

YS/T 240.9-202X

代替 YS/T 240.9-2007

ICS 77.120.99

CCS H13

中华人民共和国工业和信息化部　发布

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布



铋精矿化学分析方法

第9部分：铜含量的测定

碘量法和火焰原子吸收光谱法

Methods for chemical analysis of bismuth concentrate—

 Part 9：Determination of copper content—

Iodine titration method and flame atomic absorption spectrometric 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。

本文件是YS/T 240《铋精矿化学分析方法》的第9部分。YS/T 240-202X 《铋精矿化学分析方法》已经发布了以下各部分：

——第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第2部分：铅含量的测定 Na2EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法；

——第3部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法；

——第4部分：三氧化钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第5部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第7部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法；

——第8部分：砷含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和DDTC-Ag分光光度法；

——第9部分：铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：三氧化二铝含量的测定 铬天青S光度法和Na2EDTA滴定法；

——第11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12部分：铅、锌、铜、砷、锑和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件代替YS/T 240.9-2007《铋精矿化学分析方法 铜量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法》，与YS/T 240.9-2007相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）增加了标准使用安全警示；

 b）更改了测定范围（见第1章，2007年版的第1章）；

 c）更改了碘量法测定过程（见4.1，2007年版的第2章）。

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。

本文件起草单位：广东省科学院工业分析检测中心，北矿检测技术股份有限公司，铜陵有色金属集团控股有限公司，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，大冶有色设计研究院有限公司，江西铜业股份有限公司江西铜信检验检测有限公司，山西北方铜业有限公司，中国检验认证集团广西有限公司，广西壮族自治区分析测试研究中心，连云港海关综合技术中心，山东恒邦冶炼股份有限公司，五矿铜业（湖南）有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，昆明冶金研究院有限公司。

本文件主要起草人：

.

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

—— 1994年首次发布，2007年第一次修订；

—— 本次为第2次修订。

引言

铋精矿是提炼铋的主要原料，铋精矿化学成分测定方法标准在保证铋精矿产品质量方面发挥着重要作用，该系列方法标准服务于铋精矿的生产、贸易和应用，为我国有色金属行业高质量发展提供技术支撑。YS/T 240《铋精矿化学分析方法》目的在于描述铋精矿中铋、铅、二氧化硅、三氧化钨、钼、铁、硫、砷、铜、三氧化二铝、银、铅、锌、锑和镉等不同化学元素成分的测定方法。本系列方法在满足行业对铋精矿产品的生产、贸易以及资源回收利用的要求、增加检测结果的可靠性和可比性等方面具有重要意义。

YS/T 240已经发布了以下部分：

——第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第2部分：铅含量的测定 Na2EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法；

——第3部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法；

——第4部分：三氧化钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第5部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；

——第7部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法；

——第8部分：砷含量的测定 DDTC-Ag分光光度法和硫酸亚铁铵滴定法；

——第9部分：铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：三氧化二铝含量的测定 铬天青S光度法和Na2EDTA滴定法；

——第11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12部分：铅、锌、铜、砷、锑和镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件描述了采用碘量法和火焰原子吸收光谱法测定铋精矿中铜含量的方法，本次修订将铜含量的测定范围由0.050%～22.00%扩大到0.050%～25.00%，同时，在碘量法测定铜含量的过程中采用加入氢溴酸除去砷等干扰元素后再用氨水沉淀分离其他干扰元素的方法提高了铋精矿中铜含量测定的准确性，对贸易结算和指导生产以及资源回收利用具有重要的现实性和必要性。

铋精矿化学分析方法

第9部分：铜含量的测定

碘量法和火焰原子吸收光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家相关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了铋精矿中铜含量的测定方法。

本文件适用于铋精矿中铜含量的测定。方法一碘量法测定铜测定范围：>5.00 %~25.00 %；方法二火焰原子吸收光谱法测定铜测定范围：0.050 %～5.00 %。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 碘量法

4.1 原理

试料用盐酸、氟化氢铵和硝酸-硫酸混合酸分解，加入氢溴酸除去砷等干扰元素后用氨水沉淀分离其他干扰元素。调节溶液pH为3.0~ 4.0，加入碘化钾与二价铜作用析出碘，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至终点。根据消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，计算得到试料中铜的质量分数。

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。

4.2.1 水，GB/T 6682，二级。

4.2.2 金属铜（*wCu*≥99.99 %）：将金属铜放入适量冰醋酸溶液（4.2.3）中，加热微沸1 min，取下，冷却。将金属铜从冰醋酸溶液（4.2.3）中取出，用水冲洗2次以上，再用无水乙醇冲洗2次，在已升温至45 ℃~55 ℃的烘箱中烘4 min，取出，置于磨口瓶中冷却，备用。

4.2.3 碘化钾。

4.2.4 冰醋酸（*ρ*=1.05 g/mL）。。

4.2.5 盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

4.2.6 硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

4.2.7 硫酸（*ρ*=1.84 g/mL）。

4.2.8 氢溴酸（*ρ*=1.49 g/mL）。

4.2.9 氨水（*ρ*=0.90 g/mL）。

4.2.10 冰醋酸溶液（1+3）。

4.2.11 氟化氢铵饱和溶液。

4.2.12 硝酸-硫硫混合酸：将3份硫酸缓慢注入7份硝酸中，混匀。

4.2.13 硫酸（1+1）。

4.2.14 盐酸（1+1）。

4.2.15 氨水（1+1）。

4.2.16 氨-氯化铵洗液：称取1 g氯化铵溶于98 mL热水中，加入2 mL氨水（4.2.9），混匀。

4.2.17 淀粉溶液（5 g/L）：用时现配。

4.2.18 碘溶液（0.04 mol/L）：称取1.02 g碘、40 g碘化钾（4.2.3）于150 mL烧杯中，加入60 mL水，搅拌使碘溶解完全，用水稀释至100 mL，混匀，转入棕色瓶中保存。

4.2.19 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（4.2.3），搅拌溶解后加入2 mL淀粉溶液（4.2.17），滴加碘溶液（4.2.18）至恰呈蓝色，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.20）滴定至蓝色刚好消失，用水稀释到100 mL，混匀。

4.2.20 硫代硫酸钠标准滴定溶液

按以下步骤配制和标定：

a）配制：称取86 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，混匀，置于避光处静置两周。使用时过滤。此硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度为[*c*（Na2S2O3·5H2O）≈0.035 mol/L]。此溶液每两周标定一次。

b）标定：称取0.10 g（精确至0.000 1 g）金属铜（4.2.2）于300 ml锥形瓶中，加入20 mL水，10 mL硝酸（4.2.6），盖上表面皿，低温加热溶解完全，取下稍冷，用少量水吹洗表面皿及杯壁，加入5 mL硫酸（4.2.13），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，取下冷至室温。滴加氨水（4.2.15）至铜氨蓝色不再加深，加入5 mL冰醋酸（4.2.4），1 mL氟化氢铵饱和溶液（4.2.11），摇匀，冷却至室温。

加入 2 g～3 g碘化钾（4.2.3），摇动溶解，立刻用硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.20）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（4.2.17），继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（4.2.19），激烈振荡至蓝色不再加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

随同标定做空白试验。

按公式（1）计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度：

  ……………………………………（1）

式中：

*c* —— 硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*m*1—— 称取金属铜的质量，单位为克（g）；

*V*1 —— 滴定金属铜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）；

*V*2—— 滴定空白试验时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M* —— 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），数值为63.55。

平行标定4份，所得结果保留4位有效数字，其极差值不大于5×10-5 mol/L时，取其平均值。否则重新标定。

4.3 样品

4.3.1 样品粒度应不大于0.100 mm。

4.3.2 样品应在100 ℃~105 ℃烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

4.4 试验步骤

4.4.1 试料

按表1称取样品（4.3），精确至0.000 1 g。

 表1 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| 铜的质量分数 % | 试料g |
| 5.00～10.00 | 0.80 |
| ＞10.00～25.00 | 0.35 |

4.4.2平行试验

平行做两份试验。

4.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.4.4 测定

4.4.4.1 将试料（4.4.1）置于250 mL烧杯中，用少许水润湿样品，加入15 mL盐酸（4.2.5），0.50 mL氟化氢铵饱和溶液（4.2.10），于电热板上微沸溶解5 min，取下，稍冷。加入20 mL硝酸-硫酸混合酸（4.2.12），盖上表皿，于电热板上继续加热至冒浓白烟2 min，取下，冷却至室温。加入5 mL氢溴酸（4.2.8），摇匀，于电热板上冒烟蒸至试液体积约3 mL，取下，冷却至室温。用少量水吹洗表皿和杯壁，再次加入5 mL硝酸-硫酸混合酸（4.2.12），于电热板上冒烟蒸至试液体积约3 mL，取下，冷却至室温。滴加6 mL盐酸（4.2.14），轻轻摇动，浸润盐类，放置5 min～10 min后，用50 mL水洗涤表皿和杯壁，于电热板上微沸溶解3 min～5 min，取下，稍冷。滴加氨水（4.2.9）至铜氨蓝色不再加深，并过量5 mL。

4.4.4.2 趁热用中速滤纸过滤，300 mL锥形瓶承接滤液。用热氨-氯化铵洗液（4.2.16）充分洗涤烧杯和沉淀，直至滤纸和沉淀无蓝色，控制滤液体积小于200 mL。

4.4.4.3 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。摇动锥形瓶，滴加盐酸（4.2.14）至蓝色消失，再滴加氨水（4.2.15）至铜氨蓝色不再加深。加入1 mL氟化氢铵饱和溶液（4.2.11），5 mL冰醋酸（4.2.4），摇匀，冷却至室温。

4.4.4.4 加入2 g～3 g碘化钾（4.2.3）， 摇动溶解。立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（4.2.20）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（4.2.17），继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（4.2.19），激烈摇振至蓝色不再加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

4.5 试验数据处理

铜含量以铜的质量分数*wCu*计，按公式（2）计算：

 …………………………….（2）

 式中：

*c1* —— 硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol /L）；

*V*3 —— 滴定试料消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4 —— 滴定试料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）；

*m*2 —— 试料的质量，单位为克（g）；

*M* —— 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），数值为63.55。

计算结果保留至小数点后二位。

4.6 精密度

4.6.1 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，在表2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。精密度试验原始数据参见附录A。

表2 重复性限（*r*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/ % |  |  |  |  |  |
| *r* / % |  |  |  |  |  |

4.6.2 再现性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表3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。精密度试验原始数据参见附录A。

表3 再现性限（*R*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/% |  |  |  |  |  |
| *R* / % |  |  |  |  |  |

5 火焰原子吸收光谱法

5.1 原理

试样用硝酸分解，在稀硝酸介质中，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。按标准曲线法计算铜含量。

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。

5.2.1 水，GB/T 6682，二级。

5.2.2 硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

5.2.3 硝酸（1+1）。

5.2.4 硝酸（1+2）。

5.2.5 硝酸（1+50）。

5.2.6 铜标准贮存溶液：称取1.0000g金属铜（4.2.1）于200 mL烧杯中，加入30 mL硝酸（5.2.3）溶解完全，加热煮沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移人1000 mL容量瓶中，加入10 mL硝酸（5.2.3）。用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含铜1 mg。

5.2.7 铜标准溶液：移取10 mL铜标准贮存溶液（5.2.5）于100 mL容量瓶中，加入2 mL硝酸（5.2.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含铜100 μg。

5.3 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。

—— 特征浓度：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0.025 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%；

—— 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0.7。

5.4 样品

5.4.1 样品粒度应不大于0.100 mm。

5.4.2 样品应在100 ℃~105 ℃烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

按表4称取试料，精确至0.000 1 g。

表4 试料量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铜的质量分数 % | 试料g | 试液总体积mL | 分取试液体积mL | 补加硝酸（5.2.2）的量mL | 测定试液体积mL |
| 0.050～0.25 | 0.20 | 100 | - | - | 100 |
| >0.25~1.00 | 0.20 | 10.00 | 5 | 50 |
| >1.00~5.00 | 0.10 | 5.00 | 5 | 50 |

5.5.2平行试验

平行做两份实验。

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100 mL烧杯中，加少量水润湿。加入8 mL~10 mL硝酸（5.2.2），盖上表面皿，置于电热板低温处加热将试料分解完全，蒸至近干，取下冷却。加入10 mL硝酸（5.2.3），用水吹洗表面皿及杯壁，加热使可溶盐类溶解完全，取下冷却至室温。移人100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

5.5.4.2 按表4分取试液于相应容量瓶中，补加相应硝酸（5.2.3）。用水稀释至刻度，混匀。

5.5.4.3 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，测量试液的吸光度，减去试料空白溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的铜浓度。

5.5.4.4 工作曲线的绘制

5.5.4.4.1 分别移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL铜标准溶液（5.2.7）于一组100 mL容量瓶中，加入10 mL硝酸（5.2.3），用水稀释至刻度，混匀。

5.5.4.4.2 在与试料测定相同条件下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，以铜浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

5.6 试验数据处理

铜含量以铜的质量分数*wCu*计，按公式（3）计算：

 …………………………….（3）

 式中：

*c2* —— 自工作曲线上查得的铜浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V*5 —— 试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*6 —— 测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*7 —— 分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*3 —— 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果保留至小数点后二位。

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（*r*）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/ % |  |  |  |  |  |  |
| *r* / % |  |  |  |  |  |  |

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（*R*）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/% |  |  |  |  |  |  |
| *R* / % |  |  |  |  |  |  |

6 试验报告

至少应给出以下内容：

*——* 试验对象；

*——* 本文件编号；

*——* 使用的方法；

*——* 分析结果及其表示；

*——* 与基本分析步骤的差异；

*——* 观察到的异常现象；

*——* 试验日期。

附录A

(资料性)

从实验室结果得到的统计数据

精密度数据是在2023年由14家实验室对铋精矿5个不同水平样品进行共同试验确定的，每个实验室对每个水平的铜含量在重复性条件下独立测定9次。测定结果的统计数据见表A。

表A 统计结果表

|  |
| --- |
| 铜元素验证统计数据 |
| 样品标识 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 测试数目/个 | 126 | 126 | 126 | 126 | 126 |
| 可接受结果数目/个 |  |  |  |  |  |
| 平均值/% |  |  |  |  |  |
| 重复性标准差（*Sr*）/% |  |  |  |  |  |
| 重复性变异系数/% |  |  |  |  |  |
| 重复性限（*r*）（2.8X*Sr*）/% |  |  |  |  |  |
| 再现性标准差（*SR*）/% |  |  |  |  |  |
| 再现性变异系数/% |  |  |  |  |  |
| 再现性（*R*）（2.8X*SR*）/% |  |  |  |  |  |

**————————————————————**