

YS/T XXXX.7-201X

ICS 77.120.60

H 13

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7部分：镉含量的测定

火焰原子吸收光谱法和容量法

Methods for chemical analysis of copper smelting soot—

Part 7: Determination of Cadmium content—

Flame atomic absorption spectrometry method and volumetric 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7部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

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/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：铜陵有色金属集团控股有限公司

本部分方法1参加起草单位：中色桂林矿产地质研究院有限公司、广东先导稀材股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、湖南有色金属研究院、大冶有色金属有限责任公司、紫金铜业有限公司、江西铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司

本部分方法1主要起草人：

本部分方法2起草单位：北矿检测技术有限公司

本部分方法2参加起草单位：广东先导稀材股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、大冶有色金属有限责任公司、河南豫光金铅股份有限公司、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、中色桂林矿产地质研究院有限公司、山东祥光铜业有限公司、江西铜业股份有限公司

本部分方法2主要起草人：

铜冶炼烟尘化学分析方法

第7部分：镉含量的测定

火焰原子吸收光谱法和容量法

1 范围

本部分规定了铜冶炼烟尘中镉含量的测定方法。

本部分适用于铜冶炼烟尘中镉含量的测定。方法1测定范围：0.020%~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

试样用盐酸、硝酸分解，在5%盐酸介质中，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长228.8 nm处，测量镉的吸光度，按工作曲线法计算镉量。

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 氟化氢铵。

2.2.2 盐酸（ρ1.19g/mL）。

2.2.3 硝酸（ρ1.42g/mL）。

2.2.4 高氯酸（ρ1.67g/mL）。

2.2.5 溴。

2.2.6 盐酸（5+95）。

2.2.7 氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。

2.2.8 镉标准贮存溶液：准确称取1.0000g金属镉（*w*Cd ≥99.995％）置于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（2.2.3），盖上表皿，加热至完全溶解，冷至室温。移入1000 mL容量瓶中，用盐酸（2.2.6）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg镉。

2.2.9 镉标准溶液：移取5.00 mL镉标准贮存溶液（2.2.8）于250 mL容量瓶中，加入25 mL盐酸（2.2.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含20 μg镉。

2.3 仪器

原子吸收光谱仪，附镉空心阴极灯。

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，镉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，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.0%；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成五段，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

2.4.1 试样的粒度应不大于100 um。

2.4.2 试样应在105 ℃±5 ℃烘干2 h，并置于干燥器中冷至室温备用。

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150 mL烧杯中，用少量水润湿，加入2 mL氟化氢铵饱和溶液（2.2.7）、15 mL盐酸（2.2.2），盖上表面皿，置于电热板上低温加热3 min-5 min，取下稍冷。加入10 mL硝酸（2.2.3），加热使试料完全分解，蒸至近干，取下稍冷。

注1：加入硝酸后，如析出单体硫，加入0.5mL溴（2.2.5）。

注2：如试料含碳量较高，在加入硝酸后，加入2-3mL高氯酸（2.2.4）。

2.5.4.2用少量水吹洗表面皿及杯壁，加入5 mL盐酸（2.2.2），煮沸使可溶性盐类溶解，取下、冷却至室温。根据试料中镉量，按表1将试液移入相应容量瓶中，用盐酸（2.2.6）稀释至刻度，摇匀。

2.5.4.3按下表分取试液，置于相应容量瓶中，用盐酸（2.2.6）稀释至刻度，摇匀。在于原子吸收光谱仪波长228.8 nm处，使用空气-乙炔火焰，以水调零，测定试液及随同试料空白的吸光度。在工作曲线上查出相应镉的浓度。

表1 试液定容体积、分取量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 镉的质量分数/ % | 定容体积/ mL | 试液分取量/ mL | 分取后定容体积/ mL |
| 0.020 ~ 0.080 | 100 | —— | —— |
| >0.080 ~ 0.20 | 250 | —— | —— |
| >0.20 ~ 0.60 | 100 | 25 | 200 |
| >0.60 ~ 2.00 | 100 | 10 | 250 |
| >2.00 ~ 5.00 | 200 | 5 | 200 |

2.5.4.2工作曲线的绘制

分别移取0、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL镉标准溶液（2.2.9）于一组100 mL容量瓶中，加入5 mL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228.8 nm处，以水调零，测量系列镉标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以镉的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

2.6 试验数据处理

镉含量以镉的质量分数*w*Cd计，数值以%表示，按公式（1）计算：

 …………………………（1）

式中：

*m*——试料的质量，单位为克（g）；

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

*ρ*1——自工作曲线上查得试液中镉的质量浓度，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）。

计算结果表示到小数点后两位；小于0.10%时，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*Cd/% |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |

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*Cd/% |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |

方法2 容量法

3.1 方法提要

试料用氟化物、盐酸、硝酸和高氯酸分解，氢溴酸除杂，硫酸铅沉淀分离铅，氨水沉淀分离铁、铋等共存元素，在稀硫酸介质中加入硫代硫酸钠使铜离子以硫化亚铜状态从溶液中分离，滤液中加入过量的Na2EDTA标准滴定溶液，加入氟化钾掩蔽少量干扰元素，在pH 5.5~5.6的六次甲基四胺缓冲溶液中，以二甲酚橙为指示剂，用锌标准滴定溶液返滴定。测得结果为锌、镉合量，扣除锌量，即为镉量。

3.2 试剂或材料

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 金属锌（*w*Zn≥99.99%）：使用前表面无氧化。如有氧化，将锌表面浸入盐酸（1+9）清洗1 min，再用水和丙酮冲洗，并在50 ℃烘箱中烘干。

3.2.2 氯化铵。

3.2.3 盐酸（ρ 1.19 g/mL）。

3.2.4 硝酸（ρ 1.42 g/mL）。

3.2.5 硫酸（ρ 1.84 g/mL）。

3.2.6 高氯酸（ρ 1.67 g/mL）。

3.2.7 氢溴酸（ρ1.49g/mL）。

3.2.8 氨水（ρ 0.90 g/mL）。

3.2.9 盐酸（1+1）。

3.2.10 硝酸（1+1）。

3.2.11 硫酸（1+1）。

3.2.12 氨水（1+1）。

3.2.13 氟化铵溶液（200g/L），贮存于塑料瓶中。

3.2.14 洗涤液：2g氯化铵（3.2.2）溶于100mL水中，加3滴～4滴氨水（3.2.8），混匀。

3.2.15 氟化钾溶液（200g/L），贮存于塑料瓶中。

3.2.16 硫代硫酸钠溶液（200g/L）。

3.2.17 六次甲基四胺缓冲溶液（250g/L）。

3.2.18 乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA）标准滴定溶液[c(C10H14N2O8Na2·2H2O)≈0.017 mol/L]。

3.2.18.1 配制：称取6.3g乙二胺四乙酸二钠，加水微热溶解，冷至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。放置3天后标定。

3.2.18.2 标定：移取4份Na2EDTA标准滴定溶液（3.2.18）25.00mL置于400mL烧杯中，加入20mL六次甲基四胺缓冲溶液（3.2.17），5mL氟化钾溶液（3.2.15），用盐酸（3.2.9）和氨水（3.2.12）调溶液的pH值5.5~5.6（用pH计调），滴加2滴二甲酚橙指示剂（3.2.24），用锌标准滴定溶液（3.2.19）滴定至溶液由亮黄色变为紫红色即为终点。随同标定作空白试验。

按公式（2）计算Na2EDTA标准滴定溶液对锌标准滴定溶液的系数*f*：

…………………………………………（2）

式中：

*f*——Na2EDTA标准滴定溶液对锌标准滴定溶液的系数；

*V*3——标定时滴定空白试液所消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

*V*4——标定时移取Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*5——标定时滴定试液所消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

平行标定4份，结果保留4位有效数字，其极差值不超过6\*10-5mol/L时，取其平均值。否则重新标定。

3.2.19 锌标准滴定溶液：称取金属锌（3.2.1）1g（精确至0.0001 g）置于500mL烧杯中，加入20mL盐酸（3.2.9），加盖表面皿，低温至锌溶解完全，取下冷却，用氨水（3.2.12）和盐酸（3.2.9）调至溶液的pH值5.5~5.6（用pH计调），用水稀释于1000mL容量瓶中，混匀。

3.2.20 镉标准贮存溶液：称取1.0000g金属镉（*w*Cd≥99.995%）置于400mL烧杯中，加入50mL硝酸（3.2.10）加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，补加50mL硝酸（3.2.10），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1 mg镉。

3.2.21 锌标准贮存溶液：称取1.0000g金属锌（3.2.1）置于400mL烧杯中，加入50mL盐酸（3.2.9）加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，补加50mL盐酸（3.2.9），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1 mg锌。

3.2.22 镉标准溶液：移取10.00mL镉标准贮存溶液（3.2.20）置于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.2.10），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含100μg镉。

3.2.23 锌标准溶液：移取10.00mL镉标准贮存溶液（3.2.21）置于100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（3.2.9），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含100μg锌。

3.2.24 二甲酚橙指示剂（5 g/L），限2周内使用。

3.3 仪器设备

原子吸收光谱仪，附镉空心阴极灯和锌空心阴极灯。

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：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，镉和锌的特征浓度应不大于0.15μg/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0.8。

3.4 试样

3.4.1试样粒度应不大于100μm。

3.4.2试样应在100 ℃～105 ℃烘箱中烘干2h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

3.5 试验步骤

3.5.1 试料

称取0.20g试样，精确至0.0001g。

3.5.2 平行试验

平行做两份试验。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 测定

3.5.4.1 将试料（3.5.1）置于250mL烧杯中，用水润湿，加入2mL氟化铵（3.2.13），10mL盐酸（3.2.3），加盖表面皿，低温溶解5min，加入5mL硝酸（3.2.4），5mL高氯酸（3.2.6），加热至冒浓白烟，取下冷却。加入10mL氢溴酸（3.2.7），低温加热至氢溴酸挥发完全，取下稍冷。

3.5.4.2 当铅含量小于10mg时，加5mL（3.2.11）硫酸，继续加热至呈湿盐状，取下冷却。用水吹洗表皿及杯壁，并稀释体积至60mL左右，加热微沸，冷却至室温，以下按3.5.4.4进行。

3.5.4.3 当铅含量大于10mg时，加入5mL硫酸（3.2.5）加热至冒浓白烟，取下冷却。用水吹洗表皿及杯壁，并稀释体积至50mL左右，加热微沸10min，冷却至室温。用慢速定量滤纸过滤，滤液用250mL烧杯承接，用水洗涤烧杯及沉淀各4次～5次，保留滤液，沉淀物连同滤纸放于原烧杯。

3.5.4.4 加入3g～5g氯化铵（3.2.2），用氨水（3.2.8）中和至沉淀完全并过量10mL，加热微沸，趁热用中速定性滤纸过滤，用400mL烧杯承接滤液，用热的洗涤液（3.2.14）洗涤烧杯和沉淀各4次～5次，保留滤液，沉淀物连同滤纸放于原烧杯，同3.5.4.3沉淀合并。将滤液煮沸并浓缩至体积约100mL，取下冷却。

3.5.4.5 加入5mL硫酸（3.2.5），置于电炉子上煮沸，在搅拌下，慢慢加入20mL硫代硫酸钠溶液（3.2.16），煮沸5min，保温微沸至沉淀物凝聚，用慢速定量滤纸趁热过滤，并用热水洗涤烧杯及沉淀物各3次以上，保留滤液，弃去沉淀。

3.5.4.6 滤液中按表4加入过量的Na2EDTA（3.2.18），5mL氟化钾溶液（3.2.15），加入20 mL六次甲基四胺缓冲溶液（3.2.17），用盐酸（3.2.9）和氨水（3.2.12）调溶液的pH值5.5~5.6（用pH计调）。滴加2滴二甲酚橙指示剂（3.2.24），用锌标准滴定溶液（3.2.19）滴定至溶液由亮黄色变为紫红色即为终点。

表4 Na2EDTA加入量

|  |  |
| --- | --- |
| 镉含量/% | Na2EDTA加入量/mL |
| 5.00~10.00 | 20.00 |
| 10.00~16.00 | 25.00 |

3.5.4.7 将沉淀物（3.5.4.4）加入15mL硝酸（3.2.4），5mL高氯酸（3.2.6），加盖表皿，加热消解滤纸，继续加热至冒干，取下冷却。加5mL硝酸（3.2.4）,用水清洗表皿及杯壁，煮沸，取下冷却，定容至100mL容量瓶，分别于原子吸收光谱仪波长213.9nm处和波长228.8nm处，用空气-乙炔火焰，以水调零，测量试液的吸光度。从工作曲线上查得相应的镉的浓度和锌的浓度。

工作曲线：分别移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL镉标准溶液（3.2.22）和锌标准溶液（3.2.23）于一组100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（3.2.10），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213.9 nm处和波长228.8 nm处，以水调零。分别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，分别以镉和锌的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

3.6 试验数据处理

镉含量以镉的质量分数*w*Cd计，数值以%表示，按公式（3）计算：

*w*Cd=100（*w*Zn  *w*Zn＇）1.7186+ *w*Cd＇————————（3）

式中：

*f1*——Na2EDTA标准滴定溶液对锌标准滴定溶液的系数；

*V*6——加入Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*7——滴定空白试液消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*8 ——滴定试液消耗锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*ρ*0——锌标准滴定溶液的浓度，单位为克每升（g/L）；

*m*——试料质量，单位为克（g）；

*M*1——锌的摩尔质量，数值为65.409，单位为克每摩尔（g/mol）；

*M*2——镉的摩尔质量，数值为112.41，单位为克每摩尔（g/mol）；

1.7186——锌含量换算为镉含量的系数。

*w*Zn——由YS/T XXXX.3-201X（方法一）测得样品中锌的质量分数。

*w*Zn＇——测得残渣中锌的质量分数。

*w*Cd＇——测得残渣中镉的质量分数。

计算结果表示到小数点后2位。

3.7 精密度

3.7.1 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5数据采用线性内插法或外延法求得。

表5 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cd/% |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |

3.7.2 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6数据采用线性内插法或外延法求得。

表6 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cd/% |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |

4 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/TXXXX.7-201X）；

——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。