铜冶炼烟尘化学分析方法

第9部分：锑含量的测定

火焰原子吸收光谱法

**编制说明**

**铜陵有色金属集团控股有限公司**

2020.9

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9部分：锑含量的测定 火焰原子吸收光谱法

编制说明

(计划编号：工信厅科【2018】31号2018-0535T-YS )

**一：工作简况**

1.1 方法概况

1.1.1、项目的必要性

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。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。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。

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。随着环境压力和环保要求的提高，铜冶炼烟尘的贸易越来越频繁，准确检测出铜冶炼烟尘中锑的含量，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。

锑是一种银白色有光泽硬而脆的金属，在潮湿空气中逐渐失去金属光泽，强热则燃烧成白色锑的氧化物。锑作为全球性的污染物，是目前国际上最为关注的有毒金属元素之一。根据《中华人民共和国国家标准污水综合排放标准》，锑（Sb）属于[第一类污染物](https://baike.baidu.com/item/%E7%AC%AC%E4%B8%80%E7%B1%BB%E6%B1%A1%E6%9F%93%E7%89%A9%22%20%5Ct%20%22https%3A//baike.baidu.com/item/%E9%94%91/_blank),其最高允许排放浓度为0.1mg/L。[欧盟](https://baike.baidu.com/item/%E6%AC%A7%E7%9B%9F%22%20%5Ct%20%22https%3A//baike.baidu.com/item/%E9%94%91/_blank)将锑列为高危害有毒物质和可致癌物质并予以规管。锑大部分用于生产阻燃剂，少量用于制造电池中的合金材料、滑动轴承和焊接剂等。从废弃物当中回收锑具有重大的战略意义。

因此，制定铜冶炼烟尘中锑量测定方法，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**

规定了铜烟尘中锑含量的测定方法。适用于铜烟尘中锑含量的测定。测定范围为0.08%-7.0%。

**1.1.3可行性**

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。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，又实现保护环境的“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。

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。

**1.1.4要解决的主要问题**

经查，国内外均没有铜冶炼烟灰中锑量测定的国家或行业标准。国内测定锑量的国家标准GB/T 12689.9-2004 《锌及锌合金化学分析方法 锑量的测定 原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法》（方法1 原子荧光光谱法 测定范围：0.0010 %～0.050 %；方法2火焰原子吸收光谱法 测定范围：0.050%～1.00%）、GB/T 3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分 锑量的测定 氰化物发生-原子荧光光谱法》（测定范围：0.010%～0.60%）、GB/T 8151.11-2012 《锌精矿化学分析方法 第11部分 锑量的测定 氰化物发生-原子荧光光谱法》（测定范围：0.0050%～0.20%）等。行业标准有YS/T 248.3-2007《粗铅化学分析方法 锑量的测定 火焰原子吸收光谱法》（测定范围：0.1%～4.0%）、YS/T 990.15-2014 《冰铜化学分析方法 第15部分 锑量的测定 原子吸收光谱法》（测定范围：0.10%～1.20%）等。而铜冶炼烟尘中锑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。

铜冶炼烟灰较其他试料更难分解完全，需要探索出完全溶解试样的较简便方法；铜冶炼烟灰中干扰元素较多，需要解决其他元素的存在对于锑含量测定的干扰。

**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9部分：锑含量的测定》由铜陵有色金属集团控股有限公司负责起草。项目计划编号为工信厅科【2018】31号2018-0535T-YS。

协助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

**1.3 本标准编制单位、起草人及所做工作**

 本标准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XX，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铜业分公司、紫金矿业集团股份有限公司、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、北方铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、北矿检验技术有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司。参与起草人：XX。主要负责本标准的验证工作。

**1.4主要工作过程**

**1.4.1** 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，各验证单位未提出任何意见。同时，就《铜冶炼烟尘化学分析方法 第9部分：锑含量的测定》试验报告，向富民薪冶工贸有限公司、广东省工业分析检测中心、大冶有色设计研究院有限公司、湖南有色金属研究院、五矿铜业（湖南）有限公司、湖南有色地质勘查研究院、郴州市金贵银业股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中色桂林矿产地质研究院有限公司、西北有色金属研究院、株洲冶炼集团股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司等14家发出征求意见函，仅五矿铜业（湖南）有限公司一家提出意见，汇总如下：

1）4.8、4.9之配制标准溶液时是否需要加入适量酒石酸溶液防止Sb水解（五矿铜业（湖南）有限公司）。不采纳（已做对比实验，经验证，酒石酸加入与否对结果无影响。）

2）7.4.2 之复溶是否加入需要适量酒石酸溶液防止Sb水解（五矿铜业（湖南）有限公司）。不采纳（在标准的实验条件下，不水解）。

3）7.4.2之工作曲线的绘制章节改为7.4.4（五矿铜业（湖南）有限公司）。采纳。

**1.4.2**  2019年11月27日-29日，全国有色金属标准化技术委员会在广东省深圳市召开有色金属标准工作会议，会上对行业标准行业标准《铜冶炼烟尘化学分析方法 第9部分 锑含量的测定 原子吸收光谱法》进行了预审。，参会专家对标准中的文字表述、部分操作细节等提出宝贵建议。

1）溶解盐类时，是否加入需要加入适量酒石酸溶液放置Sb水解。（五矿铜业）。不采纳（已做补充实验验证）。

会后，根据会议精神，标准编制小组对征求意见稿和编制说明进行了认真修改、补充、完善，形成了送审稿、意见汇总表及编制说明。

同时向长沙矿冶研究院等12家单位发出征求意见，均为回函。

**1.4.2.1.3 审定会**

**二：标准编制原则**

2.1、本标准是根据GB/T1.1-2020《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锑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。

**三：标准主要内容的确定依据**

3.1 锑含量范围确定及使用检测手段确定

根据我们收集了富民薪冶工贸有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色金属有限责任公司等近20家公司提供的样品及在实际生产中遇到的样品，初步将铜冶炼烟尘中锑含量的测定范围定为0.02%-7.0%。由于铁元素在100mg以上、砷元素在150mg以上时，其对锑量的测定存在影响。因此，将本方法检测范围的下限提高至0.08%，从普及程度及成本考虑，最终选择了火焰原子吸收光谱法。

3.2 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、Cd、Se等元素。

3.2.1对铜冶炼烟尘进行普查，锑含量在0.02%-7.0%，拟定各元素的干扰上限，按最小稀释倍数（1g，定容于50 mL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（n=3）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 干扰元素 | 拟定干扰上限 | 测定液中最大干扰量 | 干扰情况 |
| 1 | Cu | 65% | 650 mg | 无干扰 |
| 2 | Pb | 50% | 500 mg | 无干扰 |
| 3 | Zn | 25% | 250 mg | 无干扰 |
| 4 | Bi | 15% | 150 mg | 无干扰 |
| 5 | As | 25% | 250 mg | 干扰 |
| 6 | In | 1000 g/t | 1 mg | 无干扰 |
| 7 | Cd | 16% | 160 mg | 无干扰 |
| 8 | Au | 50 g/t | 500 mg | 无干扰 |
| 9 | Ag | 1500 g/t | 1.5 mg | 无干扰 |
| 10 | Fe | 22% | 220 mg | 干扰 |
| 11 | Al2O3 | 3% | 30 mg | 无干扰 |
| 12 | Ca | 1.50% | 15 mg | 无干扰 |
| 13 | Mg | 1% | 10 mg | 无干扰 |
| 14 | Sn | 3% | 30 mg | 无干扰 |
| 15 | Se | 1% | 10 mg | 无干扰 |
| 16 | Te | 0.10% | 1 mg | 无干扰 |

表2 铁元素对锑的测定影响(n=3,定容体积100mL)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 锑标液浓度 | 干扰元素铁量（mg） | 吸光度，A | 干扰程度，% |
| 1 | 4.0µg/mL | 0 | 0.0588 | / |
| 2 | 4.0µg/mL | 220 | 0.0640 | 108.8 |
| 3 | 4.0µg/mL | 200 | 0.0625 | 106.3 |
| 4 | 4.0µg/mL | 150 | 0.0626 | 106.5 |
| 5 | 4.0µg/mL | 120 | 0.0620 | 105.4 |
| 6 | 4.0µg/mL | 100 | 0.0599 | 101.9 |
| 7 | 4.0µg/mL | 80 | 0.0588 | 100.0 |
| 8 | 4.0µg/mL | 70 | 0.0588 | 100.0 |
| 9 | 4.0µg/mL | 60 | 0.0577 | 98.1 |
| 10 | 4.0µg/mL | 50 | 0.0582 | 99.0 |
| 11 | 4.0µg/mL | 40 | 0.0590 | 100.3 |
| 12 | 4.0µg/mL | 30 | 0.0573 | 97.4 |
| 13 | 4.0µg/mL | 20 | 0.0576 | 98.0 |

表3 砷元素对锑的测定影响(n=3,定容体积100mL)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 锑标液浓度 | 干扰元素砷量（mg） | 吸光度 | 干扰程度，% |
| 1 | 4.0µg/mL | 0 | 0.0569 | / |
| 2 | 4.0µg/mL | 250 | 0.0599 | 105.3 |
| 3 | 4.0µg/mL | 200 | 0.0582 | 102.3 |
| 4 | 4.0µg/mL | 150 | 0.0577 | 101.4 |
| 5 | 4.0µg/mL | 100 | 0.0567 | 99.6 |
| 6 | 4.0µg/mL | 80 | 0.0565 | 99.3 |
| 7 | 4.0µg/mL | 40 | 0.0567 | 99.6 |

根据表2、3可看出，铁元素在100mg以下、砷元素在150mg以下时，其对锑量的测定基本不存在影响。因此，最小稀释倍数为0.5g定容于100 mL容量瓶，建议将本方法检测范围的下限提高至0.08%。

3.2.2铁元素100 mg以下、砷元素150 mg以下时，按本办法最小稀释倍数（0.5g，定容于100 mL容量瓶），计算出测定溶液中各元素的干扰量见表4。

表4 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% | 325 mg |
| 2 | Pb | 50% | 250 mg |
| 3 | Zn | 25% | 125 mg |
| 4 | Bi | 15% | 75 mg |
| 5 | As | 25% | 125 mg |
| 6 | In | 1000 g/t | 0.5 mg |
| 7 | Cd | 16% | 160 mg |
| 8 | Au | 50 g/t | 25 mg |
| 9 | Ag | 1500 g/t | 0.75 mg |
| 10 | Fe | 22% | 110 mg |
| 11 | Al2O3 | 3% | 15 mg |
| 12 | Ca | 1.50% | 100 mg |
| 13 | Mg | 1% | 7.5 mg |
| 14 | Sn | 3% | 15 mg |
| 15 | Se | 1% | 5 mg |
| 16 | Te | 0.10% | 0.5 mg |

表5 共存元素对锑的测定影响(n=3)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素加入量 | 4 μg/mL锑标液锑量，A | 20 μg/mL锑标液锑量，A |
| 不加干扰元素 | —— | 0.0544 | 0.2788 |
| Cu | 325 mg | 0.0549 | 0.2754 |
| Pb | 250 mg | 0.0534 | 0.2743 |
| Zn | 125 mg | 0.0548 | 0.2799 |
| Bi | 75 mg | 0.0554 | 0.2794 |
| As | 125 mg | 0.0550 | 0.2822 |
| In | 0.5 mg | 0.0546 | 0.2769 |
| Cd | 160 mg | 0.0564 | 0.2808 |
| Au | 25 mg | 0.0539 | 0.2791 |
| Ag | 0.75 mg | 0.0544 | 0.2787 |
| Fe | 110 mg | 0.0555 | 0.2809 |
| Al2O3 | 15 mg | 0.0550 | 0.2778 |
| Ca | 7.5 mg | 0.0550 | 0.2787 |
| Mg | 5 mg | 0.0550 | 0.2790 |
| Sn | 15 mg | 0.0540 | 0.2819 |
| Se | 5 mg | 0.0530 | 0.2769 |
| Te | 0.5 mg | 0.0540 | 0.2782 |
| Cu 325mg、Pb 250 mg、Zn 125mg、Bi 75 mg、As 125 mg、In 0.5 mg、Cd 160mg、Au 25 ug、Ag 0.75mg、Fe 100 mg、Al2O3 15 mg、Ca 7.5 mg、Mg 5 mg、Sn 15 mg、Se 5 mg 、Te 0.5 mg | 0.0544 | 0.2808 |

结果表明，上述共存元素对4 μg/mL和20 μg/mL Sb的测定基本无影响。

**3.3 样品回收率实验**

为了考察本法的准确度，选取3批铜冶炼烟尘样品。加入不同的锑量，按拟定的分析步骤进行回收率实验，测定结果列于表6。

表6 样品加标回收实验(n=3)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 样品中锑量，mg | 加入锑量，mg | 测得值，mg | 回收率，% |
| 2# | 2.424 | 0.50 | 2.877 | 98.39 |
| 2.424 | 5.00 | 7.248 | 97.63 |
| 3# | 6.343 | 10.00 | 16.32 | 99.86 |
| 6.343 | 20.00 | 25.44 | 96.57 |
| 4# | 10.70 | 5.00 | 15.80 | 100.7 |
| 10.70 | 10.00 | 21.29 | 102.8 |

 由表6可知，本实验选取的3批铜冶炼烟尘中锑的回收率为96.57% - 102.8%，可以满足铜冶炼烟尘样品中锑的测定要求。

**3.4补充实验（**复溶是否加入需要适量酒石酸溶液防止Sb水解**）**

根据样品中锑的检测上限7%，分别移取一定量锑于150 mL烧杯中，按照实验步骤进行试验，此过程中未发现有样品浑浊，即出现水解。测定结果见下表7。

表7 锑干扰试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入锑的含量/mg | 定容体积/mL | 试液分取量/mL | 分取后定容体积/mL | 测定锑的含量/mg | （溶样到测定）现象 |
| 14.0 mg | 100 | 10 | 100 | 13.9 | 均未出现浑浊 |
| 14.0 mg | 100 | 10 | 100 | 14.1 | 均未出现浑浊 |
| 14.0 mg | 100 | 10 | 100 | 13.8 | 均未出现浑浊 |
| 1.6 mg | 100 | —— | —— | 1.6 | 均未出现浑浊 |
| 1.6 mg | 100 | —— | —— | 1.5 | 均未出现浑浊 |
| 1.6 mg | 100 | —— | —— | 1.5 | 均未出现浑浊 |

同时，在实验报告2.4 不同介质对锑的影响中，已对盐酸+酒石酸与盐酸介质进行讨论。加入酒石酸后，燃烧头易结碳，致使分析结果不稳定，故复溶时，加入10mL盐酸（1.1.2）即可。

**3.5 重复性及再现性**

铜冶炼烟尘中锑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、再现性计算结果见表8。

表8 重复性、再现性计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| （p=12） | （p=11） | （p=12） | （p=12） | （p=12） |
| 总平均值 | 0.15 | 1.15 | 3.14 | 5.37 | 6.65 |
| T1 | 19.976 | 134.830 | 415.030 | 688.930 | 864.440 |
| T2 | 3.029 | 155.518 | 1305.204 | 3708.799 | 5749.354 |
| T3 | 132 | 117 | 132 | 128 | 130 |
| T4 | 1452 | 1259 | 1452 | 1380 | 1410 |
| T5 | 0.003200 | 0.038067 | 0.205217 | 0.285322 | 0.398604 |
| Sr2 | 0.000026 | 0.000356 | 0.001696 | 0.002439 | 0.003350 |
| SL2 | 0.000047 | 0.001287 | 0.002163 | 0.006547 | 0.009990 |
| SR2 | 0.000073 | 0.001643 | 0.003859 | 0.008986 | 0.013339 |
| Sr | 0.005143 | 0.018862 | 0.041183 | 0.049383 | 0.057876 |
| SR | 0.008555 | 0.040536 | 0.062123 | 0.094792 | 0.115497 |
| m | 0.151333 | 1.152393 | 3.144167 | 5.382266 | 6.649538 |
| r | 0.014546 | 0.053349 | 0.116482 | 0.139675 | 0.163698 |
| R | 0.024198 | 0.114653 | 0.175710 | 0.268113 | 0.326673 |
| r（调整后） | 0.02 | 0.06 | 0.12 | 0.14 | 0.16 |
| R（调整后） | 0.03 | 0.11 | 0.18 | 0.25 | 0.30 |

**四、 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。

**五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

 无

**六、重大分歧意见的处理经过和依据**

 无

**七、标准实施的建议**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**八、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。

**九、废止现行有关标准的建议**

 无

**十、其它应予说明的事项**

 无

**十一、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锑量的检测，对生产和贸易有重要的意义。