铜冶炼烟尘化学分析方法

第6部分：铟含量的测定

火焰原子吸收光谱法

编制说明

北矿检测技术有限公司

苏春风 罗海霞 阮桂色

铜冶炼烟尘化学分析方法

第6部分：铟含量的测定 火焰原子吸收光谱法

编制说明

**一、工作简况**

1.1 方法概况

1.1.1 项目的必要性

在铜冶炼生产中，原料制备和火法冶炼各作业中，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，不可避免地产生大量烟气和烟尘。冶炼过程产生的烟尘，是某些金属在高温下挥发、氧化和冷凝形成的，烟尘中含有铜、铅、锌、铋等多种金属及其化合物，并含有铟、硒、碲、金、银等稀贵金属，它们皆是宝贵的综合利用原料，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。因此，对铜冶炼烟尘若不加以净化回收，不仅会严重污染大气，而且也是资源的严重浪费。

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种成分，对铜冶炼烟尘的回收利用与治理、指导后续冶炼生产，均具有很重要的现实性和必要性。

1.1.2 适用范围

 本标准适用于铜冶炼烟尘中铟含量的测定。测定范围：0.0200%～0.100%。

1.1.3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。公司拥有多台火焰原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪，具备项目研究所需的仪器设备。标准起草人员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。

目前国内市场上铜冶炼烟尘年产量达数万吨，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、调研中得到了铜陵有色金属集团控股有限公司、紫金铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司等冶炼企业的积极响应。

1.1.4 要解决的主要问题

 目前国内尚无统一的铜冶炼烟尘化学分析方法。铜冶炼烟尘中含有计价元素铟，可以作为二次资源回收利用。准确测定铜冶炼烟尘中铟的含量，建立铟的检测分析方法，可为烟尘中回收有价金属提供重要依据。

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会议的通知”（有色标委[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6部分：铟含量的测定 火焰原子吸收光谱法》由北矿检测技术有限公司负责起草。项目计划编号为2018-0532T-YS，完成时间为2020年

协助起草单位包括深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、广西中检检测技术服务有限公司、北方铜业股份有限公司、西北有色金属研究院、中国有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、铜陵有色金属集团控股有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、紫金铜业有限公司、浙江富冶集团有限公司、江西铜业股份有限公司等，其中西北有色金属研究院自愿退出验证工作。

1.3 本标准编制单位、起草人及所做工作

 本标准由北矿检测技术有限公司负责起草，主要起草人为苏春风、罗海霞、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。

本部分参与起草单位包括深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、广西中检检测技术服务有限公司、北方铜业股份有限公司、中国有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、铜陵有色金属集团控股有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、紫金铜业有限公司、浙江富冶集团有限公司、江西铜业股份有限公司。参与起草人为：林叶、吴雪英、徐苗、周成东、唐荣盛、李琴美、谢喜清、林常兰、赖秋祥、李伟成、郭惠、王奕昀、魏雅娟、杨丁仙、杨旭忠、雷素函、郭寒攀、廖彬玲、朱吾金、钟美珍等，主要负责本标准的验证工作。

1.4 主要工作过程

2018年7月26日～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。

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；

在此期间，各验证单位对本标准的主要修改意见如下：

1）条件试验中2.3 测定介质及酸度的选择中，盐酸和王水对铟的测定是有影响的，硝酸基本无影响，所以建议采用硝酸作为测定介质。（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）。不采纳（理由：试验过程中无明显差异，但考虑到试料中含有Sb、Bi、Sn等易水解元素，所以本方法选择10%的王水介质进行测定试。

2) 干扰试验中，锡对铟的测定呈负干扰，且随着铟浓度的增大而增大。建议采用氢溴酸溶样消除锡的干扰（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）。不采纳（理由：在4%Sn对铟的干扰基本无影响。在实际方法研究时做了氢溴酸溶样方法的探索，结果无明显差异）。

3）铜冶炼烟尘中主要存在元素中没有提到Si,为什么要加氢氟酸？从环保因素考虑，能不加尽量不加。（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）。不采纳（理由：铜冶炼烟尘中主要存在元素中没有提到Si，但不代表没有硅，实际方法研究时做了氢氟酸溶样试验，加氢氟酸后溶样效果明显好转）。

4）溶样时，加入酸的体积总共为20mL，建议用100mL聚四氟乙烯烧杯（广西中检检测技术服务有限公司）。不采纳，用200mL聚四氟乙烯烧杯也可以完成实验。

5）建议实验报告中，碱熔方法的步骤尽可能写的详细一些（广西中检检测技术服务有限公司）。采纳。

6）1号样品的吸光值还没达到标准曲线的第一个点，建议标准曲线浓度增加1.00这个点（广西中检检测技术服务有限公司）。不采纳，样品在工作曲线范围内。

7)第一个样品吸光度较低，吸光度稍有变化结果影响较大，建议增加称样量，且第五个样品的吸光度值和曲线最后一个点的吸光度较接近，建议增加曲线点（北方铜业股份有限公司）。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。

8）本单位验证时发现硝酸介质对样品测定结果影响较大（北方铜业股份有限公司）。不采纳，本实验结果并无明显影响。

9）2.3表8中结果建议用浓度表示，可以更直观的观察结果（北方铜业股份有限公司）。不采纳，吸光度值表示也能达到一样的效果。

10）火焰原子吸收光谱法测铟，铟的吸光值偏低，测低含量的铟（或使用灵敏度低的仪器）时，需要及时调零，否则会导致精密度偏高（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司）。采纳，在实际操作中也是这么操作的。

11）定容时，最好是过滤后于原子吸收光谱仪波长303.9nm处，使用空气-乙炔火焰，以水调零，测量试液及随同试料空白溶液的吸光度（浙江富冶集团有限公司）。采纳，已在文本及试验报告中更改。

12）对于难溶解的样品，适当增加酸的使用量（江西铜业股份有限公司）。不采纳，试验所使用酸量对于样品溶解已足够。

5、2019年11月27日～29日，由全国有色金属标准化技术委员会组织，在广东省深圳市召开了《铜冶炼烟尘化学分析方法》第1~9部分行业标准预审会。项目计划编号分别为：2018- 0527T / 0528T / 0529T / 0530T / 0531T / 0532T / 0533T / 0534T / 0535T-YS，会议对《铜冶炼烟尘化学分析方法第6部分 铟含量测定火焰原子吸收法》》等九项行业标准进行了预审。形成会议纪要如下：

1. 文本2方法提要 最后需要加上“用工作曲线法计算铟量”。已修改。
2. 文本3.7 王水应改为盐酸-硝酸混酸（3:1:4），文本中所有关于王水的描述均改为盐酸-硝酸混酸。已修改。
3. 文本6.4.1 需不需要加入氢溴酸，需一系列标准统一确定。已调整。
4. 意见征表中序号3 处理意见改为采纳，在试验报告中补充铅51%对铟干扰的试验。
5. 意见征表中序号13处理意见改为采纳，把所有关于王水的描述均改为盐酸-硝酸混酸。
6. 意见征表中序号14，处理意见根据这一系列标准统一加不加氢溴酸来决定采纳还是不采纳。

系列标准统一溶样方式为盐酸、硝酸、氟化氢铵、高氯酸溶样。

1. 对于样品中高含量的As需不需要去除，根据铜陵有色试验数据来决定。铜陵有色反馈将含砷60%的烟灰采用四酸（盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸）处理，参考北矿院起草的铟（原子吸收）方法，蒸至湿盐状，砷的残余量大约为20%；若再蒸至白烟冒尽，砷的残余量会更低。所以不需要进一步去除。

1.5**实验部分**

实验部分见附件1：《试验报告》

**二、标准编制原则**

本标准是根据GB/T 1.1-2020《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。编制本标准的目的是以能满足铜冶炼烟尘中铟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铟含量范围确定及使用检测手段确定

根据陵有色金属集团控股有限公司、紫金铜业有限公司、富民薪冶工贸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，确定铜冶炼烟尘中铟量的测定范围为0.0200%~0.100%。对于试样中0.0200%~0.100%铟量的检测，从普及程度及成本方面考虑，最终选择了火焰原子吸收光谱法。

3.2干扰及消除

铜冶炼烟尘中主要存在元素有Cu、Pb、Zn、As、Sb、Bi、Cd、Sn、S、Fe、Au、Ag等。根据拟定铜冶炼烟尘中各元素的干扰上限，按本方法称样量为0.3000g，定容于50mL容量瓶，计算出测定溶液中各元素的干扰量见试验报告。按本方法采用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸溶解试样，采用火焰原子吸收光谱法测定稀释液中铟量，溶液中各杂质元素对测定不干扰。

3.3重复性及再现性

铜冶炼烟尘中铟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，见附件2。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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | ZJ1102 | D1108 | ZJ1102H | D1108H | D1110 |
| T1 | 1.95  | 4.18  | 6.56  | 7.64  | 10.27  |
| T2 | 0.039 | 0.172 | 0.395 | 0.616 | 1.035 |
| T3 | 98 | 102 | 109 | 95 | 102 |
| T4 | 914 | 986 | 1035 | 937 | 986 |
| T5 | 0.0000426  | 0.0001105  | 0.0001153  | 0.0000683  | 0.0006195  |
| Sr2 | 0.0000005  | 0.0000012  | 0.0000012  | 0.0000008  | 0.0000068  |
| SL2 | 0.0000026  | 0.0000055  | 0.0000087  | 0.0000200  | 0.0000190  |
| SR2 | 0.0000031  | 0.0000067  | 0.0000099  | 0.0000208  | 0.0000258  |
| Sr | 0.0006998  | 0.0011017  | 0.0010903  | 0.0008962  | 0.0026091  |
| SR | 0.0018  | 0.0026  | 0.0031  | 0.0046  | 0.0051  |
| 总平均值 | 0.0199  | 0.0410  | 0.0602  | 0.0804  | 0.1007  |
| r | 0.0020  | 0.0031  | 0.0031  | 0.0025  | 0.0074  |
| R | 0.0050  | 0.0073  | 0.0089  | 0.0129  | 0.0144  |

3.4样品加标回收率

用ZJ1102#、D1108#、D1110#样品按分析步骤进行标准加入回收试验，其结果见表3。从表3中看样品加标回收率在96.1%-101.3%之间，方法适用于铜含量在0.0200%~0.100%之间的铜冶炼烟尘中铟量的测定，可作为行业标准方法推广使用。

表3加标回收实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 0.3g试料中铟量ug | 加入铟量/ug | 测得铟量/ug | 回收率（%） |
| ZJ1102 | 59.7 | 60 | 119.9 | 100.3 |
| 120 | 175 | 96.1 |
| D1108 | 118.8 | 60 | 240.4 | 101.3 |
| 120 | 354.9 | 98.4 |
| D1110 | 297.6 | 60 | 449.6 | 101.3 |
| 120 | 495.05 | 98.7 |

**四、标准水平分析**

 经过资料搜索，均无与铜冶炼烟尘中铟含量测定相关的分析标准。本标准是首次制订，填补了国际、国内铜冶炼烟尘中铟含量测定标准的空白。与会代表一致认为：《铜冶炼烟尘化学分析方法》系列标准的编写符合GB/T 1.1-2020《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，达到了国内先进水平。

**五、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。

**六、标准中涉及到的专利**

无

**七、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**九、贯彻标准的要求和措施建议**

无

**十、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。

**十一、其他应予说明的事项**

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001标准编写规则第4部分：化学分析方法

GB/T 17433冶金产品化学分析基础术语

GB/T 11792测试方法的精密度在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定。

本标准首次规定了铜冶炼烟尘中铟含量的测定方法。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铟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，最大化地回收利用铟，实现资源循环利用及有价金属材料生产。

 2020年8月30日