中华人民共和国有色金属行业标准

YS

YS/T 521.2—201X

 代替YS/T 521.1-2009

粗铜化学分析方法

第1部分：金和银量的测定

火试金法

Methods for chemical analysis of anode copper—

Part 2：Determination of gold and silver contents

Dry and wet fire assay method And direct fire assay method

(审定稿)

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

ICS 77.120.60

H13

**前言**

YS/T521-201×《粗铜化学分析方法》分为以下6个部分：

——第1部分：铜量的测定 碘量法；

——第2部分：金和银量的测定 干湿火试金法和直接火试金法；

——第3部分：砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法和溴酸钾滴定法；

——第4部分：铅、铋和锑量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第5部分：锌和镍量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第6部分：砷、铅、铋、锑、锌和镍量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

本部分为YS/T521-201×第2部分。

本部分方法1为仲裁方法。

本部分按照GB/T1.1-2009给出的规则起草。

本部分代替YS/T521.2-2009《粗铜化学分析方法 金和银量的测定》。与YS/T521.2-2009相比，主要技术变化如下：

——对文本格式进行了修改；

——增加了直接火试金法；

——干湿火试金法和直接火试金法对银量的测定2000g/t以下采用滴定法；

——重量法测定银量时，采用合粒重量减金量和杂质量。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本部分负责起草单位：大冶有色设计研究院有限公司。

本部分方法1起草单位：大冶有色设计研究院有限公司。

本部分方法2起草单位： 浙江富冶集团有限公司。

本部分方法1参加起草单位：河南豫光金铅集团股份有限公司、中铝洛阳铜业有限公司、浙江富冶集团有限公司、广东省工业分析检测中心、中条山有色金属集团有限公司、北矿检测技术有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、江西铜业股份有限公司、江西瑞林稀贵金属科技有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、云南铜业股份有限公司、金川、池州冠华。

本部分方法2参加起草单位： 广州有色金属研究院、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、杭州市商检局、北京矿冶研究总院、大冶有色设计研究院有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司技术中心、江西铜业股份有限公司。

本部分方法1主要起草人：王永彬、丰从新、廖家章、朱吾金、陈秋艳、夏珍珠、熊梅瑜、陈兰、栾海光、王飞虎、刘英、谢大伟、王通达、郭惠、庄艾春、肖红新、周卫平、吴勇、李绍文、梁丽霞、张俊峰、俞金声、袁鹏程。

本部分方法2主要起草人：廖家章、曾宗杰、王永彬、潘晓玲、陈秋艳、夏珍珠、栾海光、王飞虎、刘英、谢大伟、王通达、郭惠、庄艾春、肖红新、周卫平、吴勇、李绍文、梁丽霞、张俊峰、俞金声、袁鹏程。

粗铜化学分析方法

第2部分：金和银量的测定

干湿火试金法和直接火试金法

1 范围

本部分规定了粗铜中金和银量的测定方法。

本部分适用于粗铜中金和银量的测定。方法1测定范围：金 2.00g/t～340.00g/t；银 30.0g/t～10300.0 g/t；方法2测定范围：金 2.00g/t～340.00g/t；银 30.0g/t～10300.0g/t。

2 方法1 干湿火试金法

2.1 方法提要

 试料经硝酸、硫酸溶解，过滤除铜后得到的金银沉淀物经灰化、配料、熔融获得适量的铅扣，试料中其他成分与熔剂生成易熔性熔渣。将铅扣灰吹得金、银合粒，用硝酸分金，金量采用重量法测定；银含量在2000g/t以下的用硫氰酸钾滴定法测定，2000g/t以上的采用合粒重量减金量和杂质量测定。补正方法采用灰皿、渣熔融法补正。

2.2 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。

2.2.1 无水碳酸钠：工业纯，粉状。

2.2.2 氧化铅：工业纯，粉状（金的质量分数≤0.01g/t；银的质量分数≤0.5g/t）。

2.2.3 硼砂：工业纯，粉状。

2.2.4 二氧化硅：工业纯，粉状。

2.2.5 淀粉：工业纯，粉状。

2.2.6 氯化钠：工业纯，粉状。

2.2.7 金属银（*w*Ag≥99.99%)。

2.2.8 硫酸（ρ1.84g/mL）。

2.2.9 硝酸（ρ1.42g/mL），优级纯。

2.2.10 硝酸（1+1）。

2.2.11 硝酸（1+3）。

2.2.12 硝酸（1+7）。

2.2.13 盐酸（ρ1.19g/mL）。

2.2.14 盐酸（1+1）。

2.2.15 乙酸（1+3）。

2.2.16 氯化钠溶液（10g/L）。

2.2.17 混合酸：取50mL硝酸（2.2.9）慢慢倒入到150mL盐酸（2.2.13）中，不断用玻璃棒搅拌。用时现配。

2.2.18 硫酸铁铵溶液：取一份硫酸铁铵饱和溶液加入三份硝酸（2.2.11），混匀。

2.2.19 硫氰酸钾标准滴定溶液

2.2.19.1 配制：称取0.80g硫氰酸钾置于100mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。静置一周后过滤，备用。

2.2.19.2标定：称取四份15.0mg～25.0mg金属银(2.2.7)，精确至0.01mg，分别置于瓷坩锅(2.3.7)中，加入10mL硝酸(2.2.10)，微热溶解并蒸至约2mL，加入少量水和0.5mL硫酸铁铵溶液(2.2.18)，以硫氰酸钾标准滴定溶液(2.2.19)滴定至浅红色即为终点。随同标定做空白试验。

 按公式(1)计算硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度。

  ……………………………………………………(1)

式中：

*c*—硫氰酸钾标准滴定溶液的物质的量浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*m*1—称取金属银的质量，单位为毫克（mg）；

*V*1—滴定银所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0—滴定空白试验中所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

107.868——银的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

四份标定结果的极差值不大于4×10-5mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

2.2.20铅标准贮存溶液：称取1.0000g金属铅（*w*Pb≥99.99%）于250mL烧杯中，加入40mL硝酸（2.2.10），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铅。

2.2.21 铋标准贮存溶液：称取1.0000g金属铋（*w*Bi≥99.99%）于250mL烧杯中，加入40mL硝酸（2.2.10），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入1000mL容量瓶中，用硝酸（2.2.12）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铋。

2.2.22 铜标准贮存溶液：称取1.0000g金属铜（*w*Cu≥99.99%）于250mL烧杯中，加入40mL硝酸（2.2.10），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铜。

2.2.23 铂标准贮存溶液：称取0.5000g金属铂（*w*Pt≥99.99%）于250mL烧杯中，加入40mL混合酸（2.2.17），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入500mL容量瓶中，用硝酸（2.2.12）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铂。

2.2.24钯标准贮存溶液：称取0.5000g金属钯（*wPd*≥99.99%）于250mL烧杯中，加入40mL硝酸（2.2.10），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg钯。

2.2.25金标准贮存溶液：称取0.1000g金（*wAu*≥99.99%）于100mL烧杯中，加入10mL混合酸（2.2.17），盖上表面皿，加热至完全溶解，蒸至近干，取下稍冷，加入20mL盐酸（2.2.14），用少量水冲洗杯壁及表面皿，煮沸至驱尽氮的氧化物，取下冷却。将溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg金。

2.2.26金标准溶液：移取10.00mL金标准贮存溶液（2.2.25）于100mL容量瓶中，加入10mL混合酸（2.2.17），用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含100μg 金。

2.2.27铅、铋、铜、铂、钯混合标准溶液：分别移取10.00mL铅、铋、铜、铂、钯标准贮存溶液（2.2.20～2.2.24）于100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（2.2.14），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL分别含100μg 铅、100μg铋、100μg铜、100μg 铂、100μg 钯。

2.3 仪器和设备

2.3.1 天平

2.3.1.1 托盘天平：感量1g。

2.3.1.2 分析天平：感量0.001g。

2.3.1.3 分析天平：感量0.01mg。

2.3.1.4 超微量天平：感量0.0001mg。

2.3.2 试金炉：最高加热温度1200℃。

2.3.3 耐火粘土坩埚：容积为300mL左右。

2.3.4 灰皿。

2.3.5 试样粉碎机。

2.3.6 瓷坩埚：容积为30mL。

2.3.7 瓷坩埚：容积为100mL。

2.3.8 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

在仪器最佳工作条件下凡是能达到下列指标均可使用：

——分光室具有抽真空或驱气功能。

——分辨率：200nm处光谱分辨率应小于0.01nm，400nm处光谱分辨率应小于0.02nm。

——仪器稳定性：连续测量工作曲线系列溶液中最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）各待测元素的绝对强度或相对强度10次，其相对标准偏差不超过1.0%。

——各元素推荐的分析谱线见表1。

表1 各元素的推荐分析谱线

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Pb | Bi | Cu | Pt | Pd |
| 波长/nm | 220.353 | 223.061 | 324.754 | 214.423 | 340.458 |

2.3.9 原子吸收光谱仪，附金空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用。

——特征浓度：在与测量溶液基体一致的溶液中，金的特征浓度应不大于0.08µg/mL；

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光 度的1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度的标准溶液平均浓度的0.5%；

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成5段，最高段的吸光度差值于最低段吸光度的差值之比不小于0.8。

2.4 试样

试样筛上粒度应不大于0.841 mm，筛下粒度应不大于0.420 mm。

2.5 分析步骤

2.5.1 试料

按筛分后的质量比合称 20g 试样，精确到 0.001g。

2.5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

2.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

测定方法：称取40g无水碳酸钠（2.2.1），300g氧化铅（2.2.2），7g硼砂（2.2.3），30g二氧化硅（2.2.4），3.5g淀粉（2.2.5）于耐火粘土坩埚（2.3.3）中，混匀，覆盖约10mm厚的氯化钠（2.2.6），以下操作按2.5.4.3、2.5.4.4、2.5.4.6、2.5.4.7、2.5.4.8进行。

2.5.4 测定

2.5.4.1 湿法处理

2.5.4.1.1 将试料（2.5.1）置于800mL高型烧杯中，加入20mL硝酸（2.2.12），待有绿色硝酸铜出现后加入80mL硫酸（2.2.8）。

2.5.4.1.2 盖上表面皿，将烧杯置于高温电炉上蒸至糊状，取下冷却至室温。加入300mL水和20mL氯化钠溶液（2.2.16），加入滤纸浆（约0.7g干滤纸），用水洗涤表面皿和杯壁，盖上表面皿，煮沸约5min。取下摇动烧杯，用温水洗涤表面皿和杯壁，稍冷后用中速定量滤纸过滤。

2.5.4.1.3 将沉淀物全部转移到滤纸上，用温水洗涤杯壁和沉淀物两次。用滤纸擦净玻璃棒与杯壁，将擦拭的滤纸连同载有沉淀物的滤纸置于耐火粘土坩埚（2.3.3）内，放入试金炉（2.3.2）中，从室温升至500℃进行灰化至灰化完全为止。

2.5.4.2 配料

将盛有灰化物的耐火粘土坩埚冷却至室温，加入40g无水碳酸钠（2.2.1）、150g氧化铅（2.2.2）、7g硼砂（2.2.3）、15g二氧化硅（2.2.4）和3.5g淀粉（2.2.5），混匀，表面覆盖约10 mm厚的氯化钠（2.2.6）。

2.5.4.3 熔融

将配好料的耐火粘土坩埚置于900℃的试金炉（2.3.2）中，35min升温至1100℃，保温15min取出。将熔融物倒入已预热过的铸铁模中，冷却后使铅扣与熔渣分离。将铅扣锤成立方形，熔渣收入原粘土坩埚中以备补正用。

2.5.4.4 灰吹

将铅扣放入预先在900℃的试金炉内预热30min的灰皿（2.3.4）中，关闭炉门约2min，待铅液表面黑色膜脱去，打开炉门，使炉温尽快降至840℃，关闭炉门灰吹。当合粒出现闪光后，把灰皿移至炉门附近，约2min取出，待灰皿冷却后将合粒从灰皿（灰皿保留以备补正用）中取出，置于瓷坩埚（2.3.6）中。

2.5.4.5 补正

将保留的熔渣和灰皿用试样粉碎机（2.3.5）粉碎后（粒度＜0.104mm），按如下方法配料，进行补正。

骨灰灰皿配料方案：40g无水碳酸钠（2.2.1）、20g硼砂（2.2.3）、25 g二氧化硅（2.2.4）和4g淀粉（2.2.5）置于原耐火粘土坩埚中，混匀，表面覆盖10mm厚的氯化钠（2.2.6），以下操作按2.5.4.3～2.5.4.4进行。

镁砂灰皿配料方案：50g无水碳酸钠（2.2.1）、50g氧化铅（2.2.2）、40g硼砂（2.2.3）、50g二氧化硅（2.2.4）和4g淀粉（2.2.5）置于原耐火粘土坩埚中，混匀，覆盖约10mm厚氯化钠（2.2.6），以下操作按2.5.4.3、2.5.4.4进行。

注：若熔渣量大可更换为大体积试金坩埚。

2.5.4.6 分金

在盛有合粒的瓷坩埚（包含两个合粒，试金合粒和补正的合粒）中加入15mL乙酸（2.2.15），在电热板上煮沸至约5mL时取下，用温水洗涤三次，弃去洗液。将盛有金银合粒的瓷坩埚置于高温电炉上烤干，取下冷却至室温，称重，得合粒质量M2（精确至0.01mg）。

将合粒锤扁后置于瓷坩埚（2.3.6）中，加入15mL热硝酸（2.2.12），放在低温电热板上加热，使银溶解，反应停止后继续蒸至约5mL，取下稍冷，用倾泻法小心将溶液转移至瓷坩埚（2.3.7）中，用热水洗涤坩埚2次，洗涤液并入瓷坩埚（2.3.7）中，再向瓷坩埚（2.3.6）中加入10mL热硝酸（2.2.10），加热煮沸，使银完全溶解，蒸至体积约5mL，取下冷却，将溶液转移至上述瓷坩埚（2.3.7）中，用热水洗涤坩埚和金粒各3次，洗涤液合并入瓷坩埚（2.3.7）中备用。

2.5.4.7 银量的测定

2.5.4.7.1 滴定法（银含量在2000g/t 以下）

在盛有分金液的瓷坩埚（2.3.7）中加入1mL硫酸铁铵溶液（2.2.18），用硫氰酸钾标准滴定溶液（2.2.19）滴定至溶液呈浅红色即为终点，记录滴定时消耗硫氰酸钾标准溶液的体积*V*2，银的含量按公式（3）计算。

2.5.4.7.2 重量减杂法（银含量在2000g/t 以上）

2.5.4.7.2.1 将盛有分金液的烧杯置于电热板上，加热浓缩至体积约5mL，取下稍冷，加入3mL盐酸（2.2.14），盖上表面皿，加热微沸，取下冷却至室温，将溶液与沉淀转移至25 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置澄清。

在电感耦合等离子体发射光谱仪(2.3.8)最佳工作条件下，测定分金溶液（2.5.4.7.2.1）中的铅、铋、铜、铂、钯的发射强度，分别从工作曲线上查出各元素相应的浓度。按公式（4）计算分金液中铅、铋、铜、铂、钯的量。

2.5.4.7.2.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作曲线的绘制

分别移取0mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL混合标准溶液(2.2.27)于一组100mL的容量瓶中，加入10mL盐酸（2.2.14），以水稀释至刻度，混匀。

在选定的最佳仪器条件下，按选定的各元素的波长，测定铅、铋、铜、铂、钯的发射强度，减去标准溶液中“零”浓度溶液的强度，以铅、铋、铜、铂、钯的浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。银的含量按公式（5）计算。

2.5.4.8 金量的测定

2.5.4.8.1 重量法

将盛有金粒的瓷坩埚（2.3.6）置于高温电炉上烘烤5min，取下冷却至室温，称量，得金粒质量m2（精确至0.0001mg），金的含量按公式（2）计算。

2.5.4.8.2 原子吸收光谱法（金粒不成型或金粒不黄）

2.5.4.8.2.1将金粒用中速滤纸过滤后置于瓷坩埚（2.3.6）中，于600℃灰化完全，取出冷却至室温，加入5mL混合酸（2.2.17），盖上表面皿，加热至完全溶解，蒸至体积为2mL，取下冷却，用少量水冲洗杯壁及表面皿，将溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置，取上层清液，用慢速滤纸干过滤，用原子吸收光谱仪测定金量。

2.5.4.8.2.2 原子吸收光谱仪工作曲线的绘制

分别移取0mL、0.5mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL金标准溶液(2.2.26)于一组100mL的容量瓶中，加入10mL混合酸（2.2.17），以水定容，混匀。在选定的最佳仪器条件下，绘制工作曲线。

在与工作曲线相同的仪器条件下，用原子吸收光谱仪测定溶液中金的吸光度。以工作曲线法计算出浓度。根据测定的金的浓度可计算出金粒的质量m2。

2.6 分析结果的计算

2.6.1 按公式（2）计算金的含量，数值以g/t表示：

   ………………............. （2）

式中：

*m*2——金粒的质量（包括一次试金和补正），单位为毫克（mg）；

*m*3——空白合粒中金的质量，单位为毫克（mg）；

*m*0——试料的质量，单位为克（g）。

2.6.2 按公式（3）、（4）计算银的含量，数值以g/t表示。

2.6.2.1 滴定法测定的银量按公式（3）计算

  ........................................（3）

式中：

*c*——硫氰酸钾标准滴定溶液的物质的量浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*2——滴定分金液所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*3——空白合粒中金的质量，单位为毫克（mg）；

 *M*3——空白合粒的质量，单位为毫克（mg）；

*m*0——试料的质量，单位为克（g）；

107.868——银的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

2.6.2.2 重量减杂法测定的银量按公式（4）、（5）计算

 ................................ （4）

 ......................... （5）

 式中：

——分金液中铅的质量浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

——分金液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

——分金液中铜的质量浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

——分金液中铂的质量浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

——分金液中钯的质量浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*V*3——分金液定容体积，单位为毫升（mL）；

*m*2——金粒的质量（包括一次试金和补正），单位为毫克（mg）；

*m*3——空白合粒中金的质量，单位为毫克（mg）；

 *M*1——金银合粒中测得的杂质总量，单位为毫克（mg）；

*M*2——金银合粒的质量（包括一次试金和补正），单位为毫克（mg）；

*M*3——空白合粒的质量，单位为毫克（mg）；

*m*0——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果金量表示至小数点后两位，银量表示至小数点后一位。

2.7 精密度

2.7.1 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*）按以下表2数据采用线性内插法或外延法求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Au /（g/t） | 1．97 | 4．56 | 16．89 | 37．83 | 79．64 |
| r/（g/t） | 0．27 | 0．38 | 0．79 | 2．41 | 4．15 |
| *w*Ag /（g/t） | 27．8 | 432．9 | 1168．9 | 2337．9 | 4723．8 |
|  r/（g/t） | 14．8 | 19．2 | 45．3 | 74．0 | 96．7 |

2.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立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3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Au /（g/t） | 1．97 | 4．56 | 16．89 | 37．83 | 79．64 |
| R/（g/t） | 0．62 | 1．28 | 1．08 | 4．94 | 5．49 |
| *w*Ag /（g/t） | 27．8 | 432．9 | 1168．9 | 2337．9 | 4723．8 |
|  R/（g/t） | 43．9 | 86．8 | 67．4 | 75．6 | 164．8 |

3　方法2　直接火试金法

3.1　方法提要

　　试料经配料、高温熔融，获得适量的铅扣，将铅扣灰吹得金银合粒，用硝酸分金，用重量法测定金量。银量在2000g/t以下的用硫氰酸钾滴定法测定，2000g/t以上的采用合粒重量减金量和杂质量进行测定。使用灰皿、渣熔融法补正。

3.2　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。

3.2.1 无水碳酸钠，工业纯，粉状。

3.2.2 氧化铅，工业纯，粉状（含金<0.01g/t；含银<0.5g/t）。

3.2.3 硼砂，工业纯，粉状。

3.2.4 二氧化硅，工业纯，粉状。

3.2.5 淀粉，工业纯，粉状。

3.2.6 氯化钠，粉状。

3.2.7 金属银（含银≥99.99%）。

3.2.8 铅箔，厚度0.1mm～0.15mm，不含金银。

3.2.9 冰乙酸（ρ=1.05 g/mL）。

3.2.10 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

3.2.11 硝酸（ρ=1.42 g/mL），不含氯离子。

3.2.12 乙酸（1+3）。

3.2.13 盐酸（1+1）。

3.2.14 硝酸（1+1）。

3.2.15 硝酸（1+3）。

3.2.16 硝酸（1+7）。

3.2.17 混合酸：盐酸+硝酸=3+1，用时现配。

3.2.18 硫酸铁铵溶液：取一份硫酸铁铵饱和溶液加入三份硝酸（3.2.15），混匀。

3.2.19 硫氰酸钾标准滴定溶液

3.2.19.1配制：称取0.50g硫氰酸钾置于100mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。静置一周后过滤，备用。

3.2.19.2标定：称取15.0mg～25.0mg金属银(3.2.7)，精确至0.01mg，分别置于瓷坩锅(3.3.6)中，加入10mL～15mL硝酸(3.2.14)，微热溶解并蒸至约5mL～10mL，加入少量水和0.5mL硫酸铁铵溶液(3.2.18)，以硫氰酸钾标准滴定溶液(3.2.19)滴定至浅红色即为终点。随同标定做空白试验。

 按式(6)计算硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度。

 ……………………………………………………(6)

式中：

*c*—硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*m*1—称取金属银的质量，单位为毫克（mg）；

*V*1—滴定银溶液所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0—试剂空白消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M*—银的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），［*M*（Ag）=107.868］。

标定结果的极差值不大于4×10-5mol/L时，取其标定结果的平均值，否则重新标定。

3.2.20铜标准贮存溶液：称取1.0000g金属铜（*w*Cu≥99.99%）于250mL烧杯中，加入40mL硝酸（3.2.14），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg铜。

3.2.21 铅标准贮存溶液：称取1.0000g金属铅（*w*Pb≥99.99%）于250mL烧杯中，加入40 mL硝酸（3.2.14），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含2 mg铅。

3.2.22 铋标准贮存溶液：称取1.0000g金属铋（*w*Bi≥99.99%）于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（3.2.14），低温加热至溶解完全，微沸驱除氮的氧化物，取下冷却。移入500 mL容量瓶中，用硝酸（3.2.16）稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含2 mg铋。

3.2.23钯标准贮存溶液：称取0.1000 g钯（wPd≥99.99%）于100 mL烧杯中，加入20 mL混合酸（3.2.17），盖上表面皿，低温加热至完全溶解，加入5滴200g/L氯化钠溶液，于水浴上蒸至近干，取下稍冷，加入20 mL盐酸（3.2.10），用少量水冲洗杯壁及表面皿，将溶液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg钯。

3.2.24铂标准贮存溶液：称取0.1000 g铂（wPt≥99.99%）于100 mL烧杯中，加入20 mL混合酸（3.2.17），盖上表面皿，低温加热至完全溶解，加入5滴200g/L氯化钠溶液，于水浴上蒸至近干，取下稍冷，加入40 mL盐酸（3.2.10），用少量水冲洗杯壁及表面皿，，将溶液移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含0.5mg铂。

3.2.25金标准贮存溶液：称取0.1000 g金（wAu≥99.99%）于100 mL烧杯中，加入20ml混合酸（3.2.17），盖上表面皿，加热至完全溶解，蒸至近干，取下稍冷，加入20 mL盐酸（3.2.13），用少量水冲洗杯壁及表面皿，煮沸至驱尽氮的氧化物，取下冷却。将溶液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL含1 mg金。

3.2.26混合标准溶液：分别移取10.00 mL铜、铅、铋、铂、钯标准贮存溶液（3.2.20～3.2.24）于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（3.2.13），用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1 mL分别含100 μg 铜、200 μg铅、200 μg铋、50 μg铂、100 μg钯。

3.3　仪器和设备

3.3.1 天平

3.3.1.1 托盘天平：感量1g。

3.3.1.2 分析天平：感量0.001g。

3.3.1.3 微量天平：感量0.01mg。

3.3.1.4 超微量天平：感量0.0001mg。

3.3.2 试金马弗炉：最高加热温度1200 ℃。

3.3.3 试金坩埚：材质为耐火粘土，高135mm，上部外径85mm，下部外径55mm，容积为300 mL左右。

3.3.4 灰皿：高35mm，上部内径35mm，下部外径40mm。（牛骨粉1份+425#以上硅酸盐水泥1份）。

3.3.5 铸铁模。

3.3.6 瓷坩埚：容积为30mL。

3.3.7 酒精喷灯。

3.3.8 分金电炉板。

3.3.9 试样粉碎机。

3.3.10 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

在仪器最佳工作条件下凡是能达到下列指标均可使用：

——分光室具有抽真空或驱气功能。

——分辨率：200nm处光谱分辨率应小于0.01nm，400nm处光谱分辨率应小于0.02nm，。

——仪器稳定性：连续测量工作曲线系列溶液中最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）各待测元素的绝对强度或相对强度10次，其相对标准偏差不超过1.0%。

——各元素推荐的分析谱线见表4。

表4 各元素的推荐分析线

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Pb | Bi | Cu | Pt | Pd |
| 波长/nm | 220.353 | 223.061 | 324.754 | 214.423 | 340.458 |

3.3.11原子吸收光谱仪，附金空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用。

——特征浓度：在与测量溶液基体一致的溶液中，金的特征浓度应不大于0.08µg/mL；

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光 度的1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度的标准溶液平均浓度的0.5%；

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成5段，最高段的吸光度差值于最低段吸光度的差值之比不小于0.8。

3.4 试样

试样筛上粒度应不大于0.841 mm，筛下粒度应不大于0.420mm。

3.5　分析步骤

3.5.1　按筛分后的质量比合称10g试样，精确到0.001g。

3.5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

测定方法：称取25 g无水碳酸钠（3.2.1）、5 g硼砂（3.2.3）、20 g 二氧化硅（3.2.4）、3.5 g淀粉（3.2.5）、300 g氧化铅（3.2.2）于试金坩埚（3.3.3）中，搅拌均匀，覆盖约5 mm厚的氯化钠（3.2.6），以下按3.5.4.2-3.5.4.6进行。

3.5.4 测定

3.5.4.1　配料

　　　试料于试金坩埚中（3.3.3），坩埚中预先加入25g无水碳酸钠（3.2.1），5 g硼砂（3.2.3），20g二氧化硅（3.2.4）和2.0 g淀粉（3.2.5），最后加300 g氧化铅（3.2.2），搅拌均匀，覆盖约5 mm厚的氯化钠（3.2.6）。

3.5.4.2　熔融

将配好料的坩埚置于900 ℃的试金电炉中，在30 min～40 min内升温至1100 ℃，保温20 min出炉。将熔融物倒入已预热过的铸铁模中，冷却后，将铅扣和熔渣分离。铅扣锤成立方体并称量，铅扣质量应为35～45g，否则应重新调整配料和熔融。熔渣保留在原坩埚中以备二次试金用。

3.5.4.3　灰吹

将铅扣放入已在900℃预热30 min的灰皿（3.3.4）中，关闭炉门约2 min，待铅液表面黑色膜脱去，打开炉门，使炉温尽快降至840℃。关小炉门并保持此炉温进行灰吹，当合粒出现闪光点后，将灰皿移至炉门口冷却约1 min后取出，用镊子夹出合粒至瓷坩埚（3.3.6）中。灰皿保留以备二次试金用。

3.5.4.4二次试金

将保留的熔渣和灰皿全部粉碎置于原试金坩埚中（粒度<0.106mm），加入50g无水碳酸钠（3.2.1），50 g氧化铅（3.2.2），20g硼砂（3.2.3），25g二氧化硅（3.2.4），3.5g淀粉（3.2.5），搅拌搅匀，覆盖约5mm厚的氯化钠（3.2.6），以下操作按3.5.4.2～3.5.4.3进行。

注：当粗铜中银的含量高于3000g/t时，需要进行二次渣皿回收补正（即三次试金），配料按二次试金。配料后用两只坩埚或更换大体积的试金坩埚熔融，铅扣合在一起灰吹。

3.5.4.5分金

在瓷坩埚中加15 mL乙酸（3.2.12）（其中包含两个合粒，一次试金合粒和二次回收合粒），加热微沸至约5 mL取下，用温水洗涤合粒3次，弃去洗涤液。将瓷坩埚烤干，冷却至室温，在天平（3.3.1.4）上称量，得合粒质量M­2。

将合粒砸扁成薄片状（厚度约0.2～0.3mm），放回瓷坩埚中，加入15 mL热硝酸（3.2.16），于低温电热板上加热，保持近沸使银溶解。待反应停止后继续加热约5 min，取下稍冷，用倾泻法小心将溶液倒入100 mL烧杯中，用温水冲洗坩埚2次，洗涤液一并倒入烧杯中。往瓷坩埚中再加入15 mL热硝酸（3.2.14），于低温电热板上加热至近沸，保持20 min，使银完全溶解。取下稍冷，用倾泻法小心将溶液倒入上述100 mL烧杯中，用温水冲洗瓷坩埚和金粒3次，洗涤液合并于上述烧杯中。保留烧杯中的分金溶液用于测定杂质。

将瓷坩埚置于电热板上低温烤干，在酒精喷灯（3.3.7）上或于600℃试金马弗炉（3.3.2）中进行灼烧退火。冷却至室温后，将金粒放在天平（3.3.1.4）上称量，得金粒质量m2。

注：1、当金银合粒中金和银的比例大于1：3时，分金存在困难，应向合粒中补加纯银（3.2.7），方法为：称取3~5倍合粒重的纯银，用铅箔（3.2.8）将合粒和纯银包裹，按3.5.4.3~3.5.4.5操作。

2、若金粒不黄或金粒散不成形则考虑用原子吸收光谱仪测定金，按3.5.4.7操作。

3.5.4.6 银量的测定

3.5.4.6.1滴定法（银含量在2000g/t以下时采用）

在盛有分金液（包括一次试金和补正）的瓷坩埚（3.3.3）中加入1 mL硫酸铁铵溶液（3.2.18），用硫氰酸钾标准溶液（3.2.19）滴定至溶液呈浅红色即为终点，记录滴定时消耗硫氰酸钾标准溶液的体积*V2*，银的含量按公式（7）计算。

3.5.4.6.2重量减杂法（银含量在2000g/t以上时采用）

3.5.4.6.2.1将盛有分金液(包括一次试金和补正)的烧杯置于电热板上，加热至体积剩余约5 mL，取下稍冷，加入5 mL盐酸（3.2.10），盖上表面皿，加热微沸，取下冷却至室温，将溶液与沉淀转移至50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀、静置澄清。上层清液用慢速滤纸干过滤后用ICP-OES测定杂质元素。

在电感耦合等离子体发射光谱仪(3.3.10)最佳工作条件下，测定分金溶液中残留的铅、铋、铜、铂、钯的发射强度，分别从工作曲线上查出各元素相应的浓度。按式（8）计算分金液中杂质量。

3.5.4.6.2.2电感耦合等离子体原子发射光谱仪工作曲线的绘制

分别移取0mL、1.00mL、2.00mL、5.00mL、10.00mL混合标准溶液(3.2.26)于一组100mL的容量瓶中，加入10mL盐酸（3.2.13），以水定容，混匀。

在选定的最佳仪器条件下，按选定的各元素的波长，测定铜、铅、铋、铂、钯的发射强度，减去标准溶液中“零”浓度溶液的强度，以铜、铅、铋、铂、钯的浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。

3.5.4.7原子吸收光谱法测定金

3.5.4.7.1 将过滤后的或不黄的金粒（3.5.4.5）用水移到250mL烧杯中，加入20mL混合酸（3.2.17），盖上表面皿，加热至完全溶解，蒸至体积为10mL～15mL，取下冷却，用少量水冲洗杯壁及表面皿，将溶液移入100mL容量瓶中，用水稀释中刻度，混匀，静置，取上层清液，用慢速滤纸干过滤，用原子吸收光谱仪测定金量。

3.5.4.7.2原子吸收光谱仪工作曲线的绘制

分别移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00 mL、4.00 mL金标准溶液(3.2.25)于一组100mL的容量瓶中，加入10mL混合酸（3.2.17），以水定容，混匀。在选定的最佳仪器条件下，绘制工作曲线。

在与工作曲线相同的仪器条件下，用原子吸收光谱仪测定溶液中金的吸光度。以工作曲线法计算出浓度。根据测定的金的浓度可计算出金粒的质量*m2*。

3.6 分析结果的计算

3.6.1 重量法测定金量按公式（7）计算金的含量，数值以g/t表示：

  ×103 ………………............. (7)

式中：

*m2*—金粒质量（包括一次试金和补正），单位为毫克（mg）；

*m3*—空白合粒中测得的金量，单位为毫克（mg）；

*m0*—试料的质量，单位为克（g）。

3.6.2按下式计算银的含量，数值以g/t表示。

3.6.2.1滴定法测定的银量按公式（8）计算

  ........................................（8）

式中：

*c*—硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*2—滴定分金液（包括一次试金和补正）所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*m3*—空白合粒中测得的金量，单位为毫克（mg）；

 *M3*—空白的金银合粒量，单位为毫克（mg）；

*m0*—试料的质量，单位为克（g）；

*M*—银的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），［*M*（Ag）=107.868］。

3.6.2.2重量减杂法测定的银量按公式（9）、（10）计算

 ................................ (9)

 ................................. (10)

 式中：

*c*1—分金液中铅的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*c*2—分金液中铋的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*c*3—分金液中铜的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*c4*—分金液中铂的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*c5*—分金液中钯的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*V*3—分金液定容体积，单位为毫升（mL）；

*m2*—测得的金量（包括一次试金和补正），单位为毫克（mg）；

*m3*—空白合粒中测得的金量，单位为毫克（mg）；

 *M1*—金银合粒中测得的杂质总量，单位为毫克（mg）；

*M2*—金银合粒量（包括一次试金和补正），单位为毫克（mg）；

*M3*—空白的金银合粒量，单位为毫克（mg）；

*m0*—试料的质量，单位为克（g）。

所得结果，金量表示至小数点后两位，银量表示至小数点后一位。

3.7 精密度

3.7.1 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*）按以下表5数据采用线性内插法求得：

表5 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Au /（g/t） | 2.01  | 4.55  | 16.92  | 38.50  | 80.65  | 109.07  | 343.89  |
| r/（g/t） | 0.34  | 0.44  | 0.92  | 1.39  | 2.23  | 2.72  | 3.82  |
| *w*Ag /（g/t） | 28.9  | 428.9  | 1175.3  | 2342.1  | 4724.5  | 7271.1  | 10236.8  |
|  r/（g/t） | 5.2  | 15.9  | 46.6  | 133.0  | 129.5  | 130.6  | 183.5  |

3.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立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6数据采用线性内插法求得：

表6 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Au /（g/t） | 2.01  | 4.55  | 16.92  | 38.50  | 80.65  | 109.07  | 343.89  |
| R/（g/t） | 0.60  | 0.97  | 1.07  | 1.57  | 2.59  | 3.84  | 3.83  |
| *w*Ag /（g/t） | 28.9  | 428.9  | 1175.3  | 2342.1  | 4724.5  | 7271.1  | 10236.8  |
|  R/（g/t） | 7.0  | 23.2  | 88.9  | 144.5  | 188.7  | 187.7  | 345.1  |

4 试验报告

——试样；

——使用的标准YS/T XXX-201X；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——测定中观察到的异常现象；

——试验日期。