

YS/T XXXX.3-202X

ICS 77.120.60

H 10

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

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

Methods for chemical analysis of crude tin—

Part 3：Determination of copper content—

Flame atomic absorption spectrometric method and Iodine titrimetric method

(送审稿)

前言

YS/T XXXX-201X 《粗锡化学分析方法》分为5个部分：

——第1部分：

——第2部分：

——第3部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法；

——第4部分：

——第5部分：

本部分为YS/T XXXX-202X的第3部分。

本部分是按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草的。

本标准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：广东省工业分析检测中心，云南锡业股份有限公司，北矿检测技术有限公司。

本部分方法1起草单位：北矿检测技术有限公司、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

本部分方法2起草单位：

本部分方法1主要起草人：杨春林、马丽、冯振华

本部分方法2主要起草人：

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

1 范围

本部分规定了粗锡中铜含量的测定方法。

本部分适用于粗锡中铜含量的测定。本部分共包含两个方法，方法1为火焰原子吸收光谱法，测定范围（质量分数）：0.08%~2.00%；方法2为碘滴定法，测定范围（质量分数）：2.00%~5.00%。

2 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、酒石酸溶解。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324.7 nm处，测量铜的吸光度。以工作曲线法计算铜含量。

2.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

2.2.1 酒石酸。

2.2.2 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

2.2.3 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

2.2.4 硝酸（1+1）。

2.2.5 盐酸（2+98）。

2.2.6 酒石酸溶液（100 g/L）。

2.2.7 铜标准贮存溶液：称取1.0000 g金属铜（wCu≥99.99%），置于250 mL烧杯中，缓慢加入50 mL硝酸（2.2.4），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， 用水洗涤表面皿及杯壁，移入1000 mL容量瓶中，补加50mL硝酸（2.2.4），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1 mg铜。

2.2.8 铜标准溶液：移取10.00 mL铜标准贮存溶液（2.2.7）置于100 mL容量瓶中，加入10 mL硝酸（2.2.3）， 用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg铜。

2.3 仪器设备

原子吸收光谱仪，附铜空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——灵敏度：在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中，铜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0.8。

2.4 试样

锯取，锯屑粒度应不大于1.25 mm。

2.5 试验步骤

2.5.1 试料

称取1.00 g试样，精确至0.0001 g。

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250 mL烧杯中，用少量水润湿，加入10 mL酒石酸（2.2.6）、50 mL硝酸（2.2.4）， 10 mL盐酸（2.2.2），盖上表面皿，置于电热板上低温加热至样品溶解完全，加热至微沸并保持2 min~3 min。取下稍冷，用少量盐酸（2.2.5）吹洗表皿及杯壁，移入500 mL容量瓶中，冷却至室温，用盐酸（2.2.5）稀释至刻度，混匀。

按表1分取试液于100 mL容量瓶中，加入5 mL盐酸（2.2.2），用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪波长324.7 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溶液的吸光度。在工作曲线上查出相应的铜的质量浓度。

表1试液分取体积

|  |  |
| --- | --- |
| 含量/% | 分取试液体积/mL |
| 0.080～0.50 | 20 |
| ＞0.50～1.00 | 10 |
| ＞1.00～2.00 | 5 |

2.5.4.2 工作曲线的绘制

移取0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL铜标准溶液（2.2.8）置于一组100 mL容量瓶中，分别加入5 mL盐酸溶液（2.2.2），5mL酒石酸溶液（2.2.6），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324.7 nm处，以水调零，测量系列铜标准溶液的吸光度，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*1——自工作曲线上查得的试液中铜的浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

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

*V*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*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）。

*V*1——分取试液体积，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*）按以下表2数据采用线性内插法或外延法求得：

表2重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu/% | 0.082 | 0.36 | 0.84 | 1.21 | 1.99 |
| *r*/% | 0.008 | 0.03 | 0.05 | 0.06 | 0.11 |

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大于再现性限（*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/% | 0.082 | 0.36 | 0.84 | 1.21 | 1.99 |
| *R*/% | 0.018 | 0.05 | 0.09 | 0.10 | 0.20 |

3 方法2 碘滴定法

3.1 方法提要

试料用盐酸、硝酸、硫酸分解，盐酸-氢溴酸混合酸除去锡、锑，氨水沉淀分离其它干扰元素。调节溶液pH值3.0~4.0范围内，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 %）：将纯铜放入适量冰醋酸（3.2.3）中，加热微沸1 min，取下，冷却。将纯铜从冰醋酸（3.2.3）中取出，用煮沸并冷却的去离子水冲洗2次以上，再用无水乙醇冲洗2次，在已升温至50 ℃±5 ℃的烘箱中烘4 min，取出，冷却，置于磨口瓶中备用。

3.2.2 碘化钾。

3.2.3 冰醋酸（ρ=1.05 g/mL）。

3.2.4 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

3.2.5 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

3.2.6 硫酸（ρ=1.84 g/mL）。

3.2.7 氢溴酸（ρ=1.49 g/mL）。

3.2.8 氨水（ρ=0.90 g/mL）。

3.2.9 硫酸（1+1）。

3.2.10 盐酸（1+1）。

3.2.11 氨水（1+1）。

3.2.12 氨-氯化铵洗液：称取1 g氯化铵固体溶于98 mL水中，加入2 mL氨水（3.2.8），混匀。

3.2.13 氟化氢铵饱和溶液。

3.2.14 淀粉溶液（5 g/L，用时现配）。

3.2.15 碘溶液（0.04 mol/L）：称取1.02 g碘、40 g碘化钾（3.2.2）于100 mL烧杯中，加入60 mL水，摇动使碘溶解完全，用水稀释至100 mL，混匀，转入棕色瓶中保存。

3.2.16 硫氰酸钾溶液（500 g/L）：称取50 g硫氰酸钾于200 mL烧杯中，加入80 mL水溶解，加入2 g碘化钾（3.2.2），搅拌溶解后加入2 mL淀粉溶液（3.2.14），滴加碘溶液（3.2.15）至恰好呈蓝色，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.2.18）滴定至蓝色刚好消失，用水稀释到100 mL，混匀。

3.2.17 铜标准溶液。

 称取3.500 0 g纯铜（3.2.1）于300 ml锥形瓶中，加入100 mL水，30 mL硝酸（3.2.5），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含3.500 0 mg铜。

3.2.18 硫代硫酸钠标准滴定溶液。

3.2.18.1 制备硫代硫酸钠标准滴定溶液。

称取50 g硫代硫酸钠（Na2S2O3·5H2O）和4 g无水碳酸钠于2000 mL烧杯中，用1000 mL煮沸并冷却至室温的去离子水溶解完全后，移入10 L棕色试剂瓶中，用煮沸并冷却至室温的去离子水稀释至约10 L，摇匀，静置两周。使用时过滤。此硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度为 [c（Na2S2O3·5H2O）≈0.020 mol/L]。

3.2.18.2 标定

移取铜标准溶液（3.2.17）10.00 mL于300 mL锥形瓶中，低温蒸至溶液体积约1 mL，取下，冷却至室温，用约30 mL水吹洗杯壁，重复蒸至溶液体积约1 mL，取下，稍冷，加入100 mL水于电热板上低温溶解盐类完全，取下，冷却至室温。滴加氨水（3.2.8）至铜氨蓝色不再加深，加入3 mL冰醋酸（3.2.3），1 mL氟化氢铵饱和溶液（3.2.13），摇匀，冷却至室温。

加入 2 g～3 g碘化钾（3.2.2），摇动溶解，立刻用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.2.18.1）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（3.2.14），继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（3.2.16），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溶液的浓度（mol/L）：

 …………………………………………（2）

式（2）中：

*c* — 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol /L）；

*m1* — 分取铜标准溶液所含铜的质量，单位为克（g）；

*V1*— 滴定铜标准溶液时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V0* — 滴定空白试验时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

63.55 — 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g /mol）。

平行标定4份，结果保留4位有效数字，其极差值不大于8×10-5 mol/L时，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需重新标定一次。

3.3 试样

锯取，锯屑粒度应不大于1.25 mm。

3.4 试验步骤

3.4.1 试料

称取1.00 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 将试料（3.4.1）置于250 mL烧杯中，加入10 mL水，15 mL盐酸（3.2.4），5 mL硝酸（3.2.5），盖上表面皿，于电热板上微沸溶解约10 min，取下，稍冷。加入15 mL硫酸（3.2.9），置于电热板上继续加热至冒三氧化硫白烟2 min，取下，冷却至室温。加入5 mL盐酸（3.2.4），5 mL氢溴酸（3.2.7），摇匀，于电热板上低温冒三氧化硫白烟至试液无棕色，取下，冷却至室温。重复加入5 mL盐酸（3.2.4），5 mL氢溴酸（3.2.7），摇匀，于电热板上低温冒三氧化硫白烟至试液无棕色，取下，冷却至室温。移去表面皿，并用少量水吹洗表面皿和烧杯壁，摇匀，再置于电热板上加热至冒三氧化硫白烟5 min。取下，冷却。

滴加1 mL盐酸（3.2.4），轻轻摇动，浸润盐类，放置1 min，加入50 mL水，于电热板上微沸至可溶解盐类溶解完全，取下，冷却至室温。滴加氨水（3.2.8）至试液呈深蓝色不再加深，并过量5 mL。

3.4.4.2 中速滤纸过滤试液及沉淀，300 mL锥形瓶承接滤液。用氨-氯化铵洗液（3.2.12）洗涤烧杯2次，沉淀8次，直至滤纸和沉淀无蓝色，控制滤液体积小于200 mL。

3.4.4.3 将300 mL锥形瓶置于电热板上，低温微沸至试液体积约100 mL，取下，稍冷。滴加盐酸（3.2.10）至蓝色消失，再滴加氨水（3.2.11）至试液呈深蓝色不再加深，加入3 mL冰醋酸（3.2.3），1 mL氟化氢铵饱和溶液（3.2.13），摇匀，冷却至室温。

3.4.4.4 加入2 g～3 g碘化钾（3.2.2），摇动溶解。立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.2.18）滴定试液至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（3.2.14），继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（3.2.16），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

3.5 试验数据处理

铜含量以铜的质量分数*wCu*计，按公式（3）计算：

 …………………………….（3）

 式（3）中：

*c* — 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol /L）；

*V2* — 滴定试样消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V3* — 滴定试样空白消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积，单位为毫升（mL）；

*m2* — 试料质量，单位为克（g）；

63.55 — 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g /mol）。

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4数据采用线性内插法或外延法求得。

表 4 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/ % | 1.97 | 3.24 | 3.97 | 4.81 |
| *r* / % | 0.07 | 0.06 | 0.07 | 0.15 |

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5数据采用线性内插法或外延法求得。

表 5 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/% | 1.97 | 3.24 | 3.97 | 4.81 |
| *R* / % | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.17 |

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/T XXX.3-202X；

—— 使用的方法；

—— 分析结果及其表示；

—— 与基本分析步骤的差异；

—— 测定中观察的异常现象；

—— 试验日期。