**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**第1部分 铜含量的测定**

**火焰原子吸收光谱法和碘量法**

**编制说明**

**北矿检测技术有限公司、富民薪冶工贸有限公司**

**2019年11月**

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1部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法**

编制说明

(计划编号：工信厅科【2018】31号2018-0527T-YS )

1. **工作简况**

1 **方法概况**

1.1 **项目的必要性**

在铜的火法冶炼过程中，精矿中杂质成分的开路方向主要有炉渣和烟尘。由于烟尘的性质和价值，决定了烟尘成为铜冶炼过程的一个重要综合回收点，同时成为铜冶炼过程有毒有害元素的一个集中处置点。通过对烟尘的物相分析，发现各元素在烟尘中主要以硫酸盐、氧化物、硫化物三种形态存在。

铜冶炼烟尘作为冶炼过程中易挥发杂质的富集物，含有大量铅、砷等有毒有害元素，而被定为危险废物。根据烟尘中各元素的含量及其市场的价格，推算各元素潜在的价值。按其潜在的价值的大小，大致可将烟尘中的元素分为四个梯队，其中第一梯队即为铜、铅、铋。

铜冶炼烟尘中含有大量的铜、铅、铋、锌、银、铟等有价金属，若不处理直接弃置浪费或者处理不恰当，将会造成资源的大量浪费，而且铜烟尘中还含有砷、镉等有害元素，还会造成严重的环境污染；如果直接返回冶炼系统进行处理，会导致炉内反应条件恶化、杂质成分的恶性积累，严重影响生产，同时造成炉料中有害成分增多，有害杂质的积累会直接影响电铜或粗铜的质量。

目前国内铜冶炼企业烟尘的年产量在20万吨以上。在精矿资源紧张的环境下，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。做到既增加经济效益，又保护环境的“双赢”局面。伴随着铜冶炼烟尘的综合回收工艺越来越成熟与相关市场需求，铜冶炼烟尘的贸易也越来越频繁。

因此，准确、快速测定出铜冶炼烟尘中各元素的含量，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很重要的现实性和必要性。

* 1. **适用范围**

本部分适用于铜冶炼烟尘中铜含量的测定。方法1原子吸收光谱法 测定范围：0.80 %～5.00 %，方法2 碘量法 测定范围：5.00 %～65.00 %。

* 1. **可行性**

北矿检测技术有限公司为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位。公司拥有多台原子吸收光谱仪，具备项目研究所需的仪器设备。标准起草人员主起草国家行业标准多项，参与国家行业标准几十项，具有丰富的方法研究经验。

富明薪冶工贸有限公司（简称云铜薪冶工贸）原昆明西科工贸有限公司是云南铜业股份有限公司的全资子公司，是云南省首批取得《云南省危险经营许可证》的企业。公司自主开发的“云铜西科法高砷铜冶炼烟尘处理新工艺”，实现了对云铜艾萨炉高砷铜冶炼烟尘的全流程有效处理，彻底解决了高砷烟尘环保治理的难题；同时，新工艺也对高砷烟尘中多种有价金属元素进行了高效的综合回收与利用，属于国家支持鼓励的发展循环经济及清洁生产的范畴，环保效益非常显著。公司主产品是1#电铅，同时有冰铜、富锡渣、铅阳极泥、亚硫酸铵溶液等副产品。

目前国内市场上铜冶炼企业烟尘的年产量在20万吨以上，本标准的建立对企业在后续生产及市场交易提供有力的指导。本标准在起草、调研中得到了江西铜业股份有限公司、湖南有色金属研究院、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、大冶有色金属有限责任公司、中金岭南韶关冶炼厂等公司的积极响应。

* 1. **要解决的主要问题**

目前国内对铜冶炼烟尘的检验方法无统一标准，导致贸易市场有争议。铜冶炼烟尘中含有较高含量的铜，因此建立铜冶炼烟尘中铜的分析方法，准确的测定铜冶炼烟尘中铜的含量，不但能给冶炼厂带来良好的经济效益，同时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，为后续生产和市场交易提供依据。

2 **任务来源**

根据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于2018年7月26~27日于黑龙江省哈尔滨市召开有色金属标准工作会议。根据（有色标秘[2018]41号）的文件精神，对《铜冶炼烟尘化学分析方法》（共9个部分）、《粗锡化学分析方法》（共5个部分）、《铅冰铜》等25项行业标准进行了任务落实。会议确定了《铜冶炼烟尘化学分析方法第1部分：铜含量的测定》，方法1由北矿检测技术有限公司和方法2由富民薪冶工贸有限公司负责起草，落实了验证单位，明确了样品的制备单位及各项工作时间进度要求。

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** 由北矿检测技术有限公司负责起草，主要起草人为马丽、阮桂色 。主要负责本标准的方法制定、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** 参与起草单位包括湖南有色金属研究院、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、云锡股份铜业公司、北方铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、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、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、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、紫金矿业集团股份有限公司、阳谷祥光铜业有限公司。参与起草人： 。主要负责本标准的验证工作。

**本部分方法2 碘量法** 由富民薪冶工贸有限公司负责起草，主要起草人为孔凡丽、袁梦梅、杨欣。主要负责本标准的方法制定、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 碘量法** 参与起草单位包括西北有色金属研究院、湖南有色金属研究研究、五矿铜业（湖南）有限公司、大冶有色金属有限公司、江西铜业股份有限公司、中条山有色金属集团有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、中国检验认证集团有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、云南锡业股份有限公司、湖南省有色地质勘查研究院、河南豫光金铅股份有限公司、紫金铜业有限公司。参与起草人： 。主要负责本标准的验证工作。

**4主要工作过程**

2018年7月26日～27日，在黑龙江省哈尔滨市召开有色金属标准工作会议。会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。具体工作安排如下：

1、2018年12月底——起草单位完成样品采集；

2、2019年1—5月——起草单位实验室完成试验报告、标准草案、验证方案的编写和验证样品的分发工作；

3、2019年6—11月——完成验证报告；

4、2019年11月——主起草单位汇总各验证单位报告并进行数据处理形成报告，同时撰写编制说明和标准预审稿报预审会；

5、2019年11月底——预审。

**方法1 火焰原子吸收光谱法**

各验证单位在验证过程中，对本标准的主要修改意见如下：

1. 试验表明贫焰有利于提高测定铜时的灵敏度，鉴于不同型号的仪器采用的空气流量可能不同，建议采用燃助比进行描述。（湖南有色金属研究院）。不采纳（理由：灵敏度太高不利于高含量铜测定的稳定性）。
2. 起草报告是否要提供仪器工作条件以供参考。（湖南有色金属研究院）。不采纳（理由：鉴于不同仪器工作条件和参数存在差异，以及原子吸收法测定铜的现行标准中并未作此要求，故不采纳）。
3. 在我们的仪器上测定的结果表明：在3%～15%（V/V）以内的盐酸介质中，随着盐酸浓度的增大，测定铜的吸光度是递减的。是不是特殊情况？（湖南有色金属研究院）。不采纳（理由：实验中为出现此现象，其他4家一验也未出现此现象）。
4. 由于朗伯比尔定律的偏离，当待测溶液的浓度接近最高点标准溶液的浓度时，有可能使测得值偏离真实值较多，若采用二次标准曲线是否能改善？（湖南有色金属研究院）。不采纳（理由：待测溶液的浓度过高或者过低才会偏离朗伯-比尔定律，本方法全部待测溶液均为稀释后的溶液。一般情况下，待测物质溶液浓度的吸光度在0.1-0.8之间最符合光吸收定律）。
5. 原实验报告1.2加入10mL盐酸（1.1.2）应改为加入10mL盐酸（1.1.6），溶液的酸度为5%，本次验证实验控制酸度为5%。（中色桂林矿产地质研究院有限公司）。不采纳（理由：浸取样品时酸度为10%是防止样品中Sb、Bi、Sn、Ag等水解或沉淀对测定带来影响）。
6. 原实验报告1.2中表1盐酸（3.2）补加量，盐酸（3.2）描写不清楚，实验报告里面没有。（中色桂林矿产地质研究院有限公司）。采纳。实验报告1.2中盐酸（3.2）改为盐酸（1.1.2）。
7. 样品溶解完全后仍有少量残渣，建议试验报告1.2分析步骤第一段后增加静置，干过滤。

（北方铜业股份有限公司）。采纳，文本中已增加“静置澄清或干过滤”。

1. 试验报告2.4溶样方式的选择中方案一与其它方案结果无明显差异。（北方铜业股份有限公司）。不采纳，测定结果无明显差异，考虑到样品溶解状况和对测定仪器的维护方面，选择溶样残渣更少的方法。
2. 样品称样量是否太少，冶炼烟尘这样的渣样均匀性较差，建议称样量要大一些。（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）。不采纳（考虑到铜冶炼烟尘基体复杂，称样量增大会加大样品分解难度，样品均匀性问题可通过样品制备过程解决）。

10）样品分解完全，加盐酸浸取时，3#和5#样品不够清亮，似有水解现象，建议盐酸浸取时补加少量酒石酸溶液，防止其中易水解元素发生水解。样品分解时，高氯酸冒烟，是否需要补加氢溴酸除砷、锑、锡等杂质元素（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）。不采纳（理由：以上加酒石酸和补加补加氢溴酸的方法在方法选择过程中都有试过，结果并没有差异，另外本实验方法结果已与碱熔的结果进行比对，铜的结果正常）。

11）D1113-1#试验样品测定读数超出方法标准曲线系列最高点（2.50μg/mL），考虑实际样品可能稍微超出方法测定范围上限5.00%，建议标准曲线系列最高点调整至3.00μg/mL。（紫金矿业集团股份有限公司）。不采纳（理由：部分仪器标准点调整到3.00μg/mL会出现线性不好的情况，另外标准上限是到5.00%）。

**方法2 容量法**

各验证单位在验证过程中，对本标准的主要修改意见如下：

1. 正文5.4.1加热至尽干还是近干？建议增加试样加热蒸干程度。（北方铜业股份有限公司）。采纳。已增加试验，试验表明当硫酸蒸至尽干时，因有少量盐类粘瓶底，铜的测定结果略偏低；当硫酸蒸至近干时，因酸剩余比较多消耗乙酸铵溶液比较多，滴定体积偏大，铜的测定结果无影响；当硫酸蒸至剩余少量可见硫酸烟时，盐类不会粘瓶底，溶解盐类效果，铜的测定结果无影响，综合考虑硫酸剩余量选择剩余少量可见硫酸烟。
2. 样品称样量分的太细，可操作性不强，建议整合，最好为2-3段。（中国检验认证集团广西有限公司）。不采纳（理由：实际工作中，样品大概含量基本清楚，为保证结果的准确性还是称取不同的样品量）。
3. 溶样时，建议用300 mL锥形瓶，因为加入的酸体积少，烧杯太大，溶样效果可能不太好。（中国检验认证集团广西有限公司）。部分采纳，锥形瓶瓶口太小，不利于后续操作，仍使用三角烧杯，将500 mL三角烧杯改为300 mL 三角烧杯。
4. 溶完样之后，加水30mL, 建议加水40mL, 加水体积多一些，滴定时颜色变化比较明显；另外，目前ISO 10258:2015 (E)中是加入40 mL硫酸（1+999），加热溶解盐类，用这种方法，盐类不会粘瓶底，溶解盐类效果比加水效果好，所以建议加入40mL硫酸（1+999）。（中国检验认证集团广西有限公司）。不采纳。（理由：500 mL三角烧杯改为300 mL三角烧杯，加水多，不利后续操作； 操作过程中剩余少量可见硫酸烟，已有一定硫酸，盐类不会粘瓶底，溶解盐类效果）。
5. **标准编制原则**

1、符合性：该标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

2、合理性：以满足我国铜冶炼烟尘实际生产和综合回收利用的需要为原则，与实际相结合，提高标准的适用性。反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置，提高了标准的可操作性。

3、先进性：该方法操作简便，系统稳定，工作效率高，精密度和准确度好，能很好地满足产品的需要。

1. **标准主要内容的确定依据**
2. **铜含量范围确定及使用检测手段确定**

根据铜陵有色金属集团控股有限公司、北矿检测技术有限公司等单位提供的铜冶炼烟尘试样以及在实际生产中遇到的样品，确定铜冶炼烟尘中铜含量的测定范围为0.050%~65.00%。

对于试样中0.80%~5.00%铜含量的检测，从测定结果准确性和易操作性方面考虑，选择了原子吸收光谱法。通过对原子吸收光谱仪测定铜冶炼烟尘中铜含量方法的测定条件和测定方法进行系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成了行业标准。

对于试样中5.00%~65.00%铜含量的检测，从普及程度及成本方面考虑，最终选择了碘量法。碘量法具有测定结果准确度高、操作简便、无需昂贵的分析仪器等特点，目前被国内外实验室广泛采用。通过对碘量法测定铜冶炼烟尘中铜含量方法的测定条件和测定方法进行系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成了行业标准。

1. **干扰及消除**

**方法1 火焰原子吸收光谱法**

根据十几家有色金属相关检测实验室和企业提供的代表样品进行半定量分析发现，铜冶炼烟尘基体复杂，主要存在元素有Cu、Pb、Zn、As、Sb、Bi、Cd、Sn、S、Fe、Au、Ag等。其中Pb含量最高31.46 %、Zn含量最高15.76 %、As含量最高28.11 %、Sb含量最高1.57 %、Bi含量最高20.55 %、Cd含量最高15.95 %、Sn含量最高3.04 %、S含量最高17.81 %、Fe含量最高7.81 %、Au含量最高35.09 g/t、Ag含量最高579.39 g/t。

对铜冶炼烟尘样品溶解方法的选择、仪器工作条件的选择、测定介质及酸度的影响和复杂基体中各共存离子的干扰情况排除。具体结果见试验报告（附件1）。

**方法2 容量法**

通过XRD检测，铜冶炼烟尘的主要成分有PbSO4，CuSO4.H2O，ZnSO4.H2O ，Bi2O3，As2O3和Sb、Fe、Sn、Si、Al的化合物等，铜冶炼烟尘试样中各元素含量上限为Cu 65 %，Pb 50 %,，Bi 16 %， Au 50 g/t，Ag 1500 g/t,，Sb 7%，Sn 3 %，Cd16%， Fe22%， Al2O33 %, Ca 1.5%， Mg1 %，Se 1%,，Te 0.1%,，As30%。根据拟定的各元素的上限进行干扰及消除试验，见附件试验报告（附件2）。

1. **重复性及再现性**

**方法1 火焰原子吸收光谱法**

为了确定**《铜冶炼烟尘化学分析方法第1部分 铜含量的测定》方法1 火焰原子吸收光谱法** 测定方法的重复性和再现性，13个实验室对5个水平的铜冶炼烟尘样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，ITD）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。铜冶炼烟尘中铜含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见试验报告中实验数据及处理。剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表1。

表1 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.927 | 1.666 | 2.264 | 3.994 | 5.052 |
| T1 | 78.762 | 159.9807 | 199.2248 | 383.4098 | 449.6262 |
| T2 | 73.0001047 | 266.668591 | 451.149889 | 1531.48693 | 2272.02961 |
| T3 | 85 | 96 | 88 | 96 | 89 |
| T4 | 603 | 724 | 662 | 724 | 675 |
| T5 | 0.01227928 | 0.03714877 | 0.03409117 | 0.13907211 | 0.13272801 |
| sr2 | 0.00016821 | 0.00044758 | 0.00044857 | 0.00167557 | 0.00172374 |
| sL2 | 0.00021126 | 0.00068827 | 0.00144523 | 0.00208911 | 0.00624182 |
| sR2 | 0.00037947 | 0.00113585 | 0.00189379 | 0.00376468 | 0.00796556 |
| sr | 0.01296956 | 0.02115598 | 0.02117942 | 0.0409337 | 0.04151795 |
| sR | 0.01948003 | 0.03370231 | 0.04351773 | 0.06135699 | 0.08925 |
| r | 0.03670384 | 0.05987142 | 0.05993777 | 0.11584237 | 0.11749581 |
| R | 0.0551285 | 0.09537753 | 0.12315519 | 0.17364028 | 0.25257749 |

方法2 碘量法

为了确定**《铜冶炼烟尘化学分析方法第1部分铜含量的测定》方法2碘量法** 测定方法的重复性和再现性，14个实验室对6个水平的铜冶炼烟尘样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，ITD）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。铜冶炼烟尘中铜含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见附件2。剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表2。

表2重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均值 | 5.562 | 14.239 | 27.773 | 38.735 | 50.040 | 61.543 |
| T1 | 795.37 | 2036.18 | 3971.22 | 5500.48 | 7155.15 | 8799.88 |
| T2 | 4424.14 | 28994.04 | 110302.20 | 213067.84 | 358070.46 | 541627.39 |
| T3 | 143 | 143 | 143 | 142 | 143 | 143 |
| T4 | 1573 | 1573 | 1573 | 1552 | 1573 | 1573 |
| T5 | 0.2556 | 0.8626 | 0.5798 | 1.0214 | 1.9370 | 2.2993 |
| sr2 | 0.0020 | 0.0066 | 0.0045 | 0.0079 | 0.015 | 0.018 |
| sL2 | 0.0017 | 0.0043 | 0.024 | 0.017 | 0.0030 | 0.016 |
| sR2 | 0.0037 | 0.011 | 0.028 | 0.025 | 0.018 | 0.034 |
| sr | 0.044 | 0.081 | 0.067 | 0.089 | 0.12 | 0.18 |
| sR | 0.061 | 0.10 | 0.017 | 0.16 | 0.13 | 0.37 |
| r | 0.12 | 0.23 | 0.19 | 0.25 | 0.34 | 0.37 |
| R | 0.17 | 0.29 | 0.47 | 0.44 | 0.37 | 0.52 |

**4、标准水平分析**

经过资料搜索，均无与铜冶炼烟尘中铜含量测定相关的分析标准。本标准是首次制订，填补了国际、国内铜冶炼烟尘中铜含量测定标准的空白。《铜冶炼烟尘化学分析方法 第1部分：铜含量的测定》标准的编写符合GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》的编制要求。该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰。

1. **与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套的情况**

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

1. **标准中涉及到的专利**

无

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无

1. **标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**
2. **贯彻标准的要求和措施建议**

无

1. **废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

1. **其他应予说明的事项**

本标准首次规定了铜冶炼烟尘中铜含量的测定方法。本标准在制定过程中，调研了国内多家冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为铜冶炼烟尘中铜含量的测定提供依据，有利于企业提高对铜冶炼烟尘的综合利用，减少能耗，最大化地回收利用铜，实现资源循环利用及有价金属材料生产。