关于国家标准《锌精矿化学分析方法 第22部分：

锌、铜、铅、铁、铝、钙和镁含量的测定 波长色散X射线荧光光谱法》审定会所提问题处理情况的报告

全国有色金属标准化技术委员会重金属分委会：

2019年7月24日，全国有色金属标准化技术委员会在云南大理市对《锌精矿化学分析方法 第22部分：锌、铜、锌、铁、铝、钙、镁和硫含量的测定 波长色散X射线荧光光谱法》（20173507-T-610）标准进行了审定，审定会提出有的水平样品测定结果的准确度较差（如A160的锌含量、A102、A245、A211的铅含量等），建议进行物相分析，确定样品中是否存在非矿物组分，查找原因，采取适当措施，再审定确认。现将审定会所提问题处理情况报告如下：

1 水平样品物相分析

 采用X射线衍射法对收集的12个水平样品进行了定性分析，结果见表1和附件1。

表1 锌精矿XRD分析结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 闪锌矿ZnS | 黄铜矿CuFeS2 | 黄铁矿FeS2  | 石英石SiO2 | 方铅矿 PbS | 方镁矾Mg3(SO4)2(OH)2 | 多钙钾石膏K2Ca5(SO4)•6H2O | 硫酸铅(铅矾) PbSO4  | 其他组分  | 1050℃烧失量 |
| A050 | 96.3 | 3.7 |  |  |  |  |  |  |  | 16.67  |
| A060 | 29.2 |  |  | 29.2 | 1.6 |  |  |  | 菱铁矿Fe(CO3) :35.8;菱锌矿 Zn(CO3):4.9。 | 15.81  |
| A230 | 65.2 |  | 5.0 | 18.2 |  |  | 11.6 |  |  | 18.43  |
| A160 | 77.8(红锌矿ZnO) |  | 2.9 | 6.6 |  |  |  |  | 方镁石MgO:3.4；赤铁矿Fe2O3：3.3；Ca96Mn32Si64O2.56：2.4；Zn2Ti3O8：3.6 | 4.71  |
| A251 | 85.4 | 2.1 | 4.8 |  |  | 7.7 |  |  |  | 17.17  |
| A228 | 86.4 | 8.6 |  |  |  |  |  |  | 铜蓝CuS:4.9 | 14.96  |
| A243 | 66.1 | 4.1 | 14.0 |  |  | 6.6 | 9.2 |  |  | 14.59  |
| A199 | 37.4 |  |  | 2.5 | 2.5 | 11.8 |  |  | 亚硫酸钙CaSO3：10.4；罗水氯铁石FeCl2·2H2O：9.4；氟化铜钾K3CuF6 ：9.0；硅酸铝 AlSi0.5O2.5：7.6；钛锆锰钴Ti0.8Zr0.2Mn1.5Co0.5：9.4 | 19.56  |
| A172 | 62.3 | 5.8 |  | 7.9 | 16.6 |  |  |  | 硫化亚铁FeS：7.4 | 12.13  |
| A211 | 80.3 | 1.8 |  |  |  | 9.4 |  | 8.6 |  | 17.41  |
| A102 | 79.9 | 5.0 |  |  | 8.3 |  |  | 6.9 |  | 16.08  |
| A245 | 73.3 |  | 5.6 |  | 6.8 |  |  | 14.3 |  | 19.41  |

由表1和附件1可见，锌精矿样品中除闪锌矿ZnS、黄铜矿CuFeS、黄铁矿FeS2、石英石SiO2、方铅矿PbS外，还有方镁矾Mg3(SO4)2(OH)2、多钙钾石膏K2Ca5(SO4)•6H2O、硫酸铅(铅矾) PbSO4、以及铜蓝CuS:4.9、硫化亚铁FeS：7.4、菱铁矿Fe(CO3) 、菱锌矿 Zn(CO3)、亚硫酸钙CaSO3、罗水氯铁石FeCl2·2H2O、氟化铜钾K3CuF6、硅酸铝 AlSi0.5O2.5、钛锆锰钴Ti0.8Zr0.2Mn1.5Co0.5、方镁石MgO、赤铁矿Fe2O3：3.3、Ca96Mn32Si64O2.56、Zn2Ti3O8等（不包括含量低于XRD法定性限下的成分）存在。

我们认为铜蓝CuS:4.9、硫化亚铁FeS：7.4、菱铁矿Fe(CO3) 、菱锌矿 Zn(CO3)、亚硫酸钙CaSO3、罗水氯铁石FeCl2·2H2O、氟化铜钾K3CuF6、硅酸铝 AlSi0.5O2.5、钛锆锰钴Ti0.8Zr0.2Mn1.5Co0.5、方镁石MgO、赤铁矿Fe2O3：3.3、Ca96Mn32Si64O2.56、Zn2Ti3O8等不属于由硫化锌矿浮选制得的锌精矿矿物成分，这些成分的存在给原分析方法造成了假象，应尽可能剔除假象给测定结果造成的影响。

2 烧失量分析

 对12个收集的干基水平样品进行了不同温度下的1 h烧失量测定，结果见表2和图1。

表2 不同温度下的1 h烧失量测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 试料质量/g | 烧失量LOI/% | 1050℃现象  |
| 20 ℃ | 600 ℃ | 700 ℃ | 800 ℃ | 900 ℃ | 1050 ℃ | 900 ℃LOI | 1050 ℃ |  |
| A050 | 1.0036 | 1.0466 | 1.0535 | 0.8982 | 0.8436 | 0.8363 | 15.94 | 16.67 | 未粘锅 |
| A060 | 0.9948 | 0.9293 | 0.9351 | 0.8613 | 0.8410 | 0.8375 | 15.46 | 15.81 | 未粘锅 |
| A230 | 0.9955 | 0.8553 | 0.8529 | 0.8251 | 0.8404 | 0.8120 | 15.58 | 18.43 | 未粘锅 |
| A160 | 0.9934 | 0.9819 | 0.9766 | 0.9668 | 0.9476 | 0.9466 | 4.61 | 4.71 | 未粘锅 |
| A251 | 0.9948 | 0.9705 | 0.9951 | 0.8860 | 0.8257 | 0.8240 | 17.00 | 17.17 | 未粘锅 |
| A228 | 1.0028 | 1.1037 | 1.1062 | 0.9793 | 0.8673 | 0.8528 | 13.51 | 14.96 | 烧结物粘锅 |
| A243 | 1.0012 | 1.0453 | 1.0575 | 0.9552 | 0.8677 | 0.8551 | 13.33 | 14.59 | 烧结物粘锅 |
| A199 | 0.9956 | 1.0303 | 1.0185 | 0.8699 | 0.8350 | 0.8009 | 16.13 | 19.56 | 烧结物粘锅 |
| A102 | 0.9970 | 1.0518 | 1.0703 | 0.9140 | 0.8821 | 0.8367 | 11.52 | 16.08 | 烧结物粘锅 |
| A211 | 0.9997 | 0.9687 | 0.9806 | 0.8761 | 0.8376 | 0.8257 | 16.21 | 17.41 | 烧结物粘锅 |
| A245 | 1.0004 | 1.0579 | 1.0499 | 0.9188 | 0.8431 | 0.8062 | 15.72 | 19.41 | 烧结物粘锅 |
| A172 | 1.0053 | 1.1470 | 1.1356 | 1.0378 | 0.9724 | 0.8834 | 3.27 | 12.13 | 烧结物粘锅 |

由表2和图1可知，含有硫酸铅、方鎂矾、亚硫酸钙CaSO3、罗水氯铁石FeCl2·2H2O、氟化铜钾K3CuF6、硅酸铝 AlSi0.5O2.5、钛锆锰钴Ti0.8Zr0.2Mn1.5Co0.5、方镁石MgO、赤铁矿Fe2O3：3.3、Ca96Mn32Si64O2.56、Zn2Ti3O8成分的A228、A243、A199、A102、A211、A245、A172样品皆存在烧结物粘锅现象，含有非锌精矿物成分的样品的烧失量800℃以后还在变化。

3 烧失时间对分析结果的影响

对900℃下灼烧1h和2h的A50、A211和A245三个含有硫酸铅的灼烧基样品进行铅含量分析，结果见表3。

表3 烧失时间对铅测定结果的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | A102 | A211 | A245 |
|  | 1h | 2h | 化学法 | 1h | 2h | 化学法 | 1h | 2h | 化学法 |
| Pb | 0.26 | 0.20 | 13.67 | 2.14 | 1.17 | 2.43 | 9.24 | 9.06 | 11.44 |

 由表3可见，含有非锌精矿矿物成分硫酸铅的A102、A211和A245样品中铅含量随灼烧时间增长而减少，验证了硫酸铅在高温下挥发（铅冶炼灰中硫酸铅的存在）。

4 原因分析

我们认为，有的样品锌和铅测定结果准确度较差是受非硫化锌精矿矿物成分的影响所致（外来掺杂物）。

5 措施

根据锌精矿产品标准YS/T 320-2007《锌精矿》、方法的测量下限（4倍检出限）和标准试料的实际情况确定方法的测量范围，将锌的测量范围调整为24.00%~65.00（或62.00）%，铅的测量范围调整为0.15~4.00%。剔除锌的A160（氧化锌）测定结果、铅的A102(掺杂硫酸铅)和A199测定结果。

6 结语

剔除受掺杂成分影响的结果后，所建立的方法对由硫化锌矿浮选制得的锌精矿是适用的。

特此报告。

 鲅鱼圈海关 蒋晓光 褚宁

 2019年11月8日

附件1





