**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**砷含量的测定**

硫酸亚铁铵滴定**法**

**编制说明**

**广东省工业分析检测中心、**

**北矿检测技术有限公司**

**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5部分：砷含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法

　编制说明

(计划编号：工信厅科【2018】31号2018-0531T-YS )

一、工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程）

1、立项目的

在铜冶炼生产中，原料制备和火法冶炼（ISA炉、电炉、转炉、奥炉、底吹炉、侧吹、闪速炉等）作业中，由于燃料的燃烧、气流对物料的携带作用以及高温下金属的挥发和氧化等物理化学作用，原料中部分有价或有害元素混合在杂质中开路并进入烟气中，烟气通过重力收尘、静电收尘、组合收尘、机械力收尘等方式处理得到大量的冶炼烟尘。作为铜冶炼生产过程中产生的主要固体副产物，其特点是尘量大(约占原料量的1%～10%)，元素含量波动范围广, 颗粒较细,以硫酸盐、氧化物、砷酸盐、硫化物为主。

铜冶炼烟尘中含有大量的铜、铅、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，而且铜烟灰中还含有砷、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，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本身；同时，面对如今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。做到既增加经济效益，又保护环境的“双赢”局面。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，没有资质的公司也纷纷将其出售，铜冶炼烟尘的贸易也越来越频繁，仅广东一地的交易量一年就上万吨。

根据全国有色金属标准化技术委员会《2018年第一批有色金属行业标准项目计划表》文件精神，《铜冶炼烟尘化学分析方法 第5部分：砷含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由广东省工业分析检测中心和北矿检测技术有限公司负责，项目计划编号为2018-0531T-YS，完成时间为2020年。

2 项目编制工作组单位简介

2.1 广东省工业分析检测中心

广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准300余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

该单位为本标准的主编单位，负责该标准项目的调研、资料收集和制定试验方案，负责具体的试验，技术参数的确定以及标准资料的编写、上报等工作。

2.2 北矿检测技术有限公司

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。公司拥有多台电感耦合等离子体原子发射光谱仪，具备项目研究所需的仪器设备。公司多次参与有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

该单位积极参加编制组各次工作会议，参加方法的验证，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，并提了有价值的意见建议，在编制组中发挥了重要作用。

2.3 豫光金铅股份有限公司

\*\*\*\*\*\*

2.4 云南锡业股份有限公司

\*\*\*\*\*\*

2.5 长沙矿冶研究院有限责任公司

\*\*\*\*\*\*

2.6 西安汉唐分析检测有限公司

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院（集团）下属的第三方检测机构。1965年成立至今，公司已在西安宝鸡两地三区建成标准化实验室，检测面积10000余平方米，设备200余台（套），设备资产上亿元。现有员工124名，其中技术人员70余名（教授8名，高级工程师32名，注册计量师10名）。公司是国内最大的钛合金检测机构、国内最全面的金属复合材料检测机构、国内唯一核电堆芯材料的检测机构、金属材料全领域检测机构。公司是中国有色金属工业西北质量监督检验中心、陕西省有色金属产品质量监督检验站、陕西省有色金属材料分析检测与评价中心、陕西省核工业用金属材料检测与评价服务平台、稀有金属检测信息化管理及共享平台、稀有金属材料安全评估与失效分析中心、工业（稀有金属）产品质量控制和技术评价实验室的主体单位，同时被国家质量监督检验检疫总局确定为钛及钛合金加工产品、铜及铜合金管材生产许可证检验机构实施单位，先后通过国家认证认可监督委员会(CMA)、中国合格评定国家认可委员会(CNAS)和国防科技工业实验室认可委员会(DILAC)认证，是由政府部门授权、具有法定第三方公正地位的产品质量检验机构。

该单位积极参加编制组各次工作会议，参加方法的验证，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，在编制组中发挥了重要作用。

2.7 中色桂林矿产地质研究院有限公司

\*\*\*\*\*\*

2.8 江西铜业股份有限公司

\*\*\*\*\*\*

2.9 紫金铜业有限公司

\*\*\*\*\*\*

2.10 富民薪冶工贸有限公司

\*\*\*\*\*

2.11 北方铜业股份有限公司

\*\*\*\*\*\*

3 主要工作过程（征求意见过程，讨论会情况）和工作内容

3.1 调研

从项目申报开始，广东省工业分析检测中心就组建了《铜冶炼烟尘化学分析方法 第5部分：砷含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》起草项目组，由长期负责标准制修订的、具有丰富工作经验高工担任组长，带领数名高级工程师、工程师进行项目研究。在立项阶段，项目组就开始广泛进行调研，充分查阅国内外铜冶炼烟尘的相关资料及企业、用户、检测机构的相关要求，征集关于铜冶炼烟尘中砷的测定要求、测定范围、测定方法。

调研工作从铜冶炼烟尘的生产企业和交易方两个方面进行。标准编制小组征集铜冶炼 烟尘中砷的测定要求和测定范围，通过调研得知，作为非常重要的铜冶炼生产副产品，目前国内铜冶炼企业烟尘的年产量在20万吨以上，铜陵有色金属集团控股有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、中条山有色金属集团有限公司等铜生产基地均有大量的铜冶炼烟尘，国内各检测机构每年都会接到大量铜冶炼烟尘的委托检验。因为没有相应的标准方法，经过调研，发现我国现行标准GB/T 3884.9-2012铜精矿化学分析方法 第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（As%=0.010%~2.00%）、YS/T 990.8-2014冰铜化学分析方法 第8部分：砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、二乙基二代氨基甲酸银分光光度法和溴酸钾滴定法（As%=0.010%~5.00%）、YS/T 745.8-2010铜阳极泥化学分析方法 第8部分:砷量的测定 氢化物发生－原子荧光光谱法（As%=0.5%~5.00%）中，由于样品的基体成分存在很大差异，样品的前处理及测定范围，均不能满足铜烟尘中砷量的测定要求。因此，也有必要建立公认的、准确的检验方法，以规范检验过程，满足市场的需求。

铜冶炼烟尘中砷的含量为0.50%~50.00%，采用硫酸亚铁铵滴定法进行测定。该方法简单、快速、干扰少，结果准确。

3.2 工作会议情况

2018年7月26~27日，全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江省哈尔滨市召开了《铜冶炼烟尘化学分析方法》起草第一次工作会议，会上，各方法编制组介绍了《铜冶炼烟尘化学分析方法》前期的调研结果和通过调研确定的《铜冶炼烟尘化学分析方法》起草思路。与会专家同意了《铜冶炼烟尘化学分析方法》中各元素的检测方法和检测范围。

《铜冶炼烟尘化学分析方法第5部分：砷含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法》由广东省工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司、豫光金铅股份有限公司、云锡股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、西安汉唐分析检测有限公司、中色桂林矿产地质研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、紫金铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司、中条山有色金属集团有限公司共同进行起草工作。

二、标准的编制原则

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产品实际生产和使用的需要为原则，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。

# 确定标准主要内容的依据

硫酸亚铁铵滴定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。通过对硫酸亚铁铵滴定法测定铜冶炼烟尘中砷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。主要内容如下：

3.1 样品的溶解方法

还原性酸易使砷在溶解过程中被还原为三价而生成AsCl3，并在110 ℃开始挥发。所以，溶解含砷试样不能单独使用还原性酸。本方法使用强氧化性混合酸硝酸-氯酸钾饱和溶液和氟化铵溶液分解试样能确保试样中的砷溶解完全，达到很好溶解的效果。

3.2 硝酸-氯酸钾饱和溶液的用量。

按表1称取试料量，精确至0.0001 g。

表1 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| *wAs* /% | 试料量 /g |
| 0.50～2.00 | 1.00 |
| ＞2.00～25.00 | 0.20 |
| ＞25.00～50.00 | 0.10 |

按表1称取1#试样，分别加入不同量的硝酸-氯酸钾饱和溶液溶解试样，结果见表2。

表2 硝酸-氯酸钾饱和溶液用量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 | 氟化铵加入量 | 硝酸-氯酸钾饱和溶液加入量 | 现象 |
| 1# | 1.0000 g | 2 mL | 10 mL | 试样溶解不完全 |
| 20 mL | 试样溶解不完全 |
| 30 mL | 试样溶解完全 |
| 40 mL | 试样溶解完全 |

由表2可见，称取1.0000 g试样时，加入30 mL以上硝酸-氯酸钾饱和溶液可以保证试样溶解完全。本方法选择加入30 mL硝酸-氯酸钾饱和溶液。

3.3 氟化铵溶液的用量。

按表1称取1#和5#试样，分别加入不同量的氟化铵溶液（250 g/L）溶解试样，结果见表3。

表3 氟化铵溶液用量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 | 硝酸-氯酸钾饱和溶液加入量 | 氟化铵加入量 | 现象 |
| 1# | 1.0000 g | 30 mL | 0 mL | 试样溶解不完全 |
| 1 mL | 试样溶解不完全 |
| 2 mL | 试样溶解完全 |
| 3 mL | 试样溶解完全 |
| 5# | 0.1000 g | 30 mL | 0 mL | 试样溶解不完全 |
| 1 mL | 试样溶解完全 |
| 2 mL | 试样溶解完全 |

由表3可见，称取1.0000 g试样时，加入2 mL以上氟化铵溶液可以保证试样溶解完全。本方法选择加入2 mL氟化铵溶液。

3.4 硫酸溶液的用量。

用次亚磷酸钠还原析出单质砷时，溶液中不能含有硝酸，因此必须用硫酸将硝酸完全驱尽，故本方法选择2次冒烟。

冒三氧化硫白烟时必须防止局部过热或者蒸干，避免砷的挥发损失。按表1称取1#试样，分别加入不同量的硫酸（1+1）溶解试样，结果见表4。

表4 硫酸溶液用量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 | 硫酸加入量 | 现象 |
| 1# | 1.0000 g | 10 mL | 冒烟现象不明显，容易蒸干。 |
| 15 mL | 冒烟现象不明显，容易蒸干。 |
| 20 mL | 冒烟现象明显。 |
| 25 mL | 冒烟现象明显。 |
| 5# | 0.1000 g | 10 mL | 冒烟现象明显，第二次冒烟易蒸干。 |
| 15 mL | 冒烟现象明显。 |
| 20 mL | 冒烟现象明显。 |

由表4可见，称取1.0000 g试样时，加入20 mL以上硫酸溶液现象明显易操作。本方法选择加入20 mL硫酸溶液。

3.5 砷还原条件的选择。

3.5.1 盐酸的用量

砷酸盐在强酸性溶液中具有氧化性，酸度越高，氧化性越强。为了提高砷酸盐的氧化性，使五价砷能完全被还原为单质砷，在还原砷时一定要保持一定的酸度。

按表1称取5#试样，还原砷时分别加入不同量的盐酸（ρ 1.19g/mL），结果见表5。

表5 盐酸的用量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 | 五水合硫酸铜溶液加入量 | 盐酸加入量 | 砷含量 |
| 5# | 0.1000 g | 2 mL | 20 mL | 38.25% |
| 30 mL | 45.68% |
| 40 mL | 46.30% |
| 50 mL | 46.42% |

由表5可见，加入40 mL~50 mL盐酸时，砷被完全还原。本方法选择加入40 mL盐酸溶液。

3.5.2 五水合硫酸铜溶液的用量

硫酸铜作为催化剂，可加快砷离子被次亚磷酸钠还原为单质砷。如果硫酸铜加入过少，会导致砷离子不能被次亚磷酸钠快速完全还原完。按表1称取5#试样，还原砷加入盐酸前分别加入不同量的五水合硫酸铜溶液（50 g/L），结果见表6。

表6 五水合硫酸铜溶液的用量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 | 盐酸加入量 | 五水合硫酸铜溶液加入量 | 砷含量 |
| 5# | 0.1000 g | 2 mL | 0 g | 加入次亚磷酸钠10min后无明显单质砷出现 |
| 0.05 g | 46.42% |
| 0.10 g | 46.30% |
| 0.20 g | 46.34% |

由表6可见，加入0.05 g~0.20 g五水合硫酸铜溶液时，砷均能被完全还原。本方法选择加入0.10 g五水合硫酸铜溶液。

3.5.3 次亚磷酸钠的用量。

次亚磷酸钠作为强还原剂，在6 mol/L的盐酸介质中，以硫酸铜作为催化剂，能快速还原试液中的砷离子成为砷单质。次亚磷酸钠加入量过少，则砷离子不能被还原完全。加入次亚磷酸钠后，试液中砷离子先被还原，然后还原铁离子和铜离子。当铁离子和铜离子的黄绿色褪去后，再过量一定量的次亚磷酸钠，可以保证砷离子被还原完全。按表1称取5#试样，还原砷加时当黄绿色褪去后分别加入不同量的次亚磷酸钠，结果见表7。

表7 次亚磷酸钠的用量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 | 次亚磷酸钠加入量 | 砷含量 |
| 5# | 0.1000 g | 0.50 g | 45.27% |
| 1.0 g | 46.30% |
| 2.0 g | 46.45% |
| 3.0 g | 46.41% |

由表7可见，加入1.0 g~3.0 g次亚磷酸钠时，砷均能被完全还原。本方法选择加入2.0 g次亚磷酸钠。

3.5.4 沉淀方法的选择。

在加入盐酸、五水硫酸铜溶液、次亚磷酸后，加热快速还原沉淀试液中的砷离子为单质砷。采用了两种方法进行加热沉淀。方法一：微沸30 min，再关掉电炉在电炉上余温保温30 min，方法二：沸水浴保温30 min，再微沸15min，关掉电炉在电炉上余温保温15min。测得的结果见表8。

表8 两种沉淀方法测得的结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 方法一结果（%） | 方法二结果（%） |
| 1# | 0.51 0.52 | 0.52 0.53 |
| 2# | 9.16 9.60 | 9.70 9.65 |
| 3# | 11.04 11.26 | 11.34 11.39 |
| 4# | 22.56 22.05 | 22.84 22.76 |
| 5# | 46.15 46.29 | 46.51 46.41 |

进行沉淀条件试验时，方法一沉淀时有部分试液沉淀分层效果不佳，且由表8可见，结果普遍偏低，重现性不好。方法二沉淀时试液分层效果好，结果稳定。本方法选择方法二进行沉淀。

3.5.5 滤液中砷含量

测滤液中砷的含量，可以考察试液中砷离子沉淀是否完全，确定结果是否需要补正。称取1#和5#试样，按试样方法进行测定。滤液定容200 mL，采用ICP-AES方法测定滤液中的砷含量。测得结果见表9。

表9 滤液中砷含量

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 滤液中砷含量（%） |
| 1# | 0.0088 0.0082 |
| 5# | 0.010 0.0072 |

由表9可见，滤液中的砷含量对试验结果无影响。本方法不考虑补正。

3.6 干扰元素的影响

根据铜冶炼烟尘中各杂质元素的最高量，Cu%=30.00%，Pb%=40.00%，Zn%=30.00%，Bi%=10%，In%=0.50%，Cd%=20.00%，Au=50 g/T，Ag%=0.15， Sb%=10.00%，Sn%=3.00%，Fe%=10.00%，Al%=2.00%，S%=15.00%。其中，溶解试样时加入30 mL硝酸-氯酸钾饱和溶液（3.1.4）可以完全分解氧化试样中的硫为硫酸根，15.00%的硫相当于45.00%的SO42-。在含有不同砷量的溶液中按最大量加入共存离子量，按分析方法进行测定，考察共存离子的干扰情况。结果见表10。

表10 共存离子干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 砷标准溶液中砷量 | 共存离子加入量 | 测得砷量 |
| 5.00 mg | 300mg Cu、 400mg Pb、300mg Zn、100mg Bi、  5mg In、200mg Cd、100mg Sb、30mg Sn、100mg Fe、20mg Al、450mg SO42-、50μg Au、1.5mg Ag | 4.92 |
| 5.00 mg | 300mg Cu、 400mg Pb、300mg Zn、100mg Bi、  5mg In、200mg Cd、100mg Sb、30mg Sn、100mg Fe、20mg Al、450mg SO42-、50μg Au、1.5mg Ag | 4.97 |
| 5.00 mg | 300mg Cu、 400mg Pb、300mg Zn、100mg Bi、  5mg In、200mg Cd、100mg Sb、30mg Sn、100mg Fe、20mg Al、450mg SO42-、50μg Au、1.5mg Ag | 4.90 |
| 50.00 mg | 30mg Cu、 40mg Pb、30mg Zn、10mg Bi、0.5mg In、20mg Cd、10mg Sb、3mg Sn、10mg Fe、2mg Al、45mg SO42-、5μg Au、0.15mg Ag | 50.22 |
| 50.00 mg | 30mg Cu、 40mg Pb、30mg Zn、10mg Bi、0.5mg In、20mg Cd、10mg Sb、3mg Sn、10mg Fe、2mg Al、45mg SO42-、5μg Au、0.15mg Ag | 49.68 |
| 50.00 mg | 30mg Cu、 40mg Pb、30mg Zn、10mg Bi、0.5mg In、20mg Cd、10mg Sb、3mg Sn、10mg Fe、2mg Al、45mg SO42-、5μg Au、0.15mg Ag | 50.05 |

由表10可见，铜冶炼烟尘中的共存离子对砷含量的测定无影响。

四 方法准确性

5个梯度样品编号分别为As-1，As-2，As-3，As-4，As-5。按照拟定的分析步骤进行精密度实验，结果见表11。

表11精密度试验结果（n=11）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试料编号 | 独立地测定结果/% | 平均值/% | 标准偏差/% | 相对标准偏差/% |
| As-1 | 0.52、0.53、0.54、0.53、0.54、0.53、0.54、0.52、0.54、0.55、0.54 | 0.53 | 0.0093 | 1.75 |
| As-2 | 9.65、9.70、9.62、9.65、9.63、9.67、9.68、9.71、9.64、9.68、9.68 | 9.66 | 0.029 | 0.30 |
| As-3 | 11.34、11.39、11.36、11.45、11.47、11.40、11.44、11.38、11.39、11.40、11.37 | 11.40 | 0.040 | 0.35 |
| As-4 | 22.76、22.84、22.73、22.80、22.82、22.72、22.80、22.77、22.79、22.75、22.80 | 22.78 | 0.037 | 0.16 |
| 称取0.2000g （As-4）+20 mg As | 32.66、32.72、32.70、32.76、32.64、32.70、32.60、32.64、32.78、32.77、32.63 | 32.69 | 0.062 | 0.19 |
| As-5 | 46.41、46.51、46.40、46.57、46.60、46.48、46.68、46.52、46.64、46.48、46.66 | 46.54 | 0.097 | 0.21 |

对上述样品数据进行分析，采用格拉布斯检验方法，查表，当n=11，a=0.05时临界值为2.355，其中,，分析结果见表12。

表12试样测定结果异常值分析

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Gmin | Gmax | 舍弃界限值n=11，a=0.05 | 结论 |
| As-1 | 1.075 | 2.150 | 2.355 | 无异常值 |
| As-2 | 1.379 | 1.724 | 2.355 | 无异常值 |
| As-3 | 1.500 | 1.750 | 2.355 | 无异常值 |
| As-4 | 1.622 | 1.622 | 2.355 | 无异常值 |
| 称0.2000g （As-4）+20 mg As | 1.452 | 1.452 | 2.355 | 无异常值 |
| As-5 | 1.443 | 1.443 | 2.355 | 无异常值 |

由表12可见，不同试样测定11次分析数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

五 回收率试验

对铜冶炼烟尘系列样品加入一定量的砷标准溶液（1.000 mg/mL），按试验方法进行测定，考察砷的加标回收率与方法的准确度，结果见表13。

表13 加标回收实验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 称样量/g | 试样本底值/mg | 加入砷量/mg | 测得砷量/mg | 回收率/% |
| As-1 | 1.0000 | 5.30 | 5.00 | 10.21 | 98.2 |
| 10.00 | 15.15 | 98.5 |
| As-2 | 0.2000 | 19.32 | 10.00 | 29.56 | 102.4 |
| 20.00 | 39.02 | 98.5 |

由表13可见，砷的回收率在98.5%-102.4%之间。说明该方法准确度较高，能满足测定要求。

从表11和表13可以看出：对砷含量0.50 %~50.00 %的铜冶炼烟尘试样，本方法的相对标准偏差为0.16%~1.75%，，回收率在98.2%~102.4%之间，该法精密度好，测定结果准确、可行。

六 试验结果对比

按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的内容，通过对11家单位的试验数据和验证数据分别按照重复性和再现性的公式进行计算，并通过线性拟合，得出不同含量的重复性限和再现性限。试验结果统计对比见表14。

表14试验结果对比

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 实验室 W% | | | | | |
| As-1 | As-2 | As-3 | As-4 | As-4+20mgAs | As-5# |
| 广东省工业分析检测中心 | 0.52、0.53、0.54、0.53、0.54、0.53、0.54、0.52、0.54、0.55、0.54 | 9.65、9.70、9.62、9.65、9.63、9.67、9.68、9.71、9.64、 9.68、9.68 | 11.34、11.39、11.36、11.45、11.47、11.40、11.44、11.38、11.39、11.40、11.37 | 22.76、22.84、22.73、22.80、22.82、22.72、22.80、22.77、22.79、22.75、22.80 | 32.66、32.72、32.70、32.76、32.64、32.70、32.60、32.64、32.78、32.77、32.63 | 46.41、46.51、46.40、46.57、46.60、46.48、46.68、46.52、46.64、46.48、46.66 |
| 北矿检测技术有限公司 | 0.54、0.52、0.55、0.56、0.57、0.54、0.56、0.52、0.58、0.54、0.56 | 10.01、9.82、9.78、9.75、9.85、9.91、9.66、9.69、9.80、 9.86、9.77 | 11.66、11.80、11.70、11.58、11.50、11.55、11.59、11.72、11.65、11.41、11.05 | 23.21、22.80、22.89、23.04、22.77、22.88、22.98、23.10、22.94、22.85、22.69 | 33.05、33.10、32.80、32.88、32.71、32.89、32.91、32.88、32.79、32.80、33.02 | 46.64、46.55、46.85、46.77、46.90、47.05、46.52、46.88、47.02、46.90、46.62 |
| 豫光金铅股份有限公司 | 0.52、0.52、0.51、0.53、0.51、0.54、0.53、0.52、0.51、0.53、0.52 | 9.58、9.60、9.57、9.62、9.68、9.55、9.54、9.58、9.64、 9.61、  9.65 | 11.55、11.48、11.52、11.46、11.43、11.50、11.45、11.48、11.51、11.42、11.49 | 22.70、22.62、22.72、22.63、22.68、22.75、22.74、22.65、22.69、22.73、22.71 | 32.60、32.58、32.55、32.59、32.62、32.64、32.52、32.51、32.65、32.53、32.60 | 46.28、46.35、46.45、46.30、46.42、46.22、46.20、46.32、46.25、46.37、46.43 |
| 云锡股份有限公司 |  |  |  |  |  |  |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司 |  |  |  |  |  |  |
| 西安汉唐分析检测有限公司 |  |  |  |  |  |  |
| 中色桂林矿产地质研究院有限公司 | 0.55、0.52、0.52、0.53、0.52、0.52、0.52、0.53、0.52、0.54、0.53 | 9.71、9.73、9.68、9.74、9.67、9.72、9.67、9.71、9.73、 9.69、  9.72 | 11.42、11.33、11.34、11.40、11.36、11.34、11.33、11.39、11.33、11.31、11.34 | 22.89、22.95、22.86、22.99、22.94、22.87、22.91、22.97、22.90、22.87、22.93 | 32.86、32.94、32.87、32.96、32.84、32.88、32.96、32.94、32.86、32.90、32.82 | 46.61、46.73、46.55、46.64、46.77、46.58、46.62、46.51、46.61、46.72、46.67 |
| 江西铜业股份有限公司 |  |  |  |  |  |  |
| 紫金铜业有限公司 | 0.48、0.51、0.55、0.45、0.56、0.52、0.52、0.54、0.48、0.49、0.54 | 9.67、9.59、9.57、9.75、9.63、9.55、9.59、9.61、9.69、 9.71、  9.65 | 11.31、11.45、11.53、11.37、11.39、11.40、11.30、11.58、11.29、11.35、11.42 | 22.67、22.62、22.86、22.75、22.79、22.84、22.63、22.79、22.86、22.59、22.83 | 32.76、32.54、32.69、32.55、32.81、32.53、32.59、32.67、32.70、32.86、32.70 | 46.36、46.57、46.36、46.61、46.52、46.48、46.40、46.57、46.75、46.70、46.51 |
| 富民薪冶工贸有限公司 |  |  |  |  |  |  |
| 北方铜业股份有限公司 | 0.56、0.53、0.49、0.51、0.48、0.60、0.52、0.48、0.53、0.52、0.53 | 9.92、9.80、9.74、9.45、9.41、9.84、9.59、9.56、9.60、 9.49、  9.80 | 11.49、11.48、10.99、10.98、10.93、10.89、11.37、10.98、11.00、11.18、11.45 | 24.03、22.53、23.49、22.17、21.99、23.41、23.03、23.20、22.88、23.50、22.17 | 32.98、33.26、33.07、32.73、33.27、32.92、32.80、32.67、33.09、32.59、32.94 | 46.93、46.95、46.59、46.66、46.54、46.64、46.40、46.21、46.89、46.80、46.90 |

七、标准水平分析

本标准采用硫酸亚铁铵滴定法测定铜冶炼烟尘中砷含量，操作简便，分析结果准确、可靠，分析设备成本低，便于推广应用，与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。经检索，目前国际常用的ISO、ASTM、JIS、BS中均没有铜冶炼烟尘中砷含量的检测标准。本标能够准满足现有的产品标准要求，能够与其他国家标准、行业标准互为补充、衔接配套。填补了国内标准的空白，有一定的前瞻性和创新性。

八、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准所规定的内容，完全满足相关国家法律、法规和强制性国家标准要求。

九、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

十、标准作为强制性或推荐性的建议

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

十一、废止现行有关标准的建议

无