**废电路板化学分析方法**

**第1部分：铜量的测定 碘量法**

**编制说明**

**（预审稿）**

**江西瑞林稀贵金属科技有限公司**

**2019年10月**

**废电路板化学分析方法**

**第1部分：铜量的测定 碘量法**

**编制说明**

**1 任务来源**

根据有色金属标准化技术委员会 “关于印发2018年有色金属协会标准计划项目的通知”（中色协科字[2018]165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《废电路板化学分析方法》等9项标准任务落实会会议的通知（有色标秘〔2019〕21号）”及相关会议纪要的文件精神，确定《废电路板化学分析方法 第1部分： 铜量的测定 碘量法》由江西瑞林稀贵金属科技有限公司起草，深圳市格林美股份有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司为一验单位，金川集团股份有限公司、桂林矿产地质研究院、金隆铜业有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司为二验单位。项目计划编号：中色协科字[2018]165号2018-067-T/CNIA，完成年限为2019年。

**2 标准编写原则和编写格式**

本标准是根据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。

**3 标准编写的目的和意义**

近年来，科技发展日新月异，电子产品的更新换代频率不断加快，导致电子废物与日俱增。目前我国已经成为世界较大的电器电子产品生产国和消费国，同时也是世界较大的电子废物处理处置国。其中废电路板属于废弃电器电子产品的核心部件，富含铜、金、银、铂、钯、锡等有价金属，属于高利用价值的再生资源。由此，废电路板现已成为回收铜、金、银等有价金属的原料进入贸易市场。

然而，当前国内市场有关废电路板的交易没有一个成熟可循的市场规则和环境，交易价格往往是通过买卖双方之间的协议来达成。这种无序、简单、甚至有些混乱交易模式，具有随意性、盲目性和无程序性，不仅体现不出废电路板的市场价值，而且严重地影响到废电路板的回收、利用及可持续发展。

此外，废电路板广泛来源于电脑、电视机、冰箱、洗衣机、电话机等电器设备。使用功能不同，其内部成分和构造的差别非常大，即便是同一类设备上的废电路板，也因其制造年份、品牌的不同，其中所含的金属成分亦不相同。而且市场上所回收的废电路板是以不同类别物料混合状态存在，成分呈现出复杂性和不均匀性，采用传统的取样、制样及分析方法准确测定其铜的含量必然存在着诸多困难。目前国内还没有一个统一的化学分析方法来对废电路板中铜含量进行检测。综上所述，有必要建立一种测定废电路板中铜含量的标准方法，对指导生产和市场交易具有重要的现实意义。

**4 国内外有关情况**

4.1 国内外标准情况

目前国内外对铜含量在5.0%～99.9%的检测方法主要是采用碘量法和电解法。现有有关测定铜的部分国内标准分析方法如表1所示：

表1 现有有关部分国内标准分析方法

|  |  |
| --- | --- |
| 现有有关部分国内标准分析方法 | 测定范围 |
| 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》 | 97.50%～99.70% |
| YS/T 716.1-2009《黑铜化学分析方法 第1部分：铜量的测定 硫代硫酸钠滴定法》 | 80.00%～95.00% |
| YS/T 910-2013《黄铜中铜量的测定 碘量法》 | 50.00%～97.00% |
| GB/T 5121.1-2008《铜及铜合金化学分析方法 第1部分：铜含量的测定》 | >99.00%～99.98% |
| 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》 | 13.00%～50.00% |
| YS/T 745.1-2010《铜阳极泥化学分析方法 第一部分：铜量的测定 碘量法》 | 5.00%～27.00% |

4.2 国内外标准的适用性

目前，国内外没有关于废电路板中铜量的测定标准方法。由于废电路板其成分复杂和不均匀性的特性，采用传统的取样、制样及分析方法准确测定其铜的含量必然存在着诸多困难。已申请立项的《废电路板取样、制样方法》标准，采用将废电路板样品进行破碎、分选成金属和非金属（树脂粉末）两个样品：金属样品入炉熔融后浇铸成铜锭（A样）和铜渣（B样）；非金属（即树脂粉）打磨（C样），经上述制样流程得到的A、B、C试样中主要共存元素及含量范围分别如表2。

表2废电路板中各试样主要共存元素及含量范围

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样  类别 | 主要金属元素及含量范围 | | | | | | | | |
| Cu  /% | Au  (g/t) | Ag  (g/t) | Sn  /% | Fe  /% | Pb  /% | Zn  /% | Ni  /% | Al  /% |
| A样 | 50.0～80.0 | 4～260 | 350～2200 | 5.0～8.0 | 10.0～17.0 | 0.6～2.0 | 0.5～1.0 | 0.2～2.0 | 0.2～1.0 |
| B样 | 20.0～45.0 | 4～200 | 250～900 | 5.0～9.0 | 7.0～15.0 | 0.9～5.0 | 0.9～3.0 | 0.5～2.0 | 5.0～15.0 |
| C样 | 5.0～15.0 | 5～220 | 150～1000 | 2.0～5.0 | 3.0～8.0 | 0.3～4.0 | 0.5～3.0 | 0.2～0.5 | 3.0～8.0 |
| 废电路板 | 9.0～22.0 | 4～200 | 180～1000 | 2.5～5.5 | 4.0～8.5 | 0.4～4.0 | 0.5～3.0 | 0.2～0.7 | 3.0～6.0 |

由此可以看出，上述表1现有有关测定铜的标准分析方法，其测定范围不仅无法覆盖废电路板各试样中表2铜的含量，而且废电路板各试样组分与粗铜、黑铜、铜及铜合金、铜精矿及铜阳极泥等有较大的差异，如铜锭（A样）、铜渣（B样）及树脂粉末（C样）中铜含量分别在50.0%～80.0%、20.0%～45.0%及5.0%～15.0%之间，其中锡等杂质含量均较高；树脂粉末（C样）含有大量的树脂粉等。因此，表1所述现有有关测定铜的标准方法，其相应的分析方法不能满足废电路板中铜量的分析，新制定的分析方法主要针对废电路板中铜量的测定。

未发现知识产权方面的问题。

**5 主要工作过程**

**5.1 标准立项申报**

在2018年10月全国有色标准化技术委员会合肥年会上讨论通过了立项建议书、方法草案及立项报告，决定以协会标准申报。

**5.2 任务落实**

2019年3月27～29日在湖南株洲召开了《废电路板化学分析方法》标准任务落实会，会议形成的纪要及参加起草单位分工表见（有色标秘〔2019〕21号）。

**注：**“废电路板化学分析方法 第1部分：铜含量的测定 硫代硫酸钠滴定法”更改为废电路板化学分析方法 第1部分：铜量的测定 碘量法;

**5.3 起草验证试验**

本标准编制采用行业内书面调研与行业内代表企业现场调研相结合的方式开展标准资料的收集与整理工作，其中以现场调研和各单位反馈意见为主，汇集企业专家研讨意见。在广泛调研的基础上完成标准文本、试验报告、标准编制说明和预审稿。

5.3.1 起草单位在接到标委会任务后，对国内主要不同类型的废电路板进行了样品调研，并收集样品对其各试样中铜及主要共存元素的含量进行了分析测定（见表2），拟定铜的测定范围为：6.00%～25.00%。

5.3.2 对已申请立项的《废电路板取样、制样方法》标准草案制备的A样、B样、C样及D样进行摸底试验形成了分析方法标准草案。

5.3.3 开展书面调研和现场调研：

1）、2019年4月16日将《分析方法 标准草案》和意见征求表发送到各一验单位进行书面调研；

2）、2019年4月17至19日分别前往大冶有色金属集团控股有限公司及深圳市格林美股份有限公司现场调研。

5.3.4 收到的《分析方法 标准草案》反馈意见及处理见附件4。

5.3.5 起草单位进行了样品分解试验、锡对碘量法测铜的干扰试验、消除锡的干扰试验、分析方法的选择试验、条件实验、混合杂质元素的干扰、样品精密度实验和加标回收试验。

5.3.6 编制完成了《废电路板化学分析方法 第1部分： 铜量的测定 碘量法》标准文本及试验报告，并于2019年8月分别发往各一验单位。

5.3.7 预审前收到的试验报告征求意见汇总及处理见附件5。

**5.4 预审稿**

在起草试验和验证试验的基础上编制了预审稿。

《废电路板化学分析方法 第1部分 铜量的测定 碘量法》预审稿见附件1。

**6 实验部分**

《废电路板化学分析方法 第1部分 铜量的测定 碘量法》试验报告见附件2。

**7 协同试验**

7.1 样品的准备

根据收集到的废电路板物料，准备了铜含量范围在11.60%~21.00%的3个水平样品，样品的基本情况见附件3中表1。分析样品按照已申请立项的《废电路板取样、制样方法》标准制样，分别得到A、B、C样。A样全量通过2 mm标准筛，再用0.44 mm标准筛筛分成筛上、筛下；B样全量通过2 mm标准筛，再用0.44 mm标准筛筛分成筛上、筛下；C样全量通过0.2mm标准筛。

7.2 精密度试验

在精密度试验方面，参加起草的9个实验室（见表3）分别对3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3。

表3 协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 江西瑞林稀贵金属科技有限公司 |
| 2 | 深圳市格林美股份有限公司 |
| 3 | 大冶有色金属集团控股有限公司 |
| 4 | 褔建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 5 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 6 | 金川集团股份有限公司 |
| 7 | 桂林矿产地质研究院 |
| 8 | 金隆铜业有限公司 |
| 9 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |

7.3 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4数据采用线性内插法求得：

表4 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ωCu/% |  |  |  |
| r/% |  |  |  |

7.4 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5数据采用线性内插法求得：

表5 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ωCu/% |  |  |  |
| R/% |  |  |  |

附件1

预审稿

**前 言**

XX/T XXXX-20XX《废电路板化学分析方法》分为以下2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 火试金法。

本部分为XX/T XXXX-20XX的第1部分。

本部分按照GB/T1.1-2009给出的规则起草。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）提出并归口。

本标准负责起草单位：江西瑞林稀贵金属科技有限公司。

本部分起草单位：江西瑞林稀贵金属科技有限公司。

本部分参加起草单位：深圳市格林美股份有限公司、大冶有色金属集团控股有限公司、褔建紫金矿冶测试技术有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、金川集团股份有限公司、桂林矿产地质研究院、金隆铜业有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司。

本部分主要起草人：

废电路板化学分析方法

第1部分:铜量的测定 碘量法

**1 范围**

本部分规定了废电路板中铜含量的测定方法。

本部分适用于废电路板中铜含量的测定。测定范围： 6.00%～25.00%。

**2 方法提要**

试料用硝酸溶解，使锡生成偏锡酸沉淀，用慢速滤纸过滤，滤液加溴氧化三价砷和锑，用乙酸铵溶液调节酸度，氟化氢铵掩蔽铁，在pH=3.0～4.0的微酸性溶液中，加入碘化钾与二价铜作用，析出的碘以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定，滤渣中铜量用原子吸收光谱法补正。

**3 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。

3.1 纯铜片（ωCu≥99.999%）: 将纯铜片放入微沸的冰乙酸（3.14）中，微沸1min，取下，冷却，将纯铜片从冰乙酸（3.14）中取出，用煮沸并冷却的水冲洗两次以上，再用无水乙醇（3.4）冲洗两次，在50℃±5℃烘箱中烘4min,冷却，置于磨口瓶中备用。

3.2 无水碳酸钠。

3.3 碘化钾。

3.4 无水乙醇。

3.5 盐酸（1.19g/mL）。

3.6 硝酸（1.42g/mL）。

3.7 硝酸（1+1）。

3.8 硝酸（1+99）。

3.9 硫酸（1.84g/mL）。

3.10 硝硫混酸：在冷却下，将300mL硫酸（3.9）沿杯壁缓慢加入到700mL硝酸（3.6）中，边加边搅拌，混匀，冷却后备用。

3.11 溴饱和溶液。

3.12 过氧化氢（30%）。

3.13 冰乙酸（1.05g/mL）。

3.14 冰乙酸（1+3）。

3.15 三氯化铁溶液（100g/L）。

3.16 碘溶液（约0.05mol/L）。

3.17 氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。

3.18 淀粉溶液（5g/L）。

3.19 乙酸铵溶液（300g/L）: 称取300g乙酸铵，置于1000mL烧杯中，加入500mL水和333mL冰乙酸（3.13），溶解后，用水稀释至1000mL，混匀，此溶液pH约为5。

3.20 硫氰酸钾溶液（200g/L）: 称取20g硫氰酸钾于400mL烧杯中，加水溶解并稀释至100mL。加入2g碘化钾（3.3），摇动，溶解，加入2mL淀粉溶液（3.18），边摇边滴加碘溶液（3.16）至恰好蓝色，再用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色刚好消失。

3.21 硫氰酸钾溶液（100g/L）：称取10g硫氰酸钾于400mL烧杯中，以下操作同（3.20）进行。

3.22 硫代硫酸钠标准滴定溶液[c(Na2S2O3·5H2O)≈0.1mol/L]

3.22.1 配制:

称取250g硫代硫酸钠(Na2S2O3·5H2O)，置于1000mL烧杯中，加入2g无水碳酸钠（3.2），加500mL水溶解，移入10L棕色试剂瓶中，用煮沸并冷却的蒸馏水稀释至约10L，加入1mL三氯甲烷，充分摇动，静置两周。使用时过滤至棕色下口瓶中，混匀，静置2h以上，遮光保存。

3.22.2 标定：

称取2.500g（精确至0.00001g）处理过的纯铜片（3.1）四份，分别置于500mL三角烧杯中，缓慢加入40mL硝酸（3.7），盖上表面皿，置于电热板低温处，加热使其完全溶解，取下，用水洗涤表皿及杯壁，冷却至室温。将溶液移入500mL容量瓶中，用水洗涤烧杯，洗液并入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取50.00mL试液置于500mL三角烧杯中，以下按6.4.3～6.4.4与测定试料同时进行。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的实际浓度：



………………………………………（1）

式中：

c——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

ω——纯铜片的质量分数，单位为百分数（%）；

r——纯铜片溶液分取比；

V1——标定时,滴定纯铜溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V0——试剂空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m1——纯铜片的质量，单位为克（g）；

M——铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），[M(Cu)=63.546]。

平行标定四份，其极差值不大于0.0010 mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

3.23硫代硫酸钠标准滴定溶液[c(Na2S2O3·5H2O)≈0.05 mol/L]

3.23.1 配制：

3.23.2 称取125g硫代硫酸钠(Na2S2O3·5H2O)，置于1000mL烧杯中，以下操作同（3.22.1）进行。

3.23.2 标定：

称取1.250g（精确至0.00001g）处理过的纯铜片（3.1）四份，分别置于500mL三角烧杯中，以下操作同（3.22.2）进行。

按公式（1）计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度。

平行标定四份，其极差值不大于6×10-5 mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

3.24 硫代硫酸钠标准滴定溶液[c(Na2S2O3·5H2O)≈0.016 mol/L]

3.24.1 配制：

称取40.0g硫代硫酸钠(Na2S2O3·5H2O)，置于1000mL烧杯中，以下操作同（3.22.1）进行。

3.24.2 标定：

称取0.380g（精确至0.00001g）纯铜片（3.1）四份，分别置于500mL三角烧杯中，以下操作同（3.22.2）进行。

按公式（1）计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度。

平行标定四份，其极差值不大于5×10-5 mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

3.25 铜标准贮存溶液：称取1.00000g纯铜片（3.1），置于500mL三角烧杯中，缓慢加入40mL硝酸（3.7），盖上表面皿，置于电热板低温处，加热使其完全溶解，取下，用水洗涤表面皿及杯壁，冷至室温。将溶液移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铜。

3.26 铜标准溶液：移取10.00mL铜标准贮存溶液（3.25），置于100mL容量瓶中，加入4mL硝酸（3.7），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100µg铜。

**4 仪器**

原子吸收光谱仪，附铜空心阴极灯。

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，铜的特征浓度应不大于0.042µg/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标准溶液平均吸光度的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与最低段吸光度的差值之比不小于0.8。

**5 试样**

分析试样:A样全量通过2 mm标准筛，再用0.44 mm标准筛筛分成筛上、筛下；B样全量通过2 mm标准筛，再用0.44 mm标准筛筛分成筛上、筛下；C样全量通过0.2mm标准筛。

**6 分析步骤**

6.1 试料

按表1称取试料，精确至0.0001g。

表1 试料量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试料含铜质量分数（%）  /试料类别 | 称量方式 | 试料量/g | 加入碘化钾  /g | 使用硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度/ mol/L | 硫氰酸钾溶液的浓度/g/L |
| ≧43.0%～85.0%/A样 | 按筛分后的质量比合称 | 3.00 | 3g～4g | 0.1（3.22） | 200g/L（3.20） |
| ≧16.0%～43.0%/B样 | 按筛分后的质量比合称 | 3.00 | 2g～3g | 0.05（3.23） | 100g/L（3.21） |
| ≧5.0%～16.0%//C样 | 直接称取 | 2.50 | 2g～3g | 0.016（3.24） | 100g/L（3.21） |

6.2 测定次数

独立地进行（至少）两次测定，取其平均值。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料（6.1）置于500mL三角烧杯中，加入少量水润湿，缓慢加入50mL硝酸（3.7），盖上表面皿，待反应停止后，置于电热板上低温加热使其溶解至无棕红色烟冒出。加约30mL热水,滤纸浆少许，煮沸至无棕红色烟冒出，于80℃～90℃温度下放置约30min使偏锡酸析出并驱除黄烟，取下，稍冷。

6.4.2 用慢速滤纸过滤，滤液用500mL容量瓶承接，用热硝酸溶液（3.8）洗烧杯及沉淀3～4次，洗液并入容量瓶中，用硝酸溶液（3.8）稀释至刻度，混匀。移取50.00mL试液，置于500mL三角烧杯中。残渣中铜量按6.5补正。

6.4.3 加入2mL溴饱和溶液（3.11），置于电热板低温处，加热蒸至溶液体积约为5mL，加入10mL盐酸（3.5），蒸至约5mL，再加入5mL盐酸（3.5）待无红烟，取下，稍冷，加入过氧化氢（3.12）3mL，待反应平静后，继续放于电热板低温处蒸至溶液体积约为2mL，取下，用30mL水吹洗杯壁，煮沸，取下，冷至室温。

6.4.4 加入1～1.5mL三氯化铁溶液（3.15）， 滴加乙酸铵溶液（3.19）至红色不再加深并过量2mL，然后滴加氟化氢铵饱和溶液(3.17)至红色消失并过量1mL，用水冲洗杯壁，混匀。按表1加入碘化钾，摇动溶解，立即按表1用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色，加入5mL淀粉溶液（3.18），继续滴定至浅蓝色，按表1加入5mL硫氰酸钾溶液，摇动，待吸附的碘释出来后，继续滴定至淡蓝色消失即为终点。

6.5残渣补正

6.5.1 试液的制备

将6.4.2中的滤渣连同滤纸一起放入原三角烧杯中，加入盐酸（3.5）20mL，盖上表面皿，置于电热板上加热溶解5～10分钟左右，加入15mL硝硫混酸（3.10），加热并蒸发至冒硫酸烟使滤纸碳化和偏锡酸溶解。如在冒烟时溶液呈现深褐色，表示滤纸未碳化完全。再缓慢多次滴加硝硫混酸（3.10），并蒸发冒尽浓白烟至湿盐状，取下冷却。加入10mL盐酸（3.5）、5mL过氧化氢（3.12），待反应平静后，置于电热板上加热溶解盐类，并蒸发至约为5mL，补加盐酸（3.5）(A样：加10mL；B、C样：加20mL)，吹水至30mL,加热煮沸，取下冷却，将溶液移入（A样：100mL；B、C样：200mL）容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置或干过滤。

6.5.2 测定

使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪（4）波长324.7nm处，与测定系列标准溶液同时以水调零，测量试液及随同试料空白溶液中铜的吸光度，由工作曲线计算出铜的质量浓度（）。

6.5.3 工作曲线的绘制

准确移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铜标准溶液（3.26）分别置于一组100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（3.5），用水稀释至刻度，混匀。在仪器最佳条件下，测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以铜的质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

6.6 分析结果的计算

6.6.1 试样中A、B、C的铜的含量以质量分数ωCu(A)、ωCu(B)、ωCu(C)计，数值以%表示，按公式（2）计算：

 …………………（2）

式中:

x——分别表示A、B和C；

c——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

——从工作曲线上查出相应的试液中铜的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）。

r ——试料溶液分取比；

V2——滴定试料溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V0——试剂空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V3——残渣铜溶液总体积，单位为毫升（mL）；

m0——试料的质量，单位为克（g）；

M ——铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），[M(Cu)=63.546]。

所得结果表示至小数点后二位。

6.6.2 铜的含量以质量分数ωCu计，数值以%表示，按公式（3）计算：

 ……………………（3）

式中：

mA、mB、mC及mF—分别表示试样中A、B、C及分拣的质量，单位为千克（㎏）；

所得结果表示至小数点后二位。

**7精密度**

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之值不超过重复性限（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或外延法求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ωCu/% |  |  |  |
| r/% |  |  |  |

7.2 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

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ωCu/% |  |  |  |
| R/% |  |  |  |

附件2

**废电路板化学分析方法**

**第1部分：铜量的测定 碘量法**

**试验报告**

**1 试验部分**

**1.1 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去离子水或蒸馏水或相当纯度的水。

1.1.1 纯铜片（ωCu≥99.999%）: 将纯铜片放入微沸的冰乙酸（1.1.17）中，微沸1min，取下，冷却，将纯铜片从冰乙酸（1.1.17）中取出，用煮沸并冷却的水冲洗两次以上，再用无水乙醇（1.1.5）冲洗两次，在50℃±5℃烘箱中烘4min,冷却，置于磨口瓶中备用。

1.1.2 纯金属锡（ωSn≥99.99%）。

1.1.3 碘化钾。

1.1.4 无水碳酸钠。

1.1.5 无水乙醇。

1.1.6 盐酸（1.19g/mL）。

1.1.7 盐酸（1+1）。

1.1.8 硝酸（1.42g/mL）。

1.1.9 硝酸（1+1）。

1.1.10 硝酸（1+99）。

1.1.11 硫酸（1.84g/mL）。

1.1.12 硝硫混酸：在冷却下，将300mL硫酸（1.1.11）沿杯壁缓慢加入到700mL硝酸（1.1.8）中，边加边搅拌，混匀，冷却后备用。

1.1.13 氢溴酸（1.42g/mL）。

1.1.14 溴饱和溶液。

1.1.15 过氧化氢（30%）。

1.1.16 冰乙酸（1.05g/mL）。

1.1.17 冰乙酸（1+3）。

1.1.18 三氯化铁溶液（100g/L）。

1.1.19 碘溶液（约0.05mol/L）。

1.1.20 氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。

1.1.21 淀粉溶液（5g/L）。

1.1.22 乙酸铵溶液（300g/L）: 称取300g乙酸铵，置于1000mL烧杯中，加入500mL水和333mL冰乙酸（1.1.16），溶解后，用水稀释至1000mL，混匀，此溶液pH约为5。

1.1.23 硫氰酸钾溶液（200g/L）: 称取20g硫氰酸钾于400mL烧杯中，加水溶解并稀释至100mL。加入2g碘化钾（1.1.3），摇动，溶解，加入2mL淀粉溶液（1.1.21），边摇边滴加碘溶液（1.1.19）至恰好蓝色，再用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色刚好消失。

1.1.24 硫氰酸钾溶液（100g/L）：称取10g硫氰酸钾于400mL烧杯中，以下操作同（1.1.23）进行。

1.1.25 硫代硫酸钠标准滴定溶液[c(Na2S2O3·5H2O)≈0.1mol/L]

1.1.25.1 配制:

称取250g硫代硫酸钠(Na2S2O3·5H2O)，置于1000mL烧杯中，加入2g无水碳酸钠（1.1.4），加500mL水溶解，移入10L棕色试剂瓶中，用煮沸并冷却的蒸馏水稀释至约10L，加入1mL三氯甲烷，充分摇动，静置两周。使用时过滤至棕色下口瓶中，混匀，静置2h以上，遮光保存。

1.1.25.2 标定：

称取2.500g（精确至0.00001g）处理过的纯铜片（1.1.1）四份，分别置于500mL三角烧杯中，缓慢加入40mL硝酸（1.1.9），盖上表面皿，置于电热板低温处，加热使其完全溶解，取下，用水洗涤表皿及杯壁，冷却至室温。将溶液移入500mL容量瓶中，用水洗涤烧杯，洗液并入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取50.00mL试液置于500mL三角烧杯中，以下按本文分析步骤3.2.3～3.2.4与测定试料同时进行。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的实际浓度：



………………………………………（1）

式中：

c——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

ω——纯铜片的质量分数，单位为百分数（%）；

r——纯铜片溶液分取比；

V1——标定时,滴定纯铜溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

三角烧杯中，缓慢加入40mL硝酸（1.1.9），盖上表面皿，置于电热板低温处，加热使其完全溶解，取下，用水洗涤表面皿及杯壁，冷至室温。将溶液移入500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

1.1.30 铜标准贮存溶液：称取1.00000g纯铜片（1.1.1），置于500mL三角烧杯中，缓慢加入40mL硝酸（1.1.9），盖上表面皿，置于电热板低温处，加热使其完全溶解，取下，用水洗涤表面皿及杯壁，冷至室温。将溶液移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铜。

1.1.31 铜标准溶液：移取10.00mL铜标准贮存溶液（1.1.30），置于100mL容量瓶中，加入4mL硝酸（1.1.9），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100µg铜。

1.1.32 锡标准溶液：称取2.000g（精确至0.0001g）高纯金属锡（质量分数不小于99.99%）于400mL高型烧杯中，加100mL盐酸（1.1.7），盖上表面皿，低温溶解，用盐酸（1+9）移入1000mL容量瓶并稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含锡2.0mg。

1.1.33 尿素。

**1.2 仪器及设备**

1.2.1 天平，感量0.001g，量程不小于500g。

1.2.2 天平，感量0.0001g。

1.2.3 天平，感量0.00001g。

1.2.4 原子吸收光谱仪，附铜空心阴极灯。

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，铜的特征浓度应不大于0.042µg/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标准溶液平均吸光度的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与最低段吸光度的差值之比不小于0.8。

**1.3 试验方法**

1.3.1 移取50.00mL铜标准溶液（1.1.28）及50.00mL铜标准溶液（1.1.29），分别置于500mL三角烧杯中，以下按本文分析步骤（3.2.3～3.2.4）进行。

1.3.2 称取3.00g（精确到0.0001g）处理过的纯铜片（1.1.1），置于500mL锥形烧杯中，缓慢加入40mL硝酸（1+1），盖上表皿，待反应停止后，置于电热板上低温加热使其完全溶解。取下，用水洗涤表皿及杯壁，冷至室温。

1.3.3 称取一定量（精确至0.00001g）处理过的纯铜片（1.1.1），分别置于500mL三角烧杯中，缓慢加入30mL硝酸（1+1），盖上表皿，待剧烈反应停止后，置于电热板低温加热至完全溶解，取下,冷却，分别加入不同量的锡标准溶（1.1.32），于电热板上低温蒸至溶液体积约为1mL。用30mL水吹洗杯壁，煮沸，取下，加入1g尿素，混匀，冷至室温。以下按本文分析步骤（3.2.4）进行。

1.3.4 称取一定量处理过的纯铜片（1.1.1），置于500mL三角烧杯中，加入纯金属锡（ωSn≥99.99%），以下按本文分析步骤（3.2～3.3）进行测定铜。另移取分离锡后的滤液，在稀盐酸介质中用ICP-AES法测定锡。

1.3.5 称取一定量（精确至0.00001g）处理过的纯铜片（1.1.1），置于500mL三角烧杯中，加入杂质元素，As、Bi加入的是标准溶液（介质：为硝酸），其它各元素均以金属标准物质（ω≥99.99%）加入，以下按本文分析步骤（3.2～3.3）进行操作。

**2 结果与讨论**

**2.1 硝酸浓度的选择**

按试验方法（1.3.2），改变硝酸的浓度，观察试样溶解情况，试验结果如表1。

表1 不同浓度的硝酸选择（n=5）

|  |  |
| --- | --- |
| 硝酸和水体积比（40mL） | 反应速度快慢 |
| 1+0 | 剧烈、飞溅 |
| 1+1 | 快速 |
| 1+2 | 慢 |
| 1+3 | 缓慢 |
| 1+4 | 很慢 |

由表3可以看出，采用硝酸（1+1）溶解试样，反应的速度比较合适，因此

试验中选用硝酸（1+1）溶解试样。

**2.2 硝酸（1+1）加入量的选择**

按试验方法（1.3.2），改变加入硝酸（1+1）的量，观察试样溶解情况。试验结果如表2。

表2 硝酸（1+1）加入量的影响 （n=5）

|  |  |
| --- | --- |
| 加入的量（mL） | 溶解效果 |
| 10 | 部分未溶解 |
| 20 | 部分未溶解 |
| 30 | 溶解 |
| 40 | 溶解 |
| 50 | 溶解 |
| 60 | 溶解 |

由表2可以看出，加入30mL、40mL、50mL、60mL可以溶解试样，考虑实际废电路板（A、B、C）样品中杂质元素较高，因此，试验中选择硝酸（1+1）的加入量为50mL。

**2.3 锡对碘量法测定铜的干扰试验**

按试验方法（1.3.3）进行，并计算铜的回收率，考察锡对碘量法测定铜的影响。试验结果见表3、表4、表5。

表3 锡对碘量法测铜的干扰试验（n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验编号 | 加入铜的质量  /g | 加入锡的质量/mg | 测得铜的质量  /g | 铜的回收率  /% |
| 1 | 0.20038 | 0 | 0.20041 | 100.01 |
| 2 | 0.20098 | 1.5 | 0.20072 | 99.87 |
| 3 | 0.19993 | 5 | 0.19947 | 99.77 |
| 4 | 0.20078 | 10 | 0.20020 | 99.71 |
| 5 | 0.20114 | 20 | 0.20026 | 99.56 |
| 6 | 0.20055 | 30 | 0.19941 | 99.43 |
| 7 | 0.20052 | 35 | 0.19905 | 99.27 |

表4 锡对碘量法测铜的干扰试验（n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验编号 | 加入铜的质量  /g | 加入锡的质量/mg | 测得铜的质量  /g | 铜的回收率  % |
| 8 | 0.08380 | 0 | 0.08381 | 100.01 |
| 9 | 0.08362 | 3 | 0.08349 | 99.84 |
| 10 | 0.08414 | 5 | 0.08399 | 99.82 |
| 11 | 0.08367 | 10 | 0.08346 | 99.75 |
| 12 | 0.08416 | 15 | 0.08386 | 99.64 |
| 13 | 0.08363 | 20 | 0.08316 | 99.44 |
| 14 | 0.08398 | 25 | 0.08340 | 99.31 |

表5 锡对碘量法测铜的干扰试验（n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验编号 | 加入铜的质量/g | 加入锡的质/mg | 测得铜的质量/g | 铜的回收率/% |
| 15 | 0.03025 | 0 | 0.03026 | 100.03 |
| 16 | 0.03031 | 2 | 0.03026 | 99.84 |
| 17 | 0.03052 | 4 | 0.03040 | 99.61 |
| 18 | 0.03042 | 6 | 0.03027 | 99.47 |
| 19 | 0.03059 | 8 | 0.03037 | 99.28 |
| 20 | 0.03067 | 10 | 0.03037 | 99.02 |

由表3、表4、表5可以看出，测试液中铜与锡共存的质量比例不同，其锡对铜干扰的程度不一样。测试液中锡的质量大于1.5mg使铜的回收率偏低。

**2.3 消除锡的干扰试验**

按试验方法1.3.4进行，并分别计算铜的回收率和滤液中锡的残留量，考察除锡的效果，试验结果见表6。

表6 消除锡的干扰试验（n=3）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验编号 | 加入铜的质量/g | 加入锡的质量/g | 测得铜的质量/g | 铜的回收率  /% | 测得滤液中  锡的质量/mg | 滤液中锡的  残留率/% |
| 1 | 2.49574 | 0.3502 | 2.49649 | 100.03 | 0.61 | 0.17 |
| 2 | 2.23048 | 0.3074 | 2.23206 | 100.07 | 0.62 | 0.20 |
| 3 | 2.00256 | 0.2402 | 2.00116 | 99.93 | 0.53 | 0.22 |
| 4 | 1.00014 | 0.1501 | 1.00004 | 99.99 | 0.18 | 0.12 |
| 5 | 0.25110 | 0.1252 | 0.25113 | 100.01 | 0.13 | 0.10 |
| 6 | 0.12497 | 0.0902 | 0.12493 | 99.97 | 0.20 | 0.22 |

由表6可以看出，铜的回收率在99.93%～100.07%之间，表明除锡效果良好。

**2.4 分析方法的选择**

根据《废电路板取制样方法》标准制样方法，制备的A、B、C各试样主要共存元素及含量，加入的铜、杂质元素及质量见表7， As、Bi加入的是标准溶液（介质：为硝酸），其它各元素均以金属标准物质（ω≥99.99%）加入，采用以下3种方法进行分析测定：

方法1按本文拟定的分析方法；

方法2按YS/T 716.1-2009 《黑铜化学分析方法 第1部分：铜量的测定 硫代硫酸钠滴定法》进行分析测定﹝注：按标准方法溶样，需补加20mL盐酸（1.1.6）溶液才能澄清﹞；

方法3按方法2溶解试样，移取50.00mL,置于500三角烧杯中，蒸至约5mL,以下按YS/T 745.1-2010 《铜阳极泥化学分析方法 第一部分：铜量的测定 碘量法》进行分析测定。试验结果见表7。

由表7结果可以看出，铜的回收率：方法1为99.98%～100.02%；方法2为99.83%～99.92%；方法3为99.72%～99.77%。试验中发现：方法2，移取50.00mL蒸至小体积出现白色沉淀，蒸至约1mL呈湿盐状凝固，用乙酸铵溶液调酸度，加入氟化氢铵饱和溶液过量1mL,溶液有乳白色沉淀生成，滴定终点，标定、试样均返色较快；方法3，加入第二次氢溴酸蒸至小体积易溅跳，加硫酸冒烟溅跳严重，不易掌握，而且，需用剧毒试剂氢溴酸。由试验现象及试验结果表明，方法1最佳，因此，选择分析方法为方法1。

表7 分析结果比对

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 类别 | 加入铜的质量/g | 杂质元素及质量/g | | | | | | | | | 测得铜的质量/g | 铜的回收率/% |
| Sn | Fe | Pb | Zn | Ni | Al | Sb | As | Bi |
| 方法  1 | 1.00014 | 150 | 300 | 120 | 75 | 15 | 200 | 2 | 0.2 | 2 | 1.00024 | 100.01 |
| 1.00036 | 150 | 300 | 120 | 75 | 15 | 200 | 2 | 0.2 | 2 | 1.00018 | 99.98 |
| 2.25019 | 210 | 350 | 30 | 90 | 15 | 30 | 2 | 0.2 | 2 | 2.25026 | 100.00 |
| 2.24993 | 210 | 350 | 30 | 90 | 15 | 30 | 2 | 0.2 | 2 | 2.25039 | 100.02 |
| 方法  2 | 1.00052 | 150 | 300 | 120 | 75 | 15 | 200 | 2 | 0.2 | 2 | 0.99918 | 99.87 |
| 1.00012 | 150 | 300 | 120 | 75 | 15 | 200 | 2 | 0.2 | 2 | 0.99842 | 99.83 |
| 2.24998 | 210 | 350 | 30 | 90 | 15 | 30 | 2 | 0.2 | 2 | 2.24728 | 99.88 |
| 2.24996 | 210 | 350 | 30 | 90 | 15 | 30 | 2 | 0.2 | 2 | 2.24809 | 99.92 |
| 方法  3 | 1.00052 | 150 | 300 | 120 | 75 | 15 | 200 | 2 | 0.2 | 2 | 0.99785 | 99.73 |
| 1.00012 | 150 | 300 | 120 | 75 | 15 | 200 | 2 | 0.2 | 2 | 0.99735 | 99.72 |
| 2.24998 | 210 | 350 | 30 | 90 | 15 | 30 | 2 | 0.2 | 2 | 2.24459 | 99.76 |
| 2.24996 | 210 | 350 | 30 | 90 | 15 | 30 | 2 | 0.2 | 2 | 2.24481 | 99.77 |

**2.5 过氧化氢用量试验**

称取2.25000g（精确至0.00001g）处理过的纯铜片（1.1.1），置于500mL三角烧杯中，加入Sn0.21g、Fe0.36g、Al0.03g、Pb0.03g、Zn0.09g、Ni0.015g、As0.2mg、Sb2mg、Bi2mg，以下按试验方法（1.3.5）〔分取50.00mL滤液8份，分别置于一组500mL三角烧杯中，改变分析步骤（3.2.3）中过氧化氢（1.1.15）的加入量〕进行操作，试验结果见表8。

表8 过氧化氢用量对结果的影响 （n=3）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 过氧化氢的用/mL | 加入铜的质量/g | 测得铜的质量/g | 铜的回收率/% |
| 0 | 2.25000 | 2.24708 | 99.87 |
| 0 | 2.25000 | 2.25586 | 100.26 |
| 0 | 2.25000 | 2.24911 | 99.96 |
| 1 | 2.25000 | 2.24956 | 99.98 |
| 2 | 2.25000 | 2.25044 | 100.02 |
| 3 | 2.25000 | 2.25021 | 100.01 |
| 4 | 2.25000 | 2.24928 | 99.97 |
| 5 | 2.25000 | 2.24954 | 99.98 |

由表8结果可以看出，不加过氧化氢，铜的回收率为99.87%～100.26%，过氧化氢用量在1～5mL对结果无明显影响，为此，选用3mL。

**2.6 乙酸铵溶液用量对结果的影响**

移取50.00mL铜标准溶液（1.1.28）7份，分别置于一组500mL三角烧杯中，按试验方法(1.3.1)进行操作，改变乙酸铵溶液（1.1.22）的用量，分别用精密pH试纸（pH0.5—5.0）测量试液PH值，并进行滴定，结果见表9。

表9 乙酸铵溶液用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 乙酸铵溶液过量/mL | 测试液中铜的质量/g | 溶液  pH值 | 滴定终点  判断 | 测得铜的  质量/g | 铜的回收率/% |
| 0 | 0.25000 | 2.5～3.0 | 终点好判断 | 0.24990 | 99.96 |
| 0.5 | 0.25000 | 3.0～3.5 | 终点好判断 | 0.24995 | 99.98 |
| 1.0 | 0.25000 | 3.0～3.5 | 终点好判断 | 0.25015 | 100.06 |
| 1.5 | 0.25000 | 3.5～4.0 | 终点好判断 | 0.25003 | 100.01 |
| 2.0 | 0.25000 | 3.5～4.0 | 终点好判断 | 0.24998 | 99.99 |
| 2.5 | 0.25000 | 3.5～4.0 | 终点好判断 | 0.25015 | 100.06 |
| 3.0 | 0.25000 | 3.5～4.0 | 终点好判断 | 0.24995 | 99.98 |

由表9结果可以看出，为严格控制试液pH值为3～4，滴加乙酸铵溶液（1.1.22）使溶液红色不再加深并过量2mL即可。因乙酸铵溶液（1.1.22）的pH值偏大，加多了会使待测溶液pH值偏大。

**2.7 氟化氢铵饱和溶液用量对结果的影响**

移取50.00mL铜标准溶液（1.1.28）5份，分别置于一组500mL三角烧杯中，按试验方法(1.3.1)进行操作，改变氟化氢铵饱和溶液（1.1.20）的用量，并进行滴定，结果见表10。

表10 氟化氢铵饱和溶液用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 氟化氢铵饱和溶液  过量/mL | 测试液中铜的质量/g | 滴定终点  判断 | 测得铜的质量/g | 铜的回收率/% |
| 0 | 0.25000 | 终点无法判断 | / | / |
| 0.5 | 0.25000 | 终点好判断 | 0.25018 | 100.07 |
| 1.0 | 0.25000 | 终点好判断 | 0.25003 | 100.01 |
| 1.5 | 0.25000 | 终点好判断 | 0.24996 | 99.98 |
| 2.0 | 0.25000 | 终点好判断 | 0.25002 | 100.01 |

由表10结果可以看出，滴加氟化氢铵饱和溶液(1.1.20)至红色消失并过量1ml即可。氟化氢铵饱和溶液（1.1.20）加多了会使待测溶液pH值偏大。

**2.8 碘化钾用量对结果的影响**

移取50.00mL铜标准溶液（1.1.28）及50.00mL铜标准溶液（1.1.29）各5份，分别置于二组500mL三角烧杯中，按试验方法(1.3.1)进行操作，改变碘化钾（1.1.3）的用量，并进行滴定，结果分别见表11、表12。

表11 碘化钾用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 碘化钾的用量  /g | 测试液中铜的质量/g | 滴定终点  判断 | 测得铜的质量/g | 铜的回收率  /% |
| 1 | 0.25000 | 终点无法判断 | / | / |
| 2 | 0.25000 | 终点不好判断 | 0.24988 | 99.95 |
| 3 | 0.25000 | 终点好判断 | 0.25008 | 100.03 |
| 4 | 0.25000 | 终点好判断 | 0.25015 | 100.06 |
| 5 | 0.25000 | 终点好判断 | 0.25003 | 100.01 |

表12 碘化钾用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 碘化钾的用量/g | 测试液中铜的质量  /g | 滴定终点  判断 | 测得铜的质量/g | 铜的回收率/% |
| 0.5 | 0.12000 | 终点无法判断 | / | / |
| 1 | 0.12000 | 终点不好判断 | 0.11994 | 99.95 |
| 2 | 0.12000 | 终点好判断 | 0.11998 | 99.98 |
| 3 | 0.12000 | 终点好判断 | 0.12002 | 100.02 |
| 4 | 0.12000 | 终点好判断 | 0.11998 | 99.98 |

由表11、表12结果可以看出，当测试液中铜的质量为0.25g、0.12g,碘化钾用量分别为3g～5g、2g～4g，其终点好判断,结果稳定，铜的回收率分别在99.95%～100.06%、99.95%～100.02%之间。为防止I2挥发，必须加入足量的碘化钾，使之生成I3-离子,否则测得结果偏低。试验表明，当测试液中铜的质量为0.25g,选取加碘化钾3g～4g即可。当测试液中铜的质量为0.12g, 选取加碘化钾2g～3g即可。

**2.9 硫氰酸钾溶液用量对结果的影响**

移取50.00mL铜标准溶液（1.1.28）及50.00mL铜标准溶液（1.1.29）各6份，分别置于二组500mL三角烧杯中，按试验方法(1.3.1)进行操作，分别改变硫氰酸钾溶液（1.1.23及1.1.24）的用量，并进行滴定，结果分别见表13、表14。

表13 硫氰酸钾溶液用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫氰酸钾溶液（200g/L）的用量/mL | 测试液中铜的质量  /g | 滴定终点  判断 | 测得铜的量/g | 铜的回收率/% |
| 1 | 0.25000 | 终点无法判断 | / | / |
| 2 | 0.25000 | 终点不好判断 | 0.24970 | 99.88 |
| 3 | 0.25000 | 终点好判断 | 0.24991 | 99.96 |
| 4 | 0.25000 | 终点好判断 | 0.24998 | 99.99 |
| 5 | 0.25000 | 终点好判断 | 0.24996 | 99.98 |

表14 硫氰酸钾溶液用量对结果的影响（n=5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫氰酸钾溶液（100g/L）的用量/mL | 测试液中铜的质量/g | 滴定终点  判断 | 测得铜的质量/g | 铜的回收率/% |
| 1 | 0.12000 | 终点无法判断 | / | / |
| 2 | 0.12000 | 终点不好判断 | 0.11986 | 99.88 |
| 3 | 0.12000 | 终点好判断 | 0.11998 | 99.98 |
| 4 | 0.12000 | 终点好判断 | 0.11996 | 99.97 |
| 5 | 0.12000 | 终点好判断 | 0.12001 | 100.01 |

由表13、表14结果可以看出，硫氰酸钾的用量在3～5mL对结果无影响，但为了使褐红色的Cu2I2沉淀充分转化为溶解度更小的白色Cu2(SCN)2沉淀，克服Cu2I2对碘的吸附，硫氰酸钾用量选用5ml。

**2.10 混合杂质元素的干扰试验**

称取0.25g～2.250g（精确至0.00001g）处理过的纯铜片（ωCu≥99.999%）

5份，分别加入杂质元素及质量见表15， As、Bi加入的是标准溶液（介质：为硝酸），其它各元素均以金属标准物质（ω≥99.99%）加入，按试验方法（1.3.5）进行操作，测得铜的回收率见表15。

表15 混合杂质元素的干扰（n=3）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验  编号 | 加入铜的质量/g | 杂质元素及质量/mg | | | | | | | | | 测得铜的质量/g | 铜的回率  /% |
| Sn | Fe | Pb | Zn | Ni | Al | Sb | As | Bi |
| 1 | 0.25110 | 100 | 90 | 40 | 25 | 10 | 120 | 10 | 0.2 | 2 | 0.25113 | 100.01 |
| 2 | 1.00101 | 150 | 450 | 120 | 40 | 60 | 120 | 10 | 0.2 | 2 | 1.00071 | 99.97 |
| 3 | 1.50078 | 250 | 500 | 150 | 60 | 15 | 90 | 10 | 0.2 | 2 | 1.50111 | 100.02 |
| 4 | 2.00945 | 300 | 200 | 60 | 20 | 20 | 60 | 10 | 0.2 | 2 | 2.01005 | 100.03 |
| 5 | 2.24996 | 210 | 350 | 30 | 90 | 15 | 30 | 10 | 0.2 | 2 | 2.24951 | 99.98 |

由表15可知， Sn、Fe、Pb、Zn、Ni、Al、Sb、As、Bi杂质元素及质量的共同加入后，按本试验方法进行，对分析结果无明显干扰。

**2.11 残渣补正原子吸收测定条件试验**

2.11.1 盐酸浓度对吸光度的影响

试验了盐酸浓度体积分数为5%、10%、15%、20%、25%对铜吸光度的影响，

结果表明，盐酸浓度体积分数在5%～25%之间，对铜的吸光度无明显影响，结果见表16。考虑样品残渣中含锡较高，为了防止锡水解，因此，本实验选择盐酸浓度体积分数为10%。待测溶液与标准系列溶液使用的盐酸酸度应尽量保持一致。

表16 盐酸浓度对铜吸光度的影响（n=5）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试验编号 | ρ（Cu）/（μg/mL） | 盐酸体积分数/% | 吸光度/A |
| 1 | 2.00 | 5 | 0.142 |
| 2 | 2.00 | 10 | 0.143 |
| 3 | 2.00 | 15 | 0.143 |
| 4 | 2.00 | 20 | 0.144 |
| 5 | 2.00 | 25 | 0.143 |

2.11.2 锡对原子吸收测定铜的干扰

考虑样品残渣中主要成分是锡，试验了ρ(Sn)为10µg/mL、100µg/mL、300µg/mL、500µg/mL、1000µg/mL、3000µg/mL对AAS测定铜的影响，结果表明，测试液中含锡在10µg/mL～3000µg/mL之间，在本测定条件下，对AAS测定铜无明显影响，结果见表17。

表17 锡对AAS测定铜的影响（n=5）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试验编号 | ρ(Cu)/( µg/mL) | ρ(Sn)/( µg/mL) | 吸光度/A |
| 1 | 2.00 | 0 | 0.147 |
| 2 | 2.00 | 0 | 0.148 |
| 3 | 2.00 | 10 | 0.147 |
| 4 | 2.00 | 100 | 0.146 |
| 5 | 2.00 | 300 | 0.147 |
| 6 | 2.00 | 500 | 0.146 |
| 7 | 2.00 | 1000 | 0.148 |
| 8 | 2.00 | 2000 | 0.148 |
| 9 | 2.00 | 3000 | 0.147 |

**3 分析步骤**

**3.1 试料**

按表18称取试料，精确至0.0001g。独立地进行（至少）两次测定，取其平均值。

表18 试料量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试料含铜质量分数（%）  /试料类别 | 称量方式 | 试料量/g | 加入碘化钾  /g | 使用硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度/ mol/L | 硫氰酸钾溶液的浓度/g/L |
| ≧43.0%～85.0%/A样 | 按筛分后的质量比合称 | 3.00 | 3g～4g | 0.1（1.1.25） | 200g/L（1.1.23） |
| ≧16.0%～43.0%/B样 | 按筛分后的质量比合称 | 3.00 | 2g～3g | 0.05（1.1.26） | 100g/L（1.1.24） |
| ≧5.0%～16.0%//C样 | 直接称取 | 2.50 | 2g～3g | 0.016（1.1.27） | 100g/L（1.1.24） |

**注：**本试验选取的试样：A样没有分筛上、筛下。称量方式：为直接称取。

**3.2 测定**

3.2.1 将试料（3.1）置于500mL三角烧杯中，加入少量水，缓慢加入50mL硝酸（1.1.9），盖上表面皿，待反应停止后，置于电热板上低温加热使其溶解至无棕红色烟冒出。加约30mL热水,滤纸浆少许，煮沸至无棕红色烟冒出，于80℃～90℃温度下放置约30min使偏锡酸析出并驱除黄烟，取下，稍冷。

3.2.2 用慢速滤纸过滤，滤液用500mL容量瓶承接，用热硝酸溶液（1.1.10）洗烧杯及沉淀3～4次，洗液并入容量瓶中，用硝酸溶液（1.1.10）稀释至刻度，混匀。移取50.00mL试液，置于500mL三角烧杯中。残渣中铜量按3.3补正。

3.2.3 加入2mL溴饱和溶液（1.1.14），置于电热板低温处，加热蒸至溶液体积约为5mL，加入10mL盐酸（1.1.6），蒸至约5mL，再加入5mL盐酸（1.1.6）待无红烟，取下，稍冷，加入过氧化氢（1.1.15）3mL，待反应平静后，继续放于电热板低温处蒸至溶液体积约为2mL，取下，用30mL水吹洗杯壁，煮沸，取下，冷至室温。

3.2.4 加入3～5滴三氯化铁溶液（1.1.18）， 滴加乙酸铵溶液（1.1.22）至红色不再加深并过量2mL，然后滴加氟化氢铵饱和溶液(1.1.20)至红色消失并过量1mL，用水冲洗杯壁，混匀。按表18加入碘化钾，摇动溶解，立即按表18用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色，加入5mL淀粉溶液（1.1.21），继续滴定至浅蓝色，按表18加入5mL硫氰酸钾溶液，摇动，待吸附的碘释出来后，继续滴定至淡蓝色消失即为终点。

**3.3 残渣补正**

3.3.1 试液的制备

将3.2.2中的滤渣连同滤纸一起放入原三角烧杯中，加入盐酸（1.1.6）20mL，盖上表面皿，置于电热板上加热溶解5～10分钟左右，加入15mL硝硫混酸（1.1.12），加热并蒸发至冒硫酸烟使滤纸碳化和偏锡酸溶解。如在冒烟时溶液呈现深褐色，表示滤纸未碳化完全。再缓慢滴加少许硝硫混酸（1.1.12），并蒸发冒尽浓白烟至湿盐状，取下冷却。加入10mL盐酸（1.1.6）、5mL过氧化氢（1.1.15），待反应平静后，置于电热板上加热溶解盐类，并蒸发至约为5mL，补加盐酸（1.1.6）(A样：加10mL；B、C样：加20mL)，吹水至30mL,加热煮沸，取下冷却，将溶液移入（A样：100mL；B、C样：200mL）容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置或干过滤。

3.3.2 测定

使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪（1.2.4）波长324.7nm处，与测定系列标准溶液同时以水调零，测量试液及随同试料空白溶液中铜的吸光度，由工作曲线计算出铜的质量浓度（）。

3.3.3 工作曲线的绘制

准确移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铜标准溶液（1.1.31）分别置于一组100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（1.1.6），用水稀释至刻度，混匀。在仪器最佳条件下，测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以铜的质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

**3.4 分析结果的计算**

3.4.1 试样中A、B、C的铜的含量以质量分数ωCu(A)、ωCu(B)、ωCu(C)计，数值以%表示，按公式（2）计算：

 …………………（2）

式中:

x——分别表示A、B和C；

c——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

——从工作曲线上查出相应的试液中铜的质量浓度，单位为微克每毫升

（µg/mL）。

r ——试料溶液分取比；

V2——滴定试料溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V0——试剂空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V3——残渣铜溶液总体积，单位为毫升（mL）；

m0——试料的质量，单位为克（g）；

M ——铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），[M(Cu)=63.546]。

所得结果表示至小数点后三位。（注：为便于精密度试验数据处理）。

3.4.2 铜的含量以质量分数ωCu计，数值以%表示，按公式（3）计算：

 ……………………（3）

式中：

mA、mB、mC及mF—分别表示试样中A、B、C及分拣的质量，单位为千克（㎏）；

所得结果表示至小数点后三位。（注：为便于精密度试验数据处理）。

**注：**本试验选取的试样：废电路板1# mA、mB、mC、mF分别是13.140、0.810、70.120、15.930㎏；废电路板2# mA、mB、mC、mF分别是11.320、0.670、63.140、24.870 ㎏ ；废电路板3# mA、mB、mC、mF分别是9.880、0.750、60.050、29.320 ㎏。

**4 精密度试验**

按上述分析步骤分析废电路板1#、2#、3#样，所得结果见表19。

表19 试样分析及精密度（n=9）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样  编号 | 废电路板1# | | | | 废电路板2# | | | | 废电路板3# | | | |
| 1A | 1B | 1C | 1# | 2A | 2B | 2C | 2# | 3A | 3B | 3C | 3# |
| 分  析  结  果  质  量  分  数  （%） | 80.972 | 42.624 | 14.300 | 21.012 | 72.758 | 28.615 | 15.115 | 17.972 | 67.496 | 21.086 | 8.156 | 11.724 |
| 80.960 | 42.712 | 14.434 | 21.105 | 72.698 | 28.700 | 15.097 | 17.954 | 67.377 | 20.967 | 8.130 | 11.696 |
| 80.863 | 43.130 | 14.302 | 21.003 | 72.782 | 28.578 | 14.984 | 17.891 | 67.434 | 21.236 | 8.021 | 11.638 |
| 80.850 | 43.042 | 14.306 | 21.004 | 72.776 | 28.638 | 15.068 | 17.944 | 67.418 | 21.057 | 8.108 | 11.688 |
| 80.913 | 43.024 | 14.328 | 21.027 | 72.993 | 28.668 | 14.998 | 17.925 | 67.400 | 21.173 | 8.044 | 11.648 |
| 80.723 | 43.132 | 14.484 | 21.113 | 72.944 | 28.589 | 14.900 | 17.857 | 67.429 | 21.107 | 7.997 | 11.622 |
| 80.810 | 43.108 | 14.337 | 21.021 | 72.986 | 28.656 | 14.985 | 17.916 | 67.436 | 20.969 | 8.007 | 11.628 |
| 80.881 | 42.934 | 14.336 | 21.028 | 72.908 | 28.757 | 14.984 | 17.907 | 67.411 | 21.064 | 8.086 | 11.674 |
| 80.828 | 42.912 | 14.396 | 21.063 | 72.872 | 28.756 | 14.933 | 17.870 | 67.453 | 21.057 | 7.994 | 11.623 |
| 平均值 | 80.867 | 42.958 | 14.358 | 21.042 | 72.857 | 28.662 | 15.007 | 17.915 | 67.428 | 21.080 | 8.060 | 11.660 |
| SD | 0.077 | 0.183 | 0.065 | 0.042 | 0.108 | 0.066 | 0.072 | 0.038 | 0.034 | 0.087 | 0.061 | 0.037 |
| RSD（%） | 0.096 | 0.426 | 0.455 | 0.200 | 0.148 | 0.229 | 0.483 | 0.213 | 0.050 | 0.411 | 0.760 | 0.316 |

由表19可以看出，本分析方法测定试验样品所涵盖的范围内的废电路板中铜的相对标准偏差（RSD/%）在0.200%～0.316%之间。（注：要求验证试验报告提供n=7个数据）

**5 加标回收试验**

用FDLB-3A、FDLB-2B、FDLB-2C试验样品按分析步骤进行标准加入回收试验，其结果见表20。

表20 标准加入回收试验结果（n=3）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 试样含铜的质量  （g） | 加入铜的质量  （g） | 测得铜的质量  （g） | 回收率  （%） |
| FDLB-3A | 2.02257 | 0.39834 | 2.42184 | 100.04 |
| 2.02244 | 0.39947 | 2.42463 | 100.11 |
| 2.02304 | 0.39872 | 2.42156 | 99.99 |
| FDLB-3A | 2.02264 | 0.22684 | 2.24903 | 99.98 |
| 2.02223 | 0.22686 | 2.24721 | 99.92 |
| 2.02277 | 0.22696 | 2.25099 | 100.06 |
| AFDLB-2B | 0.86052 | 0.33993 | 1.20364 | 100.27 |
| 0.86052 | 0.33974 | 1.20125 | 100.08 |
| 0.86049 | 0.33949 | 1.20118 | 100.10 |
| FDLB-2C | 0.37564 | 0.24961 | 0.62910 | 100.62 |
| 0.37570 | 0.24957 | 0.62483 | 99.93 |
| 0.37573 | 0.24967 | 0.62965 | 100.68 |

由表20可以看出，本分析方法测定废电路板中铜的回收率在99.92%～100.68%之间。

**6 结论**

经上述一系列条件试验的探讨，确定了试样用硝酸溶解，使锡形成偏锡酸沉淀分离，滤液用碘量法测定铜，残渣中铜量用原子吸收法补正，并通过对样品分析及加入标准回收实验，表明用本方法测定废电路板中的铜是完全可行的，方法精密度好，准确度高，可以作为协会标准推广使用。

附件3

**废电路板化学分析方法**

**第1部分：铜量的测定 碘量法**

**精密度试验数据统计与分析**

**1 水平样品**

在方法测定范围内，按废电路板中铜量的高低，选定了3个废电路板样品，主要成分含量参考值见表1。

表1 废电路板中主要成分含量参考值

|  |  |
| --- | --- |
| 成分 | 含量 |
| Cu | 11.60%～21.00% |
| Au | 7 g/t～50g/t |
| Ag | 245 g/t～398 g/t |
| Sn | 2.0%～5.0% |
| Fe | 3.0%～7.0% |
| Pb | 0.3%～1.5% |
| Zn | 0.4%～2.0% |
| Ni | 0.1%～0.3% |
| Al | 3.0 %～5.5% |
| As | ﹤0.02% |
| Sb | 0.2%～0.4% |
| Bi | 0.01%～0.04% |

**2 背景**

为了确定《废电路板化学分析方法 第1部分 铜量的测定 碘量法》中铜量的测定方法的重复性与再现性，9个实验室对3个水平的废电路板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。

**3 协同实验室**

有9个实验室参加了协同试验见表2

表2 参加协同试验的实验室

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 单位名称 |
| 1 | 江西瑞林稀贵金属科技有限公司 |
| 2 | 深圳市格林美股份有限公司 |
| 3 | 大冶有色金属集团控股有限公司 |
| 4 | 褔建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 5 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 6 | 金川集团股份有限公司 |
| 7 | 桂林矿产地质研究院 |
| 8 | 金隆铜业有限公司 |
| 9 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |

**4 精密度试验数据**

9个实验室分别对3个水平废电路板样品进行了7次独立测定，测定结果见表3。

表3 精密度试验数据 单位：%（质量分数）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | |
| 1  江西瑞林稀贵金属科技有限公司 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 11.724 | 17.954 | 21.012 |
| 11.696 | 17.891 | 21.105 |
| 11.638 | 17.944 | 21.003 |
| 11.688 | 17.925 | 21.004 |
| 11.648 | 17.857 | 21.027 |
| 11.622 | 17.916 | 21.113 |
| 11.628 | 17.907 | 21.021 |
| 平均值 | 11.663 | 17.913 | 21.041 |
| 标准偏差 | 0.0391 | 0.0328 | 0.0475 |
| 2  深圳市格林美股份有限公司 | 11.712 | 17.791 | 21.049 |
| 11.741 | 17.786 | 21.036 |
| 11.730 | 17.796 | 21.082 |
| 11.739 | 17.898 | 21.026 |
| 11.650 | 17.890 | 20.977 |
| 11.667 | 17.901 | 20.966 |
| 11.659 | 17.788 | 21.024 |
| 平均值 | 11.700 | 17.836 | 21.023 |
| 标准偏差 | 0.0398 | 0.0569 | 0.0402 |
| 3  大冶有色金属集团控股有限公司 |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |
| 标准偏差 |  |  |  |
| 4  褔建紫金矿冶测试技术有限公司 | 11.684 | 17.902 | 20.993 |
| 11.670 | 17.945 | 20.912 |
| 11.603 | 17.859 | 20.944 |
| 11.611 | 17.868 | 20.976 |
| 11.648 | 17.826 | 21.059 |
| 11.619 | 17.899 | 21.118 |
| 11.672 | 17.783 | 21.043 |
| 平均值 | 11.644 | 17.869 | 21.006 |
| 标准偏差 | 0.0328 | 0.0534 | 0.0713 |
| 5  深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 11.620 | 17.905 | 21.101 |
| 11.718 | 17.982 | 21.096 |
| 11.676 | 17.870 | 21.016 |
| 11.628 | 17.915 | 21.035 |
| 11.545 | 17.889 | 20.928 |
| 11.561 | 17.969 | 20.902 |
| 11.692 | 17.881 | 20.995 |
| 平均值 | 11.634 | 17.916 | 21.010 |
| 标准偏差 | 0.0655 | 0.0434 | 0.0763 |
| 6  金川集团股份有限公司 |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |
| 标准偏差 |  |  |  |
| 7  桂林矿产地质研究院 |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |
| 标准偏差 |  |  |  |
| 8  金隆铜业有限公司 |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |
| 标准偏差 |  |  |  |
| 9  铜陵有色金属集团控股有限公司 |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |
| 标准偏差 |  |  |  |

附件4

**标准草案征求意见汇总处理表**

标准项目名称：废电路板化学分析方法 第1部分：铜量的测定 碘量法 承办人：彭建军 共2页 第1页

标准项目负责起草单位：江西瑞林稀贵金属科技有限公司 2019年08月06日 填写

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 6.4.1 | 过滤的流程比较复杂，建议采用其他方法除锡 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 未采纳 | 进行了分析方法比对试验，（分析方法比对试验见附件2中的2.4分析方法的选择）。试验结果可以看出，本方法优于其它两种方法，且操作简便，不用剧毒试剂“氢溴酸”。 |
| 2 | 6.4.2 | 硫代硫酸钠的标准溶液浓度太多，建议C样和D样用同一种适当的浓度 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 未采纳 | 《废电路板取样、制样方法》标准制样方法，将原草案:A（铜锭）、B（铜渣筛上）、C（铜渣筛下）、D（树脂粉）中B（铜渣筛上）和C（铜渣筛下）组合成一个样品，为B（铜渣）样，其铜含量在20.0%～45.0%之间；原D（树脂粉）样，为C（树脂粉）样，其铜含量在5.0%～15.0%之间。两种物料铜量相差较大，同一浓度的标准溶液难以兼顾二者。 |
| 3 | 1 范围 | 测试范围中应体现样品最终含量，不按A、B、C、D样区分。 | 褔建紫金矿冶测试技术有限公司 | 采纳 |  |
| 4 | 6.1 | 按制样后A、B、C、D样品重量比例合称为一个分析样。 | 褔建紫金矿冶测试技术有限公司 | 未采纳 | 按比例合称，各试样量的比例相对减少，代表性差。 |
| 5 | 6.6 | A、B、C、D样品按样品重量加权计算结果。 | 褔建紫金矿冶测试技术有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 4.1/4.2/4.3 | 常规仪器不需列上 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 3.24/3.25/3.26 | 不用分那么细，用硫代硫酸钠A/B/C表达 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 未采纳 | 与标准编写规则不相符。 |

说明：①发送《征求意见稿》的单位4个；

②收到《征求意见稿》的单位3个，回函并有建议或意见的单位3个。

附件5

**试验报告征求意见汇总处理表**

标准项目名称：废电路板化学分析方法 第1部分：铜量的测定 碘量法 承办人：彭建军 共3页 第1页

标准项目负责起草单位：江西瑞林稀贵金属科技有限公司 2019年10月18日 填写

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 试验报告章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 |  | 分析方法的选择，建议选择试样来做。人工合成试验样品不具备代表性 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 未采纳 | 没有类似废电路板中各试样的标准物质，采用未知铜准确含量的试样做分析方法的选择、无法进行方法比对。 |
| 2 |  | 1)、在选定了分析方法之后，在做溶样用硝酸浓度、硝酸加入量的条件试验，建议选择试样来做。纯铜片不含杂质，易溶于硝酸。但样品成分复杂，且渣样居多，需要的溶样酸量，不宜参照溶解纯铜片所加入的硝酸量。  2)、本试验报告中样品溶样试验是以纯铜片作为试验样品，而实际废电路板样品的成分与纯铜片相差较大，建议用实际样品进行条件选择试验。 | 1)、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司。  2)、褔建紫金矿冶测试技术有限公司。 | 采纳 | 用试样补做硝酸（1+1）加入量的选择试验。 |
| 3 | 1.3 | 报告中，1.3试验方法部分，建议写入3.2测定这部分的内容。 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 未采纳 | 1.3试验方法部分对应的是结果与讨论中分析方法的选择及条件试验的探讨。如果此处写入3.2测定部分的内容，在分析步骤中仍然要写这部分内容增加篇幅，内容重复。 |
| 4 |  | 废电路板成分复杂，杂质元素多，含量不一。在做混合杂质元的干扰试验时，建议对采集的试验样品进行摸底分析，对含有的杂质元素的种类及含量，有数据说明。按照杂质元素的最大含量加入，做干扰试验。 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳 | 在做干扰试验之前，已做了试样摸底实验，其废电路板中各试样主要共存元素及含量见编制说明表2，干扰试验中杂质元素加入量均按最大含量加入的。 |
| 5 |  | B和C样品进行残渣补正，溶解定容后，容量瓶内还有大量的不溶物。建议可以对残渣用碱熔的方法进行比对一下，以确定用酸溶法做残渣补正时，是否溶解完全。 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 未采纳 | 废电路板中铜全部是以单质（金属）形式存在，试样经硝酸溶解过滤、洗涤，99.5%的铜进入滤液，残渣中残留的铜量很少，无需用碱熔补正。且碱熔补正操作繁琐、流程长，带入大量钾、钠盐，对原子吸收测定铜产生基体干扰。 |
| 6 |  | 建议对试剂顺序重新调整，先固体再液体，先浓后稀的顺序。 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 3.2.1 | 建议3.2.1中“加入少量水”修改为“加入少量水润湿。” | 褔建紫金矿冶测试技术有限公司。 | 采纳 |  |
| 8 | 3.2.4 | 含铁量较少的样品（如样品C），按3.2.4三氯化铁溶液加入量为3～5滴，用乙酸-乙酸铵溶液调节时颜色变化较不明显，建议加大三氯化铁的用量。 | 褔建紫金矿冶测试技术有限公司。 | 采纳 |  |
| 9 | 3.3 | 在残渣补正3.3 步骤中溶液呈现深褐色或黑色时缓慢滴加少许硝硫混酸，如一次加入量较大，反应剧烈，建议修改为“缓慢多次滴加”。 | 褔建紫金矿冶测试技术有限公司。 | 采纳 |  |

说明：①发送《试验报告》的单位数：9个；

②收到《试验报告》的单位数：3个，回函并有建议或意见的单位2个。