



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3469.1—2013

进口粗炼或烧结物料中铜含量的测定 短碘量法

Determination of copper content in crude refining of copper and copper-based
sintered mineral for import—Short iodometric method

2013-03-01 发布

2013-09-16 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

本部分为 SN/T 3469 的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位：中华人民共和国新疆出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：吕新明、王成、张金龙、王琳琳、刘俊、迪里拜尔、牟锬、王东、宁海龙。

进口粗炼或烧结物料中铜含量的测定 短碘量法

1 范围

SN/T 3469 的本部分规定了进口粗炼或铜烧结物料中铜含量的测定方法。

本部分适用于进口粗炼或铜烧结物料中铜含量的测定,测定范围 5%~30%。

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 6682—2008 分析实验用水规格和试验方法

3 方法提要

试样经盐酸、硝酸和溴水溶解,用乙酸铵溶液调节溶液的 pH 值为 3.0~4.0,用氟化氢铵掩蔽铁,加入碘化钾与二价铜作用,生成难溶于稀酸的 CuI ,并析出与铜等当量的 I_2 ,析出的碘以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,计算试样中铜的含量。

4 试剂和材料

除非另有说明,所用的试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682—2008 规定的二级水。

4.1 碘化钾。

4.2 铜片($\geq 99.99\%$):将铜片放入微沸的冰乙酸(1+3,体积比)水溶液中,微沸 1 min,取出后用水和无水乙醇分别冲洗两次以上,在 100 °C 烘箱中烘 4 min,冷却,置于磨口瓶中备用。

4.3 无水乙醇。

4.4 氟化氢铵。

4.5 硫氰酸钾。

4.6 饱和溴水。

4.7 盐酸($\rho=1.19 \text{ g/mL}$)。

4.8 硝酸($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)。

4.9 冰乙酸($\rho=1.05 \text{ g/mL}$)。

4.10 氢氟酸($\rho=1.14 \text{ g/mL}$)。

4.11 硫酸($\rho=1.84 \text{ g/mL}$)。

4.12 乙酸铵溶液(300 g/L):称取 90 g 乙酸铵,置于 400 mL 烧杯中,加入 150 mL 水和 100 mL 冰乙酸,溶解后,用水稀释至 300 mL,混匀。

4.13 淀粉溶液(5 g/L)。

4.14 三氯化铁溶液(100 g/L)。

4.15 氟化氢铵饱和溶液。

4.16 铜标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 铜片(4.2),置于 200 mL 锥形烧杯中,缓慢加入 40 mL 硝酸(4.8),盖上表皿,置于电热板上低温处,加热使其完全溶解,取下,用水洗涤表皿及杯壁,冷至室温。将溶液移入 500 mL 容量瓶中,用水洗涤烧杯,洗涤液并入容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液 1 mL 含 2.0 mg 铜。

4.17 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.04 \text{ mol/L}]$:称取 100 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 L 烧杯中,加入 500 mL 无水碳酸钠(4 g/L)溶液,移入 10 L 棕色试剂瓶中,用煮沸并冷却得蒸馏水稀释至 10 L,静置 1 周。

硫代硫酸钠标准溶液的标定:移取 50.00 mL 铜标准贮存溶液(4.16)于 300 mL 锥形烧瓶中,加入 5 mL 硝酸(4.8),于电热板上低温加热,蒸发至溶液体积约至 1 mL,取下稍冷,用约 30 mL 水吹洗杯壁,冷至室温。加入 1 mL 三氯化铁溶液(4.14),滴加乙酸铵溶液(4.12)至红色不再加深并过量 3 mL~5 mL,然后滴加氟化氢铵饱和溶液(4.15)至红色消失并过量 1 mL,混匀,此时应保证溶液的 pH 值在 3.0~4.0 之间。加入 2 g~3 g 碘化钾(4.1)摇动溶解,立即用硫代硫酸钠标准溶液(4.17)滴定,滴至浅黄色,加入 2 mL 淀粉溶液(4.13),继续滴定至浅蓝色刚好消失即为终点,硫代硫酸钠标准溶液每隔一周必须重新标定一次。

按式(1)计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{c_0 \times V_1}{m \times V_2} \dots\dots\dots (1)$$

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);
 - c_0 ——铜标准贮存溶液质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
 - V_1 ——移取铜标准贮存溶液体积,单位为毫升(mL);
 - m ——铜摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
 - V_2 ——铜标准贮存溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL)。
- 平行标定两人 8 次,其极差不大于 $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 取其平均值,否则重新标定。

5 试样

样品粒度应不大于 0.082 mm。
样品应在 100 ℃~105 ℃烘 1 h,置于干燥器中,冷却至室温备用。

6 分析步骤

6.1 试料

按表 1 称取试料,精确至 0.000 1 g。

表 1 试料称样量

铜含量 %	试料重 g
5.00~15.00	0.80
>15.00~30.00	0.40

6.2 试料的处理

将试料(6.1)置于 300 mL 锥形烧瓶中,用少量水润湿,加入 15 mL 盐酸(4.7)置于电热板上低温加

热 10 min~15 min,取下稍冷,加入 5 mL 硝酸(4.8)和 5 mL 饱和溴水(4.6),再加入 0.5 g 氟化氢铵(4.4),混匀,低温加热蒸至近干,冷却。随同做空白试验。

注 1: 若试料中硫含量较高时,先用浓盐酸溶解试样低温加热 3 min~5 min,可使试样中的硫以硫化氢形式析出。

注 2: 若试料中硅含量较高时可加 5 mL~10mL 氢氟酸(4.10)。

注 3: 若样品溶解不完全时可加 5 mL 硫酸(4.11),加热至冒白烟。

6.3 滴定

用 30 mL 水冲洗烧瓶壁,置于电热板上煮沸,使可溶性盐类完全溶解,取下冷至室温。滴加乙酸铵溶液(4.12)至红色不再加深并过量 3 mL~5 mL,然后滴加氟化氢铵饱和溶液(4.15)至红色消失并过量 1 mL,保证溶液的 pH 值在 3.0~4.0 之间,混匀。加入 2 g~3 g 碘化钾(4.1)摇动溶解,立即用硫代硫酸钠标准溶液(4.17)滴定,滴至浅黄色,加入 2 mL 淀粉(4.13)溶液(当试样中铜含量较高时,可再加入 2 g 左右的硫氰化钾,使终点易于观察),继续滴定至浅蓝色刚好消失即为终点。

6.4 结果的计算

按式(2)计算铜元素的含量,以质量分数表示:

$$w = \frac{c(V_s - V_0) \times 0.063\ 55}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w ——被测元素的质量分数,%;

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_s ——测定时,滴定试料溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——测定时,滴定空白试料溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

0.063 55——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.00 \text{ mol/L}$]相当的质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

计算结果表示到小数点后两位。

注 1: 若试料铁含量极少时,需补加 1 mL 三氯化铁溶液(4.14)。

注 2: Fe^{3+} 能氧化 I^- ,对测定有干扰,加入氟化氢铵可以很好的掩蔽其干扰。

注 3: 碘化钾在酸度很大的溶液中,易被空气氧化,使结果偏高;在酸度过小时反应很慢,终点不易看清。溶液的 pH 值应该控制在 3.0~4.0 之间。

注 4: 为了防止碘的挥发,在加碘化钾前,溶液需冷却至室温,并应立即进行滴定。

注 5: 样品中铅、钒含量较高时,为更好观察终点,需要提前加淀粉。

7 精密度

由 7 个实验室对 2 个水平的试样进行方法精密度试验,结果见表 2。

表 2 精密度数据

%

铜含量	重复性限 r	再现性限 R
6.92	0.12	0.18
25.80	0.16	0.46