

ICS 77.120.60

CCS 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—

Part4：Determination of bismuth content—

 Flame atomic absorption spectrometic method and Na2EDTA —

titrimetric method

（送审稿）

YS/T XXXX.4-202X

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。

本文件为YS/TXXXX-202X的第4部分。YS/T XXXX-202X 《铜冶炼烟尘化学分析方法》已经发布了以下部分：

——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。

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：

本文件方法1起草单位：富民薪冶工贸有限公司、广东先导稀材股份有限公司、云南锡业股份有限公司铜业分公司、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、阳谷祥光铜业有限公司、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。

本文件方法1起草人：李艳萍、张浩、李素玲、李莉、王洪栋、张立云、谢昆良、倪玉成、李先和、曾龙、符招弟、刘敏、曹远栋、沈桐、孔令政、孙福英、陈剑、王姗、陈春香、谢明月、杨炳红。

本文件方法2起草单位：富民薪冶工贸有限公司、江西铜业股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、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、大冶有色设计研究院有限公司、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。

本文件方法2起草人：胡花苗、陈娅陶、段春兰、李尚卷、黄菊梅、吴梅梅、夏露、蒯丽君、曾静、龚昌合、张雪、赖秋祥、郑洪毅、李富华、史延霞、吴银来、王九菊、陈建军、施小英、胡瑞芬、李莎莎、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

本文件规定了铜冶炼烟尘中铋含量的测定方法。

本文件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%。

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1 火焰原子吸收光谱法

4.1 原理

试料用盐酸、氟化氢铵、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。

4.2 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。

4.2.1 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

4.2.2 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

4.2.3 高氯酸（ρ=1.67 g/mL）。

4.2.4 盐酸（2+98）。

4.2.5 硝酸（1+1）。

4.2.6 氟化氢铵饱和溶液。

4.2.7 铋标准贮存溶液：称取0.500 0 g金属铋（*w*Bi≥99.99%）于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（4.2.5）溶解完全后，移入500 mL容量瓶中，加入50 mL硝酸（4.2.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铋。

4.2.8 铋标准溶液：移取20.00 mL铋标准贮存溶液（4.2.7）于200 mL容量瓶中，加入20 mL硝酸（4.2.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg铋。

4.3 仪器

原子吸收光谱仪，附铋空心阴极灯。

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。

4.4 样品

4.4.1 试样粒度应不大于0.125 mm。

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

4.5 试验步骤

4.5.1 试料量

按表1称取样品（4.4），精确至0.0001 g。

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 | 补加盐酸体积  mL |
| 0.050~0.25 | 0.40 | 100 | – | - |
|  ﹥0.25~2.00 | 0.20 | 20 | 8 |
|  ﹥2.00~4.00 | 10 | 9 |
|  ﹥4.00~5.00 | 5 | 9.5 |

4.5.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料（4.5.1）置于250 mL烧杯中，用少许水润湿，加入10 mL盐酸（4.2.1），2 mL氟化氢铵饱和溶液（4.2.6），低温加热溶解至体积剩约5 mL，取下，稍冷，加入5 mL硝酸（4.2.2），低温溶解至体积剩约2 mL，取下，稍冷。加入5 mL高氯酸（4.2.3），盖上表面皿，继续加热至冒高氯酸浓白烟，若有不溶物，滴加硝酸（4.2.2）至试料溶解完全，打开表面皿继续冒烟至湿盐状，取下，稍冷。加入10 mL盐酸（4.2.1），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（4.2.4）吹洗杯壁并移入100 mL容量瓶中，继续用水稀释至刻度，混匀, 澄清。

4.5.4.2 根据表1分取试液置于100 mL容量瓶中，并补加相应体积的盐酸（4.2.1），用水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.3 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的质量浓度。

4.5.5 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（4.2.8），于一组100 mL容量瓶中，各加入10 mL盐酸（4.2.1），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。

4.6 试验数据处理

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

式中：

*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）；

*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）；

*V*——试液总体积，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）；

*V1* ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

当计算结果大于等于0.10%时，表示到小数点后两位，当计算结果小于0.10%时，表示到小数点后三位。数值修约按照GB/T 8170规定执行。

4.7精密度

4.7.1 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* / % | 0.089 | 0.95  | 2.02  | 3.53 | 4.75 |
| *r* / % | 0.004 | 0.036 | 0.053 | 0.11 | 0.13 |

4.7.2 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* /% | 0.089 | 0.95 | 2.02  | 3.53 | 4.75 |
| *R* / % | 0.010 | 0.052 | 0.087  | 0.15 | 0.17 |

5 方法2 Na2EDTA滴定法

5.1 原理

试料用盐酸、氟化氢铵、硝酸、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，用无水乙酸钠溶液调节试样溶液pH值为1.2~1.8，以二甲酚橙为指示剂，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定，测其铋量。

5.2 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。

5.2.1 抗坏血酸。

5.2.2 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

5.2.3 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

5.2.4 氢溴酸（ρ=1.49 g/mL）。

5.2.5 高氯酸（ρ=1.67 g/mL）。

5.2.6 硫脲溶液（50 g/L）。

5.2.7 酒石酸溶液（100 g/L）。

5.2.8 氟化铵溶液（100 g/L）。

5.2.9 氟化氢铵饱和溶液。

5.2.10 无水乙酸钠饱和溶液。

5.2.11 硝酸（1+1）。

5.2.12 二甲酚橙溶液（5 g/L，有效期7天）。

5.2.13 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（5.2.11），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（5.2.11）吹洗表面皿及杯壁，移入1000 mL容量瓶中，补加150 mL硝酸（5.2.11），用水稀释至刻线，混匀。此溶液1 mL含铋1.00 mg。

5.2.14 乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA）标准滴定溶液［c(Na2EDTA)≈0.005 mol／L］，按以下步骤配制和标定：

a） 配制：称取1.86 g Na2EDTA于500 mL烧杯中，加200 mL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。

b） 标定：移取四份20.00 mL铋标准储存溶液（5.2.13）于一组400 mL烧杯中，加入5 mL酒石酸溶液（5.2.7），0.5 mL氟化铵（5.2.8），加水至200 mL，加入0.2 g抗坏血酸（5.2.1）搅拌均匀，加入5 mL硫脲（5.2.6）搅匀，用无水乙酸钠溶液（5.2.10）调节pH值为1.2~1.8，加入1~2滴二甲酚橙溶液（5.2.12），用Na2EDTA标准滴定溶液（5.2.14）滴定，溶液由紫红色变为亮黄色，即为终点。随同标定做空白试验。

按公式（2）计算Na2EDTA标准滴定溶液的浓度（mol/L）：

  ………………………………………（2）

式中：

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

*ρ*1 ——铋标准溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*V*4 ——移取铋标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*5 ——空白试验消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3 ——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）；

208.98 ——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

取四次标定结果的平均值，结果保留四位有效数字，四次标定结果极差应不大于3×10-5 mol/L，取其平均值，否则重新标定。

5.3 样品

5.3.1 试样粒度应不大于0.125 mm。

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

5.4 试验步骤

5.4.1 试料

按表4称取样品（5.3），精确至0.0001 g。

表4 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| 铋的质量分数/ % | 试料质量/ g |
|  >5.00 ~ 10.00 | 0.15 |
| >10.00 ~ 15.00 | 0.10 |

5.4.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

5.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.4.4 测定

5.4.4.1 试料的处理

将试料（5.4.1）置于400 mL烧杯中，用少量水润湿，加10 mL盐酸（5.2.2）及2 mL 氟化氢铵饱和溶液(5.2.9)低温加热溶解至溶液剩余5 mL左右，取下，加入5 mL硝酸（5.2.3），低温加热至试液剩余约2 mL，取下稍冷。加入5 mL高氯酸（5.2.5）盖表面皿，继续加热至冒烟，若有不溶物，滴加硝酸（5.2.3）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（5.2.2）2 mL氢溴酸（5.2.4）低温加热至冒烟，取下冷却，重复加入2 mL盐酸（5.2.2）及2 mL氢溴酸（5.2.4）继续低温加热冒烟至湿盐状，取下冷却。加入1.5 mL硝酸（5.2.3），轻轻摇动浸润盐类，加入5 mL酒石酸溶液（5.2.7）用少量水吹洗杯壁，加热溶解盐类。

5.4.4.2 滴定

加入0.5 mL氟化铵（5.2.8）搅拌均匀，加水至200 mL，加入0.2 g抗坏血酸（5.2.1），加入5 mL硫脲（5.2.6）搅匀，用无水乙酸钠溶液（5.2.10）调节pH值为1.2~1.8，加入1~2滴二甲酚橙（5.2.12），用Na2EDTA标准滴定溶液（5.2.14）滴定，溶液由紫红色变为亮黄色，即为终点。

5.5 试验数据处理

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标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*7 ——滴定试样溶液时消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*6 ——滴定空白溶液时消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

208.98 ——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

*m*1 ——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后两位。数值修约按照GB/T 8170规定执行。

5.6 精密度

5.6.1 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*Bi/ % | 5.64 | 7.73  | 10.32 | 13.20  | 15.64  |
| *r* / % | 0.14  | 0.17  | 0.18  | 0.21  | 0.23  |

5.6.2 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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi* /% | 5.64  | 7.73  | 10.32  | 13.20  | 15.64  |
| *R* / % | 0.20  | 0.26  | 0.25  | 0.40  |  |

6 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—202X）；

——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。