



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4376—2015

铜及铜合金废料 铜含量的测定 硫代硫酸钠滴定法

Copper and copper alloy scraps—Determination of copper content—
Titration method of sodium hyposulfite

2015-12-04 发布

2016-07-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国河南出入境检验检疫局、中铝洛阳铜业有限公司。

本标准主要起草人：李二伟、薛明、张淑霞、刘卫平、李国全、邢荣花。

铜及铜合金废料 铜含量的测定

硫代硫酸钠滴定法

1 范围

本标准规定了铜及铜合金废料中硫代硫酸钠滴定法测定铜含量的方法。

本标准适用于 GB/T 13587 规定的除了第Ⅶ类(含铜灰渣)之外的所有铜及铜合金废料中铜含量的测定。测定范围:30.00%~99.70%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义

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 分析实验室用水规范和试验方法

GB/T 13587 铜及铜合金废料

SN/T 1791.9—2006 进口可用作原料的废物检验检疫规程 第9部分:废有色金属

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

检验批 inspection lot

由 GB/T 13587 规定的同一类别、同一组别的铜及铜合金废料为测定化学成分而划定的取样单元。

4 方法提要

试料用硝酸溶解,在酸性($\text{pH}=3\sim 4$)介质中,碘化钾与二价铜作用析出等量的碘,以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。以消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积计算铜量。

三价铁干扰测定,用氟化物掩蔽。三价砷、锑用溴氧化消除干扰。

5 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

5.1 氟化氢铵(固体)。

5.2 氢氟酸($\rho=1.13\text{ g/mL}$)。

5.3 冰乙酸($\rho=1.05\text{ g/mL}$)。

5.4 硝酸(1+1)。

- 5.5 硫酸(1+1)。
- 5.6 溴饱和溶液。
- 5.7 氨水(1+1)。
- 5.8 冰乙酸(1+4)。
- 5.9 碘化钾溶液(200 g/L)。
- 5.10 硫氰酸钾溶液(200 g/L)。
- 5.11 淀粉溶液(10 g/L):称取 10 g 可溶性淀粉置于 200 mL 烧杯中,加入 40 mL 水搅匀,将其倒入 1 L 沸水中继续煮沸至透明,取下冷却。
- 5.12 纯铜(铜的质量分数不小于 99.95%)。
- 5.13 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0.100 0 \text{ mol/L}$]:配制:称取 250 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)置于 1 000 mL 烧杯中,用少量水溶解,加入 2 g 无水碳酸钠,移入 10 L 试剂瓶中,用煮沸并冷却的蒸馏水稀释至约 10 L,加入 1 mL 三氯甲烷,充分摇动,静置 10 d 后过滤备用。
- 标定:称取 0.300 g(精确至 0.000 1 g)纯铜(5.12)3 份。以下按 7.2 与测定试样同时进行。
- 按式(1)计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{w \times m}{V_1 \times 63.55 \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

w ——纯铜中铜的质量分数,%;

m ——纯铜片的质量,单位为克(g);

V_1 ——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);

63.55 ——铜的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

平行标定 3 份,测定值的相对误差不大于 0.1%时,取其平均值。否则重新标定。

6 试样制备

- 6.1 在每一检验批中,抽取有代表性的样品,样品应干净,无锈皮、污垢和其他杂物。如有必要,个样可用乙醚或丙酮清洗,再用酒精漂洗,然后晾干。锈皮、污垢可用适当的机械或化学方法除去。
- 6.2 在每一样品上钻取、刨取或用某些工具机制粒度不大于 1 mm 的碎屑,然后充分混合。试样量应足够满足分析项目的要求。取样用的锯、钻头、铣刀或其他刀具在使用前应绝对清洁。取样速度应适当控制,以防止样品过热而氧化。制取试样时,不能用水、油或其他润滑剂。
- 6.3 如果检验批存在成分含量不均匀的情况,按照 SN/T 1791.9—2006 附录 A 火法熔融取制样及金属含量测定方法进行。

7 分析步骤

7.1 试料

按表 1 称取试样(第 6 章),精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量

铜的质量分数/%	试料量/g
30.00~72.00	0.400
>72.00~99.70	0.300

7.2 测定

7.2.1 将试料(7.1)置于 250 mL 高型烧杯中,加入 8 mL 硝酸(5.4)[分析硅、锆、钛、锡为主成分的试样时,另加入 2 滴~10 滴氢氟酸(5.2);分析铬为主成分的试样时,另加入 5 mL~8 mL 硫酸(5.5),蒸发至近干,冷却,加入 20 mL 水加热溶解盐类],盖上表皿低温加热使其溶解,加入 2 mL 溴饱和溶液(5.6),加热并蒸发至溶液体积约为 1 mL。稍冷,用水洗涤表皿及杯壁,冷却至室温。

7.2.2 逐滴加入氨水(5.7)至氢氧化铜沉淀刚刚生成。滴加冰乙酸(5.8)至沉淀溶解并过量 1 mL。根据铁量多少加入 0.5 g~2 g 氟化氢铵(5.1)使溶液变为纯蓝色。用少量水冲洗杯壁,混匀。

7.2.3 加入 10 mL 碘化钾溶液(5.9),立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液(5.13)滴定至溶液呈淡黄色,加入 5 mL 淀粉溶液(5.11),继续滴定至淡蓝色,加入 10 mL 硫氰酸钾溶液(5.10),充分摇动,继续滴定至淡蓝色消失即为终点。

8 分析结果的计算

铜量以铜的质量分数 w_{Cu} 计,以 % 表示,按式(2)计算:

$$w_{Cu} = \frac{c \cdot V_2 \times 63.55 \times 10^{-3}}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:
 c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 V_2 ——测定时滴定试料溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 m_0 ——试料的质量,单位为克(g);
63.55 ——铜的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。
所得结果表示至小数点后第二位。

9 精密度

9.1 本标准的精密度数据是在 2012 年由 8 个实验室对 4 个测试水平共同实验所确定的。按照 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 进行统计分析,精密度见表 2。

表 2 方法精密度 %

水平范围(质量分数)	重复性限, r	再现性限, R
30.00~99.70	$r=0.145+0.001\ 23\ m$	$R=0.175+0.001\ 54\ m$
注: m 为两次测定结果的平均值。		

9.2 重复性限 r 、再现性限 R 按表 2 求得。在重复性条件下获得的两次独立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% 为前提。在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限 R ,超过再现性限 R 的情况不超过 5% 为前提。