

ICS 71.040.40

H 14

中华人民共和国国家质量监督
检验检疫总局备案号：47838-2016

DB53

云南省地方标准

DB53/T 722—2015

富铼渣化学分析方法 铼量的测定

2015-11-10 发布

2016-02-01 实施

云南省质量技术监督局 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由云南省检验检测标准化技术委员会(YNTC17)归口。

本标准负责起草单位：云南铜业股份有限公司。

本标准参加起草单位：贵研资源（易门）有限公司、昆明冶金研究院。

本标准主要起草人：张邦琪、史谊峰、郑文英、唐慧、王传飞、房勇、李君、舒波、周冬梅、吴志清、赵明、代红坤、华宏全、杨坤彬、程婧娴、刘文、刘伟、林波、朱利亚。

富铼渣化学分析方法 铼量的测定

1 范围

本标准规定了富铼渣中铼测定的方法提要、试剂与材料、仪器与设备、分析步骤、结果计算、精密度等内容。

本标准适用于富铼渣中铼量的测定。测定范围：0.50%~5.00%。

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，仅所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 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 方法一：丁二酮肟分光光度法（此方法为仲裁法）

3.1 方法提要

试料于 250 °C 灼烧驱除硫、砷，用过氧化钠熔融。于稀盐酸介质中，用柠檬酸掩蔽铜(II)等共存离子，用二氯化锡还原铼(VII)至铼(II)，丁二酮肟与铼(II)形成橙红色络合物，分光光度法测定铼的质量分数。

3.2 试剂与材料

除非另有说明，分析中所使用试剂应符合 GB/T 603 中分析纯的规定、试验用水应符合 GB/T 6682 中二级水的规定。

3.2.1 过氧化钠。警告——使用过氧化钠熔融要求带眼镜。建议戴手套。熔解熔融物时需加小心。

3.2.2 过氧化氢。

3.2.3 盐酸（ ρ 1.19 g/mL）。

3.2.4 盐酸（1+2）。

3.2.5 盐酸（1+3）。

3.2.6 盐酸（1+6）。

3.2.7 氢氧化钠溶液（100 g/L）。

3.2.8 柠檬酸溶液（400 g/L）。

3.2.9 丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L）。

3.2.10 二氯化锡溶液（250 g/L）：称取 25 g 二氯化锡于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 盐酸（3.2.3），低温溶解至溶液清亮。取下，冷却，搅动下加 40 mL 水，冷却，转入 100 mL 容量瓶中，用盐酸（3.2.4）稀释至刻度，混匀。用时现配。

DB53/T 722—2015

3.2.11 铼标准贮存溶液：称取 0.1000 g 高纯金属铼粉(质量分数大于 99.999%) (预先于 105 °C 烘箱中烘 2 h, 于干燥器中冷至室温。)于 300 mL 烧杯中, 加入 5 mL 过氧化氢(3.2.2), 盖上表面皿, 低温加热至完全溶解。取下, 趁热加入 10 mL 盐酸(3.2.3), 低温加热至微沸(3~5)min。取下, 冷却, 转入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 1000 μg 铼。或采用国家标准贮存溶液(1000 μg/mL, 盐酸 10%)。

3.2.12 铼标准溶液：移取 10.00 mL 铼标准贮存溶液(3.2.11)于 100 mL 容量瓶中, 加入 4.0 mL 盐酸(3.2.3), 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铼。

3.2.13 对硝基酚溶液(1 g/L)。

3.2.14 高铝坩埚(容积, 30 mL)。

3.3 仪器与设备

3.3.1 紫外可见分光光度计。

3.3.2 分析天平, 感量: 0.1 mg。

3.4 试样

试样制备均匀, 粒度应不大于 0.074 mm, 于 100°C ± 5°C 烘箱中烘 2 h, 置于干燥器中冷却后备用。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

称取 0.2 g 试样, 精确至 0.0001 g。

3.5.2 测定次数

独立地进行二次测定, 取其平均值。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 试料溶液的制备

将盛有试料(3.5.1)的高铝坩埚置于马弗炉中升温至 250 °C, 恒温 30 min。取出, 冷却, 加入约 2 g 过氧化钠(3.2.1), 搅拌均匀, 再覆盖约 1.5 g 过氧化钠(3.2.1), 置于 730 °C 马弗炉中熔融 5~7 min, 至熔融物呈通红透亮状。取出, 稍冷, 置于 300 mL 烧杯中, 加入约 50 mL 水, 盖上表面皿, 浸出熔融物, 待反应停止。用水吹洗表面皿, 用 2~3 滴盐酸(3.2.3)、少量水洗净高铝坩埚内、外壁, 盖上表面皿, 低温煮沸, 并保持微沸约 5 min。取下, 冷却, 转入 100 mL 容量瓶中, 用带橡皮头的玻璃棒将沾附在烧杯壁上的沉淀擦下, 用水洗净并转入容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。用双层快速滤纸干过滤(弃前三次滤液)。

3.5.5 测定

移取 5.00 mL 试液(3.5.4)于 100 mL 容量瓶中, 加入 1 滴对硝基酚溶液(3.2.13), 滴加盐酸(3.2.6)至溶液黄色刚褪去, 加水至总体积约 20 mL, 加入 5 mL 柠檬酸溶液(3.2.8)、5 mL 盐酸(3.2.5)、5 mL 丁二酮肟乙醇溶液(3.2.9)、5 mL 二氯化锡溶液(3.2.10), 每加入一种试剂均应摇匀, 放置 15 min。用盐酸(3.2.5)稀释至刻度, 混匀, 放置 30 min。用 1 cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 于 450 nm 波长处, 分别测量空白溶液(3.5.3)吸光度(A_0)和试液(3.5.4)吸光度(A_1), 计算络合物吸光度差($\Delta A_1 = A_1 - A_0$)。从

工作曲线上查得铼量。

3.5.6 工作曲线的绘制

分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 铼标准溶液(3.2.12)于 100 mL 容量瓶中,加入 1 滴对硝基酚溶液(3.2.13),滴加氢氧化钠溶液(3.2.7)至溶液刚呈黄色,滴加盐酸(3.2.6)至溶液黄色刚褪去,加水至总体积约 20 mL,以下按 3.5.5 进行测定,以铼量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。铼工作曲线相关系数不小于 0.9990。

3.6 结果计算

按公式(1)计算铼的质量分数,数值按 GB/T 8170 表示和判定。

$$\omega_{\text{Re}} = \frac{\rho \cdot V}{m_0 \cdot V_1 \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ω_{Re} ——试样中铼的质量分数,单位为百分比(%);

ρ ——自工作曲线上查得铼量,单位为微克(μg);

V ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g)。

所得结果应保留至小数点后二位。

4 方法二:电感耦合等离子体发射光谱法

4.1 方法提要

试料于 250 °C 灼烧驱除硫、砷,用过氧化钠熔融。于 10 %盐酸介质中,用电感耦合等离子体光谱仪测定,计算铼的质量分数。

4.2 试剂与材料

除非另有说明,分析中所使用试剂应符合 GB/T 603 中分析纯的规定,试验用水应符合 GB/T 6682 中二级水的规定。

4.2.1 过氧化钠。警告——使用过氧化钠熔融要求带眼镜。建议戴手套。熔解熔融物时需加小心。

4.2.2 过氧化氢。

4.2.3 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

4.2.4 盐酸(1+9)。

4.2.5 铼标准贮存溶液:称取 0.1000 g 高纯金属铼粉(质量分数大于 99.999%) (预先于 105 °C 烘箱中烘 2 h,于干燥器中冷至室温。)于 300 mL 烧杯中,加入 5 mL 过氧化氢(4.2.2),盖上表面皿,低温加热至完全溶解。取下,趁热加入 10 mL 盐酸(4.2.3),低温加热至微沸 3~5 min。取下,冷却,转入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1000 μg 铼。或采用国家标准贮存溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,盐酸 10%)。

4.2.6 铼标准溶液:移取 10.00 mL 铼标准贮存溶液(4.2.5)于 100 mL 容量瓶中,用盐酸(4.2.4)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 铼。

DB53/T 722—2015

4.2.7 铼标准溶液：移取 1.00 mL 铼标准贮存溶液(4.2.5)于 100 mL 容量瓶中，用盐酸(4.2.4)稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 10 μ g 铼。

4.2.8 氩气：纯度不小于 99.999%。

4.2.9 高铝坩埚（容积，30 mL）。

4.3 仪器与设备

4.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪

推荐仪器工作条件见表 1。

表1 仪器工作条件

测定波长 /nm	功率 kW	雾化室气流量 L/min	等离子体流量 L/min	辅助气体流量 L/min	积分时间 s	观测方式	观测高度 mm	泵流量 mL/min
221.426	1.1	1.0	19	0.2	30	轴向	15	1.00

4.3.2 分析天平

感量：0.1 mg。

4.4 试样

试样制备均匀，粒度应不大于 0.074 mm，于 100 \pm 5 $^{\circ}$ C 烘箱中烘 2 h，置于干燥器中冷却后备用。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

称取 0.2 g 试样，精确至 0.0001 g。

4.5.2 测定次数

独立地进行二次测定，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 试料溶液的制备

将盛有试料(4.5.1)的高铝坩埚置于马弗炉中升温至 250 $^{\circ}$ C，恒温 30 min。取出，冷却，加入约 2 g 过氧化钠(4.2.1)，搅拌均匀，再覆盖约 1.5 g 过氧化钠(4.2.1)，置于 730 $^{\circ}$ C 马弗炉中熔融 5~7 min，至熔融物呈通红透亮状。取出，稍冷，置于 300 mL 烧杯中，加入约 50 mL 水，盖上表面皿，浸出熔融物，待反应停止。用水吹洗表面皿，用 2~3 滴盐酸(4.2.3)、少量水洗净高铝坩埚内、外壁，盖上表面皿，低温煮沸，并保持微沸约 5 min。取下，冷却，转入 100 mL 容量瓶中，用带橡皮头的玻璃棒将沾附在烧杯壁上的沉淀擦下，用水洗净并转入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。用双层快速滤纸干过滤（弃前三次滤液）。移取 1.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中，用盐酸(4.2.4)稀释至刻度，混匀。

4.5.5 标准级差溶液的配制

分别移取 0 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 铈标准溶液(4.2.7), 1.00 mL、5.00 mL 铈标准溶液(4.2.6), 置于 100 mL 容量瓶中, 用盐酸(4.2.4)稀释至刻度, 混匀。得到 0.00 μg/mL、0.10 μg/mL、0.30 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL、5.00 μg/mL 标准级差溶液。

4.5.6 测定

于电感耦合等离子体发射光谱仪上, 在仪器运行稳定后, 在选定的仪器工作条件下, 用配制好的标准级差溶液(4.5.5)进行标准化, 工作曲线相关系数不小于 0.9990, 否则需重新进行标准化或重新配制标准溶液进行测定。

4.5.6.1 测定空白溶液(4.5.3)和试液(4.5.4)。仪器根据标准工作曲线, 自动进行数据处理, 计算并输出铈含量。

4.5.7 结果计算

按公式(2)计算铈的质量分数, 数值按 GB/T 8170 表示和判定。

$$\omega_{\text{Re}} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \cdot V_2 \cdot V_3}{m_1 \cdot V_4 \times 10^6} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中:

- ω_{Re} ——试样中铈的质量分数, 单位为百分比(%) ;
- ρ_1 ——试液中铈的质量浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL) ;
- ρ_0 ——空白溶液中铈的质量浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL) ;
- V_2 ——试液总体积, 单位为毫升(mL) ;
- V_3 ——测定试液体积, 单位为毫升(mL) ;
- V_4 ——分取试液体积, 单位为毫升(mL) ;
- m_1 ——试料的质量, 单位为克(g) 。

所得结果应保留至小数点后二位。

5 精密度

5.1 重复性限

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)的情况应不超过 5%。重复性限(r)按表 2 数据采用线性内插法求得。

表2 重复性限

铈的质量分数/%	方法一 重复性限(r)/%	方法二 重复性限(r)/%
1.85	0.04	0.06
2.58	0.06	0.07
3.04	0.07	0.08
3.66	0.09	0.09

5.2 允许差

两个实验室之间分析结果的差值应不大于表3所列允许差。

表3 允许差

铍的质量分数/%	方法一 允许差/%	方法二 允许差/%
1.00~3.00	0.10	0.12
> 3.00~5.00	0.15	0.16

6 试验报告

- 试样；
 - 使用的标准；
 - 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。
-