单位：

本部分方法1起草单位：北矿检测技术有限公司

本部分方法1参加起草单位：湖南有色金属研究院、中色桂林矿产地质研究院有限公司、云南锡业股份有限公司、中条山有色金属集团有限公司、江西铜业股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、大冶有色金属有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、山东祥光铜业有限公司。

本部分方法1主要起草人：马丽、阮桂色。

本部分方法2起草单位：富民鑫冶工贸有限公司。

本部分方法2参加起草单位：西北有色金属研究院、湖南有色金属研究院、五矿铜业（湖南）有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、中条山有色金属集团有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、云南锡业股份有限公司、湖南省有色地质勘查研究院、河南豫光金铅股份有限公司、紫金铜业有限公司。

本部分方法2主要起草人：孔凡丽、袁梦梅、杨欣、华宏全、毛云娟、邹文、杨平平、周恺、刘娟、庞文林、夏兵伟、谢昆良、胡晓帅、陈红、胡续一、李鸿英、张彩枝、（紫金）、韦伟平、张璐、江荆、（铜陵）、黄芸、孙云超、唐玉霜、王九菊、吴梅梅、赖秋祥、李文英。

铜冶炼烟尘化学分析方法

第1部分：铜含量的测定

火焰原子吸收光谱法和碘量法

1 范围

本部分规定了铜冶炼烟尘中铜含量的测定方法。

本部分适用于铜冶炼烟尘中铜量的测定。方法1测定范围：0.80%～5.00%；方法2测定范围：5.00 %～65.00 %。

方法1火焰原子吸收光谱法

2.1 方法提要

试料用硝酸、盐酸、氢氟酸和高氯酸分解。盐酸溶解盐类，在稀盐酸介质中，于原子吸收光谱仪波长324.7nm处，使用空气-乙炔火焰，测量铜的吸光度，用工作曲线法计算铜量。

2.2 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。

2.2.1 硝酸（ρ 1.42g/mL）。

2.2.2 盐酸（ρ 1.19g/mL）。

2.2.3 氢氟酸（ρ 1.15g/mL）。

2.2.4 高氯酸（ρ 1.67g/mL）。

2.2.5 硝酸（1+1）。

2.2.6 盐酸（1+1）。

2.2.7 铜标准贮存溶液：称取1.0000g金属铜（*w*Cu≥99.99%）置于400mL烧杯中，加入50mL硝酸（2.2.5），盖上表面皿，低温加热至完全溶解，加热煮沸驱除氮的氧化物，取下冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，补加50mL硝酸（2.2.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铜。

2.2.8 铜标准溶液：移取10.00mL铜标准贮存溶液（2.2.7）置于200mL容量瓶中，加入20mL盐酸（2.2.6），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含50μg铜。

2.3 仪器设备

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0.050μg/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%；

——工作曲线的线性：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。

2.4 试样

2.3.1 试样粒度应不大于100 μm。

2.3.2试样应在100℃～105℃烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

2.5 试验步骤

2.5.1 试料

称取0.10g试样，精确至0.0001g。

2.5.2 平行试验

 平行做两份试验。

2.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.4测定

2.5.4.1将试料（2.5.1）置于300mL聚四氟乙烯烧杯中，以少许水润湿，加入5mL硝酸（2.2.1）、10mL盐酸（2.2.2）、2mL氢氟酸（2.2.3）、1mL高氯酸（2.2.4），低温加热冒白烟至近干，取下稍冷。加入10mL盐酸（2.2.2），用水冲洗杯壁，加热至盐类溶解，取下冷至室温，移入100mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。静置澄清或干过滤。

2.5.4,2按表1分取试液并补加盐酸（2.2.2）于相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

表1试液分取体积及盐酸补加量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铜含量/% | 试液总体积/mL | 分取试液体积/mL | 测定试液体积/mL | 盐酸（3.2）补加量/mL |
| 0.80≤*w*Cu≤2.50 | 100 | 10 | 100 | 4 |
| 2.50<*w*Cu≤5.00 | 5 | 100 | 4.5 |

2.5.4,3于原子吸收光谱仪波长324.7nm处，使用空气-乙炔火焰，以水调零，测量试液（2.5.4.2）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。

2.5.4.4 工作曲线的绘制

移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL L、4.00mL、5.00mL铜标准溶液（2.2.8）于一组100mL容量瓶中，加入5mL盐酸（2.2.2），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324.7nm处，以水调零，测量铜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，以铜的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

2.6 试验数据处理

 铜含量以铜的质量分数*w*Cu计，按公式（1）计算：

………………………………（1）

式中：

$ρ\_{0}$——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）；

*ρ*——自工作曲线上查得的测定试液中铜的质量浓度，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。

2.7 精密度

2.7.1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/% | 0.93 | 1.67 | 2.26 | 3.99 | 5.05 |
| *r*/% | 0.037 | 0.060 | 0.060 | 0.12 | 0.12 |

2.7.2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/% | 0.93 | 1.67 | 2.26 | 3.99 | 5.05 |
| *R*/% | 0.055 | 0.095 | 0.12 | 0.17 | 0.25 |

方法2 碘量法

3.1 方法提要

试料用盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸及硫酸分解，氢溴酸除去砷、锑、锡，硫酸除去硒干扰。用乙酸铵调节溶液pH值为3~4，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。

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 纯铜（*WCu≥*99.99 %）：将纯铜放入适量乙酸（3.2.5）中，微沸1min，取下，冷却，将纯铜从乙酸（3.2.5）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（3.2.4）冲洗2次，在升温至100℃±5℃的烘箱中烘4min，取出，冷却，置于磨口瓶中备用。

3.2.2碘化钾。

3.2.3 无水碳酸钠。

3.2.4 无水乙醇（ρ0.79 g/mL）。

3.2.5 冰乙酸（ρ1.05 g/mL）。

3.2.6 盐酸（ρ1.19 g／mL）。

3.2.7氢氟酸（ρ1.15 g/mL）

3.2.8硝酸（ρ1.42 g／mL）。

3.2.9氢溴酸（ρ1.49 g/mL）。

3.2.10高氯酸（ρ1.67 g/mL）。

3.2.11硫酸（ρ1.84 g/mL）。

3.2.12 硝酸（1+1）。

3.2.13硫酸（1+1）。

3.2.14三氯化铁溶液（100g/L）。

3.2.15 乙酸铵溶液（300g/L）：称取90g乙酸铵，置于400mL烧杯中，加入150mL水和100mL冰乙酸（3.2.5），溶解后，用水稀释至300mL ,混匀，此溶液pH值为5。

3.2.16 氟化氢铵饱和溶液。

3.2.17 碘溶液（0.04mol/L）。

3.2.18 淀粉溶液（5g/L）。

3.2.19 硫氰酸钾溶液（100g/L）：称取10g硫氰酸钾于400mL烧杯中，加入100mL水溶解，加入2g碘化钾（3.2.2），溶解后加入2mL淀粉溶液（3.2.18），滴加碘溶液（3.2.17）至恰好呈蓝色，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.2.20）滴定至蓝色刚好消失。

3.2.20 硫代硫酸钠标准滴定溶液[C（Na2S2O3·5H2O）≈0.030mol/L]。

3.2.20.1 制备

称取75g硫代硫酸钠（Na2S2O3·5H2O）于2000mL烧杯中，加入2g无水碳酸钠（3.2.3），加入1000mL煮沸过并冷却至室温的去离子水溶解完全后，移入10L棕色试剂瓶中，用煮沸并冷却至室温的去离子水稀释至约10L，摇匀，静置两周。使用时过滤。

3.2.20.2 标定

称取0.060 g（精确至0.0001 g）纯铜（3.2.1）于300 ml三角烧杯中，加入10 mL硝酸（3.2.12），盖上表面皿，于低温电热板上加热至完全溶解，取下，用水吹洗表面及杯壁，加入5mL硫酸（3.2.13），继续加热蒸至近干，取下稍冷，用40 mL水吹洗杯壁，加热煮沸，使盐类完全溶解，取下，冷却至室温。加1 mL三氯化铁溶液（3.2.14），滴加乙酸铵溶液（3.2.15）至红色不再加深并过量4 mL，然后滴加氟化氢铵饱和溶液（3.2.16）至红色消失并过量1 mL,混匀。加入2~3g碘化钾（3.2.2），摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（12.20）滴定至浅黄色，加入2mL淀粉溶液（3.2.18），继续滴定至浅蓝色，加入5mL硫氰酸钾溶液（3.2.19），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滴定溶液的实际浓度（mol/L）：

 ………………………………..（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）；

*m*0—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—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 —铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）,[M（Cu）=63.55]。

平行标定四份，所得结果保留四位有效数字，其极差应不大于6×10-5mol/L，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。

3.3 试样

3.1试样粒度应不大于100 μm。

3.2试样应在100 ℃~105 ℃烘2 h后置于干燥器中，冷却至室温备用。

3.4 分析步骤

3.4.1 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 | 0.40 |
| ＞10.00～20.00 | 0.30 |
| ＞20.00～30.00 | 0.20 |
| ＞30.00～40.00 | 0.15 |
| ＞40.00～65.00 | 0.10 |

3.4.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

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 将试料（3.4.1）置于300 mL三角烧杯中，用少许水润湿，加入10 mL盐酸（3.2.6），4-6滴氢氟酸（3.2.7），于电热板上低温溶解至体积剩约5mL，取下，稍冷。加入5 mL硝酸（3.2.8），于电热板上继续低温溶解至体积剩约2mL，取下，稍冷。加入5mL高氯酸（3.2.10），1 mL硫酸（3.2.11），于电热板上加热至冒浓白烟，取下，稍冷。加入2mL盐酸（3.2.6），2 mL氢溴酸（3.2.9）于电热板上低温加热至冒浓白烟，取下，稍冷。再加入2mL盐酸（3.2.6），2 mL氢溴酸（3.2.9），于电热板上低温加热至冒浓白烟，继续加热蒸至剩余少量可见硫酸烟，取下，冷却至室温。

3.4.4.2 用30 mL水吹洗杯壁，置于电热板上加热煮沸，使可溶性盐类完全溶解，取下冷至室温注1。滴加乙酸铵溶液（3.2.15）至红色不再加深并过量4 mL，然后滴加氟化氢铵饱和溶液（3.2.16）至红色消失并过量1 mL,混匀。加入2~3 g碘化钾（3.2.2），轻轻摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.2.20）滴定至浅黄色注2，加入2 mL淀粉溶液（3.2.18），继续滴定至浅蓝色，加入5mL硫氰酸钾溶液（3.2.19），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

注1：若铁含量极少时，需补加1 mL三氯化铁溶液（3.2.14）。

注2：若铅、铋含量较高时，需提前加入 2mL淀粉溶液（3.2.18）。

3.5 试验数据处理

铜的含量以质量分数*w*Cu计,数值以%表示，按（3）计算：

………………………………….…….…….…….（3）

上式中：

*c*1—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）；

*V6* —滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V5*—滴定空白试验消耗的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）=63.55]。

*m1* —试料的质量，单位为克（g）；

计算结果保留至小数点后二位。

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*/ % | 5.56 | 14.24 | 27.77 | 38.74 | 50.04 | 61.54 |
| *r* / % | 0.12 | 0.23 | 0.19 | 0.25 | 0.34 | 0.37 |

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 Cu*/% | 5.56 | 14.24 | 27.77 | 38.74 | 50.04 | 61.54 |
| *R* / % | 0.17 | 0.29 | 0.47 | 0.44 | 0.38 | 0.52 |

**4 试验报告**

试验报告至少应包括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；
* 测定中观察到的异常现象；
* 试验日期。