

YS/T XXXX.5-201X

ICS 73.060

D 42

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

铅冶炼分银渣化学分析方法

第5部分：铋含量的测定

火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

Methods for chemical analysis of silver separating residue from lead smelting—

 Part 5：Determination of bismuth content—Flame atomic absorption spectrometric method and Na2EDTA titration method

 (预审稿)

前言

YS/T XXXX-201X 《铅冶炼分银渣化学分析方法》分为7个部分：

——第1部分：金和银含量的测定 火试金法；

——第2部分：铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法；

——第3部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法；

——第4部分：锑含量的测定 火焰原子吸收光谱法和硫酸铈滴定法；

——第5部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法；

——第6部分：铅、铜、锑和铋含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第7部分：砷含量的测定。

本部分为YS/TXXXX-201X的第5部分。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本标准负责起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司。

本部分起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、广东省韶关市质量计量监督检测所、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂。

本部分参加起草单位：株洲冶炼集团股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、浙江富冶集团有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、北矿检测技术有限公司、贵研铂业股份有限公司、富民薪冶工贸有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、江西铜业铅锌金属有限公司

本部分主要方法1主要起草人：左鸿毅、 师世龙、蔡晖、袁齐、邱伟明、伏志宏、肖娟、张萍、吕茜茜、程浩宇、邵从和、龚昌合、（富冶）、李莎莎、栾绍玉、王洪栋、 张全胜、魏文、（紫金）、蒯丽君、张威、刘玮、赵文虎、杨洋、夏泽红、李艳萍、胡花苗、李艳萍、易嘉、朱志远、周婷、熊旻烨、唐华全、张鑫。

铅冶炼分银渣化学分析方法

第5部分：铋含量的测定

火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

方法1 火焰原子吸收光谱法

1 范围

本部分规定了铅冶炼分银渣中铋含量的测定方法。

本部分适用于铅冶炼分银渣中铋含量的测定。测定范围:0.10 %～5.0 %。

2 方法提要

试样用盐酸、硝酸、高氯酸溶解，加入氢溴酸挥发除去砷、锑、锡等杂质元素，在稀盐酸介质中，于原子吸收光谱仪波长223.1nm处，使用空气-乙炔火焰， 测量铋的吸光度，用工作曲线法计算铋含量。

3 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 氟化铵。

3.2 盐酸（ρ1.19 g/mL）。

3.3 硝酸（ρ1.42 g/mL）。

3.4 高氯酸（ρ1.67 g/mL）。

3.5 氢溴酸（ρ 1.49 g/mL）。

3.6 硝酸（1+1）。

3.7 酒石酸-盐酸溶液：10 g酒石酸溶于500 mL水中，再加入100 mL盐酸（3.2），用水稀释至1000 mL。

3.8 铋标准贮存溶液：称取0.500 0g金属铋（*w*Bi ≥99.99 %）于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（3.5 ）加热至溶解完全，煮沸驱除氮的氧化物，取下冷却至室温移入500 mL容量瓶中，加入50 mL硝酸（3.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铋。

3.9 铋标准溶液：移取25.00 mL铋标准贮存溶液（3.8）于250 mL容量瓶中，加入25 mL硝酸（3.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg铋。

**4 仪器**

原子吸收光谱仪，附铋空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——特征浓度：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，铋的特征质量浓度不大于0.2 µg/mL。

——精密度：用最高标浓度准溶液测量10次，其吸光度的标准偏差应不超过其平均吸光度的1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零浓度”标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的0.5%。

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分为5段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于0.7。

**5 试样**

5.1 试样粒度应不大于0.096 mm。

5.2 试样应在105℃±5℃烘干2 h，并置于干燥器中冷到室温备用。

**6试验步骤**

6.1 试料

 称取0.20 g试样，精确至0.000 1 g。

6.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

6.3 空白实验

 随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料（6.1））置于300 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（3.2），盖上表面皿，低温加热溶解约20 min，加入5 mL硝酸（3.3 ），继续低温加热溶解至小体积，加入5 mL高氯酸（3.4 ），加热至冒高氯酸浓白烟2 min左右，取下，稍冷。加入10 mL氢溴酸（ 3.5）继续加热，至再次冒起浓白烟至近干，取下，稍冷。（注：如果锑含量高，如此重复操作一次）。加入20 mL盐酸（3.2）溶解盐类至溶液透亮，取下稍冷。用酒石酸-盐酸溶液（3.7）吹洗表面皿及杯壁至体积约50 mL，加热煮沸使可溶性盐类溶解，取下，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，并用酒石酸-盐酸溶液（3.7）稀释至刻度，混匀, 澄清。

6.4.2 试液分取

根据表1分取试液，置于100 mL容量瓶中，用酒石酸-盐酸溶液溶液（3.7）稀释至刻度，混匀。

表1 试液分取体积及再定容体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铋质量分数/% | 分取体积/mL | 再定容体积/ mL |
| 0.10～0.80 | 25 | 50 |
| >0.80～5.0 | 15.00 | 200 |

6.4.3 使用空气－乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处，以水调零，与标准溶液系列同时，测定试液中铋的吸光度，减去空白试验溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的铋浓度。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 移取0、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL铋标准溶液（3.9 ），分别置于一组100 mL容量瓶中，各加入5 mL盐酸（3.2），用酒石酸-盐酸溶液（3.7）稀释至刻度，混匀。该标准溶液对应的铋的浓度为0.00 ug/ mL、1.00 ug/ mL、2.00 ug/ mL、4.00 ug/ mL、6.00 ug/ mL、8.00 ug/mL。

6.5.2 使用空气－乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处，以水调零，测定系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以铋的浓度为橫坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

**7 分析结果的计算**

铋含量以铋的质量分数*w*Bi计，按式(1)计算：

Bi = %………………………………（1）

式中：

*ρ*——自工作曲线上查得的测定溶液中铋的浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ*0——自工作曲线上查得的空白溶液中铋的浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V* —— 试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*1—— 分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*2 ——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*—— 试料的质量，单位为克（g）；

计算结果表示到小数点后两位。

8 精密度

8.1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，在以下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：

表 2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi*/% | 0.155 | 0.938 | 2.254 | 3.557 | 4.917 |
| *r /* ％ | 0.022 | 0.062 | 0.162 | 0.186 | 0.27 |

8.2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，在以下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*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi*/% | 0.155 | 0.938 | 2.254 | 3.557 | 4.917 |
| *R*/% | 0.033 | 0.095 | 0.186 | 0.264 | 0.350 |

**方法2 Na2EDTA滴定法**

9 范围

本部分规定了铅冶炼分银渣中铋含量的测定方法。

本部分适用于铅冶炼分银渣中铋含量的测定。测定范围:5.00 %～50.00 %。

10 方法提要

试料用硝酸、盐酸、高氯酸分解，氢溴酸挥发除去砷、锑、锡。用酒石酸、抗坏血酸、硫脲掩蔽少量的锑、锡、砷、铁、铜等元素，于pH1.5~pH2.0时，以二甲酚橙为指示剂，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定。

11 试剂

11.1 盐酸（ρ1.19 g/mL）。

11.2 硝酸（ρ1.42 g/mL）。

11.3 高氯酸（ρ1.67 g/mL）。警告：易爆品，小心操作。

11.4 氢溴酸（ρ1.49 g/mL）。

11.5 硝酸（1+1）。

11.6 硝酸（4+96）。

11.7 氟化氢铵溶液（100 g/L）。

11.8 酒石酸溶液（200 g/L）。

11.9 酒石酸-硝酸溶液（200 g酒石酸 加入到800 mL硝酸（11.5）中，用水稀释至1 000 mL）。

11.10 抗坏血酸溶液（50 g/L），现配。

11.11 饱和硫脲溶液。

11.12 乙酸钠溶液（200 g/L）

11.13 乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA）标准滴定溶液（0.010 mol/L）:

11.13.1 配制：称取3.7 g Na2EDTA置于100 mL烧杯中，加水微热溶解，加水稀释至1 000 mL ，混匀，放置3天后标定。

11.13.2 标定：称取0.100 0克金属铋(*w*Bi ≥99.99 %)四份于500 mL三角烧杯中，加20 mL硝酸(11.5)，盖上表面皿，低温加热溶解至完全，煮沸赶尽氮的氧化物，取下冷却至室温，用硝酸（11.6）吹洗表面皿和杯壁，加入150 mL水、5 mL酒石酸溶液（11.8），摇匀， 10 mL饱和硫脲溶液（11.11）, 用乙酸钠溶液（11.12）和硝酸（11.6）调节至pH1.5~pH2.0，摇匀，加入2 mL抗坏血酸（11.10）、用Na2EDTA标准滴定溶液（11.13）滴定至黄色变浅，加入2滴二甲酚橙指示剂（11.14），继续用Na2EDTA标准滴定溶液（11.13）滴定至紫红色变为亮黄色为终点。同时做空白试验。

按式（2）计算Na2EDTA标准滴定溶液的浓度：

 *c* =………………………………………(2)

（公式不对，我改不了。下标要接方法1往下编）

式中：

*c* ——Na2EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

*m*1 ——称取金属铋的质量，单位为克（g）；

*V*1 ——标定时消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*V*0——标定时空白溶液所消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

208.9——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

平行标定四份，所得结果保留四位有效数字，其极差值不大于4×10-5 mol/L时，取其平均值。否则重新标定。

11.14 二甲酚橙指示剂（2g/L）

12 试样

12.1 试样粒度小于0.096 mm。

12.2 试样应在105℃±5℃烘干2 h，并置于干燥器中冷到室温备用。

13 试验步骤

13.1 试料

按照表4称取试样，精确至0.000 1g。

表4 称样量和分取量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铋质量分数/% | 称样量/g | 分取量/mL |
| 5.0~10.0 | 0.50 | 50.00 |
| ＞10.0~25.0 | 0.50 | 25.00 |
| ＞25.0~50.0 | 0.25 | 25.00 |

13.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

13.3 空白实验

随同试料做空白实验。

13.4 测定

13.4.1 将试料（13.1）置于300 mL烧杯中，用少量水润湿。加入15 mL盐酸（11.1 ），盖上表面皿，加热溶解10 min，加入5 mL硝酸（11.2 ），继续加热至体积约10 mL时加入约1 mL氟化氢铵溶液（11.7 ）；加热至体积约为5 mL时加入10 mL高氯酸（11.3 ），继续加热至冒浓白烟3 min后时取下稍冷，加入10 mL氢溴酸（11.4），移至电热板低温处继续加热至氢溴酸颜色褪去；取下稍冷，再加入5 mL氢溴酸（11.4），移至电热板低温处继续加热至氢溴酸颜色褪去，取下稍冷，加入20 mL硝酸-酒石酸溶液（11.9 ），盖上表面皿，加热微沸2 min后取下，用硝酸（11.6）吹洗表面皿及杯壁至体积约50 mL，继续煮沸至盐类溶解，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，并用硝酸（11.6）稀释至刻度，混匀，立即干过滤。弃去初滤液，保留中段液。

13.4.2 根据表1分取滤液于500 mL三角烧杯中，加水150 mL，加入10 mL饱和硫脲溶液（11.11），混匀，用乙酸钠溶液（11.12）和硝酸（11.6）调节至pH1.5~pH2.0（每加入一种试剂均需摇匀），加入2 mL抗坏血酸（11.10）、用Na2EDTA标准滴定溶液（11.13）滴定至黄色变浅，加入2滴二甲酚橙指示剂（11.14），继续用Na2EDTA标准滴定溶液（11.13）滴定至紫红色变为亮黄色为终点。

14 分析结果的计算

铋含量以铋的质量分数*w*Bi计，按式（3）计算：

 %………………………………… (3)

式中：（公式不对，我改不了）

*c*——Na2EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*2——滴定试样溶液时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3——滴定空白溶液时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4——试样溶液的总体积，单位为毫升（mL）；

*m*0——试样的质量，单位为克（g）；

*V*5——分取试样溶液的体积，单位为毫升（mL）；

208.9——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

 计算结果保留到小数点后两位。

15 精密度

15.1 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，在以下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求得：

表5 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Bi/ % |  |  |  |  |  |
| *r*/ % |  |  |  |  |  |

15.2 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，在以下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*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法求得：

表6 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Bi/ % |  |  |  |  |  |
| *R*/ % |  |  |  |  |  |

16 试验报告

试验报告至少给出以下几个方面的内容：

——试样；

——使用的标准（YS/T xxxx.5-201x）；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——测定中观察到的异常现象；

——试验日期。