ICS 77.120.01

CCS H 30

　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5部分：砷量的测定

硫酸亚铁铵滴定法

Methods for chemical analysis of copper refining dusts —

Part5：Determination of arsenic content —

Ferrous ammonium sulfate titration

（送审稿）

Chemical analysis for alloys——Determination of content

第 部分：电感耦合等离子体发射光谱法

Part ：Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

YS/T XXXX.5—202×



1. 前言

本文件按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是YS/T XXXX《铜冶炼烟尘化学分析方法》的第5部分。YS/T XXXX-201X 《铜冶炼烟尘化学分析方法》已经发布了以下个部分：

——第1部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和容量法；

——第2部分：铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法和容量法；

——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容量法；

——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：金含量和银含量的测定 火试金法和火焰原子吸收光谱法；

——第9部分：锑含量的测定 火焰原子吸收光谱法。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件负责起草单位：

本文件起草单位：广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、云南锡业股份有限公司铜业分公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、西安汉唐分析检测有限公司、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、紫金铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司、北方铜业股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司。

本文件主要起草人：谢辉、李玉红、陈殿耿、刘春峰、吴梅梅、徐超、李志辉、杨平平、徐华、陈红、罗仁昆、郑武、钱玲、邹小芬、王九菊、崔浩、范兴祥、田松、胡续一、刘芳美、孙特、

林英玲。

铜冶炼烟尘化学分析方法

第5部分：砷含量的测定

硫酸亚铁铵滴定法

1 范围

本文件规定了铜冶炼烟尘中砷含量的测定方法。

本文件适用于铜冶炼烟尘中砷含量的测定。测定范围：0.50%～50.00%。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法提要

试料用硝酸-氯酸钾饱和溶液和氟化铵分解，再用硫酸驱除硝酸后，在盐酸介质中以硫酸铜为催化剂，用次亚磷酸钠把溶液中的砷离子还原为单质砷，过滤分离其他杂质。以过量的重铬酸钾标准滴定溶液溶解单质砷，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定过量的重铬酸钾标准滴定溶液，间接测定砷的含量。

5 试剂

除非另有说明，本文件中所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

5.1 次亚磷酸钠（NaH2PO2﹒H2O）

5.2 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

5.3 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

5.4 硝酸-氯酸钾饱和溶液：将氯酸钾溶解于硝酸（5.2）中，直至饱和。

5.5 氟化铵溶液（250 g/L）。

5.6 硫酸（1+1）。

5.7 五水合硫酸铜溶液（50 g/L）。

5.8 次亚磷酸钠洗液（5 g/ L）：用盐酸（1＋3）配制。

5.9 氯化铵洗液（50 g/L）

5.10 硫-磷混酸：于1000 mL烧杯中，先加入700 mL水，然后缓慢加入150 mL硫酸和150 mL磷酸，混匀，冷却备用。

5.11 重铬酸钾标准滴定溶液A（*C*K2Cr2O7 =0.005560 mol/L）：称取1.6357 g预先在150 ℃烘干至恒重的重铬酸钾（基准试剂）于500 mL烧杯中，加300 mL水溶解完全后移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5.12 重铬酸钾标准滴定溶液B（*C*K2Cr2O7 =0.01645 mol/L）：称取4.8388 g预先在150 ℃烘干至恒重的重铬酸钾（基准试剂）于500 mL烧杯中，加300 mL水溶解完全后移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5.13 硫酸亚铁铵标准滴定溶液A：称取5 g硫酸亚铁铵于500 mL烧杯中，加入300 mL水，缓慢加入50 mL硫酸，边加边搅拌溶解完全，冷却，移入1000 mL容量瓶中，混匀。

5.14 硫酸亚铁铵标准滴定溶液B：称取15 g硫酸亚铁铵于500 mL烧杯中，加入300 mL水，缓慢加入50 mL硫酸，边加边搅拌溶解完全，冷却，移入1000 mL容量瓶中，混匀。

5.15 N-苯代邻铵基苯甲酸溶液（2 g/L）：称取0.2 g N-苯代邻铵基苯甲酸溶于100 mL碳酸钠溶液（2 g/L）中，混匀。

6 样品

6.1 试样粒度应不大于0.125 mm。

6.2 试样应在105℃±5℃烘箱中烘2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

7 试验步骤

7.1 试料

按表1称取样品（4），精确至0.0001 g。

表1 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| *wAs* /% | 试料量 /g |
| 0.50～2.00 | 1.00 |
| ＞2.00～25.00 | 0.20 |
| ＞25.00～50.00 | 0.10 |

7.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

7.3 空白试验

随同试料做空白试验。

7.4 测定

7.4.1 称取试料（7.1）至于300 mL锥形瓶中，加入30 mL硝酸-氯酸钾饱和溶液（5.4），置于电热板上加热微沸5 min，取下，加入2 mL氟化铵溶液（5.5），置于电热板上继续加热蒸发试液至约15 mL，取下，稍冷，加入20 mL硫酸（5.6），置于电热板上加热至冒浓三氧化硫白烟，取下，冷却，加入20 mL水清洗瓶壁，继续置于电热板上加热至冒浓三氧化硫白烟并保持5 min，取下，冷却。

7.4.2 加入40 mL水，置于电热板上加热溶解可溶解盐类完全，取下稍冷，加入40 mL盐酸（5.3），2 mL五水硫酸铜溶液（5.7），在不断摇动下，分次加入次亚磷酸钠（5.1）至溶液黄绿色褪去，再过量2 g，混匀。

7.4.3 在锥形瓶口上放置一个漏斗（漏斗下口不能接触试液面）。置于沸水浴中保温30 min，再置于电炉板上微沸15min后关掉电炉板并在电炉板上余热保温15min，取下，冷却。

7.4.4 用5 mL~10 mL次亚磷酸钠洗液（5.8）洗涤漏斗喇叭口及漏斗伸入锥形瓶部分。用脱脂棉加滤纸浆在洗涤后的漏斗上做水柱，用2 mL次亚磷酸钠洗液（5.8）润洗滤纸浆后过滤试液及沉淀，用10 mL次亚磷酸钠洗液（5.8）洗涤锥形瓶3次，5 mL次亚磷酸钠洗液（5.8）洗涤沉淀1次，再用氯化铵洗液洗涤锥形瓶3次，洗涤沉淀至滤液pH=5~6。

7.4.5 将沉淀连同脱脂棉加滤纸浆移入原锥形瓶中，用小片滤纸小心擦净漏斗，放入原锥形瓶中。用滴定管放10 mL重铬酸钾标准滴定溶液（*wAs* =0.50 %～10.00 %，使用重铬酸钾标准滴定溶液A（5.11）； *wAs* > 10.00 %～50.00 %，使用重铬酸钾标准滴定溶液B（5.12））洗涤漏斗，洗涤液用锥形瓶承接，用氯化铵洗液（5.9）洗涤漏斗至漏斗上重铬酸钾标准滴定溶液全部进入锥形瓶。

7.4.6 加入20 mL硫-磷混酸（5.10），在不断摇动下用滴定管继续加入相应浓度的的重铬酸钾标准滴定溶液至单质砷溶解完全（此时无黑色沉淀），并准确过量15.00 mL~20.00 mL，记录准确体积，此时试液显黄色。加入70 mL水清洗瓶壁，放置5 min。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至试液微呈浅绿色，加入5滴N-苯代邻铵基苯甲酸溶液（5.15），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（*wAs* =0.50 %～10.00 %，使用硫酸亚铁铵标准滴定溶液A（5.13）； *wAs* > 10.00 %～50.00 %，使用硫酸亚铁铵标准滴定溶液B（5.14））继续滴定至试液由紫红色刚好变为绿色为终点。

8 试验数据处理

8.1 重铬酸钾标准滴定溶液与硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积比*K*。

分别移取20.00 mL重铬酸钾标准滴定溶液A（5.11）和15.00 mL重铬酸钾标准滴定溶液B（5.12）于300 mL烧杯中，用水稀释至150 mL，加入20 mL硫-磷混酸（5.10），混匀。

分别用硫酸亚铁铵标准滴定溶液A（5.13）和硫酸亚铁铵标准滴定溶液B（5.14）滴定至试液微呈浅绿色，加入5滴N-苯代邻铵基苯甲酸溶液（5.15），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液继续滴定至试液由紫红色刚好变为绿色为终点。每次测定前均需重新测定K值。

体积比*K*按公式（1）计算：

 ∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙（1）

*V*1 —— 移取重铬酸钾标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V*2—— 消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）。

8.2 砷含量的计算

砷含量以砷的质量分数*w*As计，数值以%表示，按公式（2）计算：

 ∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙（2）

式中：

*C* —— 重铬酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*3 —— 滴定试样加入的重铬酸钾标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*K* —— 重铬酸钾标准滴定溶液与硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积比；

*V*4 —— 滴定试样消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V*5—— 滴定空白试验消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）

*1*.2 —— 单质砷和重铬酸钾反应的摩尔数倍数；

74.92 —— 砷的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

*m* —— 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果保留至小数点后两位。数值修约按照GB/T 8170规定执行。

9 精密度

9.1 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

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAs*/ % |  |  |  |  |  |  |
| r / % |  |  |  |  |  |  |

9.2 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

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAs*/ % |  |  |  |  |  |  |
| R / % |  |  |  |  |  |  |

10 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 XXXX.5—201X；

——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。