ICS 77.120.30

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

冰铜化学分析方法

第9部分：总铁和四氧化三铁含量的测定

Methods for chemical analysis of copper matte—

Part 9：Determination of total iron and ferriferrous oxide contents

（预审稿）

YS/T 990.9-202X

代替YS/T 990.9-2014

中华人民共和国有色金属行业标准

YS

前 言

本文件按照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》的规定起草。

本文件为YS/T 990 《冰铜化学分析方法》的第9个部分。YS/T 990 已经发布了以下18个部分：

——第1部分:铜量的测定碘量法；

——第2部分:金量和银量的测定原子吸收光谱法和火试金法；

——第3部分:硫量的测定 重量法和燃烧滴定法；

——第4部分:铋量的测定 原子吸收光谱法；

——第5部分:氟量的测定 离子选择电极法；

——第6部分:铅量的测定 原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定；

——第7部分:镉量的测定 原子吸收光谱法和溴酸钾滴定法；

——第8部分:砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法和溴酸钾滴定法；

——第9部分:总铁和四氧化三铁量的测定；

——第10部分:二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和氟硅酸钾滴定法；

——第11部分:镍量的测定 原子吸收光谱法；

——第12部分:三氧化二铝量的测定 铬天青S分光光度法；

——第13部分:氧化镁量的测定 原子吸收光谱法；

——第14部分:锌量的测定 原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法；

——第15部分:锑量的测定 原子吸收光谱法；

——第16部分:汞量的测定 冷原子吸收光谱法；

——第17部分:钴量的测定 原子吸收光谱法；

——第18部分:铅、锌、镍、砷、铋、锑、钙、镁、镉、钴量的测定　电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件代替YS/T 990.9-2014《冰铜化学分析方法 第9部分：铁量的测定 重铬酸钾滴定法》，与YS/T 990.9-2014相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术内容变化如下：

a)更改了适用范围，由“本文件适用于冰铜中铁含量的测定，测定范围为10.0%～48.0%”修改为“本文件适用于冰铜中总铁和四氧化三铁含量的测定，总铁测定范围为7.00%～53.00%，四氧化三铁测定范围为0.10%～10.0%”（见第1章，见2014版第1章）；

b)增加了固体进样直接法测定四氧化三铁的内容（见第5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)归口。

本文件起草单位：紫金矿业集团股份有限公司、阳新弘盛铜业有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、紫金铜业有限公司、北方铜业股份有限公司、阳谷祥光铜业有限公司。

本文件主要起草人：

XXX、XXX、XXX。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——本文件于2014年首次发布。

——本次为第一次修订。

引 言

铜是国计民生和国防工程乃至高新技术领域中不可缺少的基础材料和战略物资，有延展性好、导热和导电性高等优点。冰铜是铜冶炼过程中的关键中间产品，直接影响铜锍吹炼后续工段。YS/T 990《冰铜化学分析方法》目的在于描述冰铜中铜、金、硫、铅、砷等不同化学元素成分的测定方法。由于冰铜中。。。。~~为落实“国家标准化发展纲要”，深化标准化改革创新，以着力提升标准质量效益，在广泛开展企业需求调研的基础上，~~对YS/T 990.9《冰铜化学分析方法 第9部分：铁量的测定 重铬酸钾滴定法》进行修订。在原有总铁测定基础上增加固体进样直接法测定四氧化三铁。

YS/T 990《冰铜化学分析方法》由18个部分构成：

——第1部分:铜量的测定 碘量法；

——第2部分:金量和银量的测定 原子吸收光谱法和火试金法；

——第3部分:硫量的测定 重量法和燃烧滴定法；

——第4部分:铋量的测定 原子吸收光谱法；

——第5部分:氟量的测定 离子选择电极法；

——第6部分:铅量的测定 原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定；

——第7部分:镉量的测定 原子吸收光谱法和溴酸钾滴定法；

——第8部分:砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法和溴酸钾滴定法；

——第9部分:总铁和四氧化三铁量的测定；

——第10部分:二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和氟硅酸钾滴定法；

——第11部分:镍量的测定 原子吸收光谱法；

——第12部分:三氧化二铝量的测定 铬天青S分光光度法；

——第13部分:氧化镁量的测定 原子吸收光谱法；

——第14部分:锌量的测定 原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法；

——第15部分:锑量的测定 原子吸收光谱法；

——第16部分:汞量的测定 冷原子吸收光谱法；

——第17部分:钴量的测定 原子吸收光谱法；

——第18部分:铅、锌、镍、砷、铋、锑、钙、镁、镉、钴量的测定　电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件为冰铜中总铁和四氧化三铁含量的测定提供了准确的、科学的依据，四氧化三铁含量测定方法的新增填补了冰铜中四氧化三铁测定的空白。便于贸易交易中采用统一的分析方法，有利于减少因检测方法差异造成的商业纠纷，具有很好的经济效益和社会效益。

冰铜化学分析方法

第9部分：总铁和四氧化三铁含量的测定

警告——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，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1. 范围

本文件描述了冰铜中总铁和四氧化三铁量的测定方法。

本文件适用于冰铜中总铁和四氧化三铁含量的测定，总铁测定范围为7.00%～53.00%，四氧化三铁测定范围为0.10%～10.0%。

本文件不适用于含单质铁、单质钴、单质镍等磁性物质的样品。

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 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分.确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法~~

GB/T 6682

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 总铁量的测定 重铬酸钾滴定法

4.1原理

试料用盐酸、硝硫混酸分解，用氨水沉淀铁，使之与基体铜分离，在盐酸介质中，用氯化亚锡还原大部分铁，剩下少量铁以钨酸钠作指示剂，用三氯化钛还原，加入硫磷混酸，以二苯胺-4-磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定。

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 氯化铵。

4.2.3 氟化氢铵。

4.2.4 盐酸（*ρ=*1.19 g/mL） 。

4.2.5 氨水（*ρ=*0.88g/mL）。

4.2.6 盐酸（1+1）。

4.2.7 盐酸 (5+95)。

4.2.8 硝硫混酸(7+3)：将30 mL硫酸(*ρ=*1.84 g/mL)在不断搅拌下缓慢注入70mL硝酸(*ρ=*1.42g/mL）中，冷却至室温。

4.2.9 硫磷混酸：将150 mL硫酸(*ρ=*1.84 g/mL)在不断搅拌下缓慢注入700mL水中，冷却至室温，加入150 mL磷酸(*ρ=*1.69 g/mL)，混匀，冷却至室温。

4.2.10 氨水-氯化铵溶液：用水稀释2mL氨水(4.2.5)至100mL，加入2g氯化铵（4.2.2），混匀。

4.2.11 氯化亚锡溶液(60g/L)：称取6g氯化亚锡（SnCl2·2H2O）溶于20mL热盐酸（4.2.4）中，用水稀释至100mL，混匀。

4.2.12 三氯化钛溶液(1+14)：移取2mL三氯化钛溶液15%～20%(m/V)，用盐酸（1+5）稀释至30mL，混匀。用时现配。

4.2.13 硫酸铜溶液(5g/L)：称取0.78g五水硫酸铜（CuSO4·5H2O）溶于100 mL水中，混匀。

4.2.14 重铬酸钾标准滴定溶液[c(1/6K2Cr2O7=0.0500mol/L)]：称取2.4517g基准重铬酸钾（预先在150℃±5℃烘1h），置于250mL烧杯中，加少量水溶解后移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.2.15 钨酸钠溶液(250g/L)：称取25g钨酸钠溶于适量水中，加入5mL磷酸（*ρ=*1.69 g/mL），用水稀释至100mL，混匀。

4.2.16 二苯胺-4-磺酸钠溶液(5g/L) 。

4.3 样品

4.3.1样品粒度应不大于100µm。

4.3.2样品应在105℃±5℃烘箱中烘干1h，置于干燥器中冷却至室温。

4.4 试验步骤

4.4.1试料

称取样品（4.3）0.20g，精确至0.0001g。

4.4.2平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

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300mL烧杯中，用少量水润湿，加入10mL盐酸(4.2.4)，（如试料中硅含量较高时，还需加入0.5g氟化氢铵(4.2.3)），盖上表面皿，于电热板低温处加热溶解5min，取下稍冷，加入10mL硝硫混酸（4.2.8），混匀，低温加热，如试料中碳、硫含量较高时，在冒浓硫酸白烟时加5mL硝硫混酸(4.2.8)，加热至溶解完全。待试料完全分解后，继续加热蒸至近干，取下冷却。

4.4.4.2 加入30mL水，5g氯化铵（4.2.2），盖上表面皿，低温加热至盐类溶解，取下，加水至100mL，加热至近沸，取下稍冷，边搅拌边加氨水(4.2.5)中和至氢氧化铁沉淀完全，氢氧化铜溶解完全再过量10mL，煮沸后保持微沸5min。用中速滤纸过滤，热氨水-氯化铵溶液（4.2.10）洗涤烧杯3次，洗沉淀至滤纸无铜的蓝色，用热水洗涤烧杯及沉淀各2次，将滤纸展开靠在原烧杯壁，用10mL热盐酸(4.2.6)分次冲洗沉淀至原烧杯中，用热盐酸(4.2.7)洗涤滤纸至无黄色（体积约50 mL～70mL），于电热板上微热至氢氧化铁沉淀完全溶解。

4.4.4.3 滴加氯化亚锡溶液(4.2.11)至浅黄色，冷至室温，加水至100mL左右，加3滴～4滴钨酸钠溶液(4.2.15)，用三氯化钛溶液(4.2.12)滴至呈蓝色，再滴加3滴硫酸铜溶液(4.2.13)搅拌至无色，立即加15mL硫磷混酸(4.2.9)和5滴二苯胺-4-磺酸钠溶液(4.2.16)，用重铬酸钾标准滴定溶液(4.2.14)滴定至紫色并保持30s不褪色，记下滴定体积。

4.5 试验数据处理

铁的含量以铁的质量分数计，数值以%表示，按公式（1）计算：

 ······················· （1）

式中：

 ——重铬酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

 ——滴定试料溶液所消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为亳升(mL)；

——滴定空白溶液所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液的体积，单位为亳升(mL)；

55.845——铁的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

——试料的质量，单位为克(g) 。

试验结果的数值按GB/T 8170的规定进行修约，计算结果表示到小数点后两位。

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。精密度原始数据的统计结果见附录A。

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Fe / % | 8.06 | 20.53 | 29.20 | 41.01 | 51.97 |
| *r*/ % | 0.18 | 0.30 | 0.43 | 0.42 | 0.37 |

4.6.2 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（*R*）的情况不超过5%，再现性（*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*Fe / % | 8.06 | 20.53 | 29.20 | 41.01 | 51.97 |
| *R*/% | 0.21 | 0.32 | 0.49 | 0.52 | 0.37 |

附录A

（资料性）

总铁含量测定的精密度统计数据

 冰铜中总铁含量测定的精密度数据是在2024年由6家实验室对总铁含量的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总铁含量在重复性条件下独立测定11次。测量的原始数据统计结果见表A.1。

表A.1总铁含量测定的精密度统计数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 水平 | 离群 | 结果可接受的实验室个数 | 可接受的数据个数 | 平均值（%） | 重复性标准差（*Sr*） | 再现性标准差（*SR*） | 重复性限（*r*）% | 再现性限（*R*）% |
| 总铁 | 1 | 1 | 6 | 65 | 8.06 | 0.0608 | 0.0716 | 0.18 | 0.21 |
| 2 | 1 | 6 | 65 | 20.53 | 0.1045 | 0.1127 | 0.30 | 0.32 |
| 3 | 1 | 6 | 65 | 29.20 | 0.1502 | 0.1717 | 0.43 | 0.49 |
| 4 | 0 | 6 | 66 | 41.01 | 0.1475 | 0.1832 | 0.42 | 0.52 |
| 5 | 12 | 5 | 54 | 51.97 | 0.1295 | 0.1295 | 0.37 | 0.37 |

附录A

（资料性）

方法1验证试验原始数据

 方法1验证试验原始数据2024年由6家实验室对铁含量的5个不同水平样品进行试验，每个水平的铁含量在重复性条件下独立测定11次，结果见表A.2。

表A.2 方法1冰铜中铁含量验证试验原始数据

| 实验室 | n | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 1 | 8.04  | 20.46  | 29.34  | 41.25  | 51.98  |
| 2 | 8.10  | 20.47  | 28.97  | 41.33  | 51.86  |
| 3 | 8.13  | 20.55  | 29.34  | 41.19  | 51.95  |
| 4 | 8.11  | 20.39  | 29.21  | 41.16  | 52.21  |
| 5 | 8.15  | 20.43  | 29.32  | 41.05  | 52.01  |
| 6 | 8.07  | 20.51  | 29.29  | 41.06  | 51.87  |
| 7 | 8.00  | 20.43  | 29.25  | 41.29  | 51.98  |
| 8 | 8.06  | 20.52  | 29.17  | 41.15  | 52.21  |
| 9 | 8.02  | 20.58  | 29.28  | 41.11  | 52.07  |
| 10 | 8.06  | 20.66  | 29.23  | 40.98  | 51.90  |
| 11 | 8.12  | 20.65  | 29.21  | 40.95  | 51.82  |
| 2 | 1 | 8.09  | 20.45  | 29.22  | 40.99  | 52.11  |
| 2 | 8.11  | 20.49  | 29.27  | 41.08  | 51.94  |
| 3 | 8.10  | 20.49  | 29.23  | 40.95  | 52.00  |
| 4 | 8.11  | 20.53  | 29.24  | 41.11  | 52.01  |
| 5 | 8.09  | 20.50  | 29.25  | 41.11  | 52.07  |
| 6 | 8.10  | 20.54  | 29.36  | 41.09  | 51.96  |
| 7 | 8.08  | 20.49  | 29.18  | 41.16  | 51.84  |
| 8 | 8.09  | 20.46  | 29.22  | 40.98  | 52.03  |
| 9 | 8.10  | 20.38  | 29.30  | 41.01  | 52.11  |
| 10 | 8.10  | 20.41  | 29.19  | 41.22  | 51.98  |
| 11 | 8.09  | 20.45  | 29.26  | 41.02  | 51.94  |
| 3 | 1 | 7.87  | 20.48  | 29.12  | 41.14  | 51.79  |
| 2 | 7.86\*\* | 20.39  | 28.95  | 41.35\* | 52.18  |
| 3 | 7.95  | 20.58  | 29.00  | 41.33  | 51.85  |
| 4 | 8.00  | 20.34  | 28.88  | 40.98  | 51.90  |
| 5 | 8.07  | 20.78  | 29.18  | 40.93  | 52.12  |
| 6 | 7.92  | 20.34  | 29.33  | 41.16  | 52.12  |
| 7 | 7.95  | 20.42  | 29.28  | 40.74  | 51.78  |
| 8 | 8.10  | 20.70  | 29.14  | 40.82  | 51.89  |
| 9 | 7.97  | 20.51  | 28.96  | 41.35\* | 51.84  |
| 10 | 8.10  | 20.77  | 28.96  | 40.77  | 51.91  |
| 11 | 7.94  | 20.34  | 29.01  | 40.99  | 52.00  |
| 4 | 1 | 8.07  | 20.57  | 29.00  | 40.90  | 52.14  |
| 2 | 8.00  | 20.62  | 29.48  | 40.75  | 51.76  |
| 3 | 8.18  | 20.45  | 28.95  | 41.16  | 51.75  |
| 4 | 8.13  | 20.51  | 29.11  | 41.00  | 51.99  |
| 5 | 8.11  | 20.60  | 29.28  | 40.88  | 52.08  |
| 6 | 8.09  | 20.38  | 29.05  | 41.08  | 52.30\*\* |
| 7 | 8.02  | 20.55  | 28.90  | 41.20  | 51.80  |
| 8 | 8.10  | 20.50  | 29.33  | 40.98  | 52.24  |
| 9 | 8.09  | 20.63  | 29.17  | 41.22  | 52.16  |
| 10 | 8.00  | 20.59  | 29.05  | 40.95  | 51.83  |
| 11 | 8.16  | 20.39  | 29.28  | 40.92  | 51.90  |
| 5 | 1 | 7.94  | 20.63  | 29.12  | 41.23  | 52.18  |
| 2 | 7.99  | 20.56  | 29.49  | 40.98  | 51.87  |
| 3 | 8.11  | 20.64  | 29.17  | 40.90  | 51.91  |
| 4 | 7.91  | 20.67  | 29.61  | 41.13  | 51.87  |
| 5 | 7.97  | 20.69  | 29.57  | 41.01  | 51.96  |
| 6 | 8.08  | 20.59  | 29.30  | 41.14  | 51.89  |
| 7 | 8.19  | 20.68  | 29.38  | 41.11  | 51.86  |
| 8 | 8.06  | 20.65  | 29.64\*\* | 41.10  | 52.05  |
| 9 | 8.01  | 20.60  | 29.60  | 40.81  | 51.91  |
| 10 | 7.96  | 20.57  | 29.16  | 40.78  | 51.94  |
| 11 | 8.04  | 20.61  | 29.04  | 40.76  | 51.93  |
| 6 | 1 | 8.09  | 20.76  | 29.15  | 40.73  | 51.55\*\* |
| 2 | 8.08  | 20.51  | 29.26  | 40.94  | 51.69\*\* |
| 3 | 8.14  | 20.82  | 29.33  | 40.69  | 51.46\*\* |
| 4 | 8.05  | 20.51  | 29.08  | 40.70  | 51.90\*\* |
| 5 | 8.19  | 20.85\*\* | 29.35  | 40.79  | 51.66\*\* |
| 6 | 8.10  | 20.47  | 28.94  | 40.80  | 51.88\*\* |
| 7 | 8.10  | 20.51  | 29.22  | 40.67\* | 51.51\*\* |
| 8 | 8.00  | 20.41  | 29.07  | 40.80  | 51.82\*\* |
| 9 | 8.02  | 20.55  | 29.29  | 40.87  | 51.75\*\* |
| 10 | 8.01  | 20.54  | 28.94  | 40.88  | 51.62\*\* |
| 11 | 8.04  | 20.48  | 28.97  | 40.84  | 51.6\*\* |
| 注：表中“\*”数据表示岐离值； 表中“\*\*”数据表示离群值。 |