铜冶炼烟尘化学分析方法

第3部分：锌含量的测定

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、**

**浙江富冶集团有限公司**

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3部分：锌含量的测定 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2018-0529T-YS )

**1：工作简况**

**1.1 方法概况**

**1.1.1 项目的必要性**

近年来，随着中国经济的快速发展，有色金属消耗量一直在增加且增长速度很快。按经济发展推测，中国的铜、铅、锌的资源仅仅能够满足十年需要。因此，提高铜冶炼烟尘综合利用效率，对我国建设节约型社会，实现可持续发展具有重要意义。

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；同时，面对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。部分铜冶炼烟尘由各冶炼厂直接入炉冶炼，部分已经开始作为二次原料进入贸易市场。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锌的含量，对企业确定回收工艺、提高烟尘的综合利用率及进行贸易的双方都有着巨大的推动作用。

铜冶炼烟尘化学性质不稳定，成分复杂，不同工艺、不同冶炼厂的铜冶炼烟尘，分析结果也不一样，这就需要制定统一的分析方法，便于贸易结算和回收利用，满足市场需求。

因此，制定《铜冶炼烟尘中锌量测定方法》，可给冶炼厂带来良好的经济效益，有利于有价金属的回收利用，对资源再生利用提供技术支撑。

**1.1.2适用范围**

本部分适用于铜冶炼烟尘中锌含量的测定。方法1 火焰原子吸收光谱法 测定范围：0.30 %~5.00 %；方法2 容量法 测定范围：

**1.1.3可行性**

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。

浙江富冶集团有限公司位于杭州市富阳区，前身为杭州富春江冶炼厂，建厂于1958年8月，是浙江省最早建立的铜有色冶炼企业。60年以来，企业始终以实业为本的发展思路。形成具有较大规模的矿产铜和再生铜生产经营两大板块。浙江富冶集团检测中心拥有CNAS国家实验室认可资质，主持和参与多项国家、行业标准的起草工作，拥有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。

准确检测出铜冶炼烟尘中锌的含量，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要解决的主要问题**

经查，国内外目前均没有铜冶炼烟灰中锌量测定的国家或行业标准。国内测定锌含量的国家标准有GB/T 8151.1-2012《锌精矿化学分析方法 锌量的测定》（方法1沉淀分离EDTA滴定法 测定范围 30.00 % - 60.00 %和方法2 萃取分离EDTA滴定法 测定范围 11.00% - 62.00%）、GB/T 3884.6-2012《铜精矿化学分析方法 铅、锌、镉和镍量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 3884.8-2012《铜精矿化学分析方法 锌量的测定 EDTA滴定法》等。行业标准有YS/T 248.8-2007《粗铅化学分析方法 锌量的测定 火焰原子吸收光谱法》（测定范围 0.05 % - 2.0 %）、YS/T 990.14-2014《冰铜化学分析方法 锌量的测定 火焰原子吸收光谱法和EDTA滴定法》等。而铜冶炼烟尘中锌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。

**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3部分：锌含量的测定》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容量法由浙江富冶集团有限公司负责起草。项目计划编号为工信厅科【2018】31号2018-0535T-YS。

**1.3 本标准编制单位、起草人及所做工作**

 **本部分方法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XX，主要负责方法1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。 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、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、北矿检测技术有限公司、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。主要负责方法1的验证工作。

  **本部分方法2 容量法** 由浙江富冶集团有限公司负责起草，主要起草人为XX，主要负责方法2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。参与起草单位部分包括河南豫光金铅股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、北方铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、湖南有色金属研究院、郴州市金贵银业股份有限公司、紫金铜业有限公司。参与起草人：XX。主要负责方法2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。

**1.4.1 方法1 火焰原子吸收光谱法**

1.4.1.1 2019年10月-11月，向广东省工业分析检测中心、山东恒邦等13家单位发出了讨论稿的征求意见函，回函情况如下：发送《征求意见稿》的单位数：13个；收到《征求意见稿》后，回函的单位数：1个；收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：0个；没有回函的单位数：12个。

验证报告返回后，各验证单位对本标准提出的主要修改意见，汇总如下：

1）2.3 建议在该条中增加“燃烧器转角20°~45°”（阳谷祥光）。部分采纳（不同型号仪器灵敏度不一样，可改为适当调整燃烧器角度）。

2）盐酸（1+1）需在2.2试剂中列出（阳谷祥光）。采纳。

3）建议在该条中增加“不同型号仪器适当调整燃烧器角度”（江西铜业）。采纳。

4）建议将样品重新分段，标准溶液从0.5ug/ml开始，最高到2.5ug/mL（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）。不采纳（称样量略大于1g时，测定值会大于2.5ug/mL）。

1.4.1.2 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3部分 锌含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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）（2.3）仪器“不同型号仪器适当调整燃烧器角度”，增加“确保标准曲线最高点的吸光度不超过0.5”。（金川集团股份有限公司）。采纳。

2）标准曲线浓度较高，建议降低标准曲线的浓度、增大测试溶液的稀释倍数。（广东省工业分析检测中心提出）。不采纳（已重新复核，目前给出的稀释倍数表较合理）

 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。

 同时将送审稿发送至长沙矿冶研究院等12家单位征求意见，

1.4.1.3 审定会

2020年9月23日～25日，全国有色金属标准化技术委员会在四川省成都市召开《铜冶炼烟尘化学分析方法》行业标准审定会。

**1.4.2 方法2 容量法**

1.4.2.1 2019年10月-11月，向北矿检测技术有限公司、富民薪冶工贸有限公司等6家单位发出了讨论稿的征求意见函，回函情况如下：发送《征求意见稿》的单位数：6个；收到《征求意见稿》后，回函的单位数：3个；收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：3个；没有回函的单位数：3个。

验证报告返回后，各验证单位对本标准提出的主要修改意见，汇总如下：

1. 建议移取试液时，按倍数移取，如200mL容量瓶移取20mL试液（铜陵有色）。会上讨论。

2）建议容量法不建议和ICP进行比对（北方铜业）。会上讨论。

1.4.2.2 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3部分 锌含量的测定 容量法》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）“3.2.1纯锌”试剂中，需增加清洗等处理过程；或修改为购买ZnO基准物质。采纳

2）文中pH的p须小写。采纳

3）样品在溶样中，建议加HBr以消除锑、铋等元素影响。采纳

4）烟尘中铅含量较高（最高可达50%），未见有过滤除铅的步骤。采纳

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。

 同时将送审稿发送至北矿检测技术有限公司等11家单位征求意见。

1.4.2.3 审定会

2020年9月23日～25日，全国有色金属标准化技术委员会在四川省成都市召开《铜冶炼烟尘化学分析方法》行业标准审定会。

**2、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锌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 锌含量范围确定及使用检测手段确定**

根据我们收集了铜陵有色金属集团控股有限公司（金冠铜业有限公司、金隆铜业有限公司、张家港联合铜业）、福建紫金铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司、金川集团股份有限公司、山东祥光铜业、大冶有色设计研究院有限公司、昆明西科工贸有限公司、浙江富冶集团有限公司、江西铜业股份有限公司、北方铜业股份有限公司等单位提供的样品及在实际生产中遇到的样品，确定铜冶炼烟尘中锌测定范围为0.30 %-25.00 %。方法1锌含量范围为0.30 %~5.00 %，用原子吸收光谱法测定；方法2锌含量范围为5.00 %-25.00 %，用容量法测定。

**3.2 方法1 火焰原子吸收光谱法**

3.2.1 干扰及消除 铜冶炼烟尘中除了锌外，主要含有铜、铅、铋、砷、镉、锑、铁、铝、钙、镁、锡、硒等，硅在溶样过程中以SiF4的形式挥散除去。为了准确测定铜冶炼烟尘中的锌，进行了共存单元素及多元素对不同浓度锌标准溶液的测定影响实验。

按照本实验方案，将0.1g样品定容到200 mL容量瓶中，最小稀释倍数为1计算，测定液中最大干扰量见表1。

表1 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 干扰元素 | 拟定干扰上限 | 测定液中最大干扰量/mg |
| Cu | 65% | 65 |
| Pb | 50% | 50 |
| Bi | 15% | 15 |
| As | 30% | 30 |
| Cd | 16% | 16 |
| Sb | 5% | 5 |
| Fe | 22% | 22 |
| Al2O3  | 3% | 3 |
| Ca | 1.50% | 1.5 |
| Mg | 1% | 1 |
| Sn | 3% | 3 |
| Se | 1% | 1 |

分别往一系列1.0 μg/mL、5.0 μg/mL锌标准溶液中加入下列干扰元素，定容到100 mL容量瓶中，进行锌的吸光度值测定，实验结果见表2。

表2 各共存元素对锌的干扰

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 干扰元素加入量 | 1.0 μg/mL锌溶液测定值，A | 5.0 μg/mL锌溶液测定值，A |
| - | 0.1079 | 0.4489 |
| Cu 65mg | 0.1084 | 0.4451 |
| Pb 50mg | 0.1076 | 0.4440 |
| Bi 15mg | 0.1064 | 0.4561 |
| As 30mg | 0.1080 | 0.4494 |
| Cd 20mg | 0.1085 | 0.4540 |
| Sb 5mg | 0.1108 | 0.4584 |
| Fe 25mg | 0.1088 | 0.4460 |
| Al2O3 3mg | 0.1121 | 0.4469 |
| Ca 2mg | 0.1061 | 0.4599 |
| Mg 1mg | 0.1099 | 0.4452 |
| Sn 3mg | 0.1073 | 0.4457 |
| Se 1mg | 0.1084 | 0.4469 |

结果表明，上述拟测定液中最高浓度的共存元素对1.00 μg/mL及5.00 μg/mL锌的测定基本没有影响。

本实验也进行了拟测定液中最高浓度共存元素混合基体对1.00 μg/mL 和5.00 μg/mL的锌标准溶液的测定影响，定容到200 mL容量瓶，实验结果见表3。

表3 混合干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 干扰元素及加入量 | 1.0 μg/mL锌溶液测定值，A | 5.0 μg/mL锌溶液测定值，A |
| 0 | 0.1079 | 0.4489 |
| Cu 65 mg、Pb 50 mg、Bi 15 mg、As 30 mg、Cd 16 mg、Sb 5 mg、Fe 25 mg、Al2O3 3 mg、Ca 2 mg、Mg 1 mg、Sn 3 mg、Se 1 mg | 0.1044 | 0.4469 |

结果表明，拟测定液中最高浓度共存元素混合基体对1.00μg/mL和5.00μg/mL锌的测定基本没有影响。

3.2.2**样品回收率实验**

在1#、2#和3#三个样品中分别加入锌标准溶液进行标准回收，见表4。

表4 加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品含锌量/mg | 加入锌量/mg | 测得锌量/mg | 回收率/% |
| 1# | 0.307 | 0.2 | 0.508 | 100.5 |
| 0.5 | 0.813 | 101.2 |
| 2# | 0.951 | 0.5 | 1.46 | 101.8 |
| 1.0 | 1.99 | 103.9 |
| 3# | 1.66 | 1.0 | 2.71 | 105.0 |
| 2.0 | 3.61 | 97.5 |

从表4中可以看出，方法的回收率在97.5%~105.0%之间，能满足测定要求。

**3.3. 方法2 容量法**

3.3.1 溶样方式

方法A：称取0.5g（精确至0.0001g）JL1102样品（As 21mg、Sn 0.5mg），分别加入一定质量的砷、锡，加入10mL盐酸（3.7），加热溶解驱赶硫化氢5min-10min，加入15mL硝硫混酸（3.15），盖上表皿，继续加热溶解冒硫酸盐至呈湿盐状。余下按7.4.2相关步骤执行。

方法B：称取0.5g（精确至0.0001g）JL1102样品（As 21mg、Sn 0.5mg），加入10mL盐酸（3.7），10mL氢溴酸（3.9），盖上表皿，低温加热蒸干，取下稍冷，加入10mL盐酸（3.7）、10mL氢溴酸（3.9），再次低温加热蒸干，取下稍冷，加入15mL硝硫混酸（3.15，盖上表皿，继续加热溶解冒硫酸盐至呈湿盐状，取下放冷。余下按7.4.2相关步骤执行。结果见表5。

表5（n=5）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法 | 样品编号 | 加入砷锡质量（mg） | 加入氢溴酸毫升数（mL） | 锌的测定结果（mg） | 砷锡滤液含量（mg） | 砷锡滤渣含量（mg） |
| 方法A | 2#（JL1102） | 0、0 | 0 | 10.58、10.60、10.62、10.58、10.60 | 0.45、0.01 | 0.10、0.01 |
| 方法B | 10 | 10.57、10.60、10.60、10.58、10.60 | 0.60、0.01 | 0.10、0.01 |
| 方法A | 2#（JL1102） | 230、15 | 0 | 终点颜色偏棕黄色难观察 | 150、0.01 | 25、1.0 |
| 方法B | 230、15 | 10 | 10.59、10.60、10.58、10.58、10.59 | 0.90、0.01 | 0.10、0.01 |

由上述结果可以看出，在铜冶炼烟尘砷、锡最大含量条件试验下，试样经盐酸、氢溴酸、硝硫混酸溶样时，消除了大部分的砷、锡；滤液中残留的砷锡对锌滴定结果没影响，滤渣中砷锡对锌补正没影响。本方法溶样方式采取方法B。

3.3.2 氟化氢铵（3.4）用量对锌滴定的影响，测定结果见表6。

表6（n=5）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加入氟化氢铵的量（g） | 实验现象及结果（%） |
| 4#（D1111） | 0 | 样品未完全溶解干净 ~~18.32~~ |
| 0.5 | 样品溶解干净 18.40 |
| 1 | 样品溶解干净 18.38 |

由上述结果可以看出，加入0.5g氟化氢铵（3.4）能够消除硅对锌的滴定影响。

3.3.3 硝硫混酸（3.15）用量对锌滴定的影响：测定结果见表7。

表7（n=5）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 硝硫混酸加入量（mL） | 实验现象及结果（%） |
| 1#（D1102） | 5 | 实验结果偏低，样品没完全处理干净 ~~6.34~~ |
| 10 | 实验结果满足精密度，样品处理干净 6.48 |
| 15 | 实验结果满足精密度，样品处理干净 6.47 |
| 20 | 实验结果满足精密度，样品处理干净 6.50 |

由上述结果可以看出，加入10mL/15mL硝硫混酸（3.15）能消解完全样品，满足该方法的精密度。因为烟尘样品的复杂性，本方法选择加入15mL硝硫混酸（3.15）。

3.3.4 共存元素的干扰

3.3.4.1 铅的影响

3.3.4.1.1 称取一定量的金属锌质量，取最大量铅共存元素标准进行铅元素干扰试验，经过一次过滤，余下按7.4.2相关步骤执行（直接加氯化铵，不过滤硫酸铅），测定结果见表8。

表8（n=5）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 金属锌质量（mg） | 加入铅的质量（mg） | 锌测得结果（mg） | 铅滤液回收（mg） |
| 120 | 50 | 121.82 | 4.53 |
| 100 | 121.88 | 4.56 |
| 200 | 122.14 | 4.65 |
| 300 | 122.63 | 4.78 |
| 400 | 123.05 | 4.85 |

3.3.4.1.2 称取一定量的金属锌质量，取最大量铅共存元素标准进行铅元素干扰试验，余下按7.4.2相关步骤执行，测定结果见表9。

表9（n=5）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 金属锌质量（mg） | 加入铅的质量（mg） | 锌测得结果（mg） | 铅滤液回收（mg） |
| 120.2 | 50 | 119.50+0.22 | 0.03 |
| 121.2 | 100 | 121.36+0.19 | 0.02 |
| 120.7 | 200 | 119.92+0.27 | 0.01 |
| 119.5 | 300 | 118.86+0.18 | 0.01 |
| 120.5 | 400 | 119.95+0.23 | 0.02 |

由表8、表9可得，经过一次过滤，硫酸铅沉淀在氨性溶液中会部分溶出，锌结果普遍偏高，经过两次过滤后，硫酸铅大量过滤完全，铅滤液回收可以忽略不计，消除铅对锌滴定的影响，终点颜色更加好判断。

3.3.4.2 锰的影响：一定量的锰在一定体积的过硫酸铵（3.17）下被掩蔽，从而消除锰对锌滴定结果的影响，称取一定量的金属锌质量，加入不同量的锰，按7.4.1相关步骤进行实验，测定结果见表10。

表10（n=5）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 金属锌质量（mg） | 锰含量（mg） | 加入过硫酸铵（mL） | 实验现象及结果（mg） |
| 50 | 0.05（样品含量） | 0 | 终点颜色难以判断  |
| 10 | 终点颜色明显 50.13 |
| 10 | 0 | 终点颜色不明显  |
| 5 | 终点颜色较明显 |
| 10 | 终点颜色明显 50.12 |
| 15 | 终点颜色明显 50.21 |

由上述结果可以看出，加入10mL过硫酸铵（3.17）能够掩蔽锰（2%）对锌滴定的影响。

3.3.4.3 铋的影响：铁和铋在测定锌的pH范围内也能和Na2EDTA部分络合，使测定结果偏高，称取一定量的金属锌质量，加入一定量的铁和铋，按7.4.1相关步骤进行实验，测定结果见表11。

表11 （n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入锌质量（mg） | 加入铁铋的质量（mg） | 步骤实验条件 | 实验现象及结果（mg） | 备注（ICP） |
| 50 | 110、75 | 不分离 | 无法调节酸度，没有终点 | / |
| 110、75 | 氨水沉淀分离 | 终点颜色明显，50.11 | 铋滤渣质量74.89mg，铁滤液质量0.03mg，锌滤液回收0.17mg |

由上述结果可以看出，氨水沉淀分离大部分（＞99.5%）铁铋杂质，采用氨水沉淀分离能同时消除铁和铋的影响。

3.3.4.4 锑的影响：高含量的锑会水解，过滤时会吸附锌，使锌滴定结果偏低，称取一定量的金属锌质量，加入一定量的铁和锑，按7.4.1相关步骤进行实验，结果见表12。

表12 （n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入锌质量（mg） | 加入铁锑的质量（mg） | 滤渣锑含量（mg） | 滤液锑含量（mg） | 实验现象及结果（mg） |
| 50 | 110、35 | 30.56 | 0.55 | 49.52+0.17 |
| 50 | 0、35 | 20.86 | 9.20 | 48.35+1.91 |

由上述结果可以看出，氨水沉淀分离铁时夹带大部分锑，氢溴酸溶样时蒸发部分锑。在样品中含铁低时，锑水解吸附一定量的锌，滤渣回收可以消除锑对锌吸附的影响。

3.3.4.5 铝的影响：氟化钾（3.19）用量以及使用顺序对锌滴定的影响，按7.4.1相关步骤进行实验，测定结果见表13。

表13（n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 金属锌质量（mg） | 加入铝的质量（mg） | 使用顺序 | 加入氟化钾的毫升数（mL） | 实验现象及结果（mg） |
| 50 | 30 | 加入容量瓶中 | 0 | 终点发红 |
| 5 | 终点比较容易返色、不明显 ~~52.23~~ |
| 10 | 终点颜色明显 50.21 |
| 15 | 终点颜色明显 49.98 |
| 滴定时加入氟化钾 | 0 | 终点发红 |
| 2 | 终点颜色明显 50.11 |
| 4 | 终点颜色明显 50.23 |
| 6 | 终点颜色明显 49.87 |

由上述结果可以看出，氟化钾（3.19）加入顺序对锌滴定结果没有影响，本方法决定在滴定时加入5mL氟化钾溶液，消除铝对锌滴定结果返色的影响。

3.3.4.6镉的影响

在乙酸-乙酸钠缓冲溶液（3.21）中，Cd2+与过量的碘化钾（3.20）在指示剂二甲酚橙（3.27）的条件下促生产稳定的离子缔合物，同时消除镉对锌滴定的影响。称取一定量的金属锌质量，取最大量镉共存元素标准，按7.4.1相关步骤进行实验，测定结果见表14。

表14（n>5）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 金属锌质量（mg） | 加入镉含量（mg） | Cd含量（%） | 加入碘化钾含量mL | 移取液体积mL | 试验结果及现象（mg） |
| 120 | 0 | 0 | 0 | 25 | 终点明显 120.32 |
| 0 | 5 | 25 | 终点明显 119.50 |
| 0 | 10 | 25 | 终点明显 119.88 |
| 25 | 5 | 10 | 25 | 终点明显，结果偏高~~129.83~~ |
| 25 | 20 | 25 | 终点明显，结果偏高~~123.47~~ |
| 25 | 30 | 25 | 终点明显120.56 |
| 25 | 40 | 25 | 终点明显120.46 |
| 50 | 10 | 0 | 25 | 终点不明显，结果偏高~~157.63~~ |
| 50 | 20 | 25 | 终点不明显，结果偏高~~127.63~~ |
| 50 | 30 | 25 | 终点不明显，结果偏高~~122.31~~ |
| 50 | 40 | 25 | 终点明显，结果偏高~~121.89~~ |
| 50 | 50 | 25 | 终点明显，结果偏高~~121.36~~ |
| 75 | 15 | 0 | 25 | 终点不明显，结果偏高~~165.60~~ |
| 75 | 20 | 25 | 终点不明显，结果偏高~~130.89~~ |
| 75 | 30 | 25 | 终点不明显，结果偏高~~124.53~~ |
| 75 | 40 | 25 | 终点不明显，结果偏高~~123.21~~ |
| 75 | 50 | 25 | 终点明显，结果偏高~~122.13~~ |
| 100 | 20 | 0 | 25 | 终点不明显，结果偏高 |
| 100 | 20 | 25 | 终点不明显，结果偏高 |
| 100 | 30 | 25 | 终点不明显，结果偏高 |
| 100 | 40 | 25 | 终点不明显，结果偏高 |
| 100 | 50 | 25 | 终点不明显，结果偏高 |
| 120 | 25 | 5 | 10 | 10 | 终点明显120.14 |
| 25 | 20 | 10 | 终点明显120.22 |
| 50 | 10 | 10 | 10 | 终点明显，结果偏高~~124.53~~ |
| 50 | 20 | 10 | 终点明显，结果票高~~122.73~~ |
| 50 | 30 | 10 | 终点明显120.75 |
| 50 | 40 | 10 | 终点明显120.29 |
| 75 | 15 | 10 | 10 | 终点明显，结果偏高~~133.80~~ |
| 75 | 20 | 10 | 终点明显，结果偏高~~123.38~~ |
| 75 | 30 | 10 | 终点明显121.06 |
| 75 | 40 | 10 | 终点明显120.45 |
| 100 | 20 | 20 | 10 | 终点明显，结果偏高~~138.74~~ |
| 100 | 30 | 10 | 终点明显~~122.31~~ |
| 100 | 40 | 10 | 终点明显120.73 |

由表14可得，在铜冶炼烟尘中锌的滴定分析时，根据试样中Cd含量（%）移取相应滤液体积，加入适量的碘化钾溶液（3.20）掩蔽镉元素对锌滴定的影响，滴定终点明显，详情见表1。

3.3.4.7 铜的影响：称取一定量的金属锌质量，饱和硫脲（3.22）用量对锌滴定的影响，按7.4.1相关步骤进行实验，测定结果见表15。

表15（n=5）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 金属锌质量（mg） | 加入铜的质量（mg） | 加入饱和硫脲（mL） | 实验现象及结果（%） |
| 25 | 325 | 0 | 终点颜色不明显 |
| 5 | 终点颜色比较明显 ~~26.35~~ |
| 10 | 终点颜色明显 24.88 |
| 15 | 终点颜色明显 25.07 |

由上述结果可以看出，加入10mL饱和硫脲（3.22）能够掩蔽铜对锌滴定的影响。

3.3.4.8 混合杂质干扰试验

按照铜冶炼烟尘元素的含量情况称取120mg金属锌（3.1），取最大量的共存元素标准进行混合加入，按7.4.1相关步骤进行实验，测试结果如表16。

表16（n=5）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 混合元素 | Cu | Pb | Bi | Sb | Fe | As | Si | Zn | Mn | Cd | Al |
| 加入量（mg） | 325 | 300 | 75 | 35 | 110 | 250 | 100 | 120 | 10 | 120 | 30 |
| 测试结果（%） | 120.51、120.32、119.96、120.13、119.77 |

在大量高价的杂质元素影响下，为了防止碘化钾中碘的析出，进而影响pH调色，本试样方法中决定加入0.3g抗坏血酸（3.2），由表14可得，最大量共存元素混合加入对锌滴定没影响。

3.3.4.9 滤渣补正试验

将D1102、JL1102、D1108和D1111过滤后，滤渣进行酸化处理，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长213.9nm处，用水调零，测量溶液的吸光度并计算其结果。测定结果表15。

表17

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 滤渣补正日期及相对应的结果（%） |
| 11月30日（%） | 12月3日（%） | 12月8日（%） |
| D1102 | 0.01 | 0.02 | 0.01 |
| JL1102 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| D1108 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| D1111 | 0.02 | 0.03 | 0.01 |

由表17可见，锌滤液补正之间波动无规律，因此需要进行滤液补正。

3.3.4.10加标实验

根据D1102、D1108和D1111样品锌含量，加入一定的锌量，并按照样品分析步骤分解样品，进行加标回收试验，其结果见表18。

表18

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 称样量（g） | 试样含锌量（g） | 加入锌量（g） | 测得的锌量(g) | 回收率（%） |
| D1102 | 0.4998 | 0.0327  | 0.0330 | 0.0658 | 100.30 |
| D1102 | 0.5001 | 0.0328 | 0.0320 | 0.0647 | 99.69 |
| D1108 | 0.5004 | 0.0751  | 0.0750 | 0.1499 | 99.73 |
| D1108 | 0.5003 | 0.0751 | 0.0700 | 0.1457 | 100.86 |
| D1111 | 0.5002 | 0.0921 | 0.0900 | 0.1819 | 99.78 |
| D1111 | 0.5003 | 0.0921 | 0.0950 | 0.1877 | 100.63 |

由表16可见，回收率好，方法满足测定的要求。

**3.4 重复性及再现性**

烟灰中锌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火焰原子吸收光谱法见表19、方法2 滴定法见表20。

**表19 重复性限r和再现性限R/ %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1（p=11） | 水平2（p=12） | 水平3（p=12） | 水平4（p=11） | 水平5（p=12） |
| 总平均值 | 0.32 | 0.93 | 1.60 | 3.58 | 4.43 |
| T1 | 38.9718  | 118.5113  | 210.7369  | 425.5586  | 566.7423  |
| T2 | 13  | 110 | 336 | 1522 | 2510 |
| T3 | 120 | 128 | 132 | 119 | 128 |
| T4 | 1310 | 1374 | 1452 | 1291 | 1374 |
| T5 | 0.0038395  | 0.0146709  | 0.0528823  | 0.1529583  | 0.3279931  |
| Sr2 | 0.00003522  | 0.00012647  | 0.00044069  | 0.00141628  | 0.00282753  |
| SL2 | 0.00003502  | 0.00009407  | 0.00036097  | 0.00208553  | 0.00278104  |
| SR2 | 0.00007024  | 0.00022054  | 0.00080166  | 0.00350181  | 0.00560856  |
| Sr | 0.0059  | 0.0112 | 0.0210 | 0.0376 | 0.0532 |
| SR | 0.0084 | 0.0149 | 0.0283 | 0.0592 | 0.0749 |
| m | 0.3248  | 0.9259  | 1.596  | 3.576  | 4.428  |
| r | 0.0168  | 0.0318  | 0.0594  | 0.1065  | 0.1505  |
| R | 0.0237  | 0.0420  | 0.0801  | 0.1675  | 0.2119  |
| **r（调整后）** | **0.02** | **0.03** | **0.06** | **0.11**  | **0.15**  |
| **R（调整后）** | **0.03** | **0.04** | **0.08** | **0.17** | **0.21** |

**表20 重复性限r和再现性限R/ %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值 | 6.55  | 10.61  | 15.01  | 18.41  | 24.43 |
| T1 | 0.012673  | 0.021818  | 0.018473  | 0.014364  | 0.036091  |
| T2 | 103 | 102 | 104 | 98 | 91 |
| Sr2分项 | 0.000123  | 0.000214  | 0.000178  | 0.000147  | 0.000397  |
| Sr2 | 0.003032  | 0.002392  | 0.005160  | 0.003224  | 0.004352  |
| 组内平均 | 6.5045  | 10.6127  | 15.0155  | 18.4282  | 24.4509  |
| 平均平方 | 42.3091  | 112.6300  | 225.4639  | 339.5979  | 597.8470  |
| 总和 | 514.1714  | 1353.3852  | 2700.2825  | 4065.6768  | 5966.4046  |
| T3 | 6170.0570  | 16240.6221  | 32403.3904  | 48788.1218  | 59664.0460  |
| T4 | 6169.6511  | 16239.8867  | 32402.1050  | 48787.3051  | 59663.7830  |
| T5 | 0.0031  | 0.0056  | 0.0097  | 0.0062  | 0.0029  |
| SL2 | 0.003048  | 0.005550  | 0.009693  | 0.006158  | 0.002879  |
| SR2 | 0.006081  | 0.007942  | 0.014854  | 0.009383  | 0.007231  |
| r | 0.1558  | 0.1384  | 0.2033  | 0.1607  | 0.1867  |
| R | 0.2207  | 0.2522  | 0.3449  | 0.2741  | 0.2407  |
| r(调整） | **0.16** | **0.20** | **0.23** | **0.25** | **0.30** |
| R(调整） | **0.20** | **0.23** | **0.25** | **0.28** | **0.32** |

**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。

1. **与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

无

1. **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。

1. **废止现行有关标准的建议**

无

1. **其它应予说明的事项**

无

**11、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锌量的检测，对生产和贸易有重要的意义。