

## 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4377—2015

### 铜及铜合金废料 杂质元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

Determination of impurities in copper and copper alloy scraps—  
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

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。

本标准主要起草单位：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：赵奇、李二伟、张淑霞、秦书平、薛明、邢荣花、李国全。

# 铜及铜合金废料 杂质元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

## 1 范围

本标准规定了铜及铜合金废料中电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍、锰、铝、铁、锌、铅、锡、钴、硅、铍、铋、镉、铬、银、砷、镁、磷、硒、碲、钛、钒、锆、钙、锑、汞 25 个元素含量的方法。

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镍、锰、铝、铁、锌、铅、锡、钴、硅、铍、铋、镉、铬、银、砷、镁、磷、硒、碲、钛、钒、锆、钙、锑、汞元素含量的多元素同时测定,也适用于其中一个元素的独立测定。

各元素测定范围见表 1。

表 1 各元素测定范围

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
Ni	0.001~14.00	Ag	0.001~1.50
Mn	0.001~14.00	As	0.001~1.00
Al	0.001~14.00	Mg	0.001~1.00
Fe	0.001~10.00	P	0.001~1.00
Zn	0.001~10.00	Se	0.001~1.00
Pb	0.002~10.00	Te	0.001~1.00
Sn	0.002~10.00	Ti	0.001~1.00
Co	0.01~10.00	V	0.001~1.00
Si	0.001~5.00	Zr	0.001~1.00
Be	0.001~3.00	Ca	0.01~1.00
Bi	0.001~3.00	Sb	0.01~1.00
Cd	0.001~3.00	Hg	0.001~0.10
Cr	0.001~2.00	—	—

## 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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

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

JJG 768 发射光谱仪检定规程

### 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

试样用混合酸或硝酸分解。在酸性介质中,试样溶液引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪,在选定的最佳测定条件下,测量其质量浓度。

### 5 试剂和材料

所用试剂均为优级,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

5.1 纯铜(铜的质量分数不小于 99.99%、待测元素的质量分数不大于 0.000 1%)。

5.2 高氯酸( $\rho=1.67\text{ g/mL}$ )。

5.3 氢氟酸( $\rho=1.13\text{ g/mL}$ )。

5.4 硝酸( $\rho=1.42\text{ g/mL}$ )。

5.5 硝酸(1+1)。

5.6 盐酸( $\rho=1.19\text{ g/mL}$ )。

5.7 盐酸(1+1)。

5.8 混合酸:盐酸(5.6)、硝酸(5.4)和水体积比(1+3+4)。

5.9 硼酸饱和溶液。

5.10 单元素标准贮存溶液:各分析元素标准贮存溶液按照 GB/T 602 规定的方法配制或使用市售标准溶液,浓度为 0.1 mg/mL。锌、镍、铅、钴、锰、铋、铁、锡、镉、铝、硅、铬为 1 mg/mL。

5.11 标准溶液

5.11.1 标准溶液 A:将标准贮存溶液(5.10)稀释为 10  $\mu\text{g/mL}$ ,并与标准贮存溶液保持一致的酸度。

5.11.2 标准溶液 B:将标准贮存溶液(5.10)稀释为 100  $\mu\text{g/mL}$ ,并与标准贮存溶液保持一致的酸度。

5.12 有证系列国家或行业标准样品。

5.13 氩气(体积分数 $\geq 99.99\%$ )。

### 6 仪器

6.1 电感耦合等离子发射光谱仪,符合 JJG 768 的要求。

6.2 分光室具有抽真空或驱气功能。

### 7 试样制备

7.1 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。

7.2 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。

7.3 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。

8 分析步骤

8.1 空白试验

随同试料做空白试验。

8.2 试料

按表 2 称取试样(第 7 章),精确至 0.000 1 g。

表 2 试料量及稀释体积

质量分数/%	试料量/g	稀释体积/mL
>0.001~0.1	1.000	100
>0.05~7.0	0.100	100
>7.0~14.0	0.100	200

8.3 试料溶液的制备

8.3.1 将试料(8.2)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL~15 mL 混合酸(5.8),盖上表皿,加热至试料完全溶解,用水洗涤表皿及杯壁,冷却。按表 2 移入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

8.3.2 含硅、锆、钛的试样:将试料(8.2)置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL~15 mL 混合酸(5.8),2 滴氢氟酸(5.3),加热(硅为待测元素时,加热温度不得超过 60 ℃)溶解。待试样溶解完全后,加入 5 mL 硼酸饱和溶液(5.9),混匀,按表 2 移入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即转移到原聚四氟乙烯烧杯中。

8.3.3 含铬的试样:将试料(8.2)置于 150 mL 烧杯中,加入 5 mL~10 mL 硝酸(5.5),3 mL~5 mL 高氯酸(5.2),盖上表皿,加热使试样溶解并蒸发至冒高氯酸烟(约 1 min~2 min)使溶液澄清,取下冷却,用水洗涤表皿及杯壁,按表 2 移入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

8.3.4 含银的试样:将试料(8.2)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL~15 mL 混合酸(5.8),盖上表皿,加热至试料完全溶解,用水洗涤表皿及杯壁,补加 10 mL 盐酸(5.6),冷却。按表 2 移入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

注:称取 1.000 0 g 试样,银的质量分数大于 0.3%时,加入 10 mL 硝酸(5.5)溶解试料。

8.4 工作曲线溶液的配制

8.4.1 配制原则

互有化学干扰、产生沉淀及互有光谱干扰的元素应分组配制。

## SN/T 4377—2015

## 8.4.2 工作曲线 I ——待测元素质量分数 0.001%~0.1%

称取高纯铜 0.5 g~1.0 g 于一组 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 混合酸(5.8),盖上表皿,加热至完全溶解,煮沸除去氮的氧化物,用水洗涤表皿及杯壁,冷却,移入一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL, 1.00 mL, 5.00 mL, 10.00 mL 标准溶液 A(5.11.1), 5.00 mL, 10.00 mL 标准溶液 B(5.11.2), (配制银曲线时补加 10 mL 盐酸 5.6)用水稀释至刻度,混匀(根据所测元素的含量范围,从工作曲线中选择适当的 3 个~4 个点用以分析)。

## 8.4.3 工作曲线 II ——待测元素质量分数大于 0.05%至表 1 测定上限

加入 0 mL, 5.00 mL, 10.00 mL 标准溶液 A(5.11.1), 1.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 7.00 mL, 10.00 mL 标准贮存溶液(5.10)于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 10 mL 混合酸[配制银曲线时改为加入 10 mL 盐酸(5.6)],用水稀释至刻度,混匀。(根据所测元素的含量范围,从工作曲线中选择适当的 3 个~4 个点用以分析)。

## 8.4.4 标准样品系列溶液

选择与待测试样基体一致、含量相近的有证标准样品,称取与待测试样相同的量,随同试料制备标准样品系列溶液。

## 8.5 测定

8.5.1 仪器测定条件(参见附录 A)。测定磷元素时,光室通氩气或氮气 12 h 以上或抽真空。

8.5.2 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪,在各元素选定的波长处,测量按质量分数高低选择的工作曲线(8.5)的光谱强度,当工作曲线线性  $r \geq 0.999$  时,进行试料溶液(8.4)的测定,检查各元素谱线的背景并在适当的位置进行背景校正,由计算机自动给出各元素的质量浓度。

## 9 分析结果的计算

按式(1)计算各被测元素(x)的含量,以质量分数表示:

$$w(x) = \frac{(\rho_1 - \rho_0)V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$w(x)$  ——各被测元素的质量分数, %;

$\rho_0$  ——空白溶液的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$\rho_1$  ——试样溶液的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$V$  ——试样溶液总体积,单位为毫升(mL);

$m$  ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果表示 2 位有效数字。当结果  $\geq 1.00\%$  时表示至小数点后 2 位。

## 10 精密度

10.1 本标准的精密度数据是在 2012 年由 8 个实验室对不同元素 3 个~5 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 3。

表 3 方法精密度

%

Ni	水平范围(质量分数) 0.001~0.20	重复性限 $r$	$\lg r = -1.013 + 0.877 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.161 + 0.558 \lg m$
Ni	水平范围(质量分数) >0.20~14.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.215 + 0.496 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.839 + 0.907 \lg m$
Mn	水平范围(质量分数) 0.001~0.20	重复性限 $r$	$\lg r = -0.927 + 0.918 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.839 + 0.908 \lg m$
Mn	水平范围(质量分数) >0.20~14.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.21 + 0.601 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.102 + 0.532 \lg m$
Al	水平范围(质量分数) 0.001~0.20	重复性限 $r$	$\lg r = -0.969 + 0.934 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.945 + 0.868 \lg m$
Al	水平范围(质量分数) >0.20~14.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.233 + 0.617 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.169 + 0.608 \lg m$
Fe	水平范围(质量分数) 0.001~0.30	重复性限 $r$	$\lg r = -1.053 + 0.860 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.940 + 0.856 \lg m$
Fe	水平范围(质量分数) >0.30~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.275 + 0.719 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.149 + 0.681 \lg m$
Zn	水平范围(质量分数) 0.001~0.10	重复性限 $r$	$\lg r = -1.151 + 0.852 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.07 + 0.832 \lg m$
Zn	水平范围(质量分数) >0.10~10.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.320 + 0.625 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.221 + 0.616 \lg m$
Pb	水平范围(质量分数) 0.002 0~0.20	重复性限 $r$	$\lg r = -1.252 + 0.801 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.183 + 0.754 \lg m$
Pb	水平范围(质量分数) >0.20~10.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.256 + 0.745 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.167 + 0.742 \lg m$
Sn	水平范围(质量分数) 0.002~0.20	重复性限 $r$	$\lg r = -0.979 + 0.924 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.896 + 0.911 \lg m$
Sn	水平范围(质量分数) >0.20~10.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.31 + 0.689 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.945 + 0.868 \lg m$
Co	水平范围(质量分数) 0.01~10.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.261 + 0.650 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.076 + 0.658 \lg m$
Si	水平范围(质量分数) 0.001~0.03	重复性限 $r$	$\lg r = -0.423 + 1.132 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.365 + 1.123 \lg m$
Si	水平范围(质量分数) >0.03~5.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.177 + 0.605 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.080 + 0.628 \lg m$
Be	水平范围(质量分数) 0.001~3.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.313 + 0.735 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.117 + 0.741 \lg m$
Bi	水平范围(质量分数) 0.001~3.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.309 + 0.804 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.148 + 0.778 \lg m$



表 3 (续)

%

Cd	水平范围(质量分数) 0.001~0.05	重复性限 $r$	$\lg r = -0.808 + 0.981 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.777 + 0.921 \lg m$
Cd	水平范围(质量分数) >0.05~3.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.213 + 0.455 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.087 + 0.498 \lg m$
Cr	水平范围(质量分数) 0.001~2.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.298 + 0.809 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.130 + 0.775 \lg m$
Ag	水平范围(质量分数) 0.001~1.50	重复性限 $r$	$\lg r = -1.282 + 0.776 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.100 + 0.785 \lg m$
As	水平范围(质量分数) 0.001~0.01	重复性限 $r$	$\lg r = -1.201 + 0.852 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.114 + 0.811 \lg m$
As	水平范围(质量分数) >0.01~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.040 + 0.863 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.114 + 0.811 \lg m$
Mg	水平范围(质量分数) 0.001~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.230 + 0.851 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.070 + 0.840 \lg m$
P	水平范围(质量分数) 0.001~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.163 + 0.842 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.972 + 0.827 \lg m$
Se	水平范围(质量分数) 0.001~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.081 + 0.821 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.922 + 0.823 \lg m$
Te	水平范围(质量分数) 0.001~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.170 + 0.836 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.013 + 0.826 \lg m$
Ti	水平范围(质量分数) 0.001~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.250 + 0.671 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.074 + 0.677 \lg m$
V	水平范围(质量分数) 0.001~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.043 + 0.873 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.885 + 0.852 \lg m$
Zr	水平范围(质量分数) 0.001~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.370 + 0.551 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.095 + 0.656 \lg m$
Ca	水平范围(质量分数) 0.01~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.20 + 0.687 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.043 + 0.692 \lg m$
Sb	水平范围(质量分数) 0.01~1.00	重复性限 $r$	$\lg r = -1.169 + 0.799 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -1.015 + 0.782 \lg m$
Hg	水平范围(质量分数) 0.001~0.10	重复性限 $r$	$\lg r = -0.886 + 0.943 \lg m$
		再现性限 $R$	$\lg R = -0.809 + 0.903 \lg m$
注: $m$ 为两次测定结果的平均值。			

10.2 重复性限  $r$ 、再现性限  $R$  按表 3 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。

附 录 A  
(资料性附录)

电感耦合等离子光谱仪测定条件

等离子光谱仪的测定条件分别见表 A.1 和表 A.2,其中的工作条件是典型的,可根据不同仪器特点,对给定工作条件作适当调整,以获得最佳效果。

表 A.1 仪器设定条件

功率/W	辅助气流量/(L/min)	雾室压力/psi	泵速/(r/min)	积分时间/s
1 150	0.5	25	100	5~30

表 A.2 各元素分析线选择

元素	P	Ag	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn
波长/nm	178.28	328.06	190.24	206.83	189.04	259.94	231.60	220.35	189.98
元素	V	Zn	Mn	Ca	Se	Te	Al	Si	Co
波长/nm	310.23	206.20	257.61	317.93	196.09	214.28	396.15	288.15	228.61
元素	Ti	Mg	Be	Zr	Cr	Cd	Hg	—	—
波长/nm	334.94	285.21	314.10	339.19	267.71	226.50	194.22	—	—
注: 镍、锰质量分数大于 3%时,波长选择为: Ni 341.47 nm、Mn 279.48 nm。									

\_\_\_\_\_