**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**

（送审稿）

**广东省科学院工业分析检测中心**

**北矿检测技术有限公司**

**2020年8月**

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（送审稿）

1. 任务来源

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》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口。其中，《《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、河南豫光金铅股份有限公司、云南锡业股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、西北有色金属研究院、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编制。项目计划编号为2018-0531T-YS，完成时间为2020年。

2. 工作过程

2.1 进度安排

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有色金属标准工作会议，来自郴州市金贵银业股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、深圳清华大学研究院、长沙矿业研究院有限责任公司、株洲冶炼集团股份有限公司、鲅鱼圈出入境检验检疫局、广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、西北有色金属研究院、云南驰宏锌锗股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、北矿检测技术有限公司、国家再生有色金属橡胶塑材料质量监督检验中心、东恒邦冶炼股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、南通出入境检验检疫局、福建紫金矿业测试技术有限公司、中条山有色金属集团有限公司、湖南有色金属研究院、湖南省有色地质勘查研究院、五矿铜业（湖南）有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心、富民薪冶工贸有限公司、浙江富冶集团有限责任公司广东邦普循环科技有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、山东祥光集团有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、云锡股份有限公司、赣州市豪鹏科技有限公司、防城港东途矿产检测有限公司、紫金铜业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、金川集团股份有限公司、广西华锡集团股份有限公司、铜陵有色检测研究中心、江西铜业股份有限公司、西北稀有金属材料研究院、大冶有色金属有限责任公司等42个单位51名代表参加了会议。

（1）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。

（2）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。会议提出因《铜冶炼烟尘化学分析方法 第5部分：砷含量的测定》现在没有低含量的试样，故两个方法去掉方法一比色法，保留方法二硫酸亚铁铵滴定法，由广东省科学院工业分析检测中心和北矿检测技术有限公司共同起草。

（3）会议对《铜冶炼烟尘化学分析方法 第5部分：砷含量的测定》进行了任务落实。由广东省工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、云南锡业股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、西北有色金属研究院、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。

（4）2019年6月前主起草单位将样品、试验报告和标准草案发给一验和二验单位，随即开展验证工作。

2.2 预审会

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了《铜冶炼烟尘化学分析方法》第1~9部分行业标语预审会。项目计划编号分别为：2018- 0527T / 0528T / 0529T / 0530T / 0531T / 0532T / 0533T / 0534T / 0535T-YS。

铜陵有色金属集团控股有限公司、富民薪冶工贸有限公司、广东省工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司 、金川集团股份有限公司、云南锡业股份有限公司、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、鲅鱼圈检验检疫局技术中心、福建紫金矿冶测试技术有限公司、贵州省分析测试研究院、北方铜业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、江西铜业股份有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、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等30余名代表出席了会议，并对本标准（预审稿、编制说明）进行了详细分析和充分讨论，肯定了技术方案，并提出了意见和建议。其主要意见分别如下：（1）统一文本封面左上角编号（2）规范化文本和编制说明。（3）（5.4.4） “再用氯化铵洗液（3.9）洗涤沉淀至滤液pH=5~6”改为“再用氯化铵洗液洗涤锥形瓶3次，洗涤沉淀至滤液pH=5~6”；（4）（5.5.5）分成两段进行描述；（5）（5.5.5）“在不断摇动下用滴定管继续加入相应浓度的的重铬酸钾标准滴定溶液至单质砷溶解完全，并过量15 mL~20 mL，此时溶液呈黄色”修改为“在不断摇动下用滴定管继续加入相应浓度的的重铬酸钾标准滴定溶液至单质砷溶解完全（此时无黑色沉淀），并准确过量15.00 mL~20.00 mL，记录准确体积，此时试液显黄色”；（6）（6.1）分成两段进行描述。

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。

2.3 实验部分

实验部分见附件1：《试验报告》。

3．标准编写原则和编写格式

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。编制本标准的目的是以能满足《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》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。

4．标准编写的目的和意义

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。

从项目申报开始，广东省科学院工业分析检测中心和北矿检测技术有限公司就联合组建了《铜冶炼烟尘化学分析方法 第5部分：砷含量的测定》标准编制小组，由长期负责标准制修订的、具有丰富工作经验高工担任带头人，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用户两个方面进行。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，作为非常重要的有色产品，国内各检测机构每年都会接到大量铜冶炼烟尘中砷含量的委托检验。因为没有相应的标准方法，经过调研，发现各冶炼厂家和检测机构大都参照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》、GB/T 1819.5-2004《锡精矿化学分析方法 砷量的测定 砷锑钼蓝分光光度法和蒸馏分离-碘滴定法》并结合自己的经验进行检验。但是由于共存元素和砷的含量存在较大的差异，实验室采用各自的方法进行检测，数据争议在所难免。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%，通过各项条件试验决定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。

5．国内外有关工作情况

国内外尚未查询到已经发布的铜冶炼烟尘的分析检测标准。

查阅了大量的相关资料，从实验仪器普及程度及成本方面考虑并结合工作实际拟定了采用硫酸亚铁铵滴定法进行测定。并通过实际试样和条件试验确定了测定范围、称样量、共存离子的影响等内容，确定了方法的准确度及精密度，最终形成了行业标准。本标准具有操作简便、准确度好等优点。

6．标准适用范围

本文件适用于铜冶炼烟尘中砷含量的测定。测定范围：0.50%~50.00%。

7．标准制定的主要内容与依据

见《试验报告》。

8．协同试验

8.1 样品的制备

由铜陵有色金属集团控股有限公司和云南富民薪冶有限公司汇集试样并提供了5个水平的样品。

8.2 精密度试验

在精密度试验方面， 11个验证单位对5个梯度的样品进行了试验，并根据国家标准GB/T 6379.2-2004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，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。原始数据及统计结果见附件2。

8.3 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表4数据采用线性内插法或外延法求得。

表 1 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu/% |  |  |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |  |  |

8.4 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法或外延法求得：

表2 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/% |  |  |  |  |  |  |
| *R* / % |  |  |  |  |  |  |

9．标准征求意见稿意见汇总与处理

在协同试验和标准预审过程中，征求的意见以及对意见的分析处理，详见《意见汇总表》。

10．标准水平分析

本标准方法操作简便，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。填补了国内行业标准的空白，有一定的前瞻性和创新性。

11．与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准符合相关现行法律、法规和强制性国家标准，没有冲突。

12．重大分歧意见的处理经过和依据

无。

13．贯彻标准的要求和措施建议

建议颁布本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

14．废止现行有关标准的建议

无。

15．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。

《铜冶炼烟尘化学分析方法 第6部分：砷含量的测定》标准编制组

2020-8

附件1：试验报告

附件2：数据处理汇总表

附件1：试验报告

1 范围

本部分规定了铜冶炼烟尘中砷含量的测定方法。

本部分适用于铜冶炼烟尘中砷含量的测定。测定范围：0.50%～50.00%。

2 方法提要

试料用硝酸-氯酸钾饱和溶液和氟化铵分解，再用硫酸驱除硝酸后，在盐酸介质中以硫酸铜为催化剂，用次亚磷酸钠把溶液中的砷离子还原为单质砷，过滤分离其他杂质。以过量的重铬酸钾标准滴定溶液溶解单质砷，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定过量的重铬酸钾标准滴定溶液，间接测定砷的含量。

3 实验部分

3.1试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.1.1 次亚磷酸钠（NaH2PO2﹒H2O）

3.1.2 硝酸（ρ 1.42g/mL）。

3.1.3 盐酸（ρ 1.19g/mL）。

3.1.4 硝酸-氯酸钾饱和溶液：将氯酸钾溶解于硝酸（3.1.2）中，直至饱和。

3.1.5 氟化铵溶液（250 g/L）。

3.1.6 硫酸（1+1）。

3.1.7 五水合硫酸铜溶液（50 g/L）。

3.1.8 次亚磷酸钠洗液（5 g/ L）：用盐酸（1＋3）配制。

3.1.9 氯化铵洗液（50 g/L）

3.1.10 硫-磷混酸：于1000 mL烧杯中，先加入700 mL水，然后缓慢加入150 mL硫酸和150 mL磷酸，混匀，冷却备用。

3.1.11 重铬酸钾标准滴定溶液A（*C*K2Cr2O7 =0.005560 mol/L）：称取1.6357 g预先在150 ℃烘干至恒重的重铬酸钾（基准试剂）于500 mL烧杯中，加300 mL水溶解完全后移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.1.12 重铬酸钾标准滴定溶液B（*C*K2Cr2O7 =0.01645 mol/L）：称取4.8388 g预先在150 ℃烘干至恒重的重铬酸钾（基准试剂）于500 mL烧杯中，加300 mL水溶解完全后移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.1.13 硫酸亚铁铵标准滴定溶液A：称取5 g硫酸亚铁铵于500 mL烧杯中，加入300 mL水，缓慢加入50 mL硫酸，边加边搅拌溶解完全，冷却，移入1000 mL容量瓶中，混匀。

3.1.14 硫酸亚铁铵标准滴定溶液B：称取15 g硫酸亚铁铵于500 mL烧杯中，加入300 mL水，缓慢加入50 mL硫酸，边加边搅拌溶解完全，冷却，移入1000 mL容量瓶中，混匀。

3.1.15 砷标准溶液（1.000 mg/mL）：HON3（10%）介质，市售。

3.1.16 N-苯代邻铵基苯甲酸溶液（2 g/L）：称取0.2 g N-苯代邻铵基苯甲酸溶于100 mL碳酸钠溶液（2 g/L）中，混匀。

3.2 试样

3.2.1 试样粒度应不大于0.125 mm。

3.2.2 试样应在105℃±5℃烘箱中烘2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

3.3 分析步骤

3.3.1 试料

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 |

3.3.2 平行试验

平行做两份试验。

3.3.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.4 测定

3.4.1 称取试料（3.3.1）至于300 mL锥形瓶中，加入30 mL硝酸-氯酸钾饱和溶液（3.1.4），置于电热板上加热微沸5 min，取下，加入2 mL氟化铵溶液（3.1.5），置于电热板上继续加热蒸发试液至约15 mL，取下，稍冷，加入20 mL硫酸（3.1.6），置于电热板上加热至冒浓三氧化硫白烟，取下，冷却，加入20 mL水清洗瓶壁，继续置于电热板上加热至冒浓三氧化硫白烟并保持5 min，取下，冷却。

3.4.2 加入40 mL水，置于电热板上加热溶解可溶解盐类完全，取下稍冷，加入40 mL盐酸（3.1.3），2 mL五水硫酸铜溶液（3.1.7），在不断摇动下，分次加入次亚磷酸钠（3.1.1）至溶液黄绿色褪去，再过量2 g，混匀。

3.4.3 在锥形瓶口上放置一个漏斗（漏斗下口不能接触试液面）。置于沸水浴中保温30 min，再置于电炉板上微沸15min后关掉电炉板并在电炉板上余热保温15min，取下，冷却。

3.4.4 用5 mL~10 mL次亚磷酸钠洗液（3.1.8）洗涤漏斗喇叭口及漏斗伸入锥形瓶部分。用脱脂棉加滤纸浆在洗涤后的漏斗上做水柱，过滤试液及沉淀。用10 mL次亚磷酸钠洗液（3.1.8）洗涤锥形瓶2次，5 mL次亚磷酸钠洗液（3.1.8）洗涤沉淀1次。再用氯化铵洗液（3.1.9）洗涤沉淀至滤液呈中性。

3.4.5 将沉淀连同脱脂棉加滤纸浆移入原锥形瓶中，用小片滤纸小心擦净漏斗，放入原锥形瓶中。用滴定管放10 mL重铬酸钾标准滴定溶液（*wAs* =0.50 %～10.00 %，使用重铬酸钾标准滴定溶液A（3.1.11）； *wAs* > 10.00 %～50.00 %，使用重铬酸钾标准滴定溶液B（3.1.12））洗涤漏斗，洗涤液用锥形瓶承接，用氯化铵洗液（3.1.9）洗涤漏斗至漏斗上重铬酸钾标准滴定溶液全部进入锥形瓶。加入20 mL硫-磷混酸（3.1.10），在不断摇动下用滴定管继续加入相应浓度的重铬酸钾标准滴定溶液至单质砷溶解完全，并过量15 mL~20 mL毫升，此时溶液呈黄色。加入70 mL氯化铵洗液（3.1.9）清洗瓶壁，放置5 min。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至试液微呈浅绿色，加入5滴N-苯代邻铵基苯甲酸溶液（3.1.16），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（*wAs* =0.50 %～10.00 %，使用硫酸亚铁铵标准滴定溶液A（3.1.13）； *wAs* > 10.00 %～50.00 %，使用硫酸亚铁铵标准滴定溶液B（3.1.14））继续滴定至试液由紫红色刚好变为绿色为终点。

3.5 分析结果的计算

3.5.1 重铬酸钾标准滴定溶液与硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积比*K*。

分别移取20.00 mL重铬酸钾标准滴定溶液A（3.1.11）和15.00 mL重铬酸钾标准滴定溶液B（3.1.12）于300 mL烧杯中，用水稀释至150 mL，加入20 mL硫-磷混酸（3.1.10），混匀，分别用硫酸亚铁铵标准滴定溶液A（3.1.13）和硫酸亚铁铵标准滴定溶液B（3.1.14）滴定至试液微呈浅绿色，加入5滴N-苯代邻铵基苯甲酸溶液（3.1.16），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液继续滴定至试液由紫红色刚好变为绿色为终点。

体积比*K*按式（1）计算：

 ∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙（1）

*V1* —— 移取重铬酸钾标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V2* —— 消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

3.5.2 砷含量的计算

砷含量以质量分数*w*As计，数值以%表示，按公式（2）计算：：

 ∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙（2）

式中：

*C* —— 重铬酸钾标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*3 —— 加入重铬酸钾标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*K* —— 重铬酸钾标准滴定溶液与硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积比；

*V4*—— 硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定试液所耗体积，单位为毫升（mL）；

*1*.2 —— 单质砷和重铬酸钾反应的摩尔数倍数；

74.92—— 砷的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

*m*0 —— 空白砷量，单位为克（g）；

*m*—— 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果保留至小数点后两位。

**4 结果与讨论**

4.1 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。

4.1.1 硝酸-氯酸钾饱和溶液的用量。

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（3.1.4）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。

4.1.2 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（3.1.5）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。

4.1.3 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（3.1.6）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。

4.2 砷还原条件的选择。

4.2.1 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（3.1.3），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。

4.2.2 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（3.1.7），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。

4.2.3 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（3.1.1），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。

4.2.4 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。

4.2.5 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（3.4）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。

4.3 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。

**5 精密度试验**

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。

**6 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（3.1.15），按试验方法（3.4）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 |

从表11、表12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。

**7 结论**

7.1 通过以上大量的试验数据表明，本方法可以测定铜冶炼烟尘中0.50%～50.00%的砷含量，分析方法简单、快速、准确。

7.2 建议推荐本部分为铜冶炼烟尘的行业标准分析方法。

附件2 数据处理汇总表

1 背景

为了确定《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》的重复性与再现性，11个实验室对5个水平的铜冶炼烟尘样品进行了试验。根据国家标准GB/T 6379.2-2004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，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

2 各实验室实验数据

表1 砷含量分析结果汇总

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 实验室 W% | | | | | |
| As-1 | As-2 | As-3 | As-4 | As-4+20mgAs | As-5# |
| 广东省科学院工业分析检测中心 | 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 |
| 云南锡业股份有限公司铜业分公司 | 0.53、0.55、0.54、0.53、0.55、0.55、0.55、0.53、0.52、0.53、0.54 | 9.69、9.72、9.69、9.70、9.63、9.68、9.67、9.72、9.65、 9.70、  9.68 | 11.34、11.42、11.40、11.44、11.48、11.39、11.35、11.34、11.41、11.43、11.43 | 22.80、22.82、22.76、22.78、22.83、22.74、22.83、22.79、22.79、22.78、22.82 | 32.76、32.70、32.72、32.74、32.70、32.71、32.64、32.66、32.80、32.75、32.63 | 46.49、46.55、46.45、46.55、46.62、46.68、46.45、46.67、46.70、46.54、46.59 |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司 | 0.52、0.54、0.55、0.56、0.54、0.55、0.53、0.52、0.54、 0.55、0.54 | 9.66、9.68、9.71、 9.75、  9.72、9.61、9.63、9.75、9.69、 9.77、  9.65 | 11.49、11.51、11.38、11.44、  11.31、11.32、11.44、11.42、  11.39、11.33、11.37 | 22.69、22.75、22.87、22.77、22.71、22.81、22.69、22.76、22.79、22.84、22.85 | 32.66、32.77、32.85、32.69、32.77、32.74、32.71、32.79、32.81、32.79、32.73 | 46.41、46.73、46.55、46.79、46.53、46.73、46.63、46.56、46.67、46.72、46.74 |
| 西安汉唐分析检测有限公司 | 0.46、0.54、0.56、0.49、0.55、0.54、0.55、0.50、0.52、0.53、0.59 | 9.47、9.82、9.63、9.66、9.55、9.75、9.64、9.73、9.52、 9.68、  9.67 | 11.19、11.29、11.35、11.56、11.48、11.45、11.54、11.38、11.59、11.45、11.41 | 22.43、23.09、22.73、22.80、22.49、22.79、22.98、22.87、22.85、22.67、22.82 | 32.29、32.98、32.38、32.76、32.54、32.61、32.79、32.49、32.95、32.88、32.81 | 46.12、46.91、46.58、46.28、46.68、46.43、46.88、46.56、46.68、46.45、46.52 |
| 中国有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 | 0.54、0.51、0.53、0.55、0.56、0.52、0.51、0.54、0.55、0.56、0.52 | 9.69、9.71、9.65、9.68、9.70、9.72、9.71、9.66、9.65、9.64、  9.66 | 11.39、11.40、11.34、11.45、  11.46、11.35、11.37、11.44、11.45、11.39、  11.36 | 22.85、22.80、22.79、22.73、22.75、22.72、22.86、22.84、22.76、22.74、22.77 | 32.65、32.69、32.79、32.77、32.70、32.60、32.75、32.78、32.79、32.64、32.66 | 46.70、46.52、46.59、46.65、  46.65、46.69、46.55、46.59、46.68、46.67  46.57 |
| 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 | 0.52、0.53、0.50、0.52、0.50、0.51、0.50、0.51、0.50、0.51、0.50 | 9.87、9.84、9.96、9.80、9.94、9.92、9.90、9.71、9.89、 9.81、  9.86 | 11.34、11.42、11.32、11.46、11.48、11.43、11.36、11.40、11.40、11.50、11.50 | 23.04、23.14、23.26、23.10、23.20、23.17、23.09、23.13、23.00、23.12、23.19 |  | 46.20、46.48、46.40、46.23、46.49、46.54、46.29、46.44、46.39、46.30、46.50 |
| 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 |

3 重复性限和再现性限

按照重复性和再现性的公式，计算出重复性限和再现性限，见表2。

表2 各单位砷含量的平均值、重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 铜冶炼烟尘中砷含量/% | | | | | | | | | | | |
| 1# | | 2# | | 3# | | 4# | | 5# | | 6# | |
| 平均值 | 标准偏差 | 平均值 | 标准偏差 | 平均值 | 标准偏差 | 平均值 | 标准偏差 | 平均值 | 标准偏差 | 平均值 | 标准偏差 |
| 广东省科学院工业分析检测中心 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 北矿检测技术有限公司 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 豫光金铅股份有限公司 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 云南锡业股份有限公司铜业分公司 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 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 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 中国有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 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 北方铜业股份有限公司 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| *r* |  | |  | |  | |  | |  | | | |
| *R* |  | |  | |  | |  | |  | | | |