

YS/T XXXX.2-201X

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2部分：铅含量的测定

火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

Methods for chemical anlysis of copper smelting soot—

Part2: Determination of lead content—

Flame atomic absorption spectrometry method and Na2EDTA titration method

（送审稿）

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-201X的第2部分。YS/T XXXX-201X 《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。

本文件负责起草单位：铜陵有色金属集团控股有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、富民薪冶工贸有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司

本文件方法1起草单位：铜陵有色金属集团控股有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、富民薪冶工贸有限公司、江西铜业股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、北方铜业股份有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、湖南省有色地质勘查研究院、紫金铜业有限公司

本文件方法1起草人：XX。

本文件方法2起草单位：大冶有色设计研究院有限公司、北矿检测技术有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、江西铜业股份有限公司、富民薪冶工贸有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司。

本文件方法2起草人：XX

铜冶炼烟尘化学分析方法

第2部分：铅含量的测定

火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

1 范围

本文件规定了铜冶炼烟尘中铅含量的测定方法。

本文件适用于铜冶炼烟尘中铅含量的测定。方法1测定范围：0.50 % ~ 5.00 %；方法2 测定范围：5.00 % ～ 52.00 %。

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

试样经氟化氢铵、盐酸、硝酸溶解，在5%硝酸介质中，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长283.3 nm处，测量铅的吸光度，按工作曲线法计算铅量。

4.2 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。

4.2.1 盐酸（ρ=1.19g/mL）。

4.2.2 硝酸（ρ=1.42g/mL）。

4.2.3 高氯酸（ρ=1.67g/mL）。

4.2.4 硝酸（5+95）。

4.2.5 氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。

4.2.6 铅标准贮存溶液：准确称取0.5000 g金属铅（*wPb* ≥99.99 %）置于250mL锥形烧杯中，加入30 mL硝酸（1+1），盖上表皿，加热至完全溶解，冷至室温。移入500 mL容量瓶中，加入25 mL硝酸（4.2.2）用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铅。

4.2.7 铅标准溶液：移取10.00 mL铅标准贮存溶液（4.2.6）于100 mL容量瓶中，加入5 mL硝酸（4.2.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg铅。

4.3 仪器

原子吸收光谱仪，附铅空心阴极灯。

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，铅的特征浓度应不大于0.21 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0.8。

4.4 试样

4.4.1 试样的粒度应不大于100 um。

4.4.2 试样应在105℃±5℃烘干2h，并置于干燥器中冷至室温备用。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

称取0.10 g试样，精确至0.0001g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验。

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150 mL烧杯中，用少量水润湿，加入2 mL氟化氢铵饱和溶液（4.2.5）、15 mL盐酸（4.2.1），盖上表皿，置于电热板上低温加热3min ~ 5min，取下稍冷。加入10 mL硝酸（4.2.2），加热使试料完全分解，蒸至近干，取下稍冷。

注：加入硝酸后，如析出单体硫或含碳量较高时，再加入2-3mL高氯酸（4.2.3）。

4.5.4.2 用少量水吹洗表皿及杯壁，加入5 mL硝酸（4.2.2），煮沸使可溶性盐类溶解，取下、冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4.5.4.3 根据试料中铅量，按下表1分取试液至相应容量瓶中，用硝酸（4.2.4）稀释至刻度，摇匀。在原子吸收光谱仪波长283.3 nm处，使用空气-乙炔火焰，以水调零，测量铅试液的吸光度。在工作曲线上查出相应铅的浓度。

表1 试液分取量及定容体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铅质量分数 /% | 试液分取量 /mL | 分取后定容体积 /mL |
| 0.50 ～ 0.80 | —— | —— |
| > 0.80 ～ 3.00 | 25.00 | 100 |
| > 3.00 ～ 5.00 | 10.00 | 100 |

4.5.4.4 工作曲线的绘制

分别移取0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL铅标准溶液（4.2.7）于一组100 mL容量瓶中，加入5 mL硝酸（4.2.2），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283.3 nm处，以水调零，测量系列铅标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以铅的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

铅含量以铅的质量分数*wPb*计，数值以百分数表示，按公式（1）计算：

 **……………………………………** (1)

式中：

*ρ* ——自工作曲线上查得试液中铅的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

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

*V* ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*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）；

计算结果表示至小数点后两位。

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*Pb% | 0.70 | 1.47 | 2.85 | 3.76 | 4.86 |
| *r*/% | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.09 | 0.11 |

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*Pb% | 0.70 | 1.47 | 2.85 | 3.76 | 4.86 |
| *R*/% | 0.03 | 0.08 | 0.10 | 0.15 | 0.19 |

5 方法2 Na2EDTA滴定法

5.1 原理

试料用氟化氢铵、盐酸、硝酸和硫酸溶解，氢溴酸除去锡和锑，再用硫酸沉淀铅与其他干扰元素分离，沉淀溶解于乙酸-乙酸钠缓冲溶液中，以二甲酚橙做指示剂，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定试液中铅含量，采用火焰原子吸收光谱法测定滤液中铅含量，二者相加即为试料中铅含量。

5.2 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。

5.2.1 抗坏血酸。

5.2.2 氟化氢铵。

5.2.3 盐酸（ρ=1.19g/mL）。

5.2.4 硝酸（ρ=1.42g/mL）。

5.2.5 氢溴酸（ρ=1.49g/mL）。

5.2.6 无水乙醇。

5.2.7 硫酸（1+1）。

5.2.8 硫酸（1+24）。

5.2.9 硫酸（1+49）。

5.2.10 硝硫混酸（7+3）。

5.2.11硝酸（1+1）。

5.2.12 酒石酸溶液（200g/L）。

5.2.13 硫氰酸钾溶液（50g/L）。

5.2.14 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH5.5）：将150g无水乙酸钠溶于水中，加入15 mL冰乙酸，用水稀释至1 000 mL，混匀。

5.2.15 巯基乙酸溶液（1+99）(现配现用)。

5.2.16 乙二胺四乙酸二钠(Na2EDTA)标准滴定溶液［*c*(Na2EDTA)≈0.015mol／L］的配制和标定按以下步骤进行：。

 a）配制：称取5.60g乙二胺四乙酸二钠(C10H14N2O10Na2·2H2O)于500mL烧杯中，加入50mL热水溶解，冷至室温，移入1 000mL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25.00mL铅标准贮存溶液（5.2.17），分别置于500ml三角烧杯中，加50mL水和2滴二甲酚橙溶液（5.2.19），用氨水（1+1）中和至微红色，加入50mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.2.14），用乙二胺四乙酸二钠(Na2EDTA)标准滴定溶液（5.2.16)滴定至溶液由红色转变为亮黄色，即为终点。随同标定做空白试验。

按式（2）计算Na2EDTA标准滴定溶液的实际浓度（mol/L）：

  …………………………………………………………（2）

式中：

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

*ρ1*——铅标准溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*V*3——移取铅标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V4*——标定铅标准溶液所消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——空白试验消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

207.2——铅的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

取四次标定结果的平均值，结果保留4位有效数字。四次标定结果的极差值应不大于4.0×10-5mol/L，否则，重新标定。

5.2.17 铅标准贮存溶液：称取1.000 0g金属铅（*W*Pb*≥*99.99%）于250 ml烧杯中，加入20mL硝酸（1+4），盖上表面皿，置于电热板上，低温加热溶解至完全，煮沸驱除氮氧化物，取下，冷至室温。移入500mL容量瓶中，加入10mL硝酸（5.2.11），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含2mg铅。

5.2.18 铅标准溶液：移取10.00mL铅标准贮存溶液（5.2.17），置于200mL容量瓶中，加入5 mL硝酸（5.2.11），以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg铅。

5.2.19 二甲酚橙溶液（5g/L）。

5.3 仪器设备

原子吸收光谱仪，附铅空心阴极灯。

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：在与测量试液的基体相一致的溶液中，铅的特征浓度应不大于0.5μg/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。

5.4 样品

5.4.1样品的粒度应不大于100 μm。

5.4.2 样品应在105℃±5℃烘干2h，并置于干燥器中冷至室温备用。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

按表4称取试料量，精确至0.0001g。

 表4 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| 铅的质量分数/% | 试料/g |
| 5.00～20.00 | 0.30 |
| ＞20.00～52.00 | 0.20 |

5.5.2 平行试验

平行做两份试验。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 将试料（5.5.1）置于250mL的烧杯中，用5mL水润湿，加入0.2g氟化氢铵（5.2.2）和10mL盐酸（5.2.3），盖上表面皿，置于电热板上低温加热3min～5min，取下，稍冷。加入5mL硝酸（5.2.4），于电热板上继续微沸溶解3min～5min，取下，稍冷。加入10mL硫酸（5.2.7），于电热板上继续高温加热至冒浓白烟至试液体积约5mL左右，如仍有黑色残渣，向溶液中缓慢加入少量硝硫混酸（5.2.10）至黑色残渣溶解，然后再继续加热至冒浓白烟1min～2min，取下，冷却。小心加入5mL水和5mL氢溴酸（5.2.5），摇匀，低温加热至冒浓白烟，取下，冷却。加入10mL硫酸（5.2.7）和5mL氢溴酸（5.2.5），摇匀，再次低温加热至冒浓白烟1min～2min，取下，冷却。加入5mL硫酸（5.2.7）继续加热溶解至试液体积约1mL左右，取下，冷却。

5.5.4.2 沿杯壁加入10mL酒石酸溶液（5.2.12）和50mL硫酸（5.2.8），煮沸3min～5min，使可溶性盐类溶解，取下，流水冷却至室温，加入10mL无水乙醇（5.2.6），摇匀，静置1h。

5.5.4.3 将（5.5.4.2）过滤至慢速定量滤纸上，滤液用250mL烧杯承接。用硫酸（5.2.9）洗涤烧杯2次和沉淀数次，直至用硫氰酸钾溶液（5.2.13）检查滤液无红色出现为止，最后用水洗涤烧杯和沉淀各2次。保留滤液于250mL烧杯中，按5.5.4.5进行。

5.5.4.4 用水将沉淀转入原烧杯中，将滤纸放入原烧杯中，加入50mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.2.14），盖上表面皿低温煮沸3min～5min，待硫酸铅完全溶解后，取下。洗涤表面皿及杯壁，用水稀释溶液体积至100mL左右，冷却。加入0.1g抗坏血酸（5.2.1）和2滴二甲酚橙溶液（5.2.19），搅匀，边搅拌边加入1mL～2mL巯基乙酸溶液（5.2.15），立即用乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA）标准滴定溶液（5.2.16）滴定溶液由红色转变为亮黄色即为终点。

5.5.4.5 滤液（5.5.4.3）加热煮沸3min~5min，加入20 mL硝酸（5.2.11），冷却后溶液转入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪波长285.3 nm处，使用空气—乙炔火焰，以水调零，测量试液的吸光度，减去随同试料的空白溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的铅的质量浓度。

5.5.4.6 准确移取0mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL铅标准溶液（5.2.18）分别置于一组100mL容量瓶中，分别加入10mL硝酸（5.2.11），用水稀释至刻度，混匀。在与测量试液相同条件下，测量系列铅标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以铅的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

5.6 试验数据处理

铅含量以铅的质量分数*w*Pb计，数值以百分比表示，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*6——滴定试样溶液时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*5——滴定空白溶液时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*ρ2*——从工作曲线上查得的铅质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V*7——补正试液的总体积，单位为毫升（mL）；

*m0*——试样的质量，单位为克（g）；

207.2——铅的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

计算结果保留到小数点后两位。

5.7 精密度

5.7.1 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*Pb/ % |  5.00 | 20.21  | 27.23  | 35.56  | 52.00  |
| *r* / % |  0.25 | 0.28  | 0.31 |  0.32 | 0.33 |

5.7.2 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* Pb /% |  5.00 | 20.21 | 27.23  |  35.56 | 52.00  |
| *R* / % |  0.29 | 0.30 |  0.37 | 0.40 | 0.43 |

6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.2-201X）；

——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。