铜冶炼烟尘化学分析方法

第3部分：锌含量的测定

火焰原子吸收光谱法和容量法

**编制说明**

**铜陵有色金属集团控股有限公司、**

**浙江富冶集团有限公司**

2019.11

中华人民共和国有色金属行业标准

铜冶炼烟尘化学分析方法

第3部分：锌含量的测定 火焰原子吸收光谱法和容量法

编制说明

(计划编号：工信厅科【2018】31号2018-0529T-YS )

**1：工作简况**

**1.1 方法概况**

**1.1.1 项目的必要性**

近年来，随着中国经济的快速发展，有色金属消耗量一直在增加且增长速度很快。按经济发展推测，中国的铜、铅、锌的资源仅仅能够满足十年需要。因此，提高铜冶炼烟尘综合利用效率，对我国建设节约型社会，实现可持续发展具有重要意义。

目前，国内铜冶炼企业烟尘的年产量在20万吨以上，其中仅铜陵有色金属集团控股有限公司就年产2万吨。若不对其进行有效的处理，其产生的环境危害要远大于其带来的经济效益；同时，面对越来越紧缺的矿产资源，各铜冶炼企业纷纷把烟尘作为新的原料提取其中有价金属。部分铜冶炼烟尘由各冶炼厂直接入炉冶炼，部分已经开始作为二次原料进入贸易市场。随着环境压力和环保要求的提高，对回收利用单位资质要求越来越严，没有资质的公司纷纷将其出售，铜冶炼烟尘的贸易越来越频繁，仅广东一地的交易量一年就上万吨。准确检测出铜冶炼烟尘中锌的含量，对企业确定回收工艺、提高烟尘的综合利用率及进行贸易的双方都有着巨大的推动作用。

铜冶炼烟尘化学性质不稳定，成分复杂，不同工艺、不同冶炼厂的铜冶炼烟尘，分析结果也不一样，这就需要制定统一的分析方法，便于贸易结算和回收利用，满足市场需求。

因此，制定《铜冶炼烟尘中锌量测定方法》，可给冶炼厂带来良好的经济效益，有利于有价金属的回收利用，对资源再生利用提供技术支撑。

**1.1.2适用范围**

本部分适用于铜冶炼烟尘中锌含量的测定。方法1测定范围：0.30%~5.00%；方法2 测定范围：

**1.1.3可行性**

铜陵有色金属集团控股有限公司下属检测研究中心拥有CMA、CAL省级资质认定和CNAS国家实验室认可三个资质，属于面向社会服务第三方专业检测机构；主持和参与100多项国家、行业标准的起草工作，拥有丰富工作经验的技术人员和科研团队，具有较强的检测分析操作经验和深入的标准研究能力，拥有制定该方法必需的环境、设备；标准研制人员已参加过国家和行业标准制定的培训，熟料掌握标准制定规则，有利于资料整理、归纳及标准编制。

浙江富冶集团有限公司位于杭州市富阳区，前身为杭州富春江冶炼厂，建厂于1958年8月，是浙江省最早建立的铜有色冶炼企业。60年以来，企业始终以实业为本的发展思路。多年以来，在罗忠平董事长带领下，浙江富冶集团有限公司通过倡导和推行“责任创造价值”的核心理念，开拓创新，快速发展，形成具有较大规模的矿产铜和再生铜生产经营两大板块。2017年，企业新增13.5万吨电解铜技术升级改造二期项目，目前集团已达到年产电解铜45万吨、黄金15吨、白银500吨，其中还包括硫酸铜、硫酸、硫酸镍、氧化锌、铜材、银制品等生产副产品。工业销售产值350亿元的规模，同时公司进入全国铜有色冶炼行业前6强。

准确检测出铜冶炼烟尘中锌的含量，对企业确定回收工艺、提高烟尘的综合利用率并减轻对环境的污染及进行贸易的双方都有着巨大的推动作用。

**1.1.4要解决的主要问题**

经查，国内外目前均没有铜冶炼烟灰中锌量测定的国家或行业标准。国内测定锌含量的国家标准有GB/T 8151.1-2012《锌精矿化学分析方法 锌量的测定》（方法1沉淀分离EDTA滴定法 测定范围 30.00 % - 60.00 %和方法2 萃取分离EDTA滴定法 测定范围 11.00% - 62.00%）、GB/T 3884.6-2012《铜精矿化学分析方法 铅、锌、镉和镍量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 3884.8-2012《铜精矿化学分析方法 锌量的测定 EDTA滴定法》等。行业标准有YS/T 248.8-2007《粗铅化学分析方法 锌量的测定 火焰原子吸收光谱法》（测定范围 0.05 % - 2.0 %）、YS/T 990.14-2014《冰铜化学分析方法 锌量的测定 火焰原子吸收光谱法和EDTA滴定法》等。而铜冶炼烟尘中锌含量和组成成分与上述产品完全不同，无法直接使用上述标准。

**1.2任务来源**

根据国家标准化管理委员会及工业和信息化部标准计划项目的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《铜冶炼烟尘化学分析方法》等25项行业标准任务落实会会议纪要的通知”（有色标秘[2018]41号）及相关会议纪要的文件精神，确定《铜冶炼烟尘化学分析方法 第3部分：锌含量的测定》方法1火焰原子吸收光谱法由铜陵有色金属集团控股有限公司负责起草、方法2容量法由浙江富冶集团有限公司负责起草。项目计划编号为工信厅科【2018】31号2018-0535T-YS。

**1.3 本标准编制单位、起草人及所做工作**

**本部分方法1火焰原子吸收光谱法**由铜陵有色金属集团控股有限公司负责起草，主要起草人为 ，主要负责方法1的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。

**本部分方法1火焰原子吸收光谱法**参与起草单位包括河南豫光金铅股份有限公司、云南锡业股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、广东先导稀材股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、紫金铜业有限公司、中条山有色金属集团有限公司、江西铜业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、山东祥光集团有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司。参与起草人： 。主要负责方法1的验证工作。

**本部分方法2容量法** 由浙江富冶集团有限公司负责起草，主要起草人为 ，主要负责方法2的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。

**本部分方法2容量法** 参与起草单位部分包括河南豫光金铅股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、北方铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、山东祥光铜业有限公司、湖南有色金属研究院、郴州市金贵银业股份有限公司、紫金铜业有限公司。参与起草人： 。主要负责方法2的验证工作。

**1.4主要工作过程**

2018年5月在接到标准制定任务后，成立了标准编制工作组，确定了各成员的工作职能和任务，制订了工作计划和进度安排。

2018年7月26～7月27日，在黑龙江省哈尔滨市召开全国有色标准会议进行落实任务。

2018年12月底前，收集、制备实验样品发给起草单位。

2019年6月底前，实验样品及试验报告寄至各验证单位。

2019年10月底～11月，验证报告返回。

2019年11月27日～29日，全国有色金属标准化技术委员会在深圳市召开《铜冶炼烟尘化学分析方法》行业标准讨论会。

**2、标准编制原则**

2.1、本标准是根据GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。

2.2、编制本标准的目的是以能满足铜冶炼烟尘中锌含量的准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

**3、标准主要内容的确定依据**

**3.1 锌含量范围确定及使用检测手段确定**

根据我们收集了铜陵有色金属集团控股有限公司（金冠铜业有限公司、金隆铜业有限公司、张家港联合铜业）、福建紫金铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司、金川集团股份有限公司、山东祥光铜业、大冶有色设计研究院有限公司、昆明西科工贸有限公司、杭州富春江冶炼有限公司、江西铜业、中条山有色金属集团有限公司等单位提供的样品及在实际生产中遇到的样品，确定铜冶炼烟尘中锌测定范围为0.30 %-25.00 %。方法1锌含量范围为0.30 %~5.00 %，用原子吸收光谱法测定；方法2锌含量范围为5.00 %-25.00 %，用容量法测定。

**3.2 干扰及消除**

**方法1 火焰原子吸收光谱法**

3.2.1 铜冶炼烟尘中除了锌外，主要含有铜、铅、铋、砷、镉、锑、铁、铝、钙、镁、锡、硒等，硅在溶样过程中以SiF4的形式挥散除去。为了准确测定铜冶炼烟尘中的锌，进行了共存单元素及多元素对不同浓度锌标准溶液的测定影响实验。

按照本实验方案，将0.1g样品定容到200 mL容量瓶中，最小稀释倍数为1计算，测定液中最大干扰量见表1。

表1 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 干扰元素 | 拟定干扰上限 | 测定液中最大干扰量/mg |
| Cu | 65% | 65 |
| Pb | 50% | 50 |
| Bi | 15% | 15 |
| As | 30% | 30 |
| Cd | 16% | 16 |
| Sb | 5% | 5 |
| Fe | 22% | 22 |
| Al2O3 | 3% | 3 |
| Ca | 1.50% | 1.5 |
| Mg | 1% | 1 |
| Sn | 3% | 3 |
| Se | 1% | 1 |

分别往一系列1.0 μg/mL、5.0 μg/mL锌标准溶液中加入下列干扰元素，定容到100 mL容量瓶中，进行锌的吸光度值测定，实验结果见表2。

表2 各共存元素对锌的干扰

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 干扰元素加入量 | 1.0 μg/mL锌溶液测定值，A | 5.0 μg/mL锌溶液测定值，A |
| - | 0.1079 | 0.4489 |
| Cu 65mg | 0.1084 | 0.4451 |
| Pb 50mg | 0.1076 | 0.4440 |
| Bi 15mg | 0.1064 | 0.4561 |
| As 30mg | 0.1080 | 0.4494 |
| Cd 20mg | 0.1085 | 0.4540 |
| Sb 5mg | 0.1108 | 0.4584 |
| Fe 25mg | 0.1088 | 0.4460 |
| Al2O3 3mg | 0.1121 | 0.4469 |
| Ca 2mg | 0.1061 | 0.4599 |
| Mg 1mg | 0.1099 | 0.4452 |
| Sn 3mg | 0.1073 | 0.4457 |
| Se 1mg | 0.1084 | 0.4469 |

结果表明，上述拟测定液中最高浓度的共存元素对1.00 μg/mL及5.00 μg/mL锌的测定基本没有影响。

本实验也进行了拟测定液中最高浓度共存元素混合基体对1.00 μg/mL 和5.00 μg/mL的锌标准溶液的测定影响，定容到200 mL容量瓶，实验结果见表3。

表3 混合干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 干扰元素及加入量 | 1.0 μg/mL锌溶液测定值，A | 5.0 μg/mL锌溶液测定值，A |
| 0 | 0.1079 | 0.4489 |
| Cu 65 mg、Pb 50 mg、Bi 15 mg、As 30 mg、Cd 16 mg、Sb 5 mg、Fe 25 mg、Al2O3 3 mg、Ca 2 mg、Mg 1 mg、Sn 3 mg、Se 1 mg | 0.1044 | 0.4469 |

结果表明，拟测定液中最高浓度共存元素混合基体对1.00μg/mL和5.00μg/mL锌的测定基本没有影响。

**方法2 容量法**

3.2.2干扰实验

3.2.2.1镉干扰试验

在缓冲溶液中，Cd2+与过量的KI在指示剂二甲酚橙（3.25）的条件下促生产稳定的离子碲合物，同时消除Cd对锌滴定的影响。在铜冶炼烟尘中以镉含量5%和21%来确定加入碘化钾（3.20）的毫升数和移取液体积，测定结果见表4。

表4

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加入碘化钾  含量mL | 总Cd含量（%） | 移取液体积mL | 试验现象及结果（%） |
| D1108+  Cd标 | 0 | 5% | 25 | 终点颜色难看 |
| 5 | 25 | 终点颜色难看 ~~16.85~~ |
| 10 | 25 | 终点颜色不清晰 ~~15.90~~ |
| 15 | 25 | 终点颜色不清晰 ~~15.60~~ |
| 20 | 25 | 终点颜色有点发红 ~~15.53~~ |
| 25 | 25 | 终点颜色清晰 15.37 |
| 30 | 25 | 终点颜色清晰 15.32 |
| 0 | 21% | 10 | 终点颜色难看 |
| 20 | 10 | 终点颜色难看 |
| 30 | 10 | 终点颜色有点发红 ~~15.52~~ |
| 35 | 10 | 终点颜色清晰 15.33 |
| 40 | 10 | 终点颜色清晰 15.30 |
| 50 | 10 | 终点颜色清晰 15.33 |

由表4可见，加适量的碘化钾（3.20）掩蔽镉时，滴定终点容易判断且不返色，消除了镉干扰。详细见表5

表5

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cd含量  （%） | 移取液体积（mL） | 碱式滴定管量程（mL） | 加入碘化钾含量  （mL） | 实验结果及现象 |
| 0.02-5 | 25.00 | 50.00 | 30 | 终点颜色清晰，精密度良好 |
| 5-21 | 10.00 | 10.00 | 40 | 终点颜色清晰，精密度良好 |

3.2.2.2 共存元素干扰试验

在D1108样品中加入最高杂质含量（Cu0.320g、Pb0.100g、Bi0.066g、Sb0.040g、Fe0.110g、Si0.100g、As0.160g、Ca0.008g）来验证各种试剂用量对结果的影响。

（1）抗坏血酸用量对锌滴定的影响，测定结果如表6

表6

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加入抗坏血酸量（g） | 实验结果及现象 |
| D1108+共存元素 | 0 | 在滴定溶液时溶液变浑浊，终点不清晰 |
| 0.2 | 终点不清晰，发红 |
| 0.5 | 终点颜色有点发红15.52 |
| 1.0 | 终点颜色清晰15.34 |
| 1.5 | 终点颜色清晰15.32 |

由表6可见，在烟尘最高杂质含量的情况下，加入1.0g抗坏血酸足够掩蔽杂质对锌滴定的影响。

（2）硝硫混酸的用量对锌滴定的影响：测定结果见表7

表7

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 硝硫混酸加入量（mL） | 实验结果及现象 |
| D1108+共存元素 | 10 | 实验结果偏低，样品没完全处理干净15.20 |
| 15 | 实验结果满足精密度，样品处理干净15.36 |
| 20 | 实验结果满足精密度，样品处理干净15.34 |

由表7可见，加入15mL硝硫混酸即能够完全分解完样品，又能够满足该方法的精密度。

（3）过硫酸铵用对锌滴定的影响：测定结果见表8

表 8

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加入过硫酸铵（mL） | 实验结果及现象 |
| D1108+共存元素 | 0 | 终点颜色不清晰 15.53 |
| 5 | 终点颜色不清晰 15.41 |
| 10 | 终点颜色清晰 15.34 |
| 15 | 终点颜色清晰 15.33 |

由表8可见，加入10mL过硫酸铵能够掩蔽杂质对锌滴定的影响。

（4）氟化钾用量对锌滴定的影响，测定结果见表9

表 9

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加入氟化钾的毫升数（mL） | 试验结果及现象 |
| D1108+共存元素 | 0 | 终点颜色不清晰 |
| 5 | 终点颜色比较明显 15.41 |
| 10 | 终点颜色明显 15.35 |
| 15 | 终点颜色明显 15.34 |

由表9可见，加入10mL氟化钾能够掩蔽杂质元素对锌滴定的影响。

（5）氟化氢铵对锌滴定的影响，测定结果见表10

表 10

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加入氟化氢铵的量（g） | 试验结果及现象 |
| D1108+共存元素 | 0 | 样品未完全溶解干净15.13 |
| 0.5 | 样品溶解干净15.33 |
| 1 | 样品溶解干净15.34 |

由表10可见，加入0.5g氟化氢铵能够去除二氧化硅对锌的滴定影响。

（6）饱和硫脲的用量对锌滴定的影响，测定结果见表11

表11

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加入硫脲的毫升数mL | 结果判定 |
| D1108+共存元素 | 0 | 终点颜色不清晰 |
| 5 | 终点颜色比较明显 15.46 |
| 10 | 终点颜色明显 15.36 |
| 15 | 终点颜色明显 15.35 |

由表11可见，10mL饱和硫脲能够掩蔽杂质元素对锌滴定的影响。

（7）干扰元素总量试验

在D1108烟尘中，按照铜冶炼烟尘中元素的含量情况，取最大量的共存元素标准进行混合加入，测试结果如表12

表12

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 混合元素 | Cu | Pb | Bi | Sb | Fe | As | Si | Zn | Ca | Cd |
| 加入量（mg） | 320 | 100 | 60 | 35 | 110 | 140 | 100 | 76.6 | 8 | 100 |
| 测试结果（%） | 15.38 | | | | | | | | | |

由表12可见，混合元素不干扰锌的测定。

**3.3 重复性及再现性**

高铋铅中铜量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见《实验数据及处理》第1部分至第3部分。剔除离群值后，重复性、再现性计算结果，方法1火焰原子吸收光谱法见表13、方法2 滴定法见表14。

表13 方法1 火焰原子吸收光谱法数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室p | 水平j | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1  铜陵有色金属集团 | 0.3071 | 0.9231 | 1.561 | 3.531 | 4.352 |
| 0.3208 | 0.9302 | 1.592 | 3.592 | 4.371 |
| 0.3214 | 0.9510 | 1.580 | 3.531 | 4.260 |
| 0.3231 | 0.9141 | 1.541 | 3.531 | 4.403 |
| 0.3220 | 0.9522 | 1.608 | 3.583 | 4.462 |
| 0.3146 | 0.9263 | 1.619 | 3.592 | 4.414 |
| 0.3208 | 0.9321 | 1.564 | 3.526 | 4.490 |
| 0.3133 | 0.9404 | 1.572 | 3.591 | 4.362 |
| 0.3221 | 0.9312 | 1.593 | 3.624 | 4.425 |
| 0.3215 | 0.9113 | 1.641 | 3.633 | 4.441 |
| 0.3234 | 0.9252 | 1.614 | 3.575 | 4.392 |
| 平均值 | **0.3191** | **0.9306** | **1.5895** | **3.5735** | **4.3975** |
| S | **0.0052** | **0.0132** | **0.0295** | **0.0385** | **0.0622** |
| 2  西北有色金属研究院 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |  |  |
| S |  |  |  |  |  |
| 3  中条山有色金属集团 | 0.3340 | 0.9288 | 1.597 | 3.564 | 4.421 |
| 0.3311 | 0.9289 | 1.585 | 3.562 | 4.408 |
| 0.3419 | 0.9220 | 1.597 | 3.611 | 4.476 |
| 0.3218 | 0.9227 | 1.603 | 3.567 | 4.493 |
| 0.3153 | 0.9259 | 1.601 | 3.597 | 4.438 |
| 0.3239 | 0.9272 | 1.584 | 3.556 | 4.417 |
| 0.3241 | 0.9289 | 1.592 | 3.571 | 4.432 |
| 0.3313 | 0.9207 | 1.581 | 3.555 | 4.485 |
| 0.3326 | 0.9190 | 1.592 | 3.581 | 4.504 |
| 0.3262 | 0.9251 | 1.598 | 3.579 | 4.492 |
| 0.3282 | 0.9294 | 1.591 | 3.592 | 4.475 |
| 平均值 | **0.3282** | **0.9253** | **1.5928** | **3.5759** | **4.4583** |
| S | **0.0071** | **0.0037** | **0.0072** | **0.0180** | **0.0353** |
| 4  山东祥光铜业 | 0.3421 | 0.9223 | 1.612 | 3.545 | 4.441 |
| 0.3392 | 0.9178 | 1.621 | 3.537 | 4.299 |
| 0.3395 | 0.9079 | 1.605 | 3.598 | 4.431 |
| 0.3414 | 0.9043 | 1.605 | 3.584 | 4.353 |
| 0.3298 | 0.8755 | 1.573 | 3.481 | 4.389 |
| 0.3411 | 0.9209 | 1.549 | 3.585 | 4.208 |
| 0.3348 | 0.9056 | 1.554 | 3.527 | 4.425 |
| 0.3401 | 0.8899 | 1.625 | 3.579 | 4.387 |
| 0.3388 | 0.9118 | 1.529 | 3.567 | 4.370 |
| 0.3403 | 0.8989 | 1.568 | 3.581 | 4.367 |
| 0.3251 | 0.9263 | 1.593 | 3.558 | 4.361 |
| 平均值 | **0.3375** | **0.9074** | **1.5849** | **3.5584** | **4.3665** |
| S | **0.0054** | **0.0152** | **0.0321** | **0.0340** | **0.0663** |
| 5  河南豫光金铅股份有限公司 | 0.3180 | 0.9232 | 1.602 | 3.607 | 4.459 |
| 0.3266 | 0.9257 | 1.620 | 3.612 | 4.349 |
| 0.3236 | 0.9184 | 1.575 | 3.492 | 4.261 |
| 0.3256 | 0.9131 | 1.599 | 3.540 | 4.475 |
| 0.3380 | 0.9403 | 1.580 | 3.629 | 4.368 |
| 0.3233 | 0.9455 | 1.586 | 3.612 | 4.398 |
| 0.3220 | 0.9212 | 1.592 | 3.616 | 4.352 |
| 0.3240 | 0.9323 | 1.632 | 3.623 | 4.429 |
| 0.3234 | 0.9198 | 1.628 | 3.536 | 4.480 |
| 0.3314 | 0.9231 | 1.587 | 3.621 | 4.434 |
| 0.3186 | 0.9421 | 1.613 | 3.528 | 4.299 |
| 平均值 | **0.3250** | **0.9277** | **1.6013** | **3.5833** | **4.3913** |
| S | **0.0057** | **0.0107** | **0.0195** | **0.0489** | **0.0722** |
| 6  湖南有色金属研究院 | 0.3215 | 0.9175 | 1.586 | 3.572 | 4.419 |
| 0.3192 | 0.9216 | 1.567 | 3.528 | 4.462 |
| 0.3208 | 0.9407 | 1.601 | 3.512 | 4.367 |
| 0.3162 | 0.9384 | 1.624 | 3.621 | 4.431 |
| 0.3217 | 0.9352 | 1.613 | 3.524 | 4.456 |
| 0.3084 | 0.9436 | 1.605 | 3.552 | 4.423 |
| 0.3176 | 0.9532 | 1.638 | 3.605 | 4.446 |
| 0.3253 | 0.9268 | 1.594 | 3.537 | 4.325 |
| 0.3264 | 0.9284 | 1.617 | 3.528 | 4.395 |
| 0.3186 | 0.9507 | 1.596 | 3.546 | 4.476 |
| 0.3197 | 0.9326 | 1.643 | 3.527 | 4.438 |
| 平均值 | **0.3196** | **0.9353** | **1.6076** | **3.5502** | **4.4216** |
| S | **0.0048** | **0.0114** | **0.0225** | **0.0352** | **0.0444** |
| 7  北矿检测技术有限公司 | 0.3235 | 0.9205 | 1.557 | 3.568 | 4.452 |
| 0.3159 | 0.9219 | 1.554 | 3.583 | 4.349 |
| 0.3230 | 0.9262 | 1.574 | 3.586 | 4.368 |
| 0.3323 | 0.9204 | 1.621 | 3.572 | 4.412 |
| 0.3161 | 0.9191 | 1.631 | 3.616 | 4.436 |
| 0.3331 | 0.9330 | 1.612 | 3.624 | 4.398 |
| 0.3213 | 0.9362 | 1.568 | 3.604 | 4.342 |
| 0.3260 | 0.9151 | 1.589 | 3.586 | 4.408 |
| 0.3123 | 0.9142 | 1.608 | 3.576 | 4.354 |
| 0.3131 | 0.9221 | 1.588 | 3.578 | 4.378 |
| 0.3102 | 0.9332 | 1.594 | 3.613 | 4.389 |
| 平均值 | **0.3206** | **0.9238** | **1.5905** | **3.5915** | **4.3896** |
| S | **0.0078** | **0.0074** | **0.0257** | **0.0194** | **0.0357** |
| 8  江西铜业股份有限公司 | 0.3186 | 0.9423 | 1.581 | 3.494 | 4.452 |
| 0.3201 | 0.9189 | 1.569 | 3.516 | 4.477 |
| 0.3003 | 0.9216 | 1.616 | 3.542 | 4.502 |
| 0.3209 | 0.9132 | 1.603 | 3.579 | 4.475 |
| 0.3284 | 0.9284 | 1.581 | 3.488 | 4.412 |
| 0.3243 | 0.9131 | 1.580 | 3.544 | 4.424 |
| 0.3303 | 0.9212 | 1.605 | 3.497 | 4.430 |
| 0.3272 | 0.9214 | 1.611 | 3.560 | 4.505 |
| 0.3267 | 0.9226 | 1.600 | 3.587 | 4.492 |
| 0.3317 | 0.9412 | 1.588 | 3.708 | 4.466 |
| 0.3431 | 0.9533 | 1.600 | 3.825 | 4.523 |
| 平均值 | **0.3247** | **0.9270** | **1.5940** | **3.5764** | **4.4689** |
| S | **0.0105** | **0.0130** | **0.0150** | **0.1031** | **0.0361** |
| 9  福建紫金矿冶测试技术有限公司 | 0.3248 | 0.9423 | 1.629 | 3.626 | 4.476 |
| 0.3080 | 0.9332 | 1.632 | 3.627 | 4.453 |
| 0.3319 | 0.9473 | 1.631 | 3.572 | 4.480 |
| 0.3299 | 0.9267 | 1.641 | 3.553 | 4.509 |
| 0.3345 | 0.9315 | 1.621 | 3.597 | 4.453 |
| 0.3318 | 0.9401 | 1.645 | 3.565 | 4.507 |
| 0.3249 | 0.9324 | 1.604 | 3.559 | 4.522 |
| 0.3383 | 0.9383 | 1.632 | 3.597 | 4.488 |
| 0.3209 | 0.9281 | 1.627 | 3.591 | 4.480 |
| 0.3251 | 0.9469 | 1.644 | 3.592 | 4.466 |
| 0.3351 | 0.9383 | 1.617 | 3.644 | 4.512 |
| 平均值 | **0.3277** | **0.9368** | **1.6294** | **3.5930** | **4.4860** |
| S | **0.0084** | **0.0070** | **0.0122** | **0.0298** | **0.0239** |
| 10  中色桂林矿产地质研究院有限公司 | 0.3290 | 0.8990 | 1.536 | 3.420 | 4.324 |
| 0.3230 | 0.9060 | 1.540 | 3.448 | 4.324 |
| 0.3225 | 0.9010 | 1.541 | 3.454 | 4.312 |
| 0.3200 | 0.9140 | 1.551 | 3.468 | 4.328 |
| 0.3165 | 0.9100 | 1.558 | 3.482 | 4.292 |
| 0.3180 | 0.9280 | 1.549 | 3.496 | 4.336 |
| 0.3165 | 0.9260 | 1.548 | 3.448 | 4.320 |
| 0.3165 | 0.9140 | 1.544 | 3.480 | 4.340 |
| 0.3175 | 0.9220 | 1.555 | 3.464 | 4.336 |
| 0.3150 | 0.9200 | 1.560 | 3.494 | 4.320 |
| 0.3145 | 0.9090 | 1.554 | 3.476 | 4.344 |
| 平均值 | **0.3190** | **0.9135** | **1.5487** | **3.4664** | **4.3251** |
| S | **0.0043** | **0.0097** | **0.0078** | **0.0227** | **0.0147** |
| 11  五矿铜业有限公司 | 0.3238 | 0.9075 | 1.619 | 3.598 | 4.363 |
| 0.3151 | 0.9146 | 1.641 | 3.673 | 4.384 |
| 0.3153 | 0.9127 | 1.627 | 3.661 | 4.429 |
| 0.3130 | 0.9020 | 1.587 | 3.641 | 4.463 |
| 0.3184 | 0.8974 | 1.624 | 3.642 | 4.480 |
| 0.3196 | 0.9284 | 1.632 | 3.677 | 4.554 |
| 0.3154 | 0.8955 | 1.599 | 3.664 | 4.584 |
| 0.3233 | 0.9004 | 1.624 | 3.639 | 4.564 |
| 0.3205 | 0.9286 | 1.605 | 3.631 | 4.540 |
| 0.3209 | 0.9074 | 1.616 | 3.641 | 4.503 |
| 0.3123 | 0.9298 | 1.631 | 3.669 | 4.531 |
| 平均值 | **0.3180** | **0.9113** | **1.6186** | **3.6487** | **4.4905** |
| S | **0.0040** | **0.0127** | **0.0159** | **0.0231** | **0.0739** |
| 12  大冶有色金属有限责任公司 | 0.3259 | 0.8915 | 1.585 | 3.651 | 4.485 |
| 0.3324 | 0.9158 | 1.577 | 3.628 | 4.521 |
| 0.3380 | 0.9113 | 1.599 | 3.577 | 4.440 |
| 0.3312 | 0.9114 | 1.595 | 3.614 | 4.493 |
| 0.3325 | 0.9483 | 1.560 | 3.468 | 4.306 |
| 0.3313 | 0.9291 | 1.581 | 3.556 | 4.282 |
| 0.3297 | 0.9263 | 1.577 | 3.492 | 4.348 |
| 0.3312 | 0.9186 | 1.571 | 3.446 | 4.444 |
| 0.3264 | 0.9508 | 1.630 | 3.626 | 4.490 |
| 0.3303 | 0.9412 | 1.609 | 3.631 | 4.389 |
| 0.3299 | 0.9446 | 1.627 | 3.600 | 4.438 |
| 平均值 | **0.3308** | **0.9263** | **1.5919** | **3.5717** | **4.4215** |
| S | **0.0032** | **0.0186** | **0.0226** | **0.0719** | **0.0801** |
| 13  深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 0.3270 | 0.9370 | 1.612 | 3.766 | 4.543 |
| 0.2780 | 0.9450 | 1.644 | 3.694 | 4.521 |
| 0.2970 | 0.9390 | 1.634 | 3.629 | 4.628 |
| 0.3110 | 0.9760 | 1.585 | 3.637 | 4.672 |
| 0.3270 | 0.9660 | 1.604 | 3.618 | 4.516 |
| 0.3040 | 0.9660 | 1.577 | 3.695 | 4.448 |
| 0.3160 | 0.9540 | 1.581 | 3.778 | 4.632 |
| 0.2940 | 0.9420 | 1.585 | 3.621 | 4.609 |
| 0.3050 | 0.9540 | 1.612 | 3.644 | 4.403 |
| 0.3190 | 0.9430 | 1.624 | 3.573 | 4.512 |
| 0.3210 | 0.9580 | 1.638 | 3.609 | 4.614 |
| 平均值 | **0.3090** | **0.9527** | **1.6087** | **3.6604** | **4.5544** |
| S | **0.0152** | **0.0128** | **0.0243** | **0.0654** | **0.0840** |

**3.4 样品回收率实验**

**方法1 火焰原子吸收光谱法**

在1#、2#和3#三个样品中分别加入锌标准溶液进行标准回收，见表15。

表15 加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品含锌量/mg | 加入锌量/mg | 测得锌量/mg | 回收率/% |
| 1# | 0.307 | 0.2 | 0.508 | 100.5 |
| 0.5 | 0.813 | 101.2 |
| 2# | 0.951 | 0.5 | 1.46 | 101.8 |
| 1.0 | 1.99 | 103.9 |
| 3# | 1.66 | 1.0 | 2.71 | 105.0 |
| 2.0 | 3.61 | 97.5 |

从表15中可以看出，方法的回收率在97.5%~105.0%之间，能满足测定要求。

**方法2 容量法**

根据D1108和D1111样品锌含量，加入一定的金属锌，并按照样品分析步骤分解样品，进行加标回收试验，其结果见表16

表16

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 称样量（g） | 试样含锌量（g） | 加入锌量（g） | 测得的锌量(g) | 回收率（%） |
| D1108 | 0.4998 | 0.0768 | 0.0804 | 0.1581 | 101.13 |
| D1108 | 0.5001 | 0.0768 | 0.0794 | 0.1560 | 99.70 |
| D1111 | 0.5004 | 0.0935 | 0.0725 | 0.1662 | 100.24 |
| D1111 | 0.5003 | 0.0935 | 0.0911 | 0.1849 | 100.32 |
| D1102 | 0.4998 | 0.0344 | 0.0350 | 0.0688 | 101.74 |
| D1102 | 0.5003 | 0.0344 | 0.0320 | 0.0668 | 98.77 |

由表16可见，回收率好，方法满足测定的要求。

**4、 标准水平**

该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰。该标准没有相关的国家或行业标准，也没有相关的国际标准，建议作为推荐性行业标准推广使用。

**5、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

无

**6、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**7、标准实施的建议**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**8、贯彻标准的要求和措施建议**

生产企业和相关部门、单位应按照产品质量控制及分析检验的要求，认真贯彻实施本标准内容。

**9、废止现行有关标准的建议**

无

**10、其它应予说明的事项**

无

**11、预期效果**

本标准发布和实施能有效规范我国铜冶炼烟尘中锌量的检测，对生产和贸易有重要的意义。