铜阳极泥分银渣化学分析方法

第6部分：铜量的测定

碘量法

**编制说明**

1 任务来源

根据工业和信息化部“关于印发2016年第一批行业标准制修订计划的通知”（工信厅科[2016]58号）的文件精神，以及全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《铜阳极泥分银渣化学分析方法》等69项标准任务落实会会议的通知”（有色标委[2016]48号）及相关会议纪要的文件精神，《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第6部分：铜量的测定 碘量法》由北矿检测技术有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂共同起草，广东韶关市质量计量监督检测所、阳谷祥光铜业有限公司、江西铜业股份有限公司、中条山有色金属集团有限公司、浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、徐州北矿金属循环利用研究院等单位协助起草。项目计划编号：（待下计划），完成年限2018年。

2 工作过程

2016年9月21日～23日全国有色金属标准化技术委员会在安徽省蚌埠市组织召开了《铜阳极泥分银渣化学分析方法》等69项标准任务落实会议，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。

2017年8月22日~8月24日全国有色金属标准化技术委员会在山东泰安召开《铜阳极泥分银渣化学分析方法》行业标准讨论会议。会议对八个分标准讨论稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并对此系列标准研究接下来的工作进行安排。

3 准编写原则和编写格式

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。

4 标准编写的目的和意义

铜阳极泥分银渣是铜阳极泥经过硫酸化焙烧、分铜浸出、氯化分金和氨浸分银等步骤处理后的主要副产品。我国是铜的生产和消费大国，精炼铜产量超过400万t，随之每年将产生数万吨阳极泥分银渣。随着经济社会的快速发展，国家对铜的需求量将进一步加大，也将会产生更多的分银渣。分银渣中含有大量重金属铅，如不妥善处理， 不但会造成资源浪费， 而且将对自然环境及人们生活造成严重影响。同时，分银渣还含有锡、锑、铋、铜和金、银等贵金属，铜含量较高，可以作为二次资源回收利用。在矿产资源日趋枯竭的今天，考虑以阳极泥分银渣作为二次资源，探索开发环境友好、高效经济的工艺技术，最大化地提取有价金属，富集回收贵金属，实现资源循环利用及有价金属材料生产，已成为有色金属再生循环领域研究中的热点。

经标准查新，目前国内尚无统一的铜阳极泥分银渣化学分析方法，导致贸易时常有争议。因此制定相应的铜阳极泥分银渣化学分析方法，对促进生产和指导贸易具有重要的意义。

5 国内外有关工作情况

高含量铜的分析方法主要有碘量法、电解法等。现行的测定铜的国家和行业标准主要有：GB/T 3884.1-2012《铜精矿化学分析方法 第1部分：铜量的测定 碘量法》、GB/T 3884.13-2012《铜精矿化学分析方法 第13部分：铜量的测定 电解法》、YS/T 745.1-2010《铜阳极泥化学分析方法 第1部分：铜量的测定 碘量法》、YS/T 521.1-2009《粗铜化学分析方法 第1部分：铜量的测定 碘量法》、GB/T 14353.1-2010《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第1部分：铜量的测定 火焰原子吸收分光光度法和氯化铵-氨水分离碘量法》等。国家标准GB/T3884.1-2012中规定了铜精矿中铜量的测定，采用的是碘量法，测定范围为13.00%~50.00%，此方法可以借鉴，但铜阳极泥分银渣中铜的含量范围不同，成分更加复杂，采用GB/T3884.1-2012不能完全满足铜阳极泥分银渣中铜的分析要求，如样品消解方式、共存元素干扰情况，都不能等同采用，本研究采用碘量法，就样品消解方式及共存元素干扰情况进行了深入研究，最终确定了分析步骤。

6 标准适用范围

本标准适用于铜阳极泥分银渣中铜含量的测定。测定范围：6.00% ～27.00%。

7 试验报告

试验报告见附件1。

8 协同试验

8.1 样品的准备

由中金岭南韶关冶炼厂、中条山有色金属集团有限公司、浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司、山东阳谷祥光铜业有限公司、江西铜业股份有限公司等单位提供了5个水平的样品。

8.2 精密度试验

在精密度试验方面，11个实验室（见表1）对5个水平的样品进行试验，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。原始数据及统计结果见附件2。

表1 协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 北矿检测技术有限公司 |
| 2 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 |
| 3 | 广东韶关市质量计量监督检测所 |
| 4 | 阳谷祥光铜业有限公司 |
| 5 | 江西铜业股份有限公司 |
| 6 | 中条山有色金属集团有限公司 |
| 7 | 浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司 |
| 8 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 9 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |
| 10 | 大冶有色设计研究院有限公司 |
| 11 | 徐州北矿金属循环利用研究院 |

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差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/ % | 6.26 | 12.25 | 16.60 | 21.23 | 26.36 |
| *r*/ % | 0.15 | 0.17 | 0.23 | 0.22 | 0.21 |

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超过再现性限（*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求得：

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*/ % | 6.26 | 12.25 | 16.60 | 21.23 | 26.36 |
| *R*/% | 0.22 | 0.22 | 0.26 | 0.30 | 0.27 |

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 预期效果

经研究、讨论和审定后，所制定的《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第6部分：铜量的测定 碘量法》标准为推荐性有色金属化学分析方法行业标准，为国内首次制定、发行。

北矿检测技术有限公司

2017年11月1日

附件1：

分银渣化学分析方法

第6部分：铜量的测定

碘量法

试 验 报 告

1 实验部分

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

1.1 试剂

1.1.1 金属铜（*w*Cu≥99.99%）：将金属铜置于微沸的乙酸（1.1.13）中，微沸1min，取出后用水和无水乙醇（1.1.3）分别冲洗两次以上，在100℃~105℃烘箱中烘4min，冷却，置于磨口瓶中备用。

1.1.2 碘化钾。

1.1.3 无水乙醇。

1.1.4 盐酸（ρ 1.19g/mL）。

1.1.5 硝酸（ρ 1.42g/mL）。

1.1.6 硫酸（ρ 1.84g/mL）。

1.1.7 高氯酸（ρ 1.76g/mL）。

1.1.8 氢溴酸（ρ 1.49g/mL）。

1.1.9 氨水（ρ 0.90g/mL）。

1.1.10 冰乙酸（ρ 1.05g/mL）。

1.1.11 硝酸（1+1）

1.1.12 硫酸（1+1）

1.1.13 乙酸 (1+4)

1.1.14 铜标准溶液：称取5.0000g金属铜（1.1.1）置于400mL烧杯中，加入50mL硝酸（1.1.11）加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，补加50mL硝酸（1.1.11），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含5 mg铜。

1.1.15 氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。

1.1.16 碘溶液（0.04mol/L）。

1.1.17 三氯化铁溶液（100g/L）。

1.1.18 淀粉溶液（5g/L）。

1.1.19 硫氰酸钾溶液（100g/L）：称取10g硫氰酸钾于400mL烧杯中，加入100mL水溶解后，加入2g碘化钾（1.1.2）溶解后，加入2ml淀粉溶液（1.1.19），滴加碘溶液（1.1.16）至恰好呈蓝色，再用硫代硫酸钠溶液（1.1.21）滴定至蓝色刚好消失。

1.1.20硫代硫酸钠标准滴定溶液[c(Na2S2O3·5H2O)≈0.03mol/L]

1.1.20.1 制备：称取74g硫代硫酸钠（Na2S2O3·5H2O）置于2000mL烧杯中，加入1000mL煮沸并冷却至室温的去离子水溶解，移入10L棕色试剂瓶中。用煮沸并冷却至室温的去离子水稀释至约10L，摇匀，静置两周。如出现沉淀，需过滤。

1.1.20.2 标定：移取四份10.00mL铜标准溶液（1.1.14）于250mL三角烧杯中，用水吹洗杯壁，加入5mL硫酸（1.1.12），加热蒸至近干，取下稍冷，加入5mL盐酸（1.1.4），用40mL水吹洗杯壁，加热煮沸，使盐类完全溶解，取下冷至室温，加入1mL三氯化铁溶液（1.1.17），滴加氨水（1.1.9）至氢氧化铁沉淀出现，加入3mL冰乙酸（1.1.10），然后滴加氟化氢铵饱和溶液（1.1.15）至红棕色消失并过量1mL，摇匀。加入2g碘化钾（1.1.2），摇动溶解，加入2mL淀粉溶液（1.1.18），立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（1.1.20）滴定至浅蓝色，加入5mL硫氰酸钾溶液（1.1.19），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。随同标定做空白试验。

按公式（1）计算硫代硫酸钠标准滴定溶液对铜的计算因子*f*：

………………………………（1）

式中：

——硫代硫酸钠标准滴定溶液对铜的计算因子，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

——铜标准溶液的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*V*1——移取铜标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*2——标定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——标定时滴定空白试液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

平行标定4份，结果保留4位有效数字，其极差值不大于0.010 mg/mL时，取其平均值。否则重新标定。

1.2 实验方法

1.2.1 试样的分解及测定

称取样品0.30g（精确至0.0001g），置于250mL三角烧杯中，用少量水润湿，加入10mL盐酸（1.1.4），低温加热3min~5min，加入5mL硝酸（1.1.5）、5mL高氯酸（1.1.7），盖上表面皿，继续加热至冒高氯酸浓白烟，取下稍冷。用水吹洗表面皿，加入10mL氢溴酸（1.1.8），低温加热至氢溴酸挥尽，继续加热至冒高氯酸烟，取下稍冷。加入5mL硫酸（1.1.12），加热至近干，取下稍冷。加入5mL盐酸（1.1.4），用40mL水吹洗杯壁，加热煮沸，使盐类完全溶解，取下冷至室温（若铁含量极少时，需补加1mL三氯化铁溶液（1.1.17））。滴加氨水（1.1.9）至氢氧化铁沉淀出现，加入3mL冰乙酸（1.1.10），然后滴加氟化氢铵饱和溶液（1.1.15）至红棕色消失并过量1mL，摇匀。加入2g碘化钾（1.1.2），摇动溶解，加入2mL淀粉溶液（1.1.18），立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（1.1.20）滴定至浅蓝色，加入5mL硫氰酸钾溶液（1.1.19），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。随同标定做空白试验。

1.2.2分析结果的计算

铜量以铜的质量分数*wCu*计，数值以%表示，按公式（2）计算：

………………………………（2）

式中：

——硫代硫酸钠标准滴定溶液对铜的计算因子，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*V*3——滴定试液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4——滴定空白试液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后两位。

2 实验结果及讨论

2.1 溶样方法的选择

2.1.1 样品所含杂质元素

对5个分银渣样品进行了碱熔-ICP-AES测定，所含杂质元素如表1所示。

表1 样品各共存元素及含量范围，%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | As | Ba | Bi | Ca | Pb | Sb | Sn | Fe | Mg | Si |
| 1# | 1.48 | 6.44 | 2.52 | 3.00 | 19.50 | 18.37 | 8.67 | 2.51 | 0.58 | 1.14 |
| 2# | 0.52 | 10.55 | 6.30 | 3.71 | 19.60 | 13.92 | 2.33 | 1.29 | 0.65 | 1.02 |
| 3# | 1.14 | 5.04 | 5.91 | 2.76 | 12.66 | 14.19 | 6.57 | 2.20 | 0.50 | 0.78 |
| 4# | 1.00 | 4.31 | 7.04 | 2.96 | 10.99 | 12.18 | 5.53 | 1.64 | 0.43 | 0.72 |
| 5# | 1.72 | 5.66 | 8.96 | 2.75 | 17.83 | 7.02 | 1.96 | 0.51 | 0.32 | 0.21 |

样品中所含的As、Sb、Sn等是变价元素，参与氧化还原反应，干扰铜的测定；As、Bi、Sb、Sn等元素易水解；Ba、Ca、Pb等元素在硫酸体系下易形成沉淀。后面的实验选择总杂质元素含量比较高的1#和2#做条件实验。

2.1.2 不同处理方式后所残留的共存元素含量

对分银渣样品1#和2#，采用不同的溶样方式后，在盐酸体系下，采样ICP-AES法测定共存元素含量，结果如表2所示。

表2 不同处理方式后共存元素含量，%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 处理步骤 | 编号 | As | Ba | Bi | Ca | Pb | Sb | Sn | Mg | 试液情况 |
| ①10mL盐酸+5mL硝酸+5mL高氯酸  ②10mL氢溴酸除杂 | 1# | 0 | 4.15 | 2.01 | 0.17 | 16.92 | 6.33 | 0.97 | 0.12 | 浑浊 |
| 2# | 0 | 3.25 | 5.66 | 0.27 | 17.79 | 1.75 | 0.26 | 0.39 | 浑浊 |
| ①10mL盐酸+5mL硝酸+5mL高氯酸  ②10mL氢溴酸除杂  ③5mL硫酸（1+1） | 1# | 0 | 3.15 | 2.33 | 0.21 | 19.38 | 0.10 | 0.37 | 0.14 | 浑浊 |
| 2# | 0 | 3.18 | 6.29 | 0.32 | 19.32 | 0.08 | 0.25 | 0.30 | 浑浊 |
| ①10mL盐酸+5mL硝酸+5mL高氯酸  ②10mL氢溴酸+10mL氢溴酸除杂  ③5mL硫酸（1+1） | 1# | 0 | 2.42 | 2.26 | 0.27 | 19.03 | 0 | 0.95 | 0.16 | 浑浊 |
| 2# | 0 | 1.45 | 6.20 | 0.34 | 19.52 | 0 | 0.20 | 0.30 | 浑浊 |
| 10mL盐酸+5mL硝酸+5mL高氯酸+5mL硫酸（1+1） | 1# | 1.24 | 0.28 | 1.89 | 0.18 | 15.63 | 8.91 | 1.26 | 0.20 | 有不溶渣，浑浊 |
| 2# | 0.51 | 0.71 | 4.19 | 0.16 | 14.93 | 11.41 | 0.54 | 0.23 | 有不溶渣，浑浊 |
| ①10mL盐酸+5mL硝酸+5mL高氯酸+5mL硫酸（1+1）  ②10mL氢溴酸除杂 | 1# | 0 | 2.50 | 2.44 | 0.22 | 19.26 | 8.82 | 0.35 | 0.15 | 有不溶渣，浑浊 |
| 2# | 0 | 2.35 | 6.19 | 0.29 | 19.37 | 2.22 | 0.19 | 0.28 | 有不溶渣，浑浊 |
| ①10mL盐酸+5mL硝酸+5mL高氯酸+5mL硫酸（1+1）  ②10mL氢溴酸+10mL氢溴酸除杂 | 1# | 0 | 2.90 | 2.15 | 0.34 | 19.44 | 4.52 | 1.03 | 0.17 | 有不溶渣，浑浊 |
| 2# | 0 | 3.74 | 6.02 | 0.30 | 19.38 | 1.04 | 0.35 | 0.30 | 有不溶渣，浑浊 |
| ①碱熔长碘过滤  ②10mL硝酸+5mL高氯酸+5mL硫酸（1+1）分解沉淀 | 1# | 0.62 | 3.75 | 2.04 | 0.30 | 19.46 | 14.58 | 8.62 | 0 | 浑浊 |
| 2# | 0.30 | 5.24 | 6.03 | 0.35 | 19.56 | 10.32 | 2.25 | 0 | 浑浊 |
| ①碱熔长碘过滤  ②10mL硝酸+5mL高氯酸分解沉淀  ③10mL氢溴酸除杂  ④5mL硫酸（1+1） | 1# | 0 | 2.20 | 2.10 | 0.24 | 19.50 | 1.12 | 0 | 0 | 浑浊 |
| 2# | 0 | 3.55 | 6.25 | 0.30 | 19.35 | 0.67 | 0 | 0 | 浑浊 |

通过表2可以看出，一次氢溴酸除杂和两次氢溴酸除杂没有很大区别，高氯酸体系下加氢溴酸冒烟后再冒硫酸烟对砷、锑、锡的消除效果更好。不论酸溶或碱熔的溶样方式，待滴定溶液都是浑浊的。由于碱熔氢溴酸除杂的溶样方式较复杂，实验选择在高氯酸体系一次氢溴酸再冒硫酸烟消除杂质元素的干扰。

2.1.3 过滤及回渣补正对铜测定的影响

对分银渣样品1#和2#，按照高氯酸体系下一次氢溴酸再冒硫酸烟除杂的方式溶解以后，分别采取了直接滴定和过滤-碱熔回渣补正（ICP-AES测定）的方式进行测定。过滤以后溶液呈清亮透明的，在调节完pH值（3~4）以后铋水解再次变浑浊，铜的测定结果如表3所示。结果表明，直接滴定和过滤碱熔回渣补正铜的测定结果基本一致。实验选择直接滴定测定铜量。

表3 过滤及回渣补正对铜测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 直接滴定 | 过滤，碱熔做回渣补正 |
| 1# | 6.28 6.31 | 6.41 6.27 |
| 2# | 12.17 12.31 | 12.23 12.30 |

2.2 干扰实验

2.2.1单元素干扰实验

分别移取10.00mL铜标准溶液（1.1.14）5mL、10mL、15mL，按表4分别加入各种元素，按实验步骤进行测定。结果表明，单元素对铜的测定基本无影响。

表4 单元素干扰实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入元素及含量/mg | 0 | Sb  100 | Sn60 | As15 | Ba45 | Bi60 | Pb  135 | Ca10 | Ag6 | Se15 | Te15 |
| 消耗硫代硫酸钠体积/mL | 13.00 | 13.02 | 13.00 | 12.98 | 13.00 | 13.00 | 13.00 | 12.98 | 13.02 | 12.98 | 12.98 |
| 26.00 | 25.98 | 26.02 | 26.00 | 26.00 | 26.02 | 25.98 | 26.00 | 25.98 | 25.98 | 26.01 |
| 39.02 | 39.00 | 39.02 | 38.98 | 38.98 | 39.00 | 39.02 | 38.95 | 39.00 | 39.03 | 39.02 |

2.2.2 混合元素干扰实验

移取10.00mL铜标准溶液（1.1.14）5mL、10mL、15mL，按表5加入各种元素，按实验步骤进行测定。结果表明，混合元素对铜的测定基本无影响。

表5 混合元素干扰实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入元素/mg | 0 | Sb100 Sn60 As15 Ba45 Bi60 Pb135  Pb135 Ca10 Ag6 Se15 Te15 |
| 消耗硫代硫酸钠体积/mL | 13.00 12.98 | 12.98 12.95 |
| 25.98 26.00 | 25.95 25.98 |
| 39.00 39.02 | 38.96 39.02 |

2.3 滴定条件的选择

2.3.1 冰乙酸加入量对铜测定的影响

移取10.00mL铜标准溶液（1.1.14），加入Ba45mg、Bi50mg、Pb135mg，再加1mL三氯化铁溶液（1.1.18），按照实验步骤进行测定，滴定前加入不同量的冰乙酸，结果见表6。实验表明冰乙酸的加入量在1mL~5mL对铜的测定基本无影响。为保证和氟化氢铵加入量形成较稳定的缓冲体系，实验选择冰乙酸的加入量为3mL。

表6 冰乙酸加入量对铜测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 冰乙酸加入量/mL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 消耗硫代硫酸钠体积/mL | 26.00 | 26.00 | 26.00 | 26.00 | 26.00 |

2.3.2 饱和氟化氢铵加入量对铜测定的影响

移取10.00mL铜标准溶液（1.1.14），加入Ba45mg、Bi50mg、Pb135mg，再加1mL三氯化铁溶液（1.1.18），按照实验步骤进行测定，加入3mL冰乙酸后，加入饱和氟化氢铵溶液刚好使红棕色消失，过量不同的饱和氟化氢铵的体积，结果见表7。实验表明饱和氟化氢铵在红棕色消失并过量1.0mL~2.0mL，对铜的测定基本无影响。为减少氟化氢铵对烧杯的腐蚀，实验选择饱和氟化氢铵的体积为红棕色消失并过量1mL。

表7 饱和氟化氢铵加入量对铜测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 饱和氟化氢铵过量的体积/mL | 0 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
| 消耗硫代硫酸钠的体积/mL | 无滴定终点 | 26.05 | 26.00 | 26.00 | 26.00 |

2.4 精密度实验

分别对不同铜量的分银渣样品进行了11次独立实验，结果见表8。

表8 精密度实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 铜的质量分数/% | 6.28 | 12.23 | 16.66 | 21.11 | 26.29 |
| 6.31 | 12.30 | 16.71 | 21.13 | 26.23 |
| 6.41 | 12.17 | 16.55 | 21.19 | 26.32 |
| 6.27 | 12.31 | 16.66 | 21.25 | 26.34 |
| 6.32 | 12.26 | 16.63 | 21.24 | 26.32 |
| 6.29 | 12.29 | 16.57 | 21.33 | 26.46 |
| 6.22 | 12.31 | 16.65 | 21.27 | 26.47 |
| 6.24 | 12.31 | 16.81 | 21.12 | 26.38 |
| 6.32 | 12.19 | 16.63 | 21.31 | 26.43 |
| 6.36 | 12.13 | 16.61 | 21.39 | 26.33 |
| 6.27 | 12.24 | 16.56 | 21.28 | 26.26 |
| 平均值/% | 6.30 | 12.25 | 16.64 | 21.24 | 26.35 |
| 标准偏差/% | 0.05375 | 0.06316 | 0.07430 | 0.09163 | 0.07884 |
| RSD/% | 0.85 | 0.52 | 0.45 | 0.43 | 0.30 |

2.5 加标回收实验

在样品2#和3#中分别加入不同量的铜标准溶液进行加标回收实验，结果见表9。

表9 回收率实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品含铜量/mg | 加入铜量/mg | 测得铜量/mg | 回收率/% |
| 1# | 18.95 | 25.00 | 43.99 | 100.16 |
| 1# | 19.05 | 25.00 | 44.25 | 100.80 |
| 2# | 37.00 | 25.00 | 61.89 | 99.56 |
| 2# | 36.75 | 25.00 | 61.85 | 100.40 |
| 3# | 51.07 | 25.00 | 76.51 | 101.76 |
| 3# | 50.27 | 25.00 | 75.25 | 99.92 |

从表9中可以看出，方法的回收率在99.5％~102％之间，能满足测定要求。

3结论

试验结果表明：本方法测定分银渣中的铜，共存元素的影响均可消除。方法适用范围广、精密度良好，适用于分银渣中6%~27%铜含量的测定，可作为行业标准进行推广。

附件2：

铜阳极泥分银渣化学分析方法

第6部分：铜量的测定 碘量法

精密度试验数据处理

1 背景

为了确定《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第6部分 铜量的测定 碘量法》中铜量测定方法的重复性与再现性，11个实验室对5个水平的铜阳极泥分银渣样品进行了协同试验。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 各实验室提供的实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | 6.28 | 12.23 | 16.66 | 21.11 | 26.29 |
| 6.31 | 12.30 | 16.71 | 21.13 | 26.23 |
| 6.41 | 12.17 | 16.55 | 21.19 | 26.32 |
| 6.27 | 12.31 | 16.66 | 21.25 | 26.34 |
| 6.32 | 12.26 | 16.63 | 21.24 | 26.32 |
| 6.29 | 12.29 | 16.57 | 21.33 | 26.46 |
| 6.22 | 12.31 | 16.65 | 21.27 | 26.47 |
| 6.24 | 12.31 | 16.81 | 21.12 | 26.38 |
| 6.32 | 12.19 | 16.63 | 21.31 | 26.43 |
| 6.36 | 12.13 | 16.61 | 21.39 | 26.33 |
| 6.27 | 12.24 | 16.56 | 21.28 | 26.26 |
| **平均值** | **6.30** | **12.25** | **16.64** | **21.24** | **26.35** |
| 2中金岭南 | 6.26 | 12.23 | 16.48 | 21.08 | 26.25 |
| 6.33 | 12.35 | 16.60 | 21.43 | 26.42 |
| 6.33 | 12.27 | 16.66 | 21.24 | 26.43 |
| 6.27 | 12.21 | 16.57 | 21.33 | 26.24 |
| 6.32 | 12.31 | 16.57 | 21.33 | 26.42 |
| 6.32 | 12.26 | 16.57 | 21.34 | 26.45 |
| 6.29 | 12.29 | 16.65 | 21.12 | 26.33 |
| 6.24 | 12.31 | 16.81 | 21.23 | 26.21 |
| 6.22 | 12.31 | 16.63 | 21.31 | 26.26 |
| **平均值** | **6.29** | **12.28** | **16.62** | **21.27** | **26.33** |
| 3韶关质检所 | 6.29 | 12.09 | 16.60 | 21.22 | 26.20 |
| 6.22 | 12.34 | 16.50 | 21.12 | 26.23 |
| 6.24 | 12.19 | 16.57 | 21.13 | 26.32 |
| 6.27 | 12.26 | 16.63 | 21.19 | 26.32 |
| 6.29 | 12.29 | 16.63 | 21.24 | 26.34 |
| 6.30 | 12.30 | 16.47 | 21.29 | 26.18 |
| 6.31 | 12.26 | 16.65 | 21.31 | 26.22 |
| 6.32 | 12.31 | 16.66 | 21.27 | 26.22 |
| 6.32 | 12.15 | 16.71 | 21.31 | 26.25 |
| **平均值** | **6.28** | **12.24** | **16.60** | **21.23** | **26.25** |
| 4阳谷祥光 | 6.20 | 12.26 | 16.64 | 21.24 | 26.56 |
| 6.38 | 12.36 | 16.67 | 21.51 | 26.41 |
| 6.32 | 12.29 | 16.77 | 21.29 | 26.52 |
| 6.43 | 12.45 | 16.73 | 21.45 | 26.59 |
| 6.23 | 12.31 | 16.79 | 21.39 | 26.61 |
| 6.29 | 12.42 | 16.71 | 21.32 | 26.43 |
| 6.40 | 12.39 | 16.63 | 21.42 | 26.47 |
| **平均值** | **6.32** | **12.35** | **16.71** | **21.37** | **26.51** |
| 5江西铜业 | 6.22 | 12.26 | 16.57 | 21.17 | 26.30 |
| 6.22 | 12.28 | 16.58 | 21.18 | 26.31 |
| 6.23 | 12.29 | 16.66 | 21.21 | 26.31 |
| 6.25 | 12.29 | 16.68 | 21.26 | 26.34 |
| 6.27 | 12.33 | 16.69 | 21.30 | 26.40 |
| 6.34 | 12.34 | 16.71 | 21.33 | 26.41 |
| 6.35 | 12.34 | 16.79 | 21.40 | 26.44 |
| **平均值** | **6.27** | **12.31** | **16.67** | **21.26** | **26.36** |
| 6中条山有色 | 6.27 | 12.25 | 16.61 | 21.25 | 26.46 |
| 6.23 | 12.15 | 16.57 | 21.28 | 26.50 |
| 6.20 | 12.19 | 16.56 | 21.23 | 26.44 |
| 6.25 | 12.10 | 16.45 | 21.28 | 26.37 |
| 6.27 | 12.30 | 16.67 | 21.30 | 26.42 |
| 6.17 | 12.13 | 16.70 | 21.30 | 26.40 |
| 6.19 | 12.09 | 16.44 | 21.25 | 26.42 |
| **平均值** | **6.23** | **12.17** | **16.57** | **21.27** | **26.43** |
| 7浙江富冶 | 5.06 | 12.11 | 15.81 | 20.67 | 25.94 |
| 5.09 | 12.16 | 15.85 | 20.77 | 25.94 |
| 5.18 | 12.19 | 15.83 | 20.88 | 25.82 |
| 5.21 | 12.15 | 15.84 | 20.82 | 25.81 |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| **平均值** | 5.14 | 12.15 | 15.83 | 20.79 | 25.88 |
| 8中检广西 | 6.24 | 12.11 | 16.61 | 21.30 | 26.34 |
| 6.21 | 12.21 | 16.54 | 21.23 | 26.37 |
| 6.25 | 12.25 | 16.52 | 21.23 | 26.31 |
| 6.26 | 12.27 | 16.63 | 21.24 | 26.39 |
| 6.26 | 12.28 | 16.59 | 21.31 | 26.32 |
| 6.31 | 12.30 | 16.59 | 21.24 | 26.41 |
| 6.27 | 12.22 | 16.60 | 21.20 | 26.38 |
| 6.21 | 12.18 | 16.55 | 21.18 | 26.35 |
| 6.15 | 12.15 | 16.58 | 21.19 | 26.30 |
| 6.18 | 12.29 | 16.60 | 21.25 | 26.28 |
| 6.14 | 12.25 | 16.65 | 21.22 | 26.41 |
| **平均值** | **6.23** | **12.23** | **16.59** | **21.24** | **26.35** |
| 9山东恒邦 | 6.25 | 12.19 | 16.50 | 21.19 | 26.30 |
| 6.33 | 12.23 | 16.63 | 21.25 | 26.29 |
| 6.33 | 12.24 | 16.57 | 21.13 | 26.42 |
| 6.34 | 12.32 | 16.54 | 21.27 | 26.34 |
| 6.24 | 12.25 | 16.56 | 21.32 | 26.26 |
| 6.30 | 12.33 | 16.66 | 21.35 | 26.28 |
| 6.37 | 12.28 | 16.57 | 21.06 | 26.31 |
| **平均值** | **6.31** | **12.26** | **16.58** | **21.22** | **26.31** |
| 10大冶有色 | 6.19 | 12.19 | 16.57 | 21.17 | 26.27 |
| 6.18 | 12.24 | 16.55 | 21.23 | 26.49 |
| 6.17 | 12.26 | 16.70 | 21.24 | 26.46 |
| 6.07 | 12.21 | 16.52 | 21.10 | 26.43 |
| 6.14 | 12.22 | 16.56 | 21.30 | 26.42 |
| 6.11 | 12.15 | 16.64 | 21.19 | 26.32 |
| 6.13 | 12.30 | 16.51 | 21.08 | 26.30 |
| 6.21 | 12.22 | 16.52 | 21.21 | 26.44 |
| 6.11 | 12.20 | 16.51 | 21.16 | 26.46 |
| 6.16 | 12.21 | 16.65 | 21.21 | 26.50 |
| 6.17 | 12.25 | 16.46 | 21.12 | 26.39 |
| **平均值** | **6.15** | **12.22** | **16.56** | **21.18** | **26.41** |
| 11徐州北矿 | 6.30 | 12.16 | 16.63 | 21.04 | 26.38 |
| 6.31 | 12.08 | 16.36 | 21.12 | 26.38 |
| 6.30 | 12.08 | 16.34 | 21.07 | 26.29 |
| 6.37 | 12.06 | 16.45 | 21.06 | 26.26 |
| 6.33 | 12.39 | 16.46 | 21.03 | 26.19 |
| 6.38 | 12.23 | 16.56 | 21.04 | 26.46 |
| 6.33 | 12.37 | 16.72 | 21.00 | 26.45 |
| **平均值** | **6.33** | **12.20** | **16.50** | **21.05** | **26.34** |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=11，科克伦检验5%临界值为0.281，1%临界值为0.332（科克伦检验没有n=7时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。）

对水平1，阳谷祥光的s最大，检验统计量值=0.247；

对水平2，徐州北矿的s最大，检验统计量值=0.364，为统计离群值，不参与后续计算；剔除徐州分所的数据后，再进行柯克伦检验，韶光质计的s最大，检验统计量值=0.203；

对水平3，徐州北矿的s最大，检验统计量值=0.287，为歧离值，参与后续计算；

对水平4，中金岭南的s最大，检验统计量值=0.181；

对水平5，徐州北矿的s最大，检验统计量值=0.180。

3.2 格拉布斯检验

表2 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 6.17 | 12.25 | 16.53 | 21.19 | 26.32 |
| 均值的标准差 | 0.0001326 | 0.002156 | 0.007037 | 0.03233 | 0.03240 |
| 最大均值 | 0.00103 | 0.0256 | 0.137 | 0.641 | 1.033 |
| 最小均值 | 0.00060 | 0.0182 | 0.114 | 0.534 | 0.937 |
| Gmax | 0.471 | 1.726 | 0.741 | 1.124 | 1.174 |
| Gmin | 2.966 | 1.637 | 2.945 | 2.650 | 2.732 |
| G临界值 | 实验室数p=10时，G临界值：上1%点时为2.482；上5%点时为2.290。  实验室数p=11时，G临界值：上1%点时为2.564；上5%点时为2.355。 | | | | |

对于水平1,浙江富冶的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算，剔除浙江富冶的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax=1.104，Gmin=2.176；对于水平3，浙江富冶的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算，剔除浙江富冶的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax=1.773，Gmin=1.737；对于水平4，浙江富冶的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算，剔除浙江富冶的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax=1.701，Gmin=2.248；对于水平5，浙江富冶的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算，剔除浙江富冶的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax=2.111，Gmin=1.594。

4 Sr、SR、R与r的计算

表3 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 6.26 | 12.25 | 16.60 | 21.23 | 26.36 |
| sr | 0.05019 | 0.05817 | 0.08015 | 0.07806 | 0.07197 |
| sR | 0.07549587 | 0.075840 | 0.092893 | 0.10553 | 0.09389 |
| r | 0.141 | 0.163 | 0.224 | 0.219 | 0.202 |
| R | 0.211 | 0.212 | 0.260 | 0.296 | 0.263 |

附件 3

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：铜阳极泥分银渣化学分析方法 第6部分 铜量的测定 碘量法

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 1.2.1 | “……加入5mL硫酸（1.1.12），加热至近干”，建议蒸干溶液，除尽硝酸。 | 韶关质计所 | 不采纳 | 近干条件下硝酸已无残留,太干铜结果偏低 |
| 2 | 2.1.2 | “……通过表2可以看出，一次氢溴酸除杂和两次氢溴酸除杂没有很大区别”，建议两次氢溴酸除杂以免样品成分波动较大时可能除不干净而干扰测定。 | 韶关质计所  中金岭南 | 不采纳 | 一次氢溴酸和两次氢溴酸除杂效果无明显差别。一次氢溴酸除杂效果差的原因可能是温度没控制好 |
| 3 | 1.2.1 | 加入5mL盐酸（1.1.4）后，应蒸至近干后再吹水，否则会因为酸度太大导致后续加入大量的氨水。 | 江铜贵冶 | 不采纳 | 此处加盐酸是把样品加热溶解盐类 |
| 4 | 1.2.1 | 试料溶解后盐酸加入量能否改为2ml～3ml | 中条山 | 不采纳 | 盐酸量小不能使样品充分溶解 |
| 5 | 1.2.1 | 对于“低温加热至冒高氯酸浓白烟”中“低温加热”这个描述是否可以更加具体一点？ | 大冶 | 不采纳 | 改为“继续加热至冒高氯酸浓白烟” |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：10

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：10

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：5

（4）没有回函的单位数：0