**铜阳极泥分银渣化学分析方法**

**第7部分： 锑量的测定**

 **硫酸铈滴定法**

 **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7部分： 锑量的测定 硫酸铈滴定法》由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司起草，广东韶关市质量计量监督检测所、北矿检测技术有限公司、江西铜业股份有限公司、浙江富冶集团有限公司、中条山有色金属集团有限公司、广东先导、广西中检、山东恒邦冶炼股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、大冶有色设计研究院有限公司等单位协助起草。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。

2016年提出的分银渣项目中ICP多元素测定方法中，锑的分析范围只测定到5%，实际调研过程中，发现由于工艺水平不同或者工艺参数不同或者原料不同，不同铜冶炼厂从经济效益考虑，产出的铜阳极泥分银渣中的锑量不同。有的单位的铜阳极泥分银渣中锑高达20%多，而原来拟用ICP测定方法已不能完全满足此类物料的分析要求。为了使分析方法涵盖整个行业范围，增加了高含量锑的分析方法。

5 国内外有关工作情况

容量法测定锑量有硫酸铈滴定法、溴酸钾滴定法和高锰酸钾滴定法。容量法检测锑现行的方法有：锡铅焊料中锑的测定国家标准采用溴酸钾滴定法，铅及铅合金中锑的测定国家标准采用硫酸联胺还原硫酸铈滴定法，锑矿、铅锑精矿和锑精矿中锑的测定国家标准都是采用硫酸铈滴定法。溴酸钾滴定法和高锰酸钾滴定法测定锑，砷定量干扰。硫酸铈滴定法能够排除砷的干扰，是一个经典而广泛采用测定锑的方法，有准确度高、精密度好的特点，其运用范围广，操作简便。

这些方法可以部分借鉴，但铜阳极泥分银渣中锑的含量范围不同，成分更加复杂，如样品消解方式、共存元素干扰情况，都不能等同采用，本研究采用硫酸铈滴定法，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

本部分适用于铜阳极泥分银渣中锑含量的测定。测定范围(质量分数):5.00%-28.00%。

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 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 2 | 广东韶关市质量计量监督检测所 |
| 3 | 北矿检测技术有限公司 |
| 4 | 江西铜业股份有限公司 |
| 5 | 浙江富冶集团有限公司 |
| 6 | 中条山有色金属集团有限公司 |
| 7 | 广东先导 |
| 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 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 11 | 大冶有色设计研究院有限公司 |

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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSb*/ % |  |  |  |  |  |
| *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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSb*/ % |  |  |  |  |  |
| *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 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7部分：锑量的测定 硫酸铈滴定法》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。

 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

 2017年11月13日

附件1：

《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第7部分：锑量的测定 硫酸铈滴定法》试验报告；

附件2：

《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第7部分：锑量的测定 硫酸铈滴定法》数据处理；

附件3：

《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第7部分：锑量的测定 硫酸铈滴定法》意见汇总

附件1：

**铜阳极泥分银渣化学分析方法**

**第7部分： 锑量的测定**

 **硫酸铈滴定法**

试 验 报 告

1 范围

 本部分规定了铜阳极泥分银渣中锑的测定方法。

本部分适用于铜阳极泥分银渣中锑含量的测定。测定范围(质量分数):5.00%-28.00%。

2 方法提要

试样用硫酸分解，在硫酸—盐酸介质中，温度80℃**-**90℃条件下，以甲基橙、亚甲基蓝作指示剂，用硫酸铈标准滴定溶液滴定。

3 试剂

3.1 高纯锑粒：ωSb＞99.99%。

3.2 硫酸钾（分析纯）。

3.3 滤纸（φ11cm）。

3.4 硫酸（ρ= 1.84g/mL）。

3.5 磷酸（ρ= 1.70g/mL）。

3.6 盐酸（ρ= 1.19g/mL）。

3.7 硫酸铈标准溶液：C[Ce(SO4)2·4H2O]=0.030mol/L。

3.7.1 配制：称取12.12 g硫酸铈［Ce（SO4）2·4H2O］置于1 000 mL烧杯中，加入30 mL硫酸(3.4)，搅拌均匀，在电炉上逐渐升温加热溶成糊状，并冒硫酸烟约20 min,取下冷却，加入140 mL硫酸(3.4)，再缓慢加入400 mL水，搅拌溶解至清亮，冷却至室温，移入1 000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

3.7.2 标定：称取0.065 0 g金属锑(3.1)，置于500 mL锥形瓶中, 加入5颗～10颗玻璃珠，加入30 mL硫酸（3.4），在高温电炉上溶解清亮后，继续加热至冒硫酸烟5 min～10 min，加入0.5cm2滤纸进行还原至滤纸碳化后溶液的暗红色消失，取下冷却，用少量水吹洗瓶壁，沿瓶壁缓慢加入100 mL水，5 mL磷酸（3.5），摇匀，微沸，取下,沿杯壁缓慢加入30 mL盐酸（3.6），加2滴甲基橙指示剂（3.8），2滴亚甲基蓝指示剂（3.9），在保持溶液80 ℃～90 ℃的温度下用硫酸铈标准滴定溶液（3.7.1）滴至溶液的红色消失，补加2滴甲基橙指示剂（3.8），继续滴定至颜色突变为亮蓝色，即为终点。 （注意：接近终点时应该缓慢滴入标准溶液，并激烈摇动锥形瓶）。同时做空白试验。

硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度按公式（1）计算：

　　　 ……………………（1）

公式（1）中：

c ──硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

ｍ0──金属锑量，单位为克（g）；

V1──标定时，滴定锑溶液所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V0──标定时，滴定试剂空白所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

60.88──锑（1/2Sb）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

平行标定三份，其极差值不大于1.5×10-4 mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

3.8 甲基橙指示剂（1g/L）：称取0.1 g甲基橙溶于100 mL水中。

3.9亚甲基蓝指示剂（1g/L）：称取0.1 g亚甲基蓝溶于50 mL无水乙醇（）中，用水稀释至100 mL。

（以下试剂为试验用，标准文本中不需要）

3.10 锑标准溶液：称取1.000 0 g金属锑(质量分数≥99.99%)，置于250 mL烧杯中，加入25 mL浓 硫酸，加热至完全溶解，取下稍冷却，趁热加入40 mL硫酸(1+2)，摇匀，微热溶解盐类，冷却至室温，用硫酸(1+2)移入500 mL容量瓶中并稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含2 mg锑。

3.11铁贮存溶液（1mg/ mL）：称取0.5617g九水合硫酸铁溶解于1 00mL硫酸（1+9）中。

4 分析步骤

4.1 试料

按表1称取试料，精确至0.0001g。

表1 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| *ωSb* /% | 试料量 /g |
| 5.0～10.0 | 0.30 |
| 10.00～28.00 | 0.20 |

4.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.4 测定

将试料（4.1）置于500 mL锥形瓶中，用少量水润湿，使试料散开，加入5颗～10颗玻璃珠，加入2 g硫酸钾(3.2)，30 mL硫酸(3.4)，在电炉上加热溶解，待试料分解完全后，继续加热至三氧化硫浓白烟升腾25 min～30 min，取下稍冷。

于试液中加入1/8张滤纸（3.3）炭化后，继续加热至溶液的暗红色消失，取下冷却。（此时应剩余15mL～20 mL硫酸）。用少量水吹洗瓶壁，沿瓶壁缓慢加入100mL水，5 mL磷酸（3.5 ），摇匀，微沸溶解盐类，取下, 沿杯壁缓慢加入30 mL盐酸（3.6 ），加2滴甲基橙指示剂（3.8），2滴亚甲基蓝指示剂（3.9），在保持溶液80 ℃～90 ℃的温度下用硫酸铈标准滴定溶液（3.7）滴至溶液的红色消失，补加2滴甲基橙指示剂（3.8），继续滴定至颜色突变为亮蓝色，即为终点。 （注意：接近终点时应该缓慢滴入标准溶液，并激烈摇动锥形瓶）

5 分析结果的计算

锑含量以锑的质量分数*w*Sb计，数值以%表示，按公式（2）计算：

——-------------------------------（2）

式中：

*c* —— 硫酸铈铵标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*2 —— 滴定试料溶液所消耗硫酸铈铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0 —— 滴定空白溶液所消耗硫酸铈铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M* —— 锑（Sb1/2)的摩尔质量，60.88，单位为克每摩尔（g/mol）；

m0 —— 试料的质量，单位为克（g）；

所得结果表示至小数点后两位。

**6 条件试验**

**6.1 试样分解方法**

锑的氯化物在盐酸溶液中低温即可挥发，五氯化锑在常压下140 ℃沸腾，并逐渐分解为三氯化锑和氯气，三氯化锑在110 ℃即可挥发，因此，分析锑时，应避免在盐酸溶液中蒸发或煮沸。对该试样进行了分解试验，结果如下：

**6.1.1硫酸分解**

将1号、5号试样各0.2 g置于300 mL锥形瓶中，用少量水润湿，使试料散开，加入5颗～10颗玻璃珠，加入2 g硫酸钾(3.2)，30mL浓硫酸(3.4)，在电炉上加热溶解，加热至冒硫酸烟约20 min～30 min，取下冷却。1号，5号试样分解完全。按4.4方法进行试验，样品溶液清亮，锑的测定结果重现性好，操作简单、快速。

本实验确定硫酸溶解样品，结果满意。

**6.2 滴定条件试验**

**6.2.1 硫酸用量**

移取5份20.00 mL锑标准溶液(2 mg/mL) ，分别置于500 mL锥形瓶中，加入不同量浓硫酸(3.4)，按4.4 方法进行试验，结果（见表1）表明：硫酸(3.4)用量在10 mL～50 mL结果正常，终点突跃明显。

考虑到有些铜阳极泥分银渣中锡、锑、铋等元素含量较高，为了防止这些物质水解，因此本方法的浓硫酸用量选用30 mL，溶解样品后应剩余体积 15 mL～20 mL。

**表1 硫酸**(3.4)**用量对试验结果的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 硫酸（1.1.4）用量/mL | 锑标准加入量 /mg | 测得锑含量 /mg | 回收率 /% |
| 10 | 40.00 | 40.00 | 100.00 |
| 20 | 40.00 | 40.13 | 100.31 |
| 30 | 40.00 | 40.00 | 100.00 |
| 40 | 40.00 | 40.00 | 100.00 |
| 50 | 40.00 | 40.41 | 101.03 |

**6.2.2 盐酸用量**

 移取6份20.00 mL锑标准溶液(2 mg/mL)，分别置于500 mL锥形瓶中，改变盐酸(3.6)用量，按4.4方法进行试验，结果（见表2）表明：盐酸（3.6）用量小于10 mL影响终点判断，用量在20 mL～50 mL结果正常，终点突跃明显。考虑到铜阳极泥分银渣中杂质含量高，因此本方法的盐酸（3.6）用量选用30 mL。

**表2 盐酸（3.6）用量对试验结果的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 盐酸用量（1.1.8）/ mL | 锑标准加入量 /mg | 测得锑含量 /mg | 回收率 /% |
| 0 | 40.00 | / | / |
| 10 | 40.00 | 40.56 | 101.41 |
| 20 | 40.00 | 40.00 | 100.00 |
| 30 | 40.00 | 40.00 | 100.00 |
| 40 | 40.00 | 40.05 | 100.13 |
| 50 | 40.00 | 40.25 | 100.63 |

**6.2.3 铁干扰试验及磷酸用量**

 铜阳极泥分银渣中铁含量最高约3%，铁元素的干扰可用磷酸掩蔽，移取5份20.00 mL锑标准溶液(2 mg/mL)，分别置于500 mL锥形瓶中，加入可能存在的最高量的铁溶液(3.11)10 mg，改变磷酸(3.5)用量，按4.4 试验方法进行试验。结果（见表3）表明：不加磷酸(3.5)时，观察不到终点，用量小于2 mL时影响终点判断，用量在2 mL～10 mL结果正常。因此本方法的磷酸（3.5）用量选用5 mL。

**表3 铁干扰试验及磷酸用量对试验结果的影响**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 磷酸量/ mL | 0 | 2 | 3 | 5 | 10 |
| 现象 | 终点拖长 | 终点略拖长 | 敏锐 | 敏锐 | 敏锐 |
| 回收率 | 106.75 | 101.35 | 100.00 | 100.00 | 100.05 |

**6.2.4 滴定温度**

移取6份20.00 mL锑标准溶液(2 mg/mL)，分别置于500 mL锥形瓶中，按4.4试验步骤进行试验，将各份溶液在室温～90 ℃下滴定，结果（见表4）表明：红色络合物在温度较低条件下较稳定，在室温下滴定终点突跃不明显，尤其是当锑的含量高时，容易造成终点延长，使结果偏高。在40 ℃～70 ℃的温度下滴定终点突跃不明显且延后，在80 ℃～90 ℃的温度下滴定终点突跃明显。因此本方法的滴定温度选择在80 ℃～90 ℃之间。

**表4 滴定温度对试验结果的影响**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 温度  | 室温 ℃ | 40 ℃ | 60 ℃ | 70 ℃ | 80 ℃ | 90 ℃ |
| 锑标准加入量 /mg | 40.00 | 40.00 | 40.00 | 40.00 | 40.00 | 40.00 |
| 测得锑含量 /mg | 45.35 | 45,10 | 45.00 | 43.10 | 40.03 | 40.05 |
| 回收率 /% | 113.38 | 112.75 | 112.50 | 107.75 | 100.08 | 100.12 |

**6.2.5 还原剂的用量**

 称取7份4号铜阳极泥分银渣0.2000g，分别置于500 mL锥形瓶中，加入不同量滤纸（3.3），按4.4试验步骤进行试验，结果（见表5）表明：滤纸用量在7.0 cm2～24.0 cm2结果正常。因此本方法还原剂的用量选用1/8张滤纸（约12 cm2）（3.3）。

**表5 滤纸（3.3）用量对试验结果的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 定量滤纸用量（1.1.2）/ mL | 试样重(g) | 测得锑含量 /mg |
| 3.0 cm2 | 0.2000 | 35.79 |
| 5.0 cm2 | 0.2000 | 37.00 |
| 7.0 cm2 | 0.2000 | 37.96 |
| 9.0 cm2 | 0.2000 | 37.96 |
| 12.0 cm2 | 0.2000 | 38.00 |
| 15.0 cm2 | 0.2000 | 38.06 |
| 24.0 cm2 | 0.2000 | 37.96 |

**2.3 共存元素干扰**

**2.3.1 共存元素及其影响**

铜阳极泥分银渣精矿中主要存在元素有Pb、Cu、Fe、Sb、Bi、Se、Te、Si、Sn、Ag 、Au、Pt、Pb、As 等元素。其中各元素的最高含量为铅45%，铜26%，铁3%，锑25%，铋25%，，Ag 3%、As 5% 、Se5%、Te5%、Si5%、Sn20%、镍5%、。

用硫酸铈滴定法测锑，其化学原理为氧化还原反应，影响和干扰分析结果的是被测溶液中含有一定量的、具有氧化还原性的离子存在，在测定体系中，下列元素As、Al、Si、Ag 、Te等不干扰测定，铬和铁含量高时，由于自身的颜色影响滴定终点的观察，钒（Ⅴ）在硫酸溶液中长时间蒸发可逐渐转为钒（Ⅳ），对测定有影响，但钒量在0.5 mg以下，不干扰测定。钒在铜阳极泥分银渣中＜0.1%。

在上述确立的酸度、温度和掩蔽剂条件下，共存元素允许量通过下列试验确定。

表8 铜阳极泥分银渣中各元素对锑的干扰

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 单个元素最大加入量 | 锑回收量 | 锑回收率 |
|  铅45%（135mg） | 40.00 | 100.00 |
| 硒5%(15mg) | 40.00 | 100.00 |
| 铜25%(75mg) | 39.98 | 99.95 |
| 铋25%(75mg) | 39.90 | 99.75 |
| 银 3%(9mg) | 39.89 | 99.73 |
| 砷 4%(12mg) | 39.88 | 99.70 |
|  铬0.3%(0.9mg) | 40.15 | 100.38 |
| 镍5%(15mg) | 40.00 | 100.00 |
|  锡20%(60 mg) | 40.00 | 100.00 |
| 上述单个元素混合加入 | 40.20 | 100.50 |

表8结果显示，在±5%的误差允许范围内，所考察的元素在上述加入量时对锑的测定没有影响。

**2.4 加标回收试验**

分别称取FYZ锑1和FYZ锑4样品0.200 0 g各3份, 加入不同量的锑标准溶液（3.11），按照4.4方法步骤，加入硫酸（3.4）用量控制与分析方法一致，考察在本试验体系中锑的加标回收结果。在拟定的试验条件下，锑加标回收率在99.70 %～105.37 %之间，结果令人满意。见表13。

**表13 加标回收试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品序号 | 试样重(g) | 锑标准加入量mg | 测得锑总量mg | 回收率% |
| FYZ锑1 | 0.2000 | 0 | 13.00 | - |
| 0.2000 | 10 | 23.50 | 105.00 |
| 0.2000 | 20 | 32.92 | 99.60 |
| 0.2000 | 30 | 42.81 | 99.37 |
| FYZ锑4 | 0.2000 | 0 | 37.96 | - |
| 0.2000 | 20 | 57.66 | 98.50 |
| 0.2000 | 30 | 67.85 | 99.63 |
|  | 0.2000 | 40 | 77.91 | 99.88 |

**4 样品分析**

将5个铜阳极泥分银渣试样分别称取11份，按上述分析方法测定锑量，试验结果见表14。

**表14 锑量分析结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | FYZ锑1 | FYZ锑2（ICP01） | FYZ锑3 | FYZ锑4 | FYZ锑5 |
| 1 | 6.63 | 10.92 | 14.81 | 19.61 | 27.34 |
| 2 | 6.45 | 10.95 | 14.88 | 19.45 | 27.10 |
| 3 | 6.54 | 10.88 | 14.97 | 19.38 | 27.39 |
| 4 | 6.40 | 10.96 | 14.98 | 19.45 | 27.05 |
| 5 | 6.68 | 10.97 | 15.33 | 19.55 | 27.26 |
| 6 | 6.43 | 10.89 | 15.04 | 19.38 | 26.94 |
| 7 | 6.44 | 11.01 | 15.14 | 19.46 | 27.07 |
| 8 | 6.62 | 11.08 | 15.25 | 19.44 | 27.22 |
| 9 | 6.52 | 10.87 | 15.16 | 19.40 | 27.26 |
| 10 | 6.54 | 10.82 | 14.96 | 19.54 | 27.28 |
| 11 | 6.53 | 10.93 | 14.94 | 19.47 | 27.19 |
| **平均值** | 6.525 | 10.935 | 15.042 | 19.466 | 27.191 |
| 标准偏差/% | 0.09058 | 0.07174 | 0.15999 | 0.07324 | 0.13634 |
| 相对标准偏差/% | 1.38822 | 0.6561 | 1.0636 | 0.3762 | 0.5014 |

以上结果可以看出，对铜阳极泥分银渣试样平行测定11次，相对标准偏差为0.3762%～1.3882%，满足分析要求。

**5 结论**

 通过条件试验，建立的本分析方法---硫酸铈滴定法测定锑量，完全满足铜阳极泥分银渣中锑量的测定要求。方法具备如下特点：

**1**．本方法稳定，操作简便，适用范围广，满足铜阳极泥分银渣中锑量的分析，锑的测定范围为5.00％～28.00％;

**2．**方法精密度高，相对标准偏差为？之间;

**3.** 方法准确度好，加标回收率在98.50 %～105.00之间。

《铜阳极泥分银渣化学分析方法第7部分： 锑量的测定 硫酸铈滴定法》分析方法，选择的条件合理，精密度高、准确度好，方法简便可靠，建议将本方法采纳为行业标准分析方法。

附件2：

**铜阳极泥分银渣化学分析方法**

**第7部分： 锑量的测定 硫酸铈滴定法**

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7部分： 锑量的测定 硫酸铈滴定法》中锑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 |
| 中金岭南 | 6.63  | 10.92  | 14.81  | 19.61  | 27.34  |
| 6.45  | 10.95  | 14.88  | 19.45  | 27.10  |
| 6.54  | 10.88  | 14.97  | 19.38  | 27.39  |
| 6.40  | 10.96  | 14.98  | 19.45  | 27.05  |
| 6.68  | 10.97  | 15.33  | 19.55  | 27.26  |
| 6.43  | 10.89  | 15.04  | 19.38  | 26.94  |
| 6.44  | 11.01  | 15.14  | 19.46  | 27.07  |
| 6.62  | 11.08  | 15.25  | 19.44  | 27.22  |
| 6.52  | 10.87  | 15.16  | 19.40  | 27.26  |
| 6.54  | 10.82  | 14.96  | 19.54  | 27.28  |
| 6.53  | 10.93  | 14.94  | 19.47  | 27.19  |
| **平均值** | 6.525 | 10.935 | 15.042 | 19.466 | 27.191 |
| 2韶关质计 | 6.75 | 10.96 | 14.76 | 19.63 | 27.31 |
| 6.55 | 10.75 | 15.01 | 19.53 | 27.23 |
| 6.48 | 11.01 | 15.06 | 19.55 | 27.33 |
| 6.52 | 10.96 | 14.86 | 19.7 | 27.36 |
| 6.53 | 10.83 | 14.96 | 19.67 | 27.35 |
| 6.61 | 11.05 | 14.87 | 19.67 | 27.27 |
| 6.39 | 10.85 | 14.89 | 19.35 | 27.19 |
| **平均值** | 6.547 | 10.916 | 14.916 | 19.586 | 27.291 |
| 3北矿 | 6.4 | 11.03 | 14.95 | 20.31 | 27.36 |
| 6.01 | 11.08 | 14.97 | 20.12 | 27.79 |
| 6.02 | 11.15 | 15.00 | 20.18 | 27.84 |
| 5.92 |  |  | 19.98 | 27.41 |
|  |  |  | 20.08 |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| **平均值** |  |  |  |  |  |
| 4江铜 | 6.78 | 11.00 | 15.09 | 19.76 | 27.33 |
| 6.79 | 11.04 | 14.95 | 19.86 | 27.25 |
| 6.86 | 11.08 | 15.11 | 19.79 | 27.26 |
| 6.73 | 11.06 | 15.07 | 19.87 | 27.42 |
| 6.70 | 10.96 | 15.03 | 19.79 | 27.30 |
| 6.86 | 10.92 | 15.22 | 19.76 | 27.45 |
| 6.80 | 10.93 | 15.15 | 19.80 | 27.39 |
| **平均值** | 6.789 | 10.999 | 15.089 | 19.804 | 27.343 |
| 5 富冶 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| **平均值** |  |  |  |  |  |
| 6中条山有色 | 6.46 | 10.73 | 14.97 | 19.66 | 27.34 |
| 6.56 | 10.73 | 14.78 | 19.62 | 27.31 |
| 6.57 | 10.70 | 14.77 | 19.64 | 27.29 |
| 6.38 | 10.73 | 14.85 | 19.68 | 27.29 |
| 6.41 | 10.81 | 14.81 | 19.56 | 27.33 |
| 6.54 | 10.64 | 14.83 | 19.74 | 27.26 |
| 6.62 | 10.63 | 14.87 | 19.58 | 27.40 |
| **平均值** | 6.506 | 10.710 | 14.840 | 19.640 | 27.317 |
| 7先导 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| **平均值** |  |  |  |  |  |
| 8中检广西 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| **平均值** |  |  |  |  |  |
| 9山东恒邦 | 6.50 | 10.51 | 14.67 | 19.30 | 26.90 |
| 6.55 | 10.68 | 15.04 | 19.47 | 27.03 |
| 6.13 | 10.77 | 14.98 | 19.57 | 26.94 |
| 6.38 | 10.75 | 14.78 | 19.41 | 27.10 |
| 6.25 | 10.64 | 14.67 | 19.65 | 26.93 |
| 6.58 | 10.88 | 14.56 | 19.34 | 27.19 |
| 6.57 | 10.70 | 15.04 | 19.59 | 27.20 |
| **平均值** | 6.423 | 10.704 | 14.820 | 19.476 | 27.041 |
| 10紫金 | 6.40 | 10.50 | 14.76 | 19.41 | 26.76 |
| 6.44 | 10.56 | 14.78 | 19.33 | 26.54 |
| 6.27 | 10.62 | 14.85 | 19.43 | 26.40 |
| 6.32 | 10.34 | 14.61 | 19.61 | 26.55 |
| 6.41 | 10.28 | 14.62 | 19.64 | 26.56 |
| 6.41 | 10.41 | 14.88 | 19.52 | 26.31 |
| 6.23 | 10.37 | 14.86 | 19.41 | 26.61 |
| **平均值** | 6.354 | 10.440 | 14.766 | 19.479 | 26.533 |
| 11大冶 | 6.53 | 11.16 | 15.03 | 19.08 | 27.25 |
| 6.51 | 11.07 | 14.85 | 19.02 | 27.16 |
| 6.36 | 11.11 | 15.16 | 19.04 | 27.22 |
| 6.54 | 10.96 | 15.02 | 19.17 | 27.21 |
| 6.48 | 11.12 | 15.10 | 19.12 | 27.11 |
| 6.40 | 11.00 | 14.94 | 19.06 | 27.08 |
| 6.52 | 11.08 | 15.11 | 19.04 | 27.14 |
| **平均值** | **6.48** | **11.07** | **15.03** | **19.08** | **27.17** |

1. 单元平均值的计算

由表2的数据，计算单元平均值如表3

 表3 单元平均值

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 6.525 | 10.935 | 15.042 | 19.466 | 27.191 |
| 2 | 6.547 | 10.916 | 14.916 | 19.586 | 27.291 |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 | 6.789 | 10.999 | 15.089 | 19.804 | 27.343 |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 | 6.506 | 10.710 | 14.840 | 19.640 | 27.317 |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 | 6.423 | 10.704 | 14.820 | 19.476 | 27.041 |
| 10 | 6.354 | 10.440 | 14.766 | 19.479 | 26.533 |
| 11 | 6.477 | 11.071 | 15.030 | 19.076 | 27.167 |

1. 单元离散度的计算

表4 单元标准差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j |
| 水平1# | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.09058  | 0.07174  | 0.15999  | 0.07324  | 0.13634  |
| 2 | 0.11206  | 0.10799  | 0.10147  | 0.12191  | 0.06388  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 | 0.06012  | 0.06388  | 0.08611  | 0.04429  | 0.07868  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 | 0.08979  | 0.06137  | 0.06758  | 0.06110  | 0.04536  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 | 0.17604  | 0.11530  | 0.19858  | 0.13290  | 0.12482  |
| 10 | 0.08101  | 0.12369  | 0.11163  | 0.11466  | 0.14488  |
| 11 | 0.06993  | 0.06986  | 0.10708  | 0.05287  | 0.06211  |

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7部分锑量的测定 硫酸铈滴定法

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 |  | 建议滤纸不用指定1/8滤纸，改为12cm2左右； | 讨论会专家意见 | 不采纳 | 试剂里已经注明滤纸直径，1/8滤纸更直观，可以偷一下懒。改为12cm2左右，还得算一下。 |
| 2 |  | 标定终点和样品终点不一致，样品里含铜铁，终点颜色会出现绿、草绿、黄绿、蓝绿等多种颜色，如何确定终点？ | 讨论会专家意见 | 部分采纳 | 含铁的话，如果铁量不同，也有浅黄绿，深黄绿之分。铜也如此。主要还是靠经验。这也是初测者难以掌握的原因。目前主要靠突变来确定，温度合适的话，从浅灰色突变到绿（无论草绿，黄绿，蓝绿）还是非常明显的 |
| 3 |  | 无 | 江铜/中条山/恒邦/紫金/大冶 |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：9

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：9

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：9

（4）没有回函的单位数：0