中华人民共和国工业和信息化部 发布

××××-××-××实施

××××-××-××发布

铜冶炼烟尘化学分析方法

第4部分：铋含量的测定

火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

Methods for chemical analysis of copper smelting soot -
Part 4： Determination of bismuth content -

 The flame atomic absorption spectrometric method and Na2EDTA titrimetric method

**（预审稿）**

YS/T XXX.4—201X

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

1. 前 言

YS/T XXXX-201X 《铜烟尘化学分析方法》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4部分。

本部分是按YS/T 1.1-2009给出的规则起草的。

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。

本标准负责起草单位：

本部分方法1起草单位：富民薪冶工贸有限公司；

本部分方法1参加起草单位：广东先导稀材股份有限公司、云锡股份铜业分公司、河南豫光金铅股份有限公司、江西铜业股份有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、山东祥光铜业有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司。

本部分方法1主要起草人：李艳萍，刘敏，张浩，曹远栋，陈航，李云涛，李素玲，李莉，王洪栋 ，孔令政，张立云 ，孙福英，陈剑，唐红果，（山东恒邦）XX，（阳谷祥光）XX，曾龙 ， 谢明月，符招弟 ，杨炳红。

本部分方法2起草单位：富民薪冶工贸有限公司

本部分方法2参加起草单位：江西铜业股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、深圳清华大学研究院、北矿检测技术有限公司、大冶有色金属有限责任公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司。

本部分方法2主要起草人：胡花苗 陈娅陶 ， 郑洪毅 ， 李富华， 郑武 ，（ 江铜） 段春兰 ，史延霞， （广东先导）李尚卷，（紫金矿业） 黄菊梅 ，（河南豫光）吴梅梅 王九梅 ，（深圳清华）夏露 田勇，（北矿）蒯丽君， （大冶）曾静 ，（铜陵有色） （山东恒邦），（紫金铜业 ) 赖秋祥 张玉萍。

铜冶炼烟尘化学分析方法

第4部分：铋含量的测定

火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

1 范围

本部分规定了铜冶炼烟尘中铋含量的测定方法。

本部分适用于铜冶炼烟尘中铋含量的测定。方法1测定范围:0.050%～5.00%；方法2测定范围：5.00 % ~ 16.00%。

方法1 火焰原子吸收光谱法

2 .1方法提要

试料用盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸溶解，在稀盐酸介质中，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处，测定铋的吸光度，通过工作曲线法计算试料中铋的含量。

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 盐酸（ρ1.19g/mL）。

2.2.2 氢氟酸（ρ1.15g/mL）。

2.2.3 盐酸（2+98）

2.2.4 硝酸（ρ1.42g/mL）。

2.2.5 硝酸（1+1）。

2.2.6 氢溴酸（ρ1.49 g/mL）。

2.2.7 高氯酸（ρ1.67g/mL）。

2.2.8 硫酸（ρ1.84g/mL）。

2.2.9 铋标准贮存溶液：称取0.5000 g金属铋（*w*Bi≥99.99%）于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（2.2.5）溶解完全后，移入500 mL容量瓶中，加入50 mL硝酸（2.2.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铋。

2.2.10 铋标准溶液：移取20.00 mL铋标准贮存溶液（2.2.9）于200 mL容量瓶中，加入20 mL硝酸（2.2.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg铋。

2.3 仪器

原子吸收光谱仪，附铋空心阴极灯，若仪器测定吸光值不稳定，可开氘灯测定。

根据不同型号仪器选择最佳测定条件，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，铋的特征质量浓度不大于0.2 µg/mL。

——精密度：用最高浓度标准溶液测量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。

2.4 试样

2.4.1 试样粒度应不大于100 μm。

2.4.2 试样应在105℃±5℃烘2h后置于干燥器中冷却至室温。

2.5 分析步骤

2.5.1 试料量

按表1称取试料量，精确至0.0001g。

表1试料量及分取试液体积

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 铋质量分数/ % | 试料量 / g | 试液总体积 / mL | 分取试液体积 / mL |
| 0.050~0.20 | 0.50 | 100 | / |
| ﹥0.20~0.50 | 0.20 | 100 | / |
| ﹥0.50~2.50 | 0.10 | 250 | / |
| ﹥2.50~5.00 | 0.15 | 100 | 10 |

2.5.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

2.5.3 空白实验

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250 mL烧杯中，用少许水润湿，加入10 mL盐酸（2.2.1），4~6滴氢氟酸（2.2.2）（根据样品中硅含量加入），低温加热溶解至体积剩约5 mL，取下，稍冷，加入5 mL硝酸（2.2.4），低温溶解至体积剩约2 mL，取下，稍冷。加入5 mL高氯酸（2.2.7），盖上表面皿，继续加热至冒高氯酸浓白烟，观察烧杯底试料溶解情况，若有不溶物，滴加硝酸（2.2.4）至试料溶解完全，打开表面皿继续冒烟至溶液近干（湿盐状，不能干涸），取下，稍冷。根据试料定容体积加入盐酸（2.2.2）（测定体积保持10% 盐酸），用水吹洗表面皿及杯壁，加热煮沸使可溶性盐类溶解，取下，冷却至室温，用盐酸（2.2.3）吹洗杯壁并移入相应容量瓶中，继续用水稀释至刻度，混匀, 澄清。

2.5.4.2 试液分取量

根据表1定容,分取试液置于100 mL容量瓶中，补加10 mL盐酸（2.2.1），用水稀释至刻度，混匀。

2.5.4.3 使用空气－乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处,按选定的工作条件，与标准溶液系列同时，以水调零，测量试液中铋的吸光度，减去空白试液溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的铋浓度。

2.5.4 工作曲线的绘制

移取0 mL，2.00 mL，4.00 mL，6.00 mL，8.00 mL，10.00 mL铋标准溶液（2.2.10），于一组100 mL容量瓶中，各加入10 mL盐酸（2.2.1），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223.1 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，以铋的浓度为橫坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

2.6 分析结果的计算

铋含量以铋的质量分数*w*Bi计，数值以%表示，按公式(1)计算：

*w*Bi = ……………… ⑴

（1）式中：

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

*ρ* —自工作曲线上查得的测定溶液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V* — 试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V1*— 分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V2*— 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，当结果小于0.10%时，结果表示到小数点后三位。

 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 Bi*/ % | 0.0893 | 0.952  | 2.017  | 3.533  | 4.752  |
| *r* / % | 0.004598  | 0.03572  | 0.05296  | 0.1131  | 0.1332 |

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 Bi* /% | 0.0893 | 0.952  | 2.017  | 3.533  | 4.752  |
| *R* / % | 0.009881  | 0.05224  | 0.08671  | 0.1509  | 0.1694  |

方法2 Na2EDTA滴定法

3.1 方法提要

试料用盐酸，硝酸及高氯酸分解。在高氯酸存在下用盐酸-氢溴酸排砷、锑、锡及硒。用抗坏血酸、氟化铵和硫脲消除铁、铜的影响，在硝酸﹣酒石酸﹣氟化铵﹣硫脲介质中，用乙酸钠溶液调节试样溶液pH值为1.5，以二甲酚橙为指示剂，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定，测其铋量。

3.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为本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 酒石酸溶液（100 g/L）。

3.2.2氟化铵溶液（100 g/L保存在塑料瓶中）。

3.2.3 抗坏血酸

3.2.4硫脲溶液（50 g/L）

3.2.5无水乙酸钠溶液：（饱和）

3.2.6 高氯酸（ρ1.67 g/mL）

3.2.7 氢溴酸（ρ1.49 g/mL）

3.2.8 硝酸（ρ1.42 g/mL）

3.2.9 盐酸（ρ1.19 g/mL）

3.2.10氢氟酸（ρ1.15g/mL）

3.2.11硝酸（1+1）。

3.2.12 乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA）标准滴定溶液（约为0.005 mol/L）

3.2.12.1 配制：称取1.86 g Na2EDTA于500mL烧杯中，加200mL热水溶解，冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。放置三天后标定。

3.2.12.2 标定：移取四份20.00 mL铋标准储存溶液（3.2.13）于一组300 mL烧杯中，加入5 mL酒石酸溶液（3.2.1），0.5 mL氟化铵（3.2.2），加水至200 mL，加入0.1 g抗坏血酸（3.2.3）搅拌均勻，加入5 mL硫脲（3.2.4）搅匀，用无水乙酸钠溶液（3.2.5）调节pH值为1.5，加入少许（约0.05 g）二甲酚橙溶液（3.2.15），用Na2EDTA标准滴定溶液（3.2.12）滴定，溶液由紫红色变为亮黄色，即为终点。随同标定做空白实验。

按公式（2）计算Na2EDTA标准滴定溶液的实际浓度：

 -----------------------------------------(2)

式中：

——Na2EDTA标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V3 ——测定时滴定空白溶液消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V4 ——移取铋标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V5 ——标定时消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*ρ1*——铋标准溶液的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

208.98 ——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

每人四平行标定结果相对极差不得大于相对重复性临界极差[CR 0. 95 ( 4 ) r =0. 15% ]

两人共八平行标定结果相对极差不得大于相对重复性临界极差[CR 0. 95 ( 8 ) r =0. 18% ]。在运算过程中保留 5 位有效数字,取两人八平行标定结果的平均值为标定结果,报出结果取 4 位有效数字。,否则重新标定。

3.2.13铋标准溶液：准确称取1.0000 g纯金属铋（*w*Bi≥99.99%），置于250 mL烧杯，加入50 mL硝酸（3.2.11），盖上表面皿，低温加热至溶解完全，煮沸除去氮的氧化物，取下，冷却，用硝酸（3.2.11）吹洗表面皿及杯壁，移入1000 mL容量瓶中，补加150mL硝酸（3.2.11），用水稀释至刻线，混匀。此溶液1mL含铋1.00 mg。

3.2.14硝酸钾

3.2.15二甲酚橙：0.1克二甲酚橙与10克硝酸钾研磨，保存在干燥器中。

3.3 试样

3.3.1 样品粒度应不大于100 μm

3.3.2样品应在100℃~ 105℃烘2h后置于干燥器中冷却至室温。

3.4 分析步骤

3.4.1 试料

按表4称取试样，精确至0.0001g。

|  |
| --- |
| 表4 试料用量 |
| 铋的质量分数% | 试料质量g |
| >5.00 ~ 10.00 | 0.15 |
| >10.00 ~ 15.00 | 0.10 |

3.4.2 测定次数

独立地进行2次测定，取其平均值。

3.4.3 空白实验

随同试料做空白实验。

3.4.4 测定

3.4.4.1 试料的处理

将试料（3.4.1）置于300 mL烧杯中，用少量水润湿，加10 mL盐酸（3.2.9）及3 ~ 4滴氢氟酸(3.2.7)（根据样品中硅含量加入）低温加热溶解至溶液剩余5 mL左右，取下，加入5 mL硝酸（3.2.8），低温加热至试液剩余约2 mL，取下稍冷，加入5 mL高氯酸（3.2.6）盖表面皿，继续加热至冒烟，若有不溶物，滴加硝酸（3.2.8）至试料完全溶解，继续低温加热至高氯酸冒烟，取下冷却，用少量水吹洗表面皿，加入2 mL盐酸（3.2.9）2 mL氢溴酸（3.2.7）低温加热至冒烟，取下冷却，重复加入2 mL盐酸（3.2.9）及2 mL氢溴酸（3.2.7）继续低温加热冒烟至近干（湿盐状，不能干涸），取下冷却，加入1.5 mL硝酸（3.2.8），轻轻摇动浸润盐类，放置10 min，加入5 mL酒石酸溶液（3.2.1）用少量水吹洗杯壁，加热溶解盐类。

3.4.4.2 滴定

加入0.5 mL氟化铵（3.2.2）搅拌均勻，加水至200 mL，加入抗坏血酸（3.2.3）至溶液颜色不变过量0.1克，加入5 mL硫脲（3.2.4）搅匀，用无水乙酸钠溶液（3.2.5）调节pH值为1.5，加入少许（约0.05 g）二甲酚橙（3.2.15），用Na2EDTA标准滴定溶液（3.2.12）滴定，溶液由紫红色变为亮黄色，即为终点。

3.5 分析结果的计算

铋含量以铋的质量分数*w*Bi计，数值以%表示，按公式（3）计算：

 -------------------------------------(3)

式中：

 *c*——Na2EDTA标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*6 ——滴定时，空白试料溶液消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*7 ——滴定时，试液消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*1 ——试料的质量，单位为克（g）。

208.98——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

所得结果表示至小数点后2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*Bi/ % | 5.640  | 7.732  | 10.324  | 13.200  | 15.635  |
| *r* / % | 0.14  | 0.17  | 0.18  | 0.21  | 0.23  |

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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi* /% | 5.640  | 7.732  | 10.324  | 13.200  | 15.635  |
| *R* / % | 0.20  | 0.26  | 0.25  | 0.40  |  |

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.4—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。