



中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.1—2010
代替 GB/T 14353.1—1993

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 1 部分：铜量测定

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ores—
Part 1: Determination of copper content

2010-11-10 发布

2011-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

GB/T 14353《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》分为 18 个部分：

- 第 1 部分：铜量测定；
- 第 2 部分：铅量测定；
- 第 3 部分：锌量测定；
- 第 4 部分：镉量测定；
- 第 5 部分：镍量测定；
- 第 6 部分：钴量测定；
- 第 7 部分：砷量测定；
- 第 8 部分：铋量测定；
- 第 9 部分：钼量测定；
- 第 10 部分：钨量测定；
- 第 11 部分：银量测定；
- 第 12 部分：硫量测定；
- 第 13 部分：镓量、铟量和铊量测定；
- 第 14 部分：锗量测定；
- 第 15 部分：硒量测定；
- 第 16 部分：碲量测定；
- 第 17 部分：铼量测定；
- 第 18 部分：铜量、铅量、锌量、钴量和镍量测定。

本部分为 GB/T 14353 的第 1 部分。

本部分代替 GB/T 14353.1—1993《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 铜的测定》。

本部分与 GB/T 14353.1—1993 相比，主要变化如下：

- 增加了警示、警告内容；
- 修改了试样干燥温度；
- 增加了氯化铵-氨水分离碘量法；
- 删除了原标准第一篇 乙二胺底液极谱法，第二篇 氢氧化铵-氯化铵底液极谱法，第四篇 双环己酮草酰二脲光度法。

本部分附录 A 为资料性附录。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分起草单位：陕西省地质矿产实验研究所。

本部分主要起草人：郭巨权、熊英、郝辉。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14353.1—1993。

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

第1部分:铜量测定

警示:使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分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

GB/T 14353 的本部分规定了铜矿石、铅矿石和锌矿石中铜量的测定方法。

本部分适用于铜矿石、铅矿石和锌矿石中铜量的测定。

测定范围:火焰原子吸收分光光度法 0.001%~5%的铜,氯化铵-氨水分离碘量法 0.05%~12.5%的铜。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 14353 的本部分的引用而成为本部分的条款,凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

3 火焰原子吸收分光光度法

3.1 原理

试剂经盐酸、硝酸、硫酸分解,在盐酸介质中,使用空气-乙炔火焰,于波长 324.7 nm 处,用原子吸收分光光度计测量吸光度,计算铜量。

3.2 试剂

本部分除非另有说明,在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

3.2.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.2.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.2.3 盐酸(1+1)。

3.2.4 硝酸(1+1)。

3.2.5 盐酸(5+95)。

3.2.6 铜标准溶液的配制:

- 铜标准储备溶液[$\rho(\text{Cu})=1.00 \text{ mg/mL}$]:称取 0.500 0 g 金属铜(>99.99%),置于 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加入 10 mL 硝酸(3.2.4),微热,待全部溶解后,取下冷却,加水溶解铜盐,用水洗去表面皿,冷却后移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀;
- 铜标准溶液[$\rho(\text{Cu})=100.0 \mu\text{g/mL}$]:分取 25.00 mL 铜标准储备溶液[3.2.6a)],置于 250 mL 容量瓶中,用盐酸(3.2.5)稀释至刻度,摇匀;
- 铜标准溶液[$\rho(\text{Cu})=20.0 \mu\text{g/mL}$]:分取 50.00 mL 铜标准溶液[3.2.6b)],置于 250 mL 容量瓶中,用盐酸(3.2.5)稀释至刻度,摇匀。

3.3 仪器

3.3.1 原子吸收分光光度计,附铜空心阴极灯。

3.3.2 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

3.4 试样

3.4.1 按照 GB/T 14505 的相关规定,加工试样的粒径应小于 97 μm。

3.4.2 试样在 60 °C~80 °C 烘箱中干燥 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

根据试样中铜量,按表 1 称取试料量,精确至 0.1 mg。

表 1 试料量

铜量/%	试料量/g	分取试液体积/mL
0.001~0.1	0.5	—
>0.1~0.5	0.5	10.00
>0.5~2	0.2	5.00
>2~5	0.1	5.00

3.5.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

3.5.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

3.5.4 试料分解

3.5.4.1 将试料(3.5.1)置于 100 mL 烧杯中,加入适量水润湿,加入 15 mL 盐酸(3.2.1),盖上表面皿,置电热板上加热 15 min~20 min,加入 5 mL 硝酸(3.2.2),继续加热至试料分解完全(如有黑色残渣应加入数滴氢氟酸或少量氟化铵助溶),用少量水洗去表面皿,蒸发至干。

3.5.4.2 趁热加入 5 mL 盐酸(3.2.3)溶解残渣,用水冲洗杯壁,继续加热至溶液清澈,冷却,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.5.4.3 根据试料中铜量,按表 1 分取试液,置于 50 mL 容量瓶中,用盐酸(3.2.5)稀释至刻度,摇匀。

3.5.5 校准溶液系列配制

分取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 铜标准溶液[3.2.6b)]或 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铜标准溶液[3.2.6c)](视试样中铜量而定),分别置于一组 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(3.2.3),用水稀释至刻度,摇匀。

3.5.6 测定

警告:应按照原子吸收分光光度计的使用规定点燃或熄灭空气-乙炔火焰,以避免可能引起的爆炸危险。

用原子吸收分光光度计,参照仪器工作条件(参见附录 A),调整仪器参数至最佳状态。分别测量校准系列溶液和试料溶液的吸光度值,同时进行空白试验溶液和验证试验溶液的测定。

3.5.7 校准曲线绘制

以铜量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线,从校准曲线上得到相应的铜量。

3.6 结果计算

铜量以质量分数 $w(\text{Cu})$ 计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w(\text{Cu}) = \frac{(m_1 - m_0)V \times 10^{-6}}{mV_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上得到分取试料溶液中的铜量,单位为微克(μg);

m_0 ——从校准曲线上得到空白试验溶液中的铜量,单位为微克(μg);

V ——试料溶液总体积,单位为毫升(mL);

m ——试料量,单位为克(g);

V_1 ——分取试料溶液体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示为:0.00×、0.××、×.××。

3.7 精密度

火焰原子吸收分光光度法测定铜量的精密度见表2。

表2 火焰原子吸收分光光度法测定铜量的精密度

%

元 素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Cu	0.005~1.73	$r=0.000\ 8+0.056\ 5m$	$R=0.003\ 0+0.118\ 9m$
注:精密度由4个实验室对4个水平的试样进行试验确定。			

4 氯化铵-氨水分离碘量法

4.1 原理

试料经盐酸、硝酸分解,在大量氯化铵的存在下,用氨水小体积沉淀分离铁、锰等元素。用冰乙酸制备成pH3.5~pH4的溶液,加入碘化钾与二价铜作用,析出的碘用淀粉作指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定铜量。

4.2 反应式



4.3 试剂

本部分除非另有说明,在分析中均使用分析纯试剂和符合GB/T 6682的分析实验室用水。

4.3.1 氯化铵。

4.3.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.3.3 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

4.3.4 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

4.3.5 冰乙酸(ρ 1.05 g/mL)。

4.3.6 氨水-氯化铵溶液:

取2 mL氨水(4.3.4)和2 g氯化铵(4.3.1)用水溶解,稀释至100 mL。

4.3.7 碘化钾溶液(500 g/L),用棕色瓶储存。

4.3.8 硫氰酸钾溶液(200 g/L)。

4.3.9 铜标准溶液[$\rho(\text{Cu})=1.00\ \text{mg/mL}$]。

称取0.500 0 g金属铜(>99.99%),置于250 mL烧杯中,盖上表面皿,沿杯壁加入10 mL硝酸(1+1),微热,待全部溶解后,取下冷却,加水溶解铜盐,用水洗去表面皿,冷却后移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.3.10 硫代硫酸钠标准溶液[$\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=2.5\ \text{g/L}$]的配制与标定:

a) 配制:称取2.5 g硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)于1 000 mL刚煮沸并冷却的水中,加入0.1 g碳酸钠,摇匀,存储于棕色瓶中;

b) 标定:分取10.00 mL铜标准溶液(4.3.9)于125 mL三角瓶中,滴加氨水(4.3.4)至蓝色刚出现,加入4 mL冰乙酸(4.3.5),摇匀。再加入2 mL碘化钾溶液(4.3.7),用硫代硫酸钠标准溶液(4.3.10)滴定至淡黄色,加入1 mL淀粉溶液(4.3.11)及2 mL硫氰酸钾溶液(4.3.8),继续滴定至蓝色消失即为终点,同时标定三份。由式(2)计算硫代硫酸钠标准溶液对铜的滴定度 T 。

$$T = \frac{\rho_B V_B}{V - V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

T ——硫代硫酸钠标准溶液对铜的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

ρ_B ——铜标准溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_B ——分取铜标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——滴定铜标准溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的平均体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后三位。

4.3.11 淀粉溶液(10 g/L)。

4.4 仪器和设备

4.4.1 棕色酸式滴定管,容量 50.00 mL。

4.4.2 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

4.5 试样

4.5.1 按照 GB/T 14505 的相关规定,加工试样的粒径应小于 97 μm 。

4.5.2 试样在 60 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

4.6 分析步骤

4.6.1 试料

根据试样中铜量,称取 0.2 g~1 g 试料,精确至 0.1 mg。

4.6.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

4.6.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量相近的标准物质。

4.6.4 试料分解

4.6.4.1 将试料(4.6.1)置于 125 mL 烧杯中,用适量水润湿,加入 8 mL~12 mL 盐酸(4.3.2),在电热板上加热 15 min~20 min,加入 3 mL 硝酸(4.3.3),继续加热至样品完全分解,浓缩至 2 mL~3 mL。取下冷却,加入 5 g 氯化铵(4.3.1),用玻璃棒搅拌成砂粒状,加入 10 mL 氨水(4.3.4),搅拌均匀。

注 1: 试料含硫高时,采用逆王水溶矿,待剧烈反应停止后,再加热分解,或在加入 3 mL 硝酸后,加入 0.2 g 氯酸钾,以避免单质硫的析出。

注 2: 当试料含锰高时,加入 10 mL 饱和溴水,使锰形成四价水合锰沉淀,分离除去。

注 3: 当试料含砷高时,加入氯化镁使砷生成砷酸铵镁沉淀与铜分离。否则,干扰铜的测定。

注 4: 若样品未分解完全,再补加 5 mL 盐酸(4.3.2)和 3 mL 硝酸(4.3.3)。

4.6.4.2 用快速定性滤纸过滤,滤液用 250 mL 三角瓶承接,用氨水-氯化铵溶液(4.3.6)洗涤烧杯和沉淀 10 次~12 次。将三角瓶移至电热板上蒸发至 30 mL~40 mL。取下,加入 7 mL 冰乙酸(4.3.5),用少量水冲洗瓶壁,摇匀,冷却。

4.6.5 测定

在上述处理好的试液中(4.6.4.2)加入 2 mL 碘化钾溶液(4.3.7),用硫代硫酸钠标准溶液(4.3.10)滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(4.3.11),2 mL 碘化钾溶液(4.3.7),继续滴定至蓝色消失即为终点,同时滴定空白试验溶液。

4.7 结果计算

铜量以质量分数 $w(\text{Cu})$ 计,数值以 % 表示,按式(3)计算:

$$w(\text{Cu}) = \frac{(V_1 - V_0)T \times 10^{-3}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

V_1 ——滴定试料溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——滴定空白溶液(4.6.2)消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

T ——硫代硫酸钠标准溶液对铜的滴定度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

m ——试料量，单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

4.8 精密度

碘量法测定铜量的精密度见表3。

表3 碘量法测定铜量的精密度

%

元 素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Cu	0.08~12.7	$r=0.0054m^{1.8402}$	$R=0.0098m^{1.9187}$
注：精密度由7个实验室对6个水平的试样进行试验确定。			

附录 A
(资料性附录)
仪器参考工作条件

A.1 原子吸收分光光度计参考工作条件

参考工作条件见表 A.1。

表 A.1 原子吸收分光光度计参考工作条件

波长/ nm	灯电流/ mA	单色器通带/ nm	燃烧器高度/ mm	空气压力/ MPa	乙炔压力/ MPa
324.7	7.5	1.3	7.5	0.16	0.03