

YS/T XXXX.1—202X



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1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 copper smelting soot—

Part 1：Determination of copper content—

Flame atomic absorption spectrometric method and Iodine 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-202X的第1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：

本文件方法1起草单位：北矿检测技术有限公司、湖南有色金属研究院、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、云南锡业股份有限公司、北方铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、山东恒邦冶炼股份有限公司、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、阳谷祥光铜业有限公司。

本文件方法1起草人：马丽、阮桂色、谭平生、唐荣盛、余欢、昝敏娇、杨师同、孔令政、李玉琴、谭秀丽、张俊峰、胡冬冬、丘丽珍、万双 、庞文林、黄俭惠、王铛颖、孙嘉奇、苏志霞、王洪栋、潘晓玲、左鸿毅 、王飞虎、李长春、夏珍珠、陈春香。

本文件方法2起草单位：富民薪冶工贸有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、湖南有色金属研究院、五矿铜业（湖南）有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、北方铜业股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、云南锡业股份有限公司铜业分公司、湖南省有色地质勘查研究院、河南豫光金铅股份有限公司、紫金铜业有限公司。

本文件方法2起草人：孔凡丽、华宏全、毛云娟、杨平平、刘娟、夏兵伟、胡晓帅、陈红、李鸿英、郭寒攀、韦伟平、孟萌萌、黄云、孙云超、王九菊、赖秋祥、袁梦梅、周恺、庞文林、谢昆良、胡军凯、胡续一、张彩枝、俞金生、张璐、华飞飞、王祺轩、唐玉霜、吴梅梅、李文英。

铜冶炼烟尘化学分析方法

第1部分：铜含量的测定

火焰原子吸收光谱法和碘量法

1 范围

本文件规定了铜冶炼烟尘中铜含量的测定方法。

本文件适用于铜冶炼烟尘中铜量的测定。方法1测定范围：0.80%～5.00%；方法2测定范围：5.00 %～65.00 %。

2规范性引用文件

本文件没有规范定引用文件。

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

试样用硝酸、盐酸、氢氟酸和高氯酸分解，盐酸溶解盐类。在稀盐酸介质中，于原子吸收光谱仪波长324.7nm处，使用空气-乙炔火焰，测量铜的吸光度，按工作曲线法计算铜量。

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 硝酸（ρ=1.42g/mL）。

4.2.2盐酸（ρ=1.19g/mL）。

4.2.3 高氯酸（ρ=1.67g/mL）。

4.2.4硝酸（1+1）。

4.2.5 盐酸（1+1）。

4.2.6氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。

4.2.7 铜标准贮存溶液：称取1.0000g金属铜（*w*Cu≥99.99%）置于400mL烧杯中，加入50mL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，移入1000mL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1mg铜。

4.2.8铜标准溶液：移取10.00mL铜标准贮存溶液（2.2.7）置于200mL容量瓶中，加入20mL盐酸（2.2.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含50μg铜。

4.3 仪器设备

原子吸收光谱仪，附铜空心阴极灯。

在仪器工作条件下，凡能达到下列指标的原子吸收光谱仪均可使用：

——特征浓度：在与测量试液基本一致的溶液中，铜的特征浓度应不大于0.050μg/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%；用最低浓度的标准溶液（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0.80。

4.4 样品

4.4.1样品粒度应不大于0.125 mm。

4.4.2样品应在105 ℃±5 ℃烘箱中烘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

称取0.10g试样，精确至0.0001g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验，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200 mL玻璃烧杯中，加少量水润湿，加入2 mL饱和氟化氢铵溶液（4.2.6）加入10mL盐酸（4.2.2），低温加热5min～10min后，取下稍冷，沿杯壁加入5mL硝酸（4.2.1）、2mL高氯酸（4.2.3），加热至样品溶解完全，继续加热至冒高氯酸烟，蒸至湿盐状，取下稍冷。加入10mL盐酸（4.2.2），用水冲洗杯壁，加热至盐类溶解，取下冷至室温，移入100mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。静置澄清或干过滤。

4.5.4.2按表1分取试液并补加盐酸（4.2.2）于相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

表1试液分取体积及盐酸补加量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铜含量/% | 试液总体积/mL | 分取试液体积/mL | 测定试液体积/mL | 盐酸（4.2.2）  补加量/mL |
| 0.80≤*w*Cu≤2.50 | 100 | 10 | 100 | 4 |
| 2.50<*w*Cu≤5.00 | 5 | 100 | 4.5 |

4.5.4.3于原子吸收光谱仪波长324.7nm处，使用空气-乙炔火焰，以水调零，测量试液（4.5.4.2）及随同试料空白溶液的吸光度。从工作曲线上查得相应铜的质量浓度。

4.5.4.4 工作曲线的绘制

移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铜标准溶液（4.2.8）于一组100mL容量瓶中，加入5mL盐酸（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324.7nm处，以水调零，测量铜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，以铜的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

铜含量以铜的质量分数*w*Cu计，数值以百分数表示，按公式（1）计算：

………………………………（1）

式中：

*ρ*——自工作曲线上查得的测定试液中铜的质量浓度，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铜的质量浓度，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。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*Cu/% | 0.93 | 1.67 | 2.26 | 3.99 | 5.05 |
| *r*/% | 0.037 | 0.060 | 0.080 | 0.12 | 0.14 |

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*Cu/% | 0.93 | 1.67 | 2.26 | 3.99 | 5.05 |
| *R*/% | 0.055 | 0.095 | 0.12 | 0.17 | 0.21 |

5方法2 碘量法

5.1 原理

试料用盐酸、氟化氢铵、硝酸、高氯酸及硫酸分解，氢溴酸除去砷、锑、锡，硫酸除去硒干扰。用乙酸铵调节溶液pH值为3.0~4.0，用氟化氢铵掩蔽铁，加入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。

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 纯铜（*WCu≥*99.99 %）：将纯铜放入适量乙酸（5.2.11）中，微沸1min，取下，冷却，将纯铜从乙酸（5.2.11）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（5.2.4）冲洗2次，在升温至100 ℃± 5℃的烘箱中烘4min，取出，冷却，置于磨口瓶中备用。

5.2.2 碘化钾。

5.2.3 无水碳酸钠。

5.2.4 无水乙醇（ρ=0.79 g/mL）。

5.2.5 冰乙酸（ρ=1.05 g/mL）。

5.2.6 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

5.2.7 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

5.2.8 氢溴酸（ρ=1.49 g/mL）。

5.2.9 高氯酸（ρ=1.67 g/mL）。

5.2.10 硫酸（ρ=1.84 g/mL）。

5.2.11 乙酸（1+3）。

5.2.12 硝酸（1+1）。

5.2.13 硫酸（1+1）。

5.2.14 三氯化铁溶液（100 g/L）。

5.2.15 乙酸铵溶液（300 g/L）：称取90 g乙酸铵，置于400 mL烧杯中，加入150 mL水和100 mL冰乙酸（5.2.5），溶解后，用水稀释至300 mL ,混匀，此溶液pH值为5。

5.2.16 氟化氢铵饱和溶液。

5.2.17 碘溶液（0.04 mol/L）。

5.2.18 硫氰酸钾溶液（100 g/L）：称取10 g硫氰酸钾于400 mL烧杯中，加入100 mL水溶解，加入2 g碘化钾（5.2.2），溶解后加入2 mL淀粉溶液（5.2.20），滴加碘溶液（5.2.17）至恰好呈蓝色，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（5.2.19）滴定至蓝色刚好消失。

5.2.19 硫代硫酸钠标准滴定溶液[C（Na2S2O3·5H2O）≈0.030 mol/L]的配制和标定按以下步骤进行：

a) 配制：称取75 g硫代硫酸钠（Na2S2O3·5H2O）于2000 mL烧杯中，加入2 g无水碳酸钠（5.2.3），加入1000 mL煮沸过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。

b) 标定:称取0.060 g（精确至0.0001 g）纯铜（5.2.1）于300 ml三角烧杯中，加入10 mL硝酸（5.2.12），盖上表面皿，于低温电热板上加热至溶解完全，取下，用水吹洗表面及杯壁，加入5 mL硫酸（5.2.13），继续加热蒸至近干，取下稍冷，用40 mL水吹洗杯壁，加热煮沸，使盐类溶解完全，取下，冷却至室温。加1 mL三氯化铁溶液（5.2.14），滴加乙酸铵溶液（5.2.15）至红色不再加深并过量4 mL，然后滴加氟化氢铵饱和溶液（5.2.16）至红色消失并过量1 mL,混匀。加入2~3 g碘化钾（5.2.2），摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（5.2.19）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（5.2.20），继续滴定至浅蓝色，加入5 mL硫氰酸钾溶液（5.2.18），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滴定溶液的实际浓度（mol/L）：

 ………………………………..（2）

式中：

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*m*0 ——纯铜的质量，单位为克（g）；

*V*4 ——标定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

63.546 —— 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

平行标定四份，所得结果保留四位有效数字，其极差应不大于5×10-5 mol/L，取其平均值，否则重新标定。

硫代硫酸钠标准滴定溶液每隔一周必须重新标定一次。

5.2.20 淀粉溶液（5 g/L）。

5.3 样品

5.3.1 样品粒度应不大于0.125 mm。

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

5.4 分析步骤

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

|  |  |
| --- | --- |
| *WCu*/% | 试料量/g |
| 5.00～15.00 | 0.40 |
| ＞15.00～35.00 | 0.20 |
| ＞35.00～65.00 | 0.10 |

5.4.2 平行试验

平行做两份试验，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 将试料（5.4.1）置于300 mL三角烧杯中，用水润湿，加入10 mL盐酸（5.2.6），2 mL 氟化氢铵饱和溶液（5.2.16），置于电热板上低温溶解至体积剩约5 mL，取下稍冷。加入5 mL硝酸（5.2.7），继续低温溶解至体积剩约2 mL，取下稍冷。加入5 mL高氯酸（5.2.9），1 mL硫酸（5.2.10），加热至冒浓白烟，取下稍冷。加入2 mL盐酸（5.2.6），2 mL氢溴酸（5.2.8）低温加热至冒浓白烟，取下稍冷。再加入2 mL盐酸（5.2.6），2 mL氢溴酸（5.2.8），低温加热至冒浓白烟，继续加热蒸至剩余少量可见白烟，取下，冷却至室温。

5.4.4.2 用30 mL水吹洗杯壁，置于电热板上加热煮沸，使可溶性盐类溶解完全，取下冷至室温，若铁含量极少时，需补加1 mL三氯化铁溶液（5.2.14）。滴加乙酸铵溶液（5.2.15）至红色不再加深并过量4 mL，然后滴加氟化氢铵饱和溶液（5.2.16）至红色消失并过量1 mL,混匀。加入2~3 g碘化钾（5.2.2），轻轻摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（5.2.19）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（5.2.20），若铅、铋含量较高时，需提前加入 2 mL淀粉溶液（5.2.20），继续滴定至浅蓝色，加入5 mL硫氰酸钾溶液（5.2.18），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

5.5 试验数据处理

铜含量以铜质量分数*w*Cu计，数值以%表示，按公式（3）计算：

………………………………….……（3）

式中：

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

*V6* ——滴定试样溶液时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V5* ——滴定空白溶液时所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

63.546——铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

*m1* ——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 Cu*/ % | 5.56 | 14.24 | 27.77 | 38.74 | 50.04 | 61.54 |
| *r* / % | 0.12 | 0.23 | 0.19 | 0.25 | 0.34 | 0.37 |

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

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W Cu*/% | 5.56 | 14.24 | 27.77 | 38.74 | 50.04 | 61.54 |
| *R* / % | 0.17 | 0.29 | 0.47 | 0.44 | 0.38 | 0.52 |

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.1—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。