铜冶炼烟尘化学分析方法

第7部分：镉量的测定

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、

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7部分：镉量的测定 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2018-0533T-YS )

**1 工作简况**

**1.1方法概况**

**1.1.1项目的必要性**

铜冶炼工业资源消耗大，二次资源综合利用率较低，有相当大部分可利用资源变成污染物。铜烟尘在铜冶金工业中排放量较大，至今没有得到充分的利用。铜冶炼烟尘属于高温烟灰，粒度较小，根据熔炼工艺以及收尘设备的不同，主要可分为奥炉烟灰、转炉烟灰、阳极烟灰、环集烟灰、奥炉开路烟灰、电收尘烟灰等。采用LS800型OMEC激光粒度测试仪分别对“铜烟灰”进行分析，“铜烟灰”的平均粒径（D50）为1.63μm 至2.31μm，颗粒小，露天堆放时，在雨水作用下，其铅/锌离子易渗入地下，造成环境污染。美国环境保护署在新制定的环境资源保护及回收法中，将其划归为KO61类物质(有毒的固体废物) , 要求冶炼厂对其中的锌、铅等有价元素进行回收处理或钝化处理；否则，须将其密封堆放在由专人监管的山谷中。在我国随着资源的日益枯竭和环保压力的增加，对冶炼烟尘回收已有较成熟的工艺。当前国内外处理铜冶炼烟尘主要有火法、火法-湿法联合法、全湿法、矿冶联合法等。

镉是银白色有光泽的金属，其在潮湿的空气中缓慢氧化并失去金属光泽，加热时表面形成棕色的氧化物层。镉的毒性较大，被镉污染的空气和食物对人体危害严重，日本因镉中毒曽出现“痛痛病”。镉作为烟尘中的有害元素，比其它重金属更容易被农作物所吸附。相当数量的镉通过空气、废尘、废水、废渣排入环境，造成污染。当环境受到镉污染后，镉可在生物体内富集，通过食物链进入人体引起慢性中毒。但其可用于电镀、执照高性能电池、生产颜料和荧光粉等。

从废弃物当中回收镉不仅可满足市场的供求关系，同时具有重大的战略意义。因此，制定铜冶炼烟尘中镉量测定方法，不但给冶炼厂带来良好的经济效益，对资源再生利用提供技术支撑，同时也规范了实验室检验过程，满足市场的需求。

**1.1.2适用范围**

本部分适用于铜冶炼烟尘中镉含量的测定。**方法1火焰原子吸收光谱法** 测定范围：0.020%~5.00%；**方法2 容量法** 测定范围： 5.00 %～16.00 %。

**1.1.3可行性**

铜陵有色金属集团控股有限公司检测研究中心拥有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。

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。

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。铜烟尘中镉含量较高，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。部分铜烟灰由各冶炼厂直接入炉熔炼，部分已经开始作为二次原料进入贸易市场。这样一来，实现既增加经济效益，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镉的含量，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拟要解决的主要问题**

经查，国内测定镉量的国家标准有GB/T 12689.3-2004《锌及锌合金化学分析方法 镉量的测定 火焰原子吸收光谱法》（测定范围：0.0005 %～0.500 %）、GB/T 4103.14-2009《铅及铅合金化学分析方法 第14部分 镉量的测定 火焰原子吸收光谱法》（测量范围：0.0001%～0.01%、0.3%～2.0%）、GB/T 8151.8-2012《锌精矿化学分析方法 第8部分 镉量的测定 火焰原子吸收光谱法》（测量范围：0.10%～2.00%）、GB/T 8152.12-2006 《铅精矿化学分析方法 镉量的测定 火焰原子吸收光谱法》（测量范围：0.03%～0.2%）等。行业标准有YS/T 1115.6-2016 《铜原矿和尾矿化学分析方法 第6部分 镉量的测定 火焰原子吸收光谱法》（测量范围：0.0005%～0.010%）、YS/T 990.7-2014 《冰铜化学分析方法 第7部分 镉量的测定 原子吸收光谱法》（测量范围：0.010%～0.50%）等。而铜冶炼烟尘中镉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。目前，国内外均没有铜冶炼烟尘中镉量测定的国家或行业标准。

**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7部分：镉含量的测定》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 由北矿检测技术有限公司负责起草。项目计划编号为工信厅科【2018】31号2018-0533T-YS。

方法1火焰原子吸收光谱法 协助起草单位包括中色桂林矿产地质研究院有限公司、广东先导稀材股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、湖南有色金属研究院、江西铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、河南豫光金铅股份有限公司。

方法2 容量法 协助起草单位包括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、大冶有色设计研究院有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、福建紫金矿业测试技术有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、中色桂林矿产地质研究院有限公司、山东祥光铜业有限公司、江西铜业股份有限公司。

**1.3标准项目编制单位、起草人及其所作工作**

 本标准方法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。

本标准方法1参与起草单位包括中色桂林矿产地质研究院有限公司、广东先导稀材股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、湖南有色金属研究院、江西铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、河南豫光金铅股份有限公司。参与起草人： 。主要负责本标准的验证工作。

本标准方法2容量法由北矿检测技术有限公司负责起草，主要起草人为 ，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。

本标准方法2参与起草单位包括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、大冶有色设计研究院有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、福建紫金矿业测试技术有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、中色桂林矿产地质研究院有限公司、山东祥光铜业有限公司、江西铜业股份有限公司。参与起草人： 。主要负责本标准的验证工作。

**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镉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测定范围、方法的确定**

根据2018年7月在黑龙江哈尔滨召开的《铜冶炼烟尘化学分析方法》行业标准项目制修订工作任务落实会会议精神。铜陵有色金属集团控股有限公司负责承担《铜冶炼烟尘化学分析方法 第7部分：镉量的测定》 方法1 火焰原子吸收光谱法 ，北矿检测技术有限公司负责承担该标准方法2 容量法起草工作。根据样品测定结果及各单位反馈结果，确定铜冶炼烟尘中镉测定范围为0.05 - 5.00 %，测定方法为原子吸收光谱法；镉测定范围为 5.00 %～16.00 %，测定方法为容量法。

**3.2方法1火焰原子吸收光谱法**

3.2.1起草、验证阶段

我单位进行了仪器工作条件优化试验、酸度实验、检出限实验、工作曲线特性、干扰试验等条件试验，并配制了5个水平的铜冶炼烟尘样品，完成了精密度试验及加标回收试验。

3.2.2 干扰及消除

铜冶炼烟尘中除了Si含量较高外，还含有较高Cu、Pb、Zn、Bi、As、Fe、Al、Mg、Sb、Se等，大量的Si在溶样过程中以SiF4的形式挥散除去。根据拟定各元素的干扰上限，按本办法最小稀释倍数（0.1g，定容于100mL容量瓶），计算出测定溶液中各元素的干扰量见表1。

表1 基体元素含量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 干扰元素 | 拟定干扰上限 | 测定液中最大干扰量 |
| 1 | Cu | 65% | 65 mg |
| 2 | Pb | 50% | 50 mg |
| 3 | Zn | 25% | 25 mg |
| 4 | Bi | 15% | 15 mg |
| 5 | As | 25% | 25 mg |
| 6 | In | 1000 g/t | 0.1 mg |
| 7 | Sb | 5% | 5 mg |
| 8 | Au | 50 g/t | 5 ug |
| 9 | Ag | 1500 g/t | 0.15 mg |
| 10 | Fe | 22% | 22 mg |
| 11 | Al2O3 | 3% | 3 mg |
| 12 | SiO2 | 20% | 20 mg |
| 13 | Ca | 1.50% | 1.5 mg |
| 14 | Mg | 1% | 1 mg |
| 15 | Sn | 3% | 3 mg |
| 16 | Se | 1% | 1 mg |
| 17 | Te | 0.10% | 0.1 mg |

表2 共存元素对镉的测定影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素加入量 | 0.20μg/mL镉标液镉量，A | 0.80μg/mL镉标液镉量，A |
| 不加干扰元素 | —— | 0.0709 | 0.2835 |
| Cu | 65 mg | 0.0701 | 0.2819 |
| Pb | 50 mg | 0.0703 | 0.2822 |
| Zn | 25 mg | 0.0699 | 0.2829 |
| Bi | 15 mg | 0.0705 | 0.2830 |
| As | 25 mg | 0.0708 | 0.2782 |
| In | 0.1 mg | 0.0707 | 0.2800 |
| Sb | 5 mg | 0.0709 | 0.2796 |
| Au | 5 ug | 0.0710 | 0.2798 |
| Ag | 0.15 mg | 0.0700 | 0.2795 |
| Fe | 22 mg | 0.0705 | 0.2799 |
| Al2O3 | 3 mg | 0.0702 | 0.2818 |
| Ca | 1.5 mg | 0.0706 | 0.2822 |
| Mg | 1 mg | 0.0705 | 0.2829 |
| Sn | 3 mg | 0.0701 | 0.2830 |
| Se | 1 mg | 0.0702 | 0.2831 |
| Te | 0.1 mg | 0.0703 | 0.2838 |
| Cu 30 mg、Pb 20 mg、Zn 10 mg、Bi 10 mg、As 10 mg、In 0.1 mg、Sb 5 mg、Au 5 ug、Ag 0.15mg、Fe 10 mg、Al2O3 3 mg、Ca 1.5 mg、Mg 1 mg、Sn 3 mg、Se 1 mg 、Te 0.1 mg | 0.0705 | 0.2808 |

表2结果表明，上述共存元素对0.20 μg/mL和0.80 μg/mLCd的测定基本无影响。

**3.3 方法2 容量法**

**3.3.1.1 共存元素的干扰**

根据任务落实会确定的样品种类，我们对铜冶炼烟尘中主要成分的影响进行了干扰试验及消除干扰试验，表3为铜冶炼烟尘主要成分表。

表3铜冶炼烟尘主要成分表

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 含量/% |
| Au | 0.000041~0.003 |
| Ag | 0.0042~0.045 |
| Bi | 0.085~1.4 |
| Pb | 0.71~52.0 |
| Zn | 0.50~25.0 |
| Cd | 0.05~16.0 |
| In | 0.0095~0.1 |
| Sb | 0.046~2.5 |
| Cu | 0.86~65.0 |
| As | 0.25~28.1 |
| Fe | 0.3~3.2 |
| Al | 5.1~12.7 |

**3.3.1.2 铅的影响**

铅在pH值5~6时与EDTA 络合稳定，与二甲酚橙也生成稳定络合物，干扰镉的测定。

移取10.00mL镉标准溶液，加入不同量铅，按不分离铅实验步骤进行测定，结果见表4。

表4 铅对镉测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 镉量/mg | 铅量/mg | 测得镉量/mg |
| 20.00 | 6 | 20.02 |
| 8 | 20.03 |
| 10 | 19.98 |
| 12 | 20.03 |
| 14 | 20.10 |
| 16 | 20.15 |

结果表明，当试样中含铅量小于12mg（称样量为0.2000g时，相当于6%的铅含量）时，经氨水沉淀过滤基本上能分离掉铅，当铅≥12mg时，分离效果不佳。拟采用硫酸铅沉淀分离消除高含量铅的干扰。并研究了分离硫酸铅沉淀对镉测定的影响。移取10.00mL镉标准溶液，加入不同量的铅标准溶液，以下按实验报告中1.2.4.3进行，结果见表5。

表5分离铅对镉测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 镉量/mg | 铅量/mg | 测得镉量/mg |
| 20.00 | 6 | 19.98 |
| 8 | 19.96 |
| 10 | 20.00 |
| 20 | 20.00 |
| 50 | 19.98 |
| 80 | 20.03 |
| 100 | 19.98 |
| 110 | 19.96 |

试验表明：当铅≥12mg时，采用硫酸铅沉淀分离可消除铅的干扰。且铅低于12mg时，硫酸铅沉淀分离也基本不影响镉的测定。

**3.3.1.3 铁铋的影响**

铁和铋在测定镉的pH范围内也能和Na2EDTA部分络合，使测定结果偏高。移取10.00mL镉标准溶液，分别加入0.6mgFe（按所提供样品的含铁最低量0.3%计）、10mgFe和3mgBi，按不分离和氨水沉淀分离实验步骤进行测定。0.6mgFe使镉的测定结果明显偏高，采用氨水沉淀分离能同时消除铁和铋的影响，结果见表6。

表6 铁和铋对镉测定的影响及消除

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 镉量/mg | 0.6mgFe（不分离） | 10mgFe（不分离） | 3mgBi（不分离） | 10mgFe（氨水沉淀分离） | 3mgBi（氨水沉淀分离） |
| 20.00 | 21.82 | 27.68 | 21.60 | 19.96 | 20.02  |

**3.3.1.4铜的影响**

 由于本试验方法测的是锌镉合量，Na2EDTA和锌镉的络合速度差异较大，直接滴定终点变化不敏锐，因此试验采用返滴定的方式。在过量的Na2EDTA溶液存在的条件下，硫代硫酸钠不能将铜完全掩蔽掉，使镉的测定结果偏高。本试验采用在稀硫酸介质中加入硫代硫酸钠，使铜离子生产硫化亚铜沉淀与锌镉元素分离的方法，以下按实验报告1.2.4.5进行，分离结果见表7。根据表7可知，硫代硫酸钠沉淀分离可消除铜对镉测定的影响。

表7 分离铜对镉测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 镉量/mg | 铜的加入量/mg | 测得镉量/mg |
| 20.00 | 20 | 19.98 |
| 40 | 19.96 |
| 60 | 20.00 |
| 80 | 20.03 |
| 100 | 19.98 |
| 130 | 20.00 |

**3.3.1.5混合干扰元素对镉测定的影响**

本试验也进行了混合共存元素对20mg镉的测定影响，实验结果见表8。

表8混合干扰试验

|  |  |
| --- | --- |
| 共存元素混合加入量/mg | Zn20、Pb110、Fe10、Al30、Cu130、As60、Sb10、Bi5、In0.5 |
| Cd测定值/mg | 19.98、20.03、20.05、19.95 |

结果表明，上述共存元素在选定分析步骤下对镉的测定基本没有影响。

**3.4 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原子吸收光谱法见表9、方法2 容量法见表10。

表9 再现性和重现性计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1（p=11） | 水平2（p=11） | 水平3（p=11） | 水平4（p=11） | 水平5（p=10） |
| T1 | 3.148300014 | 16.9566 | 123.0686003 | 293.611 | 499.6407 |
| T2 | 0.084883863 | 2.461268936 | 129.5138147 | 737.0157007 | 2355.895617 |
| T3 | 117 | 117 | 117 | 117 | 106 |
| T4 | 1259 | 1259 | 1259 | 1259 | 1138 |
| T5 | 0.00002530  | 0.00079153  | 0.02923505  | 0.06803729  | 0.17143796  |
| Sr2 | 0.00000024  | 0.00000747  | 0.00027580  | 0.00064186  | 0.00178581  |
| SL2 | 0.00000156  | 0.00003487  | 0.00055617  | 0.00182355  | 0.00816029  |
| SR2 | 0.00000179  | 0.00004234  | 0.00083198  | 0.00246541  | 0.00994611  |
| Sr | 0.000488594 | 0.00273263 | 0.016607297 | 0.025334981 | 0.04225887 |
| SR | 0.001339633 | 0.006506779 | 0.02884401 | 0.049652867 | 0.099730161 |
| m | 0.026908547 | 0.144928205 | 1.051868379 | 2.509495727 | 4.71359151 |
| r | 0.001368064 | 0.007651365 | 0.046500433 | 0.070937947 | 0.118324836 |
| R | 0.003750973 | 0.01821898 | 0.080763228 | 0.139028027 | 0.279244451 |
| r(调整后） | 0.002 | 0.008 | 0.05 | 0.07 | 0.12 |
| R（调整后） | 0.004 | 0.018 | 0.08 | 0.14 | 0.28 |

**3.5 样品回收率试验**

**3.5.1 方法1 火焰原子吸收光谱法**

为了考察本法的准确度，选取3批铜冶炼烟尘样品，加入不同的镉量，按拟订的分析步骤进行回收率实验，测定结果列于表11。

表11 样品加标回收实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 样品量，µg | 加入量，µg | 测得值，µg | 回收率，% |
| 1# | 28.94 | 3060100 | 58.6388.37131.60 | 96.4799.05102.7 |
| 2# | 149.9 | 100150300 | 251.7301.2455.0 | 101.8100.9101.7 |
| 4# | 2589 | 50010002000 | 308335674508 | 98.8097.8095.95 |

 从上述加标实验可知，本实验选择的3批铜冶炼烟尘中镉的回收率为95.95 %~102.7 %，可以满足铜冶炼烟尘样品中镉的测定。

**3.5.2 方法2 容量法**

在样品1# 和3# 中分别加入镉标准溶液进行加标回收试验，结果见表12，样品加标回收率在99.6% ~ 100.2%之间。

表12 回收率试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品含镉量/mg | 加入镉量/mg | 测得镉量/mg | 回收率/% |
| 1# | 10.63 | 20.00 | 30.57 | 99.80 |
| 1# | 10.76 | 20.00 | 30.65 | 99.64 |
| 3# | 27.76 | 20.00 | 47.86 | 100.21 |
| 3# | 27.29 | 20.00 | 47.21 | 99.83 |

**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**

从废弃物当中回收镉不仅可满足市场的供求关系，同时具有重大的战略意义。制定铜冶炼烟尘中镉量测定方法，不但给冶炼厂带来良好的经济效益，对资源再生利用提供技术支撑，也规范了实验室检验过程，满足市场的需求，同时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。本标准发布和实施能有效规范我国铜冶炼烟尘中锑量的检测，对生产和贸易有重要的意义。