**粗银化学分析方法**

**金含量的测定**

**火试金富集—电感耦合等离子体 原子发射光谱法**

**编制说明**

**广东省工业分析检测中心**

**2019.08**

**粗银化学分析方法 金含量的测定**

**火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法**

**编制说明**

**1 工作简况**

**1.1 任务来源与协作单位**

银是重要的贵金属，用途广泛，主要用于货币储蓄，制作首饰，照相行业，电子工业和生物医学上。粗银是电解银的原材料，无论是火法冶炼还是湿法生产的粗银除了主含量银外，还含有金钯等贵金属。准确测定粗银中的金银钯对评估生产工艺优劣、回收率高低，还有贸易双方计价和产品的仲裁都非常重要。目前粗银的测定只有银和钯的行业标准方法，但对粗银中金的测定并无统一行业标准和国家标准。因此急需制定粗银中金量的测定行业标准。

目前铜阳极泥、黑铜中金的行业标准分析方法均采用火试金重量法，但不适用含有铑、铱、锇、钌的物料。锡阳极泥行业标准分析方法金的测定经火试金后，再采用电感耦合等离子体原子发射光谱法，该方法对于含有铑、铱、锇、钌的物料适用。火试金法具有取样大、适应性广、结果准确、精密度高等优点，广泛应用于生产和贸易中金的分析检测。经过长期的试验积累，试料采用火试金包铅灰吹，分离粗银中的除贵金属外杂质，金富集于合粒中。合粒经硝酸、盐酸分解,氯化银沉淀分离银，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金，方法准确、快速、稳定。所以在反复实验和调研的基础上编写的；标准具有实用性、可操作性；标准技术先进、结构合理、文字简练、条理清晰，能够满足生产和贸易需要。

 广东省工业分析检测中心于2016年向上级主管部门提出《粗银化学分析方法 金量的测定 火试金富集— 电感耦合等离子体原子发射光谱法》行业标准计划书，于2017年4月获全国有色金属标准化技术委员会批准，项目起止时间为2017年08月～2019年12月，计划文工信厅科〔2017〕40号，计划编号为2017-0143T-YS，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，

2017年8月23日，由全国有色金属标准化技术委员会组织，在山东泰安市召开了行业标准项目制修订工作任务落实会，在会上对《粗银化学分析方法 金量的测定 火试金富集— 电感耦合等离子体原子发射光谱法》行业标准进行了任务落实。标准2017-0143T-YS起草单位为广东省工业分析检测中心和杭州富春江冶炼有限公司，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韶关冶炼厂、北矿检测技术有限公司、贵研铂业股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、江西铜业股份有限公司、江西省汉氏贵金属有限公司、铜陵有色稀贵金属分公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司参加验证，项目完成年限为2019年。

本标准主要起草人：陈小兰、张胜、熊晓燕、唐维学、XXX

**1.2 标准项目申报单位简况**

广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准200余项，发表专著5部，发表论文300余篇，有较强的综合实力和技术基础。

**1.3 主要工作过程和内容**

2017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，填写了“推荐性行业标准项目任务书”。

2017年8月22日～8月24日，在山东泰安召开全国有色标准会议进行落实任务。

 2019年2月前，收集、制备实验样品发给起草单位。

2019年3月，实验样品及试验报告寄至各验证单位。

2019年3月底～4月，验证报告返回。

2019年3月27日～29日，全国有色金属标准化技术委员会在湖南株洲召开《粗银化学分析方法》行业标准讨论会，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。建议如下：

1）金含量大于200.0 g/t建议还是采用火试金重量法分析，数据稳定，方法简便快捷。

不采纳（理由：粗银中金银比例悬殊，导致分金时金粒分散，分金液含有金，要做补正，操作复杂。）

2）建议采用原子吸收测定金含量。不采纳（理由：电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金同样准确稳定。）

3）实验报告的标题“电感耦合等离子体原子发射光谱仪” 应该修改为“电感耦合等离子体原子发射光谱法”。采纳

4）5.4.1灰吹“试料(5.1)包裹于6 g～9 g铅箔中，” 铅箔的重量差别在1g范围为好，这样灰吹时间大致相同。不采纳（理由：6 g～9 g铅箔的重量差别不大，不影响灰吹时间。）

5) 5.4.2 建议不用做金的补正。采纳

6) 5.4.3 能否考虑不用分金液。不采纳（理由：粗银中金银比例悬殊，导致分金时金粒分散，分金液含有金。）

7）5.4.3分金液“蒸至3 ml -5ml”，液体体积太少会出现结晶，建议蒸至10 ml左右即可。采纳

8）5.4.3 溶解过程中要求摇散氯化银沉淀，将溶液蒸至2 ml -3 ml，我们认为蒸至5ml 左右即可。不采纳（理由：是先将氯化银沉淀摇散，后蒸至2 ml -3ml。）

会后，根据会议精神，对讨论稿和编制说明进行了认真修改、补充、完善，形成了预审稿、意见汇总表及编制说明。

2019年8月21日～23日，全国有色金属标准化技术委员会在辽宁大连召开《粗银化学分析方法》行业标准预审会，与会专家认真审阅了标准预审稿，对标准提出了建设性的修改意见，其主要意见分别如下：（1）3.2～3.4中的“=”去掉。采纳 （2）5.4.2 表1中质量分数增加一位小数。采纳 （3） 6 公式中乘号改为“.”。采纳

与会代表在对讨论稿内容进行认真细致的评审，一致同意，由于标准内容详实、符合行业的发展需要，建议标准编制组按照评审修改意见，对标准文稿和编制说明进行修改后形成征求意见稿。在征求意见后形成了标准送审稿和《送审稿编制说明》。

**2 标准编制原则**

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》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的规定编写。标准中简述了测定方法原理，确定了测定范围、所用试剂、制样要求、仪器测定条件及分析谱线的选择、分析操作步骤、重复性限和再现性限等技术内容。

**3 标准主要内容依据**

火试金重量法具有取样大、适应性广、结果准确、精密度高等优点，广泛应用于生产和贸易中金的分析检测，但不适用含有铑、铱、锇、钌的物料。经过长期的试验积累，粗银中的银含量在80%以上，直接采用火试金包铅灰吹，就能分离粗银中的除贵金属外杂质，金富集于合粒中。合粒经硝酸、盐酸分解，氯化银沉淀分离银，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金，方法准确、快速、稳定，适用含有铑、铱、锇、钌的粗银物料中金的测定。确定标准主要内容及其依据如下：

 3.1 测定介质及浓度的确定

移取1mL金标准溶液（100ug/mL）于100mL容量瓶中，改变其介质及浓度，测定其浓度的变化，考察溶液介质及浓度对其测定的影响，结果见表1。

表1 测定介质及浓度影响（mg/L）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 2%HCL | 5%HCL | 10%HCL | 15%HCL | 10%王水 |
| 金 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.99 | 0.99 |

由表1的数据可以看出，溶液2%～5%的盐酸介质及10%的王水介质中对测定均无明显影响。但盐酸浓度升高，会增大样品溶液中氯化银沉淀的溶解，综合考虑，选定5%盐酸作为测定浓度。

3.2 测定基体的影响

粗银的主体是银。灰吹后的银合粒经硝酸溶解，加入盐酸后，银以氯化银形式沉淀，此沉淀是否对金有吸附作用，溶液残留的银离子对金的测定是否有干扰，可采用加标回收来验证。分别称取质量为0 mg， 200 mg，300mg，400mg，500mg的纯银金属各两份，分别置于100mL烧杯中。加入10mL硝酸（1+1），使银粒完全溶解，加入10mL浓盐酸，低温加热，摇散氯化银沉淀，蒸至2mL～3 mL。分别加入1mL金标准溶液（100ug/mL），以盐酸（5+95）稀释至刻度，一份定容于50 mL容量瓶中，另一份定容于100 mL容量瓶中，混匀。静置至溶液澄清，测定金的浓度，结果见表2

表2 测定基体的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 纯银（mg） | 0 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| Au(mg/L定容50mL) | 2.00 | 2.01 | 2.02 | 2.02 | 1.98 |
| 回收率（%） | 100.0 | 100.5 | 101.0 | 101.0 | 99.0 |
| Au(mg/L定容100mL) | 1.00 | 1.00 | 0.99 | 1.00 | 1.01 |
| 回收率（%） | 100.0 | 100.0 | 99.0 | 100.0 | 101.0 |

由2的数据可以看出，200mg～500mg纯银基体对金的测定没有影响。

3.3 共存元素干扰试验

 粗银经灰吹后，大部分贱金属杂质已被除去，得到的银合粒含有贵金属元素和微量铅、铋、铜、碲。试验移取1mL金标准溶液（100ug/mL）于一组100mL容量瓶中，加入5mL浓盐酸，加入铅、铋、铜、碲和贵金属元素可能存在的量，用水稀释至刻度，混匀。考察共存元素对金的测定干扰情况，结果见表3。

表 3 共存元素干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素含量/mg | Cu | Pb | Bi | Te | Pd | Pt | Ir | Rh | Ru |
| 10 | 10 | 10 | 10 | 2 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Au(mg/L) | 0.98 | 0.99 | 1.01 | 0.98 | 1.00 | 1.00 | 1.01 | 0.97 | 0.99 |
| 回收率（%） | 98.0 | 99.0 | 101.0 | 98.0 | 100.0 | 100.0 | 101.0 | 97.0 | 99.0 |

结果表明：上述量的共存元素对金的测定均无影响。

3.4 灰吹过程金的损失试验

称取一定量的金粉和0.40g纯银标准，用铅箔包裹，依试验方法进行灰吹，溶解合粒，溶液定容于100mL容量瓶中，测定结果见表4。

表4 灰吹回收试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入金量/ug | 测得金量/ug | 回收率% |
| 502 | 500 | 99.6 |
| 535 | 537 | 100.4 |

结果表明：灰吹过程金几乎没有损失，灰皿不用再做补正。

3.5 加标回收试验

称取3号、5号样品，分别加入与样品等同量及一倍量的纯金（*w*Au≥99.99%），按本方法的分析步骤进行加标回收试验，结果见表5。

表5  加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品/g | 样品含金量/ug | 加入金量/ug | 测得金量/ug | 回收率% |
| 3# | 0.4038 | 119 | 150 | 268 | 99.3 |
| 0.4031 | 118 | 252 | 367 | 98.8 |
| 5# | 0.4034 | 313 | 305 | 614 | 98.7 |
| 0.4022 | 312 | 612 | 926 | 100.3 |

3.6 重复性

重复性试验结果见表6。

表6 重复性试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 测得金的质量分数/g/t | 平均值/g/t | SD | RSD% |
| 1# | 53.0 | 49.7 | 53.3 | 53.1 | 52.5 | 1.087 | 2.07 |
| 52.6 | 52.3 | 53.7 | 52.5 |
| 52.5 | 53.0 | 51.5 |  |
| 2# | 137.3 | 133.5 | 137.2 | 136.4 | 134.5 | 2.348 | 1.75 |
| 133.8 | 133.0 | 131.1 | 134.4 |
| 131.7 | 133.2 | 137.9 |  |
| 3# | 293.7 | 290.9 | 293.4 | 297.0 | 293.6 | 2.098 | 0.71 |
| 294.6 | 292.7 | 293.0 | 293.5 |
| 297.2 | 293.0 | 290.5 |  |
| 4# | 633.7 | 634.9 | 622.7 | 619.2 | 629.2 | 7.348 | 1.17 |
| 629.9 | 625.4 | 623.4 | 636.3 |
| 640.0 | 635.6 | 619.8 |  |
| 5# | 776.9 | 763.5 | 766.3 | 786.9 | 774.8 | 7.635 | 0.99 |
| 775.9 | 766.6 | 772.7 | 776.3 |
| 772.2 | 785.9 | 780.0 |  |

3.7试验结果

3.7.1精密度试验

我中心与杭州富春江冶炼有限公司共同起草，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韶关冶炼厂、北矿检测技术有限公司作为一验, 贵研铂业股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、江西铜业股份有限公司、江西省汉氏贵金属有限公司、铜陵有色稀贵金属分公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、郴州市金贵银业股份作为二验进行协同实验。样品由山东恒邦冶炼股份有限公司负责提供，在这里表示感谢。在精密度试验中，13个实验室根据任务分工，对5个不同水平样品进行实验室验证。数据列于表7。

表7 各家实验室的统计数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 平均值 | SD | RSD |
| 广东省工业分析检测中心1n=11 | 52.5 | 1.09 | 2.07 |
| 134.5 | 2.35 | 1.75 |
| 293.6 | 2.10 | 0.71 |
| 629.2 | 7.35 | 1.17 |
| 774.8 | 7.64 | 0.99 |
| 杭州富春江冶炼有限公司 2一验 n=11 | 52.4 | 1.34 | 2.50 |
| 133.7 | 3.18 | 2.40 |
| 294.9 | 3.46 | 1.20 |
| 630.5 | 6.45 | 1.00 |
| 772.2 | 8.69 | 1.10 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司3一验 n=11 | 51.7 | 0.77 | 1..49 |
| 130.3 | 1.94 | 1.49 |
| 288.8 | 1.42 | 0.49 |
| 617.6 | 3.00 | 0.49 |
| 761.3 | 1.24 | 0.16 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂4一验 n=11 | 50.7 | 0.53 | 1.04 |
| 130.2 | 1.86 | 1.43 |
| 292.3 | 2.76 | 0.94 |
| 616.8 | 5.96 | 0.97 |
| 767.5 | 5.69 | 0.74 |
| 北矿检测技术有限公司5一验 n=11 | 55.8 | 0.76 | 1.36 |
| 133.1 | 5.11 | 3.84 |
| 305.0 | 5.15 | 1.69 |
| 626.7 | 11.41 | 1.82 |
| 770.0 | 11.14 | 1.45 |
| 贵研铂业股份有限公司6二验 n=11 | 50.9 | 1.25 | 2.25 |
| 134.6 | 1.90 | 1.41 |
| 289.8 | 2.48 | 0.85 |
| 644.3 | 6.93 | 1.08 |
| 775.1 | 6.43 | 0.83 |
| 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司7二验 n=11 | 53.0 | 1.07 | 2.02 |
| 135.4 | 2.56 | 1.89 |
| 296.4 | 3.43 | 1.16 |
| 632.5 | 4.76 | 0.75 |
| 793.6 | 6.79 | 0.86 |
| 河南豫光金铅股份有限公司8二验 n=5 | 53.0 | 0.85 | 1.61 |
| 133.3 | 0.71 | 0.53 |
| 291.7 | 1.58 | 0.54 |
| 628.2 | 3.55 | 0.56 |
| 778.7 | 9.18 | 1.18 |
| 江西铜业股份有限公司9二验 n=11 | 52.1 | 1.08 | 2.07 |
| 129.2 | 3.53 | 2.73 |
| 287.2 | 6.16 | 2.14 |
| 614.7 | 13.25 | 2.16 |
| 773.3 | 15.04 | 1.94 |
| 江西省汉氏贵金属有限公司10二验 n=11 | 52.0 | 0.90 | 1.72 |
| 134.4 | 1.76 | 1.31 |
| 294.0 | 1.44 | 0.49 |
| 631.4 | 2.70 | 0.43 |
| 775.2 | 1.67 | 0.22 |
| 铜陵有色稀贵金属分公司11二验 n=7 | 55.2 | 1.68 | 3.04 |
| 134.6 | 1.45 | 1.08 |
| 296.5 | 3.94 | 1.33 |
| 612.1 | 9.60 | 1.57 |
| 759.0 | 3.38 | 0.44 |
| 福建紫金矿冶测试技术有限公司12二验 n=11 | 52.2 | 1.20 | 2.30 |
| 134.2 | 2.04 | 1.52 |
| 294.3 | 2.42 | 0.82 |
| 628.7 | 5.04 | 0.80 |
| 776.0 | 7.94 | 1.02 |
| 郴州市金贵银业股份有限公司13二验 n=11 | 52.7 | 1.40 | 2.66 |
| 133.9 | 0.91 | 0.68 |
| 295.4 | 1.14 | 0.39 |
| 629.5 | 6.13 | 0.97 |
| 775.1 | 6.08 | 0.78 |

3.7.2柯克伦检验

 对于n=11，p=13 柯克伦检验5%临界值为0.243,1%临界值为0.291（柯克伦检验没有n=11的临界值可查询，先按n=6的临界值进行离群值得排除）。

按柯克伦检验计算检验统计量，结果见表8。

。

表8 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平J | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 11 | 5 | 9 | 9 | 9 |
| Smax值 | 2.822 | 26.112 | 37.946 | 175.562 | 226.202 |
| ∑S2 | 16.063 | 82.289 | 135.649 | 691.61 | 804.046 |
| C | 0.176 | 0.317 | 0.280 | 0.254 | 0.281 |
| 离群值(Y/N) | N | Y | N | N | N |
| 岐离值(Y/N) | N | N | Y | Y | Y |

结果表明：水平2实验室5单元数值为离群值，不参与后续计算。水平3、4、5实验室9单元数值为岐离值，该岐离值仍然参与后续计算。

**3.7.3 格拉布斯检验**

表9为对一个离群值情形的格拉布斯检验结果，结果显示水平3最大的单元平均值检验统计值为岐离值。

表9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（g/t） | 52.6 | 133.2 | 293.8 | 626.3 | 773.3 |
| 均值的标准差 | 1.456 | 2.068 | 4.423 | 8.834 | 8.465 |
| Gmax | 2.198 | 1.064 | 2.532 | 2.038 | 2.398 |
| 离群值(Y/N) | N | N | N | N | N |
| 岐离值(Y/N) | N | N | Y | N | N |
| Gmin | 1.305 | 1.934 | 1.492 | 1.607 | 1.689 |
| 离群值(Y/N) | N | N | N | N | N |
| 岐离值(Y/N) | N | N | N | N | N |
| G临界值 | 实验室数p=13时，G临界值：上1%点时为2.699；上5%点时为2.462。 |

再进行对两个离群值情形的格拉布斯检验，也没有离群值或岐离值。

**3.7.4 m、 Sr、 SR、 r与R的计算**

表10 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 6987.89 | 16242.52 | 39082.29 | 83346.08 | 102863.7 |
| T2 | 367399.4754 | 2162960.115 | 11486924 | 52239313 | 79564313 |
| T3 | 133 | 122 | 133 | 133 | 133 |
| T4 | 1405 | 1284 | 1405 | 1405 | 1405 |
| T5 | 144.5562623 | 549.7354364 | 1278.556 | 6469.138 | 7489.023 |
| Sr2 | 1.204635519 | 4.997594876 | 10.65464 | 53.90949 | 62.40853 |
| SL2 | 1.940615501 | 4.042005768 | 19.5612 | 72.06769 | 61.97073 |
| SR2 | 3.145251021 | 9.039600644 | 30.21583 | 125.9772 | 124.3793 |
| Sr | 1.0976 | 2.2355 | 3.2641 | 7.3423 | 7.9000 |
| SR | 1.7735 | 3.0066 | 5.4969 | 11.2240 | 11.1525 |
| r | 3.1 | 6.3 | 9.1 | 20.6 | 22.1 |
| R | 5.0 | 8.4 | 15.4 | 31.4 | 31.2 |
| 总平均值m | 52.5 | 133.1 | 293.8 | 626.7 | 773.4 |

**3.7.5 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大于重复性限（r），以大于重复性限（r）的情况不超过5%为前提。重复性限（r）按表11采用线性内插法或外延法求得。

表11 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAu/（g/t）* | 52.5 | 133.1 | 293.8 | 626.7 | 773.4 |
| *r/*（g/t） | 3.1 | 6.3 | 9.1 | 20.6 | 22.1 |

**3.7.6 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12数据采用线性内插法或外延法求得。

表 12 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAu/（g/t）* | 52.5 | 133.1 | 293.5 | 626.7 | 773.4 |
| *R/*（g/t） | 5.0 | 8.4 | 15.4 | 31.4 | 31.2 |

**3.8结论**

 经过13家实验室试验验证，方法适用于粗银中金含量的测定，测定范围：50.0 g/t～800.0g/t。方法简单，操作方便,可作为行业标准方法推广使用。

**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。

**5 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

无

**6 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。

**9 废止现行有关标准的建议**

 无

**10 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粗银中金元素的检测，对生产和贸易有重要的意义