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

编制说明

（送审稿）

广东省科学院工业分析检测中心

2023年8月

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

编制说明（征求意见稿）

一、工作简况

1.1 任务来源

根据2022年7月14日工业和信息化部办公厅发布的《工业和信息化部办公厅关于印发2022年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2022]158号）的要求，有色金属行业标准《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》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由广东省科学院工业分析检测中心负责起草，项目计划编号为2022-0823T-YS，项目周期为18个月，完成时间为2023年12月。

1.2 制定背景

中国铋的储量居世界第一位，储量大概为24万吨，约占世界的75%。中国是世界最大的铋生产国， 2016年中国铋产量为7400吨，约占世界产量的73%，2018年产量超过14000吨，国内消费量大约为6166吨。铋精矿属于重要的有色金属基础原料，其提炼出来的金属铋广泛应用于生产合金、生产润滑剂、医学应用、气象应用、半导体材料等。

几乎没有单独的铋矿床产出，铋的矿物大都与钨、钼、铅、锡、铜等金属矿物共生，在与其它金属选冶过程中可分离出铋精矿。原铋精矿化学分析方法YS/T 240-2007已不能很好符合目前生产厂家、市场交易双方、检测机构的要求，故修订原标准是生产厂家、市场交易双方、检测机构共同的需求。

1.2.1 目的和意义

原铋精矿化学分析方法YS/T 240-2007分析方法实施16年以来，已不能很好符合目前生产厂家、市场交易双方、检测机构的要求，故修订原标准对促进铋精矿的贸易发展和铋冶炼行业的不断发展壮大有巨大的积极的作用。

1.2.2 项目的必要性

铜含量是铋精矿冶炼工序和交易的重点关注指标。准确测定铋精矿中铜含量具有显著的经济效益。

1.2.3 项目的可行性

铜含量是铋精矿中一项主要的技术指标，直接关乎铋精矿的冶炼工序和交易。铋精矿中铜的分析方法有YS/T 240.9-2007《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》。原YS/T 240.9-2007《铋精矿化学分析方法铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法》中方法1碘量法，对试样中含有高度的铋、铅时的情况没有进行充分的考虑，且目前铋精矿中铋的含量最高为60.00%，在实际操作中如试样中铋和铅含量高时对滴定时终点颜色的判断有干扰。因此很有必要修订一种绿色环保，易于掌握，准确度高，能很好的满足企业与检测机构的日常检测要求的方法。

主编单位在大量的市场调研与交流的基础上，成立了由具有丰富检测经验的高级工程师带头的项目研制小组开展试验工作。本方法的原理为：试料用盐酸和硝硫混酸分解，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值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。方法采用常用试剂，绿色环保，易于掌握，准确度高，能很好的满足企业与检测机构的日常检测要求。

1.3 主要参加单位和工作成员所作的工作

标准项目编制单位

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 单位简介 | 参与人员 | 负责工作 |
| 广东省科学院工业分析检测中心 |  |  | 负责试验方案制定，试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理，标准文本、试验报告和编制说明撰写等工作。 |
| 北矿检测技术有限公司 |  |  | 一验工作。试验方案验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议 |
| 铜陵有色金属集团股份有限公司 |  |  | 一验工作。试验方案验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |  |  | 一验工作。试验方案验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议 |
| 大冶有色设计研究院有限公司 |  |  | 一验工作。试验方案验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议 |
| 江西铜业股份有限公司江西铜信检验检测有限公司 |  |  | 一验工作。试验方案验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议 |
| 山西北方铜业有限公司 |  |  | 二验工作。提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。 |
| 中国检验认证集团广西有限公司 |  |  | 二验工作。提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。 |
| 广西分析测试研究中心 |  |  | 二验工作。提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。 |
| 连云港海关综合技术中心 |  |  | 二验工作。提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司 |  |  | 二验工作。提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。 |
| 五矿铜业（湖南）有限公司 |  |  | 二验工作。提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。 |
| 国合通用（青岛）测试评价有限公司 |  |  | 二验工作。提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。 |
| 昆明冶金研究院有限公司 |  |  | 二验工作。提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。 |

1.4 起草过程

广东省科学院工业分析检测中心联合各参编单位，组织骨干技术人员成立项目编制组，制定研究技术路线和实施方案，并组织开展该项目的试验研究与验证工作。主要工作过程经历如下阶段：

1.4.1 预研阶段

原铋精矿化学分析方法YS/T 240-2007分析方法实施16年以来，已不能很好符合目前生产厂家、市场交易双方、检测机构的要求。面对这种情况，广东省科学院工业分析检测中心联合株洲冶炼集团股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、水口山有色金属有限责任公司等生产企业、北矿检测技术等检测机构，一起开展铋精矿修订的预研工作。其中，湖南竹园有色金属有限责任公司、水口山有色金属有限责任公司、广东先导稀材股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、赣州有色冶金研究所等提供样品。

1.4.2 标准立项

2020年10月，广东省科学院工业分析检测中心向全国有色金属标准化技术委员会提交了《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》标准制订的项目建议书、标准草案和立项报告等材料，经全体委员论证同意立项。随后由秘书处组织全体委员网络投票，投票通过后转报给工业和信息化部科技司，并挂网向社会公开征求意见。

2022年7月14日，工业和信息化部办公厅发布了《工业和信息化部办公厅关于印发2022年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2022]158号），正式下达该标准的制订任务，标准名称为《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》，项目计划编号为 2022-0823T-YS，项目周期为18个月，完成时间为2023年12月。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.4.3 起草阶段

1.4.3.1征求意见1稿

2022年5月28日，全国有色金属标准化技术委员会重金属分标委在湖北省宜昌市组织召开了《铋精矿化学分析方法》等11项行业标准修制定任务落实会。会上确定了由自广东省科学院工业分析检测中心牵头负责《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》的起草工作，由北矿检测技术有限公司，铜陵有色金属集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，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等13家单位协助起草；明确了所采用的分析方法及其测定范围；同时确定了样品制备单位、进度安排等事项。

2022年主编单位委托湖南竹园有色金属有限责任公司、水口山有色金属有限责任公司、广东先导稀材股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、赣州有色冶金研究所根据市场上铋精矿产品的生产和应用情况，完成了样品的制备。

2023年 3 月～2023 年4月主编单位开展了大量的系统性试验研究，形成了试验报告。试验报告见附录1。

2023年5月～7月主编单位将标准文本和研究报告随同试验样品首先发送给编制组内的一验单位，组织开展方法的条件试验、精密度试验和正确度试验的验证工作；主编单位根据一验单位反馈的意见和建议，优化试验步骤，并在5月间将修改完善后的试验报告随同试验样品发送给编制组内二验单位，进一步开展方法精密度的试验验证工作。

2023年7月主编单位收集到验证单位返回的验证报告。主编单位汇总全部的精密度试验数据进行统计和分析，采纳各家验证报告中提出的合理性的意见和建议，优化试验步骤，修改完善标准文本和编制说明，形成《征求意见稿2》。

1.4.4征求意见阶段

2023年7月25日～28日全国有色金属标准化技术委员会重金属分标委在浙江省宁波市组织召开了《铋精矿化学分析方法》系列标准的预审会，共有30多个单位的50多位专家参加了会议。

与会专家对《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》征求意见1稿进行了认真审定，提出了6条修改意见（见预审会征求意见汇总表）。主编单位会后按照专家的修改意见进行了修改，完善了标准文本和编制说明，形成《征求意见稿2》。

预审会征求意见汇总

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 引言 | 引言部分增加本标准修改意义和目的 | 有色金属技术经济研究院有限责任公司 | 采纳 |  |
| 2 | 1 范围 | 改为“方法一碘量法测定铜含量范围：>5.00%~25.00%；方法二火焰原子吸收光谱法测定铜含量范围：0.050%~5.00%。” | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 2 规范性引用文件 | 改为“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。“ | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 |  |
| 4 | 4.2 和5.2试剂 | 改为“除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。  4或5.2.1 水，GB/T 6682，二级。” | 赣州有色冶金研究所 | 采纳 |  |
| 5 | 文本全文 | 根据4.2和5.2试剂中序号的改变，依次改变序号 | 赣州有色冶金研究所 | 采纳 |  |

1.4.5 审查阶段

A.技术专家审查

2023年9月25日～28日在重庆市，由全国有色金属标准化技术委员会主持，召开了《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》标准审定会，共有\*\*个单位的\*\*名专家（详见有色金属标准审定会专家签名表）参加了会议。

与会专家对《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》标准的送审稿进行了认真审定，提出了\*\*条修改意见，编制小组会后按照专家的修改意见进行了修改，完善了《送审稿》及《送审稿编制说明》。

B.委员审查

1.4.6 委员电子投票阶段

20xx年\*\*月\*\*日至20\*\*年\*\*月\*\*日，由全国有色重金属标准化分技术委员会在全国专业标准化技术委员会工作平台发起了本标准《报批稿》及《报批稿编制说明》委员投票，该委员会有委员\*\*人，\*\*人投赞成票，不赞成为\*\*和弃权票为\*\*，投赞成票率为\*\*%。

1.4.7 报批阶段

于\*\*月底形成标准报批稿上报至工业和信息化部审批、发布。

二、编制原则

本标准严格按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》等文件的要求编写，并按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测试方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行试验数据的统计和分析，以及重复性限和再现性限的计算。

本标准在充分调研国内外铋精矿相关产品标准及行业内铋精矿分析检测实际需求的基础上，明确了待测元素的测定范围、测定方法、试验操作等技术内容，并开展了方法的精密度试验和正确度试验，建立了更加准确的铋精矿中铜含量测定的统一的技术规范，完善了铋精矿的标准体系，同时又体现了行业内对铋精矿化学成分分析的技术水平，满足行业内的检测需求，具有先进性、可操作性和适用性。

三、标准主要技术内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）测定范围的确定

原YS/T 240.9-2007《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》中方法一 碘量法测定范围为>5.00 %~22.00 %,方法二 火焰原子吸收光谱法测定范围为0.050 %~5.00 %。根据目前调研的样品结构，方法一 碘量法测定范围更改为>5.00 %~25.00 %。

（二）测定方法的选择

铜含量是铋精矿中一项主要的技术指标，直接关乎铋精矿的冶炼工序和交易。铋精矿中铜的分析方法有YS/T 240.9-2007《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》。原YS/T 240.9-2007《铋精矿化学分析方法铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法》中方法1碘量法，对试样中含有高度的铋、铅时的情况没有进行充分的考虑，且目前铋精矿中铋的含量最高为60.00%，在实际操作中如试样中铋和铅含量高时对滴定时终点颜色的判断有干扰。因此很有必要修订一种绿色环保，易于掌握，准确度高，能很好的满足企业与检测机构的日常检测要求的方法。

主编单位在大量的市场调研与交流的基础上，成立了由具有丰富检测经验的高级工程师带头的项目研制小组开展试验工作。本方法的原理为：试料用盐酸和硝硫混酸分解，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 3.0~pH 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。方法采用常用试剂，绿色环保，易于掌握，准确度高，能很好的满足企业与检测机构的日常检测要求。

原YS/T 240.9-2007《铋精矿化学分析方法铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法》中方法二火焰原子吸收光谱法不做技术性改变，只做结构和文字编辑修改。

（三）试验和验证情况

1 溶样方法选择及干扰元素的消除

铋精矿的主要成分为Bi、Si、Cu、S、Pb、Fe、W、Mo、Al、As、Ag的化合物等，其中，Bi含量为10.00%~60.00%，二氧化硅含量为0.50%~40.00%，铜含量为0.050%~25.00%，硫含量为10.00%~40.00%，铅含量为0.050%~17.00%，铁含量为5.00%~25.00%，三氧化钨含量为0.010%~5.00%，钼含量为0.020%~9.00%，三氧化铝含量为0.10%~10.00%，砷含量为0.010%~10.00%，银含量为0.005%~1.000 %。

本次试验过程中，共采用了两种方法进行测定。

方法一：

称取适量试料置于300 mL锥形瓶中，用少许水润湿样品，加入15 mL盐酸，盖上表面皿，于电热板上微沸溶解5 min，取下，稍冷。加入20 mL硝硫混酸（7+3），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溴素，摇匀，于电热板上低温冒烟蒸至试液近干时取下，冷却至室温。滴加6 mL盐酸（1+1），轻轻摇动，浸润盐类，放置5 min～10min，加入0.5 g尿素，50 mL水，于电热板上煮沸，使可溶盐类溶解完全，取下，冷却至室温。滴加氨水至铜氨颜色不再加深，加入1 mL氟化氢铵饱和溶液，5 mL冰醋酸，摇匀，冷却至室温。

加入2 g～3 g碘化钾，摇动溶解。立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（5 g/L），继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（500 g/L），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。

方法二：

称取适量试料于250 mL烧杯中，用少许水润湿样品，加入15 mL盐酸，于电热板上微沸溶解5 min，取下，稍冷。加入20 mL硝硫混酸（7+3），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，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硝硫混酸（7+3），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（1+1）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，冷却至室温。滴加氨水至铜氨蓝色不再加深，并过量5 mL。

注：若试料中硅含量较高时，在加入5 mL氢溴酸前加入3 mL氟化氢铵饱和溶液。

用中速滤纸过滤，300 mL锥形瓶承接滤液。用热氨-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，混匀）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。

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（1+1）至蓝色消失，再滴加氨水（1+1）至铜氨蓝色不再加深。加入1 mL氟化氢铵饱和溶液，5 mL冰醋酸，摇匀，冷却至室温。

加入2 g～3 g碘化钾， 摇动溶解。立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液，继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（500 g/L），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。

2 铋元素对测定铜含量的影响

铋与碘化钾作用，生成黄色的[BiI4]-，使滴定终点难以辨别。

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（10.00 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入不同的铋量，分别按方法一和方法二进行测定。测定结果见表3-1。

表3-1 铋量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 铋加入量（mg） | 方法 一  测得Cu量（mg） | 方法二  测得Cu量（mg） | 现象 |
| 50.00 | 450 | 45.45 | —— | 终点不易辨别 |
| 50.00 | 450 | —— | 50.15 | 终点易辨别 |
| 100.00 | 250 | 97.44 | —— | 终点不易辨别 |
| 100.00 | 250 | —— | 99.86 | 终点易辨别 |

由表3-1得出，采用方法一影响铜含量的测定。采用方法二可以消除铋的影响。

一验单位北矿检测技术有限公司，铜陵有色金属集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，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对该试验条件进行了验证，得到的结论与主编单位一致。

3 铅元素对测定铜含量的影响

铅与碘化钾作用，生成黄色的[PbI4]2-，使滴定终点难以辨别。

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（10.00 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入不同的铅量，分别按方法一和方法二进行测定。测定结果见表3-2。

表3-2 铅量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 铅加入量（mg） | 方法 一  测得Cu量（mg） | 方法二  测得Cu量（mg） | 现象 |
| 50.00 | 130 | 44.96 | —— | 终点不易辨别 |
| 50.00 | 130 | —— | 49.68 | 终点易辨别 |
| 100.00 | 60 | 98.98 | —— | 终点易辨别 |
| 100.00 | 60 | —— | 99.64 | 终点易辨别 |

由表3-2可见，当称取的试样中铅含量为130 mg时，采用方法一铅影响铜含量的测定。采用方法二可以消除铅的影响。

一验单位北矿检测技术有限公司，铜陵有色金属集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，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对该试验条件进行了验证，得到的结论与主编单位一致。

4 砷元素对测定铜含量影响

AsO33-+I2+H2O=AsO43-+2I-+2H+。此反应是可逆反应。当pH>5时，反应向右进行，此时碘能氧化亚砷酸根，使铜的测定结果偏低；当氢离子浓度高时，反应向左进行，砷酸根氧化碘离子析出碘，使测定结果偏高。方法一中，滴定时控制试液pH在3.5~4，并保证砷在分解试料时氧化成砷酸根，消除其影响。方法二中，采用加入HBr加热挥发除砷的方法消除砷的影响。

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（10.00 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，加入不同的砷量，分别按方法一和方法二进行测定。测定结果见表3-3。

表3-3 砷量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | As加入量（mg） | 方法一  Br2加入量（mL） | 方法二  HBr加入量（mL） | 测得Cu量（mg） |
| 50.00 | 100 | 5 | —— | 50.14 |
| 50.00 | 100 | —— | 5 | 49.86 |
| 100.00 | 50 | 5 | —— | 99.44 |
| 100.00 | 50 | —— | 5 | 100.24 |

由表3-3可见，采用方法一和方法二均可以消除砷的干扰。

一验单位北矿检测技术有限公司，铜陵有色金属集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，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对该试验条件进行了验证，得到的结论与主编单位一致。

5 其余元素对测定铜含量的影响

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（10.00 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，并加入铋精矿中各主要元素的最大量，分别按方法一和方法二进行测定。 测定结果见表3-4。

表3-4 主要元素量的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 主要元素加入量（mg） | 方法 一  测得Cu量（mg） | 方法二  测得Cu量（mg） |
| 50.00 | Bi 500 mg；SiO2 350 mg；Pb 150 mg；Fe 200 mg；  WO3 50 mg；Mo 80 mg；Al2O3 100 mg；As 100 mg；  Ag 10 mg | 36.25 | 40.12 |
| 50.00 | Bi 500 mg；SiO2 350 mg；Pb 150 mg；Fe 200 mg；  WO3 50 mg；Mo 80 mg；Al2O3 100 mg；As 100 mg；  Ag 10 mg | 37.63 | 39.82 |
| 100.00 | Bi 500 mg；SiO2 350 mg；Pb 150 mg；Fe 200 mg；  WO3 50 mg；Mo 80 mg；Al2O3 100 mg；As 100 mg；  Ag 10 mg | 95.82 | 99.26 |
| 100.00 | Bi 500 mg；SiO2 350 mg；Pb 150 mg；Fe 200 mg；  WO3 50 mg；Mo 80 mg；Al2O3 100 mg；As 100 mg；  Ag 10 mg | 94.92 | 99.84 |

由表3-4可见，适合铋精矿中铜含量测定的分析方法为方法二。

一验单位北矿检测技术有限公司，铜陵有色金属集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，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对该试验条件进行了验证，得到的结论与主编单位一致。

6 氨量对测定铜含量的影响

大量的氨离子和铜生成铜氨络离子，使铜离子和碘离子的反应变慢，甚至不能完全进行，进而造成滴定后终点回头或者结果偏低。

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（10.00 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，分别加入铋精矿中各主要元素的最大量，按方法二进行测定。在过滤沉淀前分别过量不同量的氨水，过滤后不煮沸除氨，直接调节酸度滴定。测定结果见表3-5。

表3-5 氨量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 过量氨水加入量（mL） | 煮沸除氨 | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 50.00 | 5 | —— | 49.92 | 正常 |
| 50.00 | 10 | —— | 49.84 | 正常 |
| 50.00 | 15 | —— | 48.58 | 正常 |
| 50.00 | 20 | —— | 51.50 | 终点回头 |
| 50.00 | 20 | √ | 50.22 | 正常 |
| 100.00 | 5 | —— | 99.56 | 正常 |
| 100.00 | 10 | —— | 99.80 | 正常 |
| 100.00 | 15 | —— | 100.42 | 正常 |
| 100.00 | 20 | —— | 99.47 | 正常 |
| 100.00 | 20 | √ | 99.86 | 正常 |

由表3-5可见，在过滤沉淀前过量5 mL~10 mL氨水均可以获得满意结果，本方法选择过量5 mL氨水。当氨量过高时，需要煮沸除氨。

一验单位北矿检测技术有限公司，铜陵有色金属集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，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对该试验条件进行了验证，得到的结论与主编单位一致。

7 滤渣中铜含量

称取铋精矿1#~ 5#试样，按方法二进行测定。将滤纸连同滤渣置于原烧杯中，加入15 mL硝酸（3.1.5），捣碎滤纸，加入40 mL水，低温溶解完全，定容于100 mL容量瓶中，静置。采用火焰原子吸收光谱法测定试液中铜含量。测定结果见表3-6。

表3-6 滤渣中铜含量

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 滤渣中铜含量（%） |
| 1 | 0.040~0.062 |
| 2 | 0.045~0.066 |
| 3 | 0.048~0.070 |
| 4 | 0.060~0.077 |
| 5 | 0.062~0.082 |

测得铜含量均小于0.10%，本方法选择不进行滤渣回收。

一验单位北矿检测技术有限公司，铜陵有色金属集团股份有限公司滤渣中铜含量测得值在0.10%~0.25%之间。根据起草单位实验流程和五矿铜业（湖南）有限公司建议，过滤时采用热过滤，且洗涤过程中应注意以下步骤：1.洗涤漏斗上的沉淀时用洗液吹起沉淀；2.漏斗上的滤纸最上面一圈可能存在的蓝色要洗至无蓝色。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对该试验条件进行了验证，得到的结论与主编单位一致。

8 滴定体积的选择

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（10.00 0 mg/mL）于烧杯中，按方法二进行测定。低温微沸至试液体积约50 mL和100 mL，测定结果见表3-7。

表3-7 滴定体积的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 蒸发后体积（mL） | 测得Cu量（mg） |
| 50.00 | 50 | 49.95 |
| 50.00 | 50 | 49.88 |
| 50.00 | 50 | 50.17 |
| 50.00 | 100 | 50.05 |
| 50.00 | 100 | 49.94 |
| 50.00 | 100 | 50.21 |
| 100.00 | 50 | 100.34 |
| 100.00 | 50 | 99.85 |
| 100.00 | 50 | 99.94 |
| 100.00 | 100 | 100.12 |
| 100.00 | 100 | 100.10 |
| 100.00 | 100 | 99.88 |

由表3-7可见，低温微沸至试液体积约50 mL和100 mL均可以获得满意结果，为节约时间，本方法选择低温微沸至试液体积约100 mL。

9 滴定条件的选择

9.1 冰醋酸加入量

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（10.00 0 mg/mL）于300 mL锥形瓶中，并加入铋精矿中各主要元素的最大量，按方法二进行测定。在滴定前调节酸度时，分别加入不同量的冰醋酸，结果见表3-8。

表3-8 冰醋酸加入量对铜含量测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 乙酸加入量（mL） | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 50.00 | 1 | —— | 试液呈蓝色 |
| 50.00 | 2 | —— | 有回头的现象 |
| 50.00 | 3 | —— | 有回头的现象 |
| 50.00 | 4 | 49.84 | 正常 |
| 50.00 | 5 | 50.04 | 正常 |
| 100.00 | 1 | —— | 试液呈蓝色 |
| 100.00 | 2 | —— | 有回头的现象 |
| 100.00 | 3 | —— | 有回头的现象 |
| 100.00 | 4 | 99.24 | 正常 |
| 100.00 | 5 | 99.56 | 正常 |

由表3-8得出，冰醋酸加入量在4 mL~5 mL时，对测定结果无影响。为保证和氟化氢铵饱和溶液加入量形成稳定的缓冲体系，本方法选择加入5 mL冰醋酸。

一验单位北矿检测技术有限公司，铜陵有色金属集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，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对该试验条件进行了验证，得到的结论与主编单位一致。

9.2 饱和氟化氢铵加入量

经过过滤分离，试液中基本上已没有铁离子存在。为保证和乙酸形成稳定的缓冲体系，络合钨、钼，本方法选择加入1 mL饱和氟化氢铵溶液。

5 方法准确性

5.1 试验结果数据分析

称取试样（3.3.1），采用拟定的分析方法（3.3.4）对铋精矿1#~ 5#试样进行9次独立地测定。测定结果见表3-9。

表3-9 试验结果

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果(%) |
| 1# | 4.38；4.52；4.43；4.47；4.44；4.44；4.40；4.51；4.45 |
| 2# | 8.35；8.39；8.38；8.50；8.53；8.40；8.45；8.50；8.44 |
| 3# | 14.20；14.12；14.16；14.28；14.04；14.22；14.14；14.14；14.03 |
| 4# | 17.50；17.53；17.67；17.62；17.55；17.60；17.55；17.68；17.66 |
| 5# | 24.61；24.64；24.66；24.69；24.54；24.62；24.48；24.50；24.55 |

采用格拉布斯检验方法，对表3-9数据进行异常值情况分析，结果见表3-10。，（其中，*X1*为最小值，*Xn*为最大值）。

表3-10 不同铜含量分析结果异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | % | 标准偏差(S)  % | 相对标准差(RSD)  % | G1 | Gn | 舍弃界限值n=9，a=0.05 | 结论 |
| 1# | 4.45 | 0.046 | 1.03 | 1.499 | 1.548 | 2.110 | 无异常值 |
| 2# | 8.44 | 0.062 | 0.74 | 1.407 | 1.478 | 2.110 | 无异常值 |
| 3# | 14.15 | 0.081 | 0.57 | 1.461 | 1.641 | 2.110 | 无异常值 |
| 4# | 17.60 | 0.066 | 0.38 | 1.444 | 1.276 | 2.110 | 无异常值 |
| 5# | 24.59 | 0.073 | 0.30 | 1.471 | 1.395 | 2.110 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法， n=9，a=0.05时舍弃界限为2.110。由表3-10数据可知，不同铜含量水平样品的9次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

5.2 回收率试验

称取2#铋精矿试样，加入一定量的铜标准溶液，按试验方法进行铜的加标回收试验，结果见表3-11。

表3-11 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/g | 样品含铜含量/mg | 加入铜量/mg | 测得铜含量/mg | 回收率/% |
| 2# | 0.3500 | 29.54 | 10.00 | 39.46 | 99.2 |
| 2# | 0.3500 | 29.54 | 20.00 | 50.14 | 103.0 |
| 2# | 0.3500 | 29.54 | 50.00 | 78.95 | 98.8 |
| 2# | 0.3000 | 25.32 | 50.00 | 74.70 | 98.8 |

从表3-9和表3-11可以看出：对铜含量4.00 %~25.00 %的铋精矿样品，本方法的相对标准偏差为0.30 %~1.03 %，，回收率在98.8 %~103.0 %之间。

5.3 各参编单位精密度实验

5.3.1 编制组各单位的精密度试验数据

以铋精矿1#、2#、3#、4#和5#为研究对象，编制组14家单位按照试验步骤进行精密度实验，每家单位分别对每个样品在重复性条件下独立测定9次，结果见表 3-12所示。

表3-12 各验证单位精密度

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 验证单位 | | 铜的质量分数（%） | | | | | | | | |
| 实验室1 | 1 | 4.38 | 4.52 | 4.43 | 4.47 | 4.44 | 4.44 | 4.40 | 4.51 | 4.45 |
| 2 | 8.35 | 8.39 | 8.38 | 8.50 | 8.53 | 8.40 | 8.45 | 8.50 | 8.44 |
| 3 | 14.20 | 14.12 | 14.26 | 14.28 | 14.04 | 14.22 | 14.14 | 14.14 | 14.03 |
| 4 | 17.50 | 17.53 | 17.67 | 17.62 | 17.55 | 17.60 | 17.55 | 17.68 | 17.66 |
| 5 | 24.61 | 24.64 | 24.66 | 24.69 | 24.54 | 24.62 | 24.48 | 24.50 | 24.55 |
| 实验室2 | 1 | 4.52 | 4.48 | 4.38 | 4.43 | 4.49 | 4.53 | 4.49 | 4.46 | 4.54 |
| 2 | 9.15 | 9.20 | 9.17 | 9.19 | 9.20 | 9.17 | 9.20 | 9.15 | 9.17 |
| 3 | 14.19 | 14.19 | 14.22 | 14.27 | 14.30 | 14.25 | 14.21 | 14.29 | 14.19 |
| 4 | 17.55 | 17.77 | 17.55 | 17.60 | 17.54 | 17.68 | 17.72 | 17.54 | 17.70 |
| 5 | 24.59 | 24.57 | 24.51 | 24.44 | 24.64 | 24.70 | 24.59 | 24.60 | 24.40 |
| 实验室3 | 1 | 4.41 | 4.47 | 4.46 | 4.49 | 4.50 | 4.42 | 4.45 | 4.45 | 4.41 |
| 2 | 8.82 | 8.83 | 8.81 | 8.90 | 8.90 | 8.89 | 8.84 | 8.81 | 8.85 |
| 3 | 14.52 | 14.49 | 14.57 | 14.51 | 14.52 | 14.45 | 14.49 | 14.48 | 14.50 |
| 4 | 17.51 | 17.57 | 17.59 | 17.58 | 17.67 | 17.51 | 17.59 | 17.63 | 17.54 |
| 5 | 24.72 | 24.70 | 24.80 | 24.75 | 24.69 | 24.66 | 24.68 | 24.61 | 24.69 |
| 实验室4 | 1 | 4.15 | 4.16 | 4.27 | 4.19 | 4.16 | 4.07 | 4.20 | 4.18 | 4.17 |
| 2 | 8.44 | 8.32 | 8.47 | 8.60 | 8.49 | 8.46 | 8.40 | 8.38 | 8.39 |
| 3 | 14.41 | 14.35 | 14.36 | 14.28 | 14.06 | 14.08 | 14.35 | 14..31 | 14.33 |
| 4 | 17.04 | 17.41 | 17.37 | 17.26 | 17.40 | 17.22 | 17.12 | 17.17 | 17.10 |
| 5 | 24.42 | 24.53 | 24.58 | 24.62 | 24.62 | 24.58 | 24.62 | 24.50 | 24.48 |
| 实验室5 | 1 | 4.53 | 4.49 | 4.54 | 4.52 | 4.57 | 4.46 | 4.50 | 4.52 | 4.49 |
| 2 | 9.00 | 9.03 | 9.12 | 9.22 | 9.00 | 9.00 | 9.00 | 9.08 | 9.10 |
| 3 | 14.60 | 14.62 | 14.50 | 14.57 | 14.48 | 14.49 | 14.48 | 14.55 | 14.52 |
| 4 | 17.69 | 17.66 | 17.67 | 17.60 | 17.71 | 17.70 | 17.73 | 17.68 | 17.67 |
| 5 | 24.69 | 24.70 | 24.71 | 24.62 | 24.59 | 24.62 | 24.56 | 24.70 | 24.75 |
| 实验室6 | 1 | 4.45 | 4.45 | 4.41 | 4.50 | 4.44 | 4.41 | 4.34 | 4.45 | 4.51 |
| 2 | 8.87 | 8.84 | 8.82 | 8.85 | 8.87 | 8.83 | 8.77 | 8.83 | 8.77 |
| 3 | 14.49 | 14.48 | 14.47 | 14.40 | 14.46 | 14.42 | 14.49 | 14.34 | 14.41 |
| 4 | 17.69 | 17.64 | 17.71 | 17.73 | 17.68 | 17.80 | 17.66 | 17.66 | 17.76 |
| 5 | 24.64 | 34.65 | 24.69 | 24.57 | 24.70 | 24.77 | 24.78 | 24.76 | 24.81 |
| 实验室7 | 1 | 4.37 | 4.38 | 4.37 | 4.35 | 4.46 | 4.39 | 4.35 | 4.36 | 4.37 |
| 2 | 8.43 | 8.41 | 8.38 | 8.41 | 8.37 | 8.33 | 8.36 | 8.39 | 8.37 |
| 3 | 14.45 | 14.44 | 14.36 | 14.35 | 14.40 | 14.24 | 14.27 | 14.47 | 14.28 |
| 4 | 17.40 | 17.40 | 17.54 | 17.42 | 17.53 | 17.48 | 17.41 | 17.40 | 17.42 |
| 5 | 24.60 | 24.56 | 24.57 | 24.61 | 24.58 | 24.60 | 24.55 | 24.60 | 24.52 |
| 实验室8 | 1 | 4.46 | 4.42 | 4.37 | 4.45 | 4.45 | 4.38 | 4.31 | 4.36 | 4.43 |
| 2 | 9.29 | 9.46 | 9.47 | 9.45 | 9.54 | 9.45 | 9.43 | 9.4 | 9.42 |
| 3 | 12.37 | 12.06 | 12.38 | 12.1 | 12.18 | 12.14 | 12.33 | 12.28 | 12.27 |
| 4 | 17.6 | 17.57 | 17.61 | 17.65 | 17.5 | 17.68 | 17.55 | 17.5 | 17.48 |
| 5 | 24.66 | 24.62 | 24.56 | 24.57 | 24.43 | 24.52 | 24.62 | 24.59 | 24.56 |
| 实验室9 | 1 | 4.35 | 4.31 | 4.42 | 4.28 | 4.37 | 4.43 | 4.32 | 4.40 | 4.33 |
| 2 | 8.34 | 8.41 | 8.45 | 8.37 | 8.46 | 8.48 | 8.42 | 8.44 | 8.44 |
| 3 | 14.11 | 14.08 | 14.04 | 14.12 | 14.16 | 14.07 | 14.10 | 14.17 | 14.07 |
| 4 | 17.47 | 14.48 | 17.55 | 17.57 | 17.60 | 17.41 | 17.53 | 17.52 | 17.45 |
| 5 | 24.61 | 24.54 | 24.48 | 24.47 | 24.51 | 24.55 | 24.59 | 24.42 | 24.45 |
| 实验室10 | 1 | 4.30 | 4.29 | 4.23 | 4.29 | 4.27 | 4.26 | 4.30 | 4.26 | 4.27 |
| 2 | 8.86 | 8.90 | 8.87 | 8.85 | 8.86 | 8.84 | 8.91 | 8.90 | 8.88 |
| 3 | 14.01 | 14.08 | 14.06 | 14.02 | 14.00 | 14.07 | 14.08 | 14.04 | 14.06 |
| 4 | 17.55 | 17.57 | 17.44 | 17.56 | 17.46 | 17.44 | 17.45 | 17.54 | 17.47 |
| 5 | 24.34 | 24.40 | 24.50 | 24.38 | 24.49 | 24.40 | 24.42 | 24.39 | 24.41 |
| 实验室11 | 1 | 4.36 | 4.37 | 4.34 | 4.42 | 4.45 | 4.40 | 4.42 | 4.46 | 4.39 |
| 2 | 8.53 | 8.50 | 8.45 | 8.56 | 8.66 | 8.64 | 8.58 | 8.52 | 8.42 |
| 3 | 14.14 | 14.10 | 14.16 | 13.97 | 13.92 | 14.13 | 14.06 | 14.08 | 14.02 |
| 4 | 17.60 | 17.50 | 17.54 | 17.49 | 17.45 | 17.51 | 17.58 | 17.62 | 17.53 |
| 5 | 24.55 | 24.46 | 24.51 | 24.39 | 24.58 | 24.58 | 24.49 | 24.43 | 24.48 |
| 实验室12 | 1 | 4.43 | 4.49 | 4.40 | 4.51 | 4.43 | 4.49 | 4.46 | 4.41 | 4.43 |
| 2 | 8.80 | 8.81 | 8.85 | 8.89 | 8.91 | 8.96 | 8.90 | 8.93 | 8.95 |
| 3 | 14.41 | 14.47 | 14.48 | 14.54 | 14.59 | 14.41 | 14.50 | 14.45 | 14.59 |
| 4 | 17.51 | 17.50 | 17.51 | 17.41 | 17.52 | 17.48 | 17.47 | 17.42 | 17.59 |
| 5 | 24.67 | 24.61 | 24.66 | 24.63 | 24.70 | 24.71 | 24.66 | 24.60 | 24.62 |
| 实验室13 | 1 | 4.55 | 4.54 | 4.51 | 4.55 | 4.52 | 4.53 | 4.53 | 4.54 | 4.52 |
| 2 | 8.53 | 8.64 | 8.54 | 8.59 | 8.59 | 8.53 | 8.55 | 8.59 | 8.56 |
| 3 | 14.10 | 14.17 | 14.12 | 14.17 | 14.10 | 14.08 | 14.14 | 14.11 | 14.12 |
| 4 | 17.75 | 17.63 | 17.71 | 17.69 | 17.67 | 17.73 | 17.71 | 17.68 | 17.70 |
| 5 | 24.63 | 24.91 | 24.66 | 24.70 | 24.84 | 24.62 | 24.77 | 24.75 | 24.76 |
| 实验室14 | 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

5.3.2 单元平均值的计算

所有参编单位的平均值见下表3-13。

3-13 所有参编单位的平均值（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 实验1 | 4.45 | 8.44 | 14.15 | 17.60 | 24.59 |
| 实验2 | 4.48 | 9.18 | 14.23 | 17.63 | 24.54 |
| 实验3 | 4.45 | 8.85 | 14.50 | 17.58 | 24.70 |
| 实验4 | 4.17 | 8.44 | 14.28 | 17.23 | 24.55 |
| 实验5 | 4.51 | 9.06 | 14.53 | 17.68 | 24.71 |
| 实验6 | 4.44 | 8.83 | 14.44 | 17.70 | 24.58 |
| 实验7 | 4.38 | 8.38 | 14.36 | 17.45 | 24.57 |
| 实验8 | 4.40 | 9.43 | 12.23 | 17.57 | 24.41 |
| 实验9 | 4.36 | 8.42 | 14.10 | 17.51 | 24.51 |
| 实验10 | 4.27 | 8.87 | 14.05 | 17.50 | 24.41 |
| 实验11 | 4.40 | 8.54 | 14.06 | 17.54 | 24.50 |
| 实验12 | 4.45 | 8.89 | 14.49 | 17.49 | 24.65 |
| 实验13 | 4.53 | 8.57 | 14.12 | 17.70 | 24.74 |
| 实验14 |  |  |  |  |  |

5.3.3 单元离散度的计算

所有参编单位的标准偏差见下表3-14。

3-14 所有参编单位的标准偏差（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 实验1 | 0.046 | 0.062 | 0.081 | 0.066 | 0.073 |
| 实验2 | 0.051 | 0.020 | 0.044 | 0.090 | 0.084 |
| 实验3 | 0.033 | 0.037 | 0.033 | 0.053 | 0.054 |
| 实验4 | 0.052 | 0.080 | 0.13 | 0.14 | 0.072 |
| 实验5 | 0.032 | 0.076 | 0.053 | 0.037 | 0.064 |
| 实验6 | 0.051 | 0.037 | 0.051 | 0.052 | 0.079 |
| 实验7 | 0.035 | 0.030 | 0.083 | 0.058 | 0.029 |
| 实验8 | 0.051 | 0.067 | 0.119 | 0.070 | 0.067 |
| 实验9 | 0.052 | 0.044 | 0.043 | 0.061 | 0.064 |
| 实验10 | 0.023 | 0.025 | 0.030 | 0.056 | 0.051 |
| 实验11 | 0.040 | 0.080 | 0.081 | 0.055 | 0.066 |
| 实验12 | 0.039 | 0.058 | 0.068 | 0.054 | 0.039 |
| 实验13 | 0.014 | 0.036 | 0.030 | 0.034 | 0.097 |
| 实验14 |  |  |  |  |  |

所有参编单位的相对标准偏差见下表3-15。

3-15 所有参编单位的相对标准偏差（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 实验1 | 1.03 | 0.74 | 0.57 | 0.38 | 0.30 |
| 实验2 | 1.14 | 0.22 | 0.31 | 0.51 | 0.34 |
| 实验3 | 0.74 | 0.42 | 0.23 | 0.30 | 0.22 |
| 实验4 | 1.26 | 0.95 | 0.91 | 0.81 | 0.29 |
| 实验5 | 0.72 | 0.84 | 0.36 | 0.21 | 0.26 |
| 实验6 | 1.14 | 0.42 | 0.35 | 0.29 | 0.32 |
| 实验7 | 0.80 | 0.36 | 0.58 | 0.33 | 0.12 |
| 实验8 | 1.16 | 0.71 | 0.97 | 0.40 | 0.27 |
| 实验9 | 1.19 | 0.53 | 0.30 | 0.35 | 0.26 |
| 实验10 | 0.54 | 0.28 | 0.22 | 0.32 | 0.21 |
| 实验11 | 0.92 | 0.93 | 0.58 | 0.32 | 0.27 |
| 实验12 | 0.88 | 0.65 | 0.47 | 0.31 | 0.16 |
| 实验13 | 0.32 | 0.43 | 0.21 | 0.19 | 0.39 |
| 实验14 |  |  |  |  |  |

**5.3.4 一致性和离群值的检查**

**5.3.4.1 柯克伦检验**

对n=9，p=14，科克伦检验5%临界值为\*\*\*，1%临界值为\*\*\*。

**表3-16 柯克伦检验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 |  |  |  |  |  |
| S最大值= |  |  |  |  |  |
| S最大2= |  |  |  |  |  |
| ∑S2 |  |  |  |  |  |
| C=Smax2/∑S2 |  |  |  |  |  |
| 离群值（Y/N） |  |  |  |  |  |
| 歧离值（Y/N） |  |  |  |  |  |

进行柯克伦检验显示，如上表所示，标 “\*”为歧离值。标“\*\*”为离群值。离群值舍弃，歧离值留用。实验室3 的水平5为歧离值，留用。

**5.3.4.2 格布拉斯检验**

**表3-17 格拉布斯检验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均 |  |  |  |  |  |
| S= |  |  |  |  |  |
| XPmax |  |  |  |  |  |
| X1min |  |  |  |  |  |
| GP=（XPmax-X平）/S |  |  |  |  |  |
| G1=（X平-X1min）/S |  |  |  |  |  |
| 歧离值（Y/N） |  |  |  |  |  |
| 离群值（Y/N） |  |  |  |  |  |
| p=14，格拉布斯检验，Gp或G1：5%临界值为2.507，1%临界值为2.755 | | | | | |

进行格拉布斯检验，如上表所示，标 “\*”为歧离值。标“\*\*”为离群值。离群值舍弃，歧离值留用。

**5.3.5** Sr、SR、r与R的计算

实验室数据计算结果见表3-18。

表3-15各单元的计算结果（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计项 | 水平 | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 总平均m |  |  |  |  |  |
| T1 |  |  |  |  |  |
| T2 |  |  |  |  |  |
| T3 |  |  |  |  |  |
| T4 |  |  |  |  |  |
| T5 |  |  |  |  |  |
| sr2 |  |  |  |  |  |
| sL2 |  |  |  |  |  |
| sR2 |  |  |  |  |  |
| r |  |  |  |  |  |
| R |  |  |  |  |  |

四、预期的经济效益、社会效益和生态效益

本标准是在在大量的市场调研与交流的基础上，通过大量试验研究和验证而建立的，能很好满足目前国内外生产企业、市场交易双方、检测机构的实际情况。本标准的测定范围覆盖了目前行业内常规生产和应用的铋精矿中铜元素的含量水平，规定了统一的测定方法和分析步骤，并且给出了该标准方法的精密度水平，具有较高的适用性、先进性和可操作性，为行业内开展铋精矿中铜含量的测定提供了一个统一、可靠的标尺，对于优化企业生产流程、提高不同实验室间分析检测结果的可靠性和可比性，消除供应商和客户之间因分析差异造成的纠纷起到了重要的支撑作用，能进一步推动铋精矿产业的高质量发展，增强铋精矿及其下游产品在相关领域的应用，将产生巨大的社会效益和经济效益。

本项目符合《装备制造业标准化和质量提升规划（2016-2020年）》提出的实施工业基础标准化和质量提升工程的要求，研制有色金属基础原材料标准。

五、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

六、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

无。

七、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准在起草过程中充分考虑到了国内外铋精矿相关产品标准的技术内容以及分析方法的测定上、下限，修订后铜元素的测定范围覆盖了目前各种铋精矿中铜元素的含量水平，能够与国内外现行的铋精矿产品标准配套使用。本标准内容全面、条款详细、格式规范，符合 GB/T1.1-2020 的相关要求。

本标准符合现行法律、法规的要求，并与其他同类国家标准、国家J用标准、行业标准无冲突、重叠和不协调之处。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无。

九、涉及专利的情况说明

本标准不涉及专利问题。

十、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议；

本标准建议作为推荐性行业标准发布。

——组织措施：无。

——技术措施：无。

——过度办法：发布即实施。

十一、贯彻标准的要求和措施建议

建议向铋精矿产品研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

十二、废止现行有关标准的建议

本标准实施之日起，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》。

十三、其他应当说明的事项。

无。

《铋精矿化学分析方法 第9部分 铜含量的测定》

广东省科学院工业分析检测中心

2023年9月8日

附件1 试验报告

**铋精矿化学分析方法**

**铜含量的测定**

**碘量法**

**实验报告**

**广东省科学院工业分析检测中心**

**2023年4月**

**铋精矿化学分析方法**

**第9部分 铜含量的测定**

**碘量法**

**1 范围**

本文件规定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。测定范围：>5.00%～25.00%。

**2 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。

**3 实验部分**

3.1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。

3.1.1 金属铜（*wCu*≥99.99 %）：将金属铜放入适量冰醋酸溶液（3.1.9）中，加热微沸1 min，取下，冷却。将金属铜从冰醋酸溶液（3.1.9）中取出，用煮沸并冷却的去离子水冲洗2次以上，再用无水乙醇冲洗2次，在已升温至45 ℃~55 ℃的烘箱中烘4 min，取出，冷却，置于磨口瓶中备用。

3.1.2 碘化钾。

3.1.3 冰醋酸（ρ=1.05 g/mL）。

3.1.4 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

3.1.5 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

3.1.6 硫酸（ρ=1.84 g/mL）。

3.1.7 氢溴酸（ρ=1.49 g/mL）。

3.1.8 氨水（ρ=0.90 g/mL）。

3.1.9 冰醋酸溶液（1+3）。

3.1.10 硝硫混酸：将300 mL硫酸缓慢注入700 mL硝酸中，混匀。

3.1.11 硫酸（1+1）。

3.1.12 盐酸（1+1）。

3.1.13 氨水（1+1）。

3.1.14 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（3.1.8），混匀。

3.1.15 氟化氢铵饱和溶液。

3.1.16 淀粉溶液（5 g/L）：用时现配。

3.1.17 碘溶液（0.04 mol/L）：称取1.02 g碘、40 g碘化钾（3.1.2）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。

3.1.18 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（3.1.2），搅拌溶解后加入2 mL淀粉溶液（3.1.16），滴加碘溶液（3.1.17）至恰呈蓝色，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.1.19）滴定至蓝色刚好消失，用水稀释到100 mL，混匀。

3.1.19 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，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0.0001g）金属铜（3.1.1）于300 ml锥形瓶中，加入20 mL水，10 mL硝酸（3.1.5），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5mL硫酸（3.1.11），继续加热蒸至尽干，取下稍冷，用40mL水吹洗杯壁，加热煮沸，使盐类溶解，取下冷至室温。滴加氨水（3.1.13）至铜氨蓝色不再加深，加入5 mL冰醋酸（3.1.3），1 mL氟化氢铵饱和溶液（3.1.15），摇匀，冷却至室温。

加入 2 g～3 g碘化钾（3.1.2），摇动溶解，立刻用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.1.19）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（3.1.16），继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（3.1.18），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。

3.2 样品

3.2.1 试样粒度应不大于0.100 mm。

3.2.2 试样在100 ℃~105 ℃烘干2 h后置于干燥器中，冷却至室温备用。

3.3 实验步骤

3.3.1 试料

按表1称取试料量，精确至0.000 1 g。

表1 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| *wCu*  *%* | 试料量  *g* |
| 5.00～10.00 | 0.80 |
| ＞10.00～25.00 | 0.35 |

3.3.2平行试验

平行做两份实验。

3.3.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.3.4 测定

3.3.4.1 将试料（3.3.1）置于250 mL烧杯中，用少许水润湿样品，加入15 mL盐酸（3.1.4），于电热板上微沸溶解 5 min，取下，稍冷。加入20 mL硝硫混酸（3.1.10），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（3.1.7），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硝硫混酸（3.1.10），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（3.1.12），轻轻摇动，浸润盐类，放置5 min～10min，加入50 mL水，于电热板上微沸溶解3 min～5 min，取下，稍冷。滴加氨水（3.1.8）至铜氨蓝色不再加深，并过量5 mL。

注：若试料中硅含量较高时，在加入5 mL氢溴酸（3.1.7）前加入0.50 mL氟化氢铵饱和溶液(3.1.15)。

3.3.4.2 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（3.1.14）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。

3.3.4.3 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（3.1.12）至蓝色消失，再滴加氨水（3.1.13）至铜氨蓝色不再加深。加入1 mL氟化氢铵饱和溶液（3.1.15），5 mL冰醋酸（3.1.3），摇匀，冷却至室温。

3.3.4.4 加入2 g～3 g碘化钾（3.1.2），摇动溶解。立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.1.19）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（3.1.16），继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（3.1.18），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。

3.3.5 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：

*c*— 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol /L）；

*V*3 — 滴定试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4 — 滴定试样空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，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 结果与讨论**

4.1 铜标准溶液：称取2.500 0 g金属铜（3.1.1）于300 ml锥形瓶中，加入100 mL水，30 mL硝酸（3.1.5），盖上表面皿，低温加热溶解完全，冷却，移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含10.00 0 mg铜。

4.2 溶样方法选择及干扰元素的消除

铋精矿的主要成分为Bi、Si、Cu、S、Pb、Fe、W、Mo、Al、As、Ag的化合物等，其中，Bi含量为10.00%~60.00%，二氧化硅含量为0.50%~40.00%，铜含量为0.050%~25.00%，硫含量为10.00%~40.00%，铅含量为0.050%~17.00%，铁含量为5.00%~25.00%，三氧化钨含量为0.010%~5.00%，钼含量为0.020%~9.00%，三氧化铝含量为0.10%~10.00%，砷含量为0.010%~10.00%，银含量为0.005%~1.000 %。

本次试验过程中，共采用了两种方法进行测定。

方法一：

将试料（3.3.1）置于300 mL锥形瓶中，用少许水润湿样品，加入15 mL盐酸（3.1.4），盖上表面皿，于电热板上微沸溶解5 min，取下，稍冷。加入20 mL硝硫混酸（3.1.10），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溴素，摇匀，于电热板上低温冒烟蒸至试液近干时取下，冷却至室温。滴加6 mL盐酸（3.1.12），轻轻摇动，浸润盐类，放置5 min～10min，加入0.5 g尿素，50 mL水，于电热板上煮沸，使可溶盐类溶解完全，取下，冷却至室温。滴加氨水（3.1.8）至铜氨颜色不再加深，加入1 mL氟化氢铵饱和溶液（3.1.15），5 mL冰醋酸（3.1.3），摇匀，冷却至室温。

加入2 g～3 g碘化钾（3.1.2），摇动溶解。立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（3.1.19）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（3.1.16），继续滴定至浅蓝色，加入1 mL硫氰酸钾溶液（3.1.18），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。

方法二：

3.3.4.1。

4.2.1 铋元素对测定铜含量的影响

铋与碘化钾作用，生成黄色的[BiI4]-，使滴定终点难以辨别。

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（4.1）于锥形瓶和烧杯中，加入不同的铋量，分别按方法一和方法二进行测定。测定结果见表2。

表2 铋量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 铋加入量（mg） | 方法 一  测得Cu量（mg） | 方法二  测得Cu量（mg） | 现象 |
| 50.00 | 450 | 45.45 | —— | 终点不易辨别 |
| 50.00 | 450 | —— | 50.15 | 终点易辨别 |
| 100.00 | 250 | 97.44 | —— | 终点不易辨别 |
| 100.00 | 250 | —— | 99.86 | 终点易辨别 |

由表5可见，采用方法一影响铜含量的测定。采用方法二可以消除铋的影响。

4.2.2 铅元素对测定铜含量的影响

铅与碘化钾作用，生成黄色的[PbI4]2-，使滴定终点难以辨别。

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（4.1）于锥形瓶和烧杯中，加入不同的铅量，分别按方法一和方法二进行测定。测定结果见表3。

表3 铅量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 铅加入量（mg） | 方法 一  测得Cu量（mg） | 方法二  测得Cu量（mg） | 现象 |
| 50.00 | 130 | 44.96 | —— | 终点不易辨别 |
| 50.00 | 130 | —— | 49.68 | 终点易辨别 |
| 100.00 | 60 | 98.98 | —— | 终点易辨别 |
| 100.00 | 60 | —— | 99.64 | 终点易辨别 |

由表3可见，当称取的试样中铅含量为130 mg时，采用方法一铅影响铜含量的测定。采用方法二可以消除铅的影响。

4.2.3 砷元素对测定铜含量影响

AsO33-+I2+H2O=AsO43-+2I-+2H+。此反应是可逆反应。当pH>5时，反应向右进行，此时碘能氧化亚砷酸根，使铜的测定结果偏低；当氢离子浓度高时，反应向左进行，砷酸根氧化碘离子析出碘，使测定结果偏高。方法一中，滴定时控制试液pH在3.5~4，并保证砷在分解试料时氧化成砷酸根，消除其影响。方法二中，采用加入HBr加热挥发除砷的方法消除砷的影响。

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（4.1）于300 mL锥形瓶中，加入不同的砷量，分别按方法一和方法二进行测定。测定结果见表4。

表4 砷量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | As加入量（mg） | 方法一  Br2加入量（mL） | 方法二  HBr加入量（mL） | 测得Cu量（mg） |
| 50.00 | 100 | 5 | —— | 50.14 |
| 50.00 | 100 | —— | 5 | 49.86 |
| 100.00 | 50 | 5 | —— | 99.44 |
| 100.00 | 50 | —— | 5 | 100.24 |

由表4可见，采用方法一和方法二均可以消除砷的干扰。

4.2.4 其余元素对测定铜含量的影响

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（4.1）于锥形瓶和烧杯中，并加入铋精矿中各主要元素的最大量，分别按方法一和方法二进行测定。 测定结果见表5。

表5 主要元素量的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 主要元素加入量（mg） | 方法 一  测得Cu量（mg） | 方法二  测得Cu量（mg） |
| 50.00 | Bi 500 mg；SiO2 350 mg；Pb 150 mg；Fe 200 mg；  WO3 50 mg；Mo 80 mg；Al2O3 100 mg；As 100 mg；  Ag 10 mg | 36.25 | 40.12 |
| 50.00 | Bi 500 mg；SiO2 350 mg；Pb 150 mg；Fe 200 mg；  WO3 50 mg；Mo 80 mg；Al2O3 100 mg；As 100 mg；  Ag 10 mg | 37.63 | 39.82 |
| 100.00 | Bi 500 mg；SiO2 350 mg；Pb 150 mg；Fe 200 mg；  WO3 50 mg；Mo 80 mg；Al2O3 100 mg；As 100 mg；  Ag 10 mg | 95.82 | 99.26 |
| 100.00 | Bi 500 mg；SiO2 350 mg；Pb 150 mg；Fe 200 mg；  WO3 50 mg；Mo 80 mg；Al2O3 100 mg；As 100 mg；  Ag 10 mg | 94.92 | 99.84 |

由表5可见，适合铋精矿中铜含量测定的分析方法为方法二。

4.2.5 氨量对测定铜含量的影响

大量的氨离子和铜生成铜氨络离子，使铜离子和碘离子的反应变慢，甚至不能完全进行，进而造成滴定后终点回头或者结果偏低。

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（4.1）于锥形瓶和烧杯中，分别加入铋精矿中各主要元素的最大量，按方法二进行测定。在过滤沉淀前分别过量不同量的氨水（3.1.8），过滤后不煮沸除氨，直接调节酸度滴定。测定结果见表6。

表6 氨量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 过量氨水加入量（mL） | 煮沸除氨 | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 50.00 | 5 | —— | 49.92 | 正常 |
| 50.00 | 10 | —— | 49.84 | 正常 |
| 50.00 | 15 | —— | 48.58 | 正常 |
| 50.00 | 20 | —— | 51.50 | 终点回头 |
| 50.00 | 20 | √ | 50.22 | 正常 |
| 100.00 | 5 | —— | 99.56 | 正常 |
| 100.00 | 10 | —— | 99.80 | 正常 |
| 100.00 | 15 | —— | 100.42 | 正常 |
| 100.00 | 20 | —— | 99.47 | 正常 |
| 100.00 | 20 | √ | 99.86 | 正常 |

由表6可见，在过滤沉淀前过量5 mL~10 mL氨水（3.1.8）均可以获得满意结果，本方法选择过量5 mL氨水。当氨量过高时，需要煮沸除氨。

4.2.6 滤渣中铜含量

4.2.6.1称取铋精矿1#~ 5#试样，按方法二进行测定。采用“滴加6 mL盐酸（4.2.12），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，冷却至室温。滴加氨水（4.2.8）至铜氨蓝色不再加深，并过量5 mL。用中速滤纸过滤……”将滤纸连同滤渣置于原烧杯中，加入15 mL硝酸（3.1.5），捣碎滤纸，加入40 mL水，低温溶解完全，定容于100 mL容量瓶中，静置。采用火焰原子吸收光谱法测定试液中铜含量。

4.2.6.2称取铋精矿1#~ 5#试样，按方法二进行测定。采用“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。趁热用中速滤纸过滤……”将滤纸连同滤渣置于原烧杯中，加入15 mL硝酸（3.1.5），捣碎滤纸，加入40 mL水，低温溶解完全，定容于100 mL容量瓶中，静置。采用火焰原子吸收光谱法测定试液中铜含量。测定结果见表7。

表7 滤渣中铜含量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 滤渣中铜含量（%）（冷滤） | 样品编号 | 滤渣中铜含量（%）（热滤） |
| 1 | 0.040~0.062 | 1 | 0.042~0.055 |
| 2 | 0.045~0.066 | 2 | 0.038~0.053 |
| 3 | 0.048~0.070 | 3 | 0.039~0.052 |
| 4 | 0.060~0.077 | 4 | 0.047~0.065 |
| 5 | 0.040~0.062 | 5 | 0.047~0.060 |

测得铜含量均小于0.10%，本方法选择热过滤，不进行滤渣回收。

4.2.7 滴定体积的选择

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（4.1）于烧杯中，按方法二进行测定。低温微沸至试液体积约50 mL和100 mL，测定结果见表8。

表8 滴定体积的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 蒸发后体积（mL） | 测得Cu量（mg） |
| 50.00 | 50 | 49.95 |
| 50.00 | 50 | 49.88 |
| 50.00 | 50 | 50.17 |
| 50.00 | 100 | 50.05 |
| 50.00 | 100 | 49.94 |
| 50.00 | 100 | 50.21 |
| 100.00 | 50 | 100.34 |
| 100.00 | 50 | 99.85 |
| 100.00 | 50 | 99.94 |
| 100.00 | 100 | 100.12 |
| 100.00 | 100 | 100.10 |
| 100.00 | 100 | 99.88 |

由表8可见，低温微沸至试液体积约50 mL和100 mL均可以获得满意结果，为节约时间，本方法选择低温微沸至试液体积约100 mL。

4.3 滴定条件的选择

4.3.1 冰醋酸加入量

分别移取5.00 mL和10.00 mL铜标准溶液（4.1）于300 mL锥形瓶中，并加入铋精矿中各主要元素的最大量，按方法二进行测定。在滴定前调节酸度时，分别加入不同量的冰醋酸（3.1.3），结果见表9。

表9 冰醋酸加入量对铜含量测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 乙酸加入量（mL） | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 50.00 | 1 | —— | 试液呈蓝色 |
| 50.00 | 2 | —— | 有回头的现象 |
| 50.00 | 3 | —— | 有回头的现象 |
| 50.00 | 4 | 49.84 | 正常 |
| 50.00 | 5 | 50.04 | 正常 |
| 100.00 | 1 | —— | 试液呈蓝色 |
| 100.00 | 2 | —— | 有回头的现象 |
| 100.00 | 3 | —— | 有回头的现象 |
| 100.00 | 4 | 99.24 | 正常 |
| 100.00 | 5 | 99.56 | 正常 |

由表9可见，冰醋酸（3.1.3）加入量在4 mL~5 mL时，对测定结果无影响。为保证和氟化氢铵饱和溶液加入量形成稳定的缓冲体系，本方法选择加入5 mL乙酸（3.1.3）。

4.3.2 饱和氟化氢铵加入量

经过过滤分离，试液中基本上已没有铁离子存在。为保证和乙酸形成稳定的缓冲体系，络合钨、钼，本方法选择加入1 mL饱和氟化氢铵溶液（3.1.15）。

**5 方法准确性**

5.1 试验结果数据分析

称取试样（3.3.1），采用拟定的分析方法（3.3.4）对铋精矿1#~ 5#试样进行9次独立地测定。测定结果见表10。

表10 试验结果

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果(%) |
| 1# | 4.38；4.52；4.43；4.47；4.44；4.44；4.40；4.51；4.45 |
| 2# | 8.35；8.39；8.38；8.50；8.53；8.40；8.45；8.50；8.44 |
| 3# | 14.20；14.12；14.16；14.28；14.04；14.22；14.14；14.14；14.03 |
| 4# | 17.50；17.53；17.67；17.62；17.55；17.60；17.55；17.68；17.66 |
| 5# | 24.61；24.64；24.66；24.69；24.54；24.62；24.48；24.50；24.55 |

采用格拉布斯检验方法，对表10数据进行异常值情况分析，结果见表11。，（其中，*X1*为最小值，*Xn*为最大值）。

表11 不同铜含量分析结果异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | % | 标准偏差(S)  % | 相对标准差(RSD)  % | G1 | Gn | 舍弃界限值n=9，a=0.05 | 结论 |
| 1# | 4.45 | 0.046 | 1.03 | 1.499 | 1.548 | 2.110 | 无异常值 |
| 2# | 8.44 | 0.062 | 0.74 | 1.407 | 1.478 | 2.110 | 无异常值 |
| 3# | 14.15 | 0.081 | 0.57 | 1.461 | 1.641 | 2.110 | 无异常值 |
| 4# | 17.60 | 0.066 | 0.38 | 1.444 | 1.276 | 2.110 | 无异常值 |
| 5# | 24.59 | 0.073 | 0.30 | 1.471 | 1.395 | 2.110 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法， n=9，a=0.05时舍弃界限为2.110。由表11数据可知，不同铜含量水平样品的9次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

5.2 回收率试验

称取2#铋精矿试样，加入一定量的铜标准溶液，按试验方法（3.3.4）进行铜的加标回收试验，结果见表12。

表12 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/g | 样品含铜含量/mg | 加入铜量/mg | 测得铜含量/mg | 回收率/% |
| 2# | 0.3500 | 29.54 | 10.00 | 39.46 | 99.2 |
| 2# | 0.3500 | 29.54 | 20.00 | 50.14 | 103.0 |
| 2# | 0.3500 | 29.54 | 50.00 | 78.95 | 98.8 |
| 2# | 0.3000 | 25.32 | 50.00 | 74.70 | 98.8 |

从表11和表12可以看出：对铜含量4.00 %~25.00 %的铋精矿样品，本方法的相对标准偏差为0.30 %~1.03 %，，回收率在98.8 %~103.0 %之间，该法精密度好，测定结果准确、可行。