**T/CNIA XXXX-202X 《废电路板化学分析方法 第2部分：金和银含量的测定**

**火试金法》**

**编制说明**

**（送审稿）**

**江西华赣瑞林稀贵金属科技有限公司**

**2020年6月**

**《废电路板化学分析方法 第2部分：金和银含量的测定**

**火试金法》编制说明**

**（送审稿）**

**1 任务来源及计划要求**

根据有色金属标准化技术委员会2018年（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（有色标秘〔2019〕21号）《废电路板化学分析方法》等9项标准任务落实会会议纪要的通知”，决定《废电路板化学分析方法 第2部分 金和银含量的测定 火试金法》协会标准由江西华赣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、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司为一验单位，金川集团股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、中条山有色金属集团有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司为二验单位。项目计划编号为中色协科字〔2018〕165号2018-068-T/CNIA。项目完成年限为2020年。

**2 标准编制原则**

本标准根据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》的要求进行编写。

**3 标准编写的目的和意义**

**（1）产业政策重点发展领域**

我国已成为世界上最大的电子废弃物产业国，但电子废物处理存在技术装备落后、有价元素回收率低、环境污染严重和高能耗等问题。电子废物属于危险废物，《国家中长期科技发展规划纲要》（2006-2020）指出：“开发废弃物等资源化利用技术，重污染行业清洁生产集成技术，建立发展循环经济的技术示范模式，是重点领域和优先主题”。“带元器件的废电路板”贸易有迅猛增长的趋势。

**（2）引领行业绿色环保发展的需要**

目前我国废电路板回收处理行业还处于粗放型的状态，80%以上的废电路板都是由个体户回收，并由小作坊处理，处理手段大多采用手工拆卸、焚烧、强酸萃取、填埋以及丢弃等方式，如此处理导致较难回收的宝贵资源大量浪费，同时产生大量的重金属和有毒物质，造成严重的环境污染。企业和企业集中地区缺乏环境监测和系统管理。废电路板标准建立后，将对废电路板的分类、检验和化验进行规范。逐步规范回收、处理、交易产业链，引领新型、绿色环保处理工艺取代手工拆卸、焚烧、强酸萃取、填埋以及丢弃等浪费资源、严重污染环境的传统方法。

**（3）规范贸易市场的需要**

当前国内废电路板回收交易方式和价格是通过买卖双方之间的协议来达成，而这种交易的方式就是通过经验来判断废电路板价值的准确性，也就完全取决于“内行”人员的经验水平，对供需双方在进行废电路板的交易都存在非常大的经济风险。交易中由于经验水平的高低往往可能会造成双方损失，为规避此类风险，对废电路板中的金属成分进行检测，用数据的来作为价值判定的依据替代经验操作法，是非常公平、公正的交易方法，也是非常必要的。

**（4）规范废电路板行业的需要**

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，而且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和构造亦不相同。由废电路板的性质而决定了其成份的复杂性和组成差异较大，采用传统的取样、制样及分析方法准确测定其金和银的含量必然存在着诸多困难。然而目前行业里还没有关于废电路板的金银化学分析方法，该领域仍是一项空白，急需填补。建立一套完整、合理有效的废电路板中的金和银的化学分析方法标准来规范市场交易模式势在必行，并引领废电路板的交易市场逐渐走向程序化和正规化。

**4 国内外有关情况**

**4.1 国内外标准情况**

目前，国内外没有关于废电路板中金和银含量的测定标准方法。由于废电路板物料的复杂性（制样过程为：按照废电路板取样比例随机抽取样品，经两级破碎后，收集金属和非金属（树脂粉末）两种物料。金属样品入中频炉熔融后浇铸成金属铜锭，收集铜渣并称重，铜锭钻取样屑全部收集打磨，称重装袋，标注A样；铜渣打磨分筛上、筛下，称重装袋，标注B样；树脂粉末样品制样，研磨后装袋，标注C样。），其制成的分析样也较为复杂，与黑铜、粗铜和铜精矿等有较大差异。因此，现有的关于金和银的部分分析方法如《YS/T 716.2-2009黑铜化学分析方法 第2部分 金和银含量的测定 火试金法》 、《YS/T 521.2-2009 粗铜化学分析方法 第2部分 金和银含量的测定 火试金法》和《GB/T 3884.2-2012 铜精矿化学分析方法 第2部分 金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》 ，其相应的分析方法不能完全满足废电路板中金和银含量的分析，新制定的分析方法主要针对废电路板样品中金和银含量的测定。

**4.2 国内外标准的适用性**

相关的国家标准、有色金属行业标准及其方法的测量范围和试样制备方法等不适合于废电路板中金和银含量的测定。

目前未发现知识产权方面的问题。

**5 主要工作过程**

**5.1 课题试验及立项**

2016年7月至2017年7月，收到废电路板等相关试样，采用现有的相关火试金法分析时发现，废电路板中不同分析样其适用的硅酸度相差较大，硅酸度不适宜使熔液流动性较差，导致铅扣残留、渣包铅扣较为严重，难以得到较好的铅扣，结果差异较大。后期收集了国内外相关标准和技术资料，进行方法条件试验，初步完成了试验报告。2017年7月至2018年5月，在前期试验报告的基础上进行了条件优化试验，编制并提交《废电路板化学分析方法有色行业标准项目建议书》，同时在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，决定以协会标准申报，并完成了方法草案的撰写工作。

**5.2 任务落实**

2019年3月27~29日，全国有色标准化技术委员会在湖南株洲召开了《废电路板化学分析方法》等9项标准起草任务落实会（有色标秘〔2019〕21号文件），确定了起草单位和一验、二验单位。

**5.3 起草验证试验**

1、本部分为《废电路板化学分析方法 第2部分 金和银含量的测定 火试金法》，在接到标委会任务后，我单位收集了各个不同批次不同种类的废电路板样品，并对其中的金银进行测定，拟定金银测定范围如下：金 ≥0.50 g/t； 银≥20.0 g/t。

2、我单位进行了方法条件试验，如称样量选择试验、氧化铅用量试验、配料比渣型试验、熔样温度试验、灰吹温度试验、补正方法配料试验、分金液中杂质元素的确定等，并对方法的准确性进行了研究，完成了回收率试验、精密度试验等。

3、编制了《废电路板化学分析方法 第2部分 金和银含量的测定 火试金法》方法草案，并将标准草案于2019年4月发往各验证单位征求意见，收到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、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司三家公司的回复及对草案的意见内容。

4、在收集相关单位对草案的意见内容之后，对草案做了进一步的修改，形成了《废电路板化学分析方法 第2部分 金和银含量的测定 火试金法》标准文本及试验报告，并于2019年8月发往各验证单位。

**5.4 预审会**

2019 年 10 月 29 日～10 月 31 日在山东省泰安市召开全国有色金属标准化技术委员会2019 年度有色标委会年会（有色标委〔2019〕64号），重金属分标委员会会议对《废电路板化学分析方法》、 《粗锡化学分析方法》、《湿法炼锌浸出液中酸度的测定》等12项有色金属标准进行预审，来自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、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司、金川集团股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、中条山有色金属集团有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司等单位众多专家代表参会，与会代表在对标准预审稿内容进行了认真细致的评审，主要提出了以下的意见和建议：

1、“预审稿”中标准文本格式修改为“协会标准统一格式”；

2、“3.2”中含金、含银质量分数修改为“3.2 ωAu≤ 0.01 g/t，ωAg ≤ 0.5 g/t”；

3、“3.18.2 标定”中的三处“三份”统一修改为“3.20.2 的四份”；

4、“4.2”中“感量0.001 mg”修改为“4.2的感量0.0001 mg”；

5、“6.3.3.2”中的30ml瓷坩埚、高温电炉板应分别修改为“6.3.5瓷坩埚（4.7）、高温电炉板（4.10）”，“6.3.4”中的30ml瓷坩埚、低温电热板、100ml瓷坩埚应分别修改为“瓷坩埚（4.7）、分金电热板（4.9）、瓷坩埚（4.8）”；

6、“6.3.1”表格中氧化铅、碳酸钠、二氧化硅、硼砂后单位（g）删除，修改为在“表1 试料配料表后增加单位（g）；在面粉、硝酸钾前增加“注：”；把“表1 试样配料表（g）”修改为“表1 试料配料表（g）”；

7、“6.3.3.2”中锤成薄片表述与“6.3.4”中锤成薄片表述重复，删除“6.3.3.2”中锤成薄片的表述；

8、补充“9 试验报告”内容，增加内容为“9试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

—试样；

—使用的标准（T/CNIA XX-202X）；

—使用的方法；

—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。”；

9、银的滴定过程中钯的干扰问题，“文本中滴定法测定银”修改为“7.3.6.1 滴定法（分金液呈清亮透明时适用）；7.3.6.2 重量减杂法（分金液呈清亮透明或黄色时均适用）”，增加该方法相应的条件试验、精密度及回收率实验；

10、个别样分金后金发黑问题，文本中无具体原子吸收法测定金的过程，增加内容为“4.13 原子吸收光谱仪；6.3.5.1发黑金粒的处理；6.3.5.2 工作曲线的绘制”；

11、“1范围上限、下限”修改为“1 测定范围：金 ≥0.50 g/t； 银≥20 .0g/t”；

1. “江西华赣瑞林稀贵金属科技有限公司”更名为“江西华赣瑞林稀贵金属科技有限公司”；“大冶有色金属集团控股有限公司” 更名为“大冶有色设计研究院有限公司”。

上述预审会的意见和建议均已在送审稿中体现。

**5.5 审定会**

**5.6 报批稿**

**5.7 评价**

**6 确定标准主要内容的依据（试验报告）**

目前，我国已成为世界上最大的电子废弃物产生国，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、镍、锡等有价金属，属于高利用价值的再生资源。然而，当前国内市场有关废电路板的相关分析方法标准的缺失导致交易价格往往是通过买卖双方之间的协议来达成，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。2019年3月有色金属标准化技术委员会于湖南株洲召开了《废电路板化学分析方法》协会标准任务落实会，会议决定由江西华赣瑞林稀贵金属科技有限公司负责《废电路板化学分析方法 第2部分 金和银含量的测定 火试金法》的起草工作。为此，通过对本方法相关条件试验，确定了废电路板中金和银含量的分析方法，该方法精密度较好，准确度较高，经验证单位验证可作为废电路板中金和银含量的测定方法。确定标准主要内容及其依据如下：

**6.1条件试验**

**6.1.1 称样量试验**

随机选取废电路板试样中的A、B、C样，称取不等量的试样量，结果见表1、表2 、表3。

表1 A样称样量选择试验（n = 5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量（g） | | 5.000 | 7.000 | 10.000 |
| 分析结果 | *w*Au(g/t) | 178.57 | 178.31 | 178.50 |
| *RSD%* | 0.16 | 0.30 | 0.19 |
| *w*Ag(g/t) | 1008.2 | 1011.7 | 1018.7 |
| *RSD%* | 0.30 | 0.67 | 0.19 |

由表1可知，三个称样量的金银结果基本一致，其中称样量5.000 g和10.000 g相对标准偏差较为一致。由于废电路板A样中铜含量结果波动较大，且杂质较高，考虑到配料的覆盖面及有效性，故称样量以5.000 g为宜。

表2 B样称样量选择试验（n = 5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量（g） | | 5.000 | 10.000 | 15.000 |
| 分析结果 | *w*Au(g/t) | 13.62 | 13.43 | 13.80 |
| *RSD%* | 5.37 | 2.88 | 2.17 |
| *w*Ag(g/t) | 302.4 | 305.6 | 309.8 |
| *RSD%* | 0.81 | 0.75 | 1.07 |

由表2可知，三个称样量的金银结果基本一致，其中称样量10.000 g和15.000 g相对标准偏差较为一致，综合金银相对标准偏差以及废电路板成分的复杂性来看，在满足试验要求的情况下选取称样量10.000 g为宜。

表3 C样称样量选择试验（n = 5）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量（g） | | 10.000 | 15.000 | 20.000 |
| 分析结果 | *w*Au(g/t) | 226.72 | 226.38 | 230.08 |
| *RSD%* | 2.83 | 1.33 | 2.27 |
| *w*Ag(g/t) | 949.4 | 953.8 | 961.3 |
| *RSD%* | 0.84 | 0.85 | 0.97 |

由表3可知，三个称样量的金银结果基本一致，一方面，由于金银相对标准偏差以及树脂粉末的不均匀性问题，选取称样量为15.000 g时即可满足试验要求，另一方面，由于树脂粉末试样的特殊性，若继续加大称样量到20 g，其需要的硝酸钾将大量增加，不仅不利于一次试金的操作，而且还会进一步影响二次试金的操作。故称样量以15.000 g为宜。

**6.1.2 氧化铅用量的确定**

由于废电路板试样中铜的含量在10%~70%，且杂质含量较高，为了将铜及杂质基本都和熔剂形成熔渣，所以需加入较大量的氧化铅。一般情况下，排1 g铜需要大概30~50 g氧化铅。随机选取废电路板试样中的A、B、C样，加入不等量的氧化铅，经6.3.1~6.3.6得出的结果见表4、表5 、表6。

表4 A样氧化铅用量选择试验（n = 3）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化铅量（g） | | 150 | 200 | 250 |
| 分析结果 | *w*Au(g/t) | 4.63 | 4.51 | 4.55 |
| *RSD%* | 3.24 | 1.02 | 2.08 |
| *w*Ag(g/t) | 585.2 | 580.1 | 572.4 |
| *RSD%* | 0.80 | 1.41 | 1.43 |

从表4可以看到，加入200 g氧化铅时其金银相对标准偏差都能满足试验要求，故选择加入200 g氧化铅为宜。

表5 B样氧化铅用量选择试验（n = 3）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化铅量（g） | | 150 | 200 | 250 | 300 |
| 分析结果 | *w*Au(g/t) | 13.60 | 13.66 | 13.43 | 13.95 |
| *RSD%* | 2.38 | 2.53 | 4.64 | 1.38 |
| *w*Ag(g/t) | 307.5 | 303.1 | 300.7 | 299.7 |
| *RSD%* | 0.08 | 0.08 | 0 | 0.15 |

从表5可以看到，加入200 g和300 g氧化铅时其金银精密度相对较好，由于B样铜含量较低，200 g氧化铅量能满足试验要求，且如果氧化铅用量过多，会给操作带来困难，同时在二次试金时渣量过多，故选择加入200 g氧化铅为宜。

表6 C样氧化铅用量选择试验（n = 3）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化铅量（g） | | 150 | 200 | 250 | 300 |
| 分析结果 | *w*Au(g/t) | 232.56 | 224.54 | 228.99 | 226.97 |
| *RSD%* | 1.07 | 1.09 | 2.56 | 3.46 |
| *w*Ag(g/t) | 1031.5 | 1039.8 | 1030.6 | 1022.9 |
| *RSD%* | 0.16 | 0.93 | 0.50 | 1.77 |

从表6可以看到，加入150 g氧化铅时其金银精密度相对较好，考虑到C样铜含量较低，150 g氧化铅可以满足试验要求，故选择加入150 g氧化铅为宜。

**6.1.3 配料比渣型的确定**

火试金的配料是以硅酸度来表示的，采用在不同的硅酸度下的配料来分析废电路板的金银含量，来确定硅酸度对分析的影响，结果见表7、表8 、表9。

表7 A样不同硅酸度试验（n =3）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硅酸度（*K*） | 配料比 | | | | 分析结果（g/t） | | RSD/% | |  |
| 碳酸钠（g） | 氧化铅（g） | 二氧化硅（g） | 硼砂（g） | Au | Ag | Au | Ag |
| 0.50 | 40 | 200 | 16 | 10 | 4.55 | 585.0 | 1.02 | 0.81 |
| 0.75 | 40 | 200 | 23 | 10 | 4.49 | 586.6 | 0.68 | 0.16 |
| 1.00 | 40 | 200 | 30 | 10 | 4.53 | 579.6 | 1.55 | 2.42 |

从表7可知，硅酸度从0.5到1.00之间对结果基本没有影响，然而，在硅酸度为0.5的时候，渣型流动性较差，铅扣有粘渣，渣中残留有少量铅扣，而在硅酸度为0.75的时候其精密度和渣型流动性最好，因此选择熔渣流动性较好且精密度较高的0.75硅酸度。

表8 B样不同硅酸度试验（n =3）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硅酸度（*K*） | 配料比 | | | | 分析结果（g/t） | | RSD/% | |  |
| 碳酸钠（g） | 氧化铅（g） | 二氧化硅（g） | 硼砂（g） | Au | Ag | Au | Ag |
| 0.50 | 40 | 200 | 16 | 10 | 13.67 | 307.7 | 5.27 | 0.69 |
| 0.75 | 40 | 200 | 23 | 10 | 13.75 | 306.8 | 4.07 | 0.75 |
| 1.0 | 40 | 200 | 30 | 10 | 14.30 | 306.2 | 2.03 | 0.08 |
| 1.25 | 40 | 200 | 40 | 10 | 14.24 | 306.4 | 7.80 | 0.15 |

从表8可知，不同硅酸度对废电路板中B样结果影响较大，在硅酸度为1.0的时候其精密度最好，造渣效果好，因此选择熔渣流动性较好且精密度较高的1.0硅酸度。

表9 C样不同硅酸度试验（n =3）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硅酸度（*K*） | 配料比 | | | | 分析结果（g/t） | | RSD/% | |  |
| 碳酸钠（g） | 氧化铅（g） | 二氧化硅（g） | 硼砂（g） | Au | Ag | Au | Ag |
| 0.50 | 40 | 150 | 13 | 10 | 227.24 | 1009.5 | 2.08 | 0.81 |
| 0.75 | 40 | 150 | 20 | 10 | 225.24 | 1025.9 | 1.99 | 0.58 |
| 1.0 | 40 | 150 | 27 | 10 | 227.99 | 1018.1 | 3.08 | 0.57 |
| 1.25 | 40 | 150 | 33 | 10 | 234.17 | 1033.6 | 2.85 | 0.87 |
| 1.5 | 40 | 150 | 40 | 10 | 227.20 | 1024.0 | 0.93 | 0.84 |

从表9可知，不同硅酸度对废电路板中C样结果有较大影响，且硅酸度在1.0以下时，流动性较差，铅扣粘渣较为严重且渣中残留有铅扣，因此选择熔渣流动性较好且精密度较高的1.25硅酸度。

**6.1.4 熔样温度对分析结果的影响**

试样进炉温度以900 ℃为宜，温度过高，突然反应产生的气体会使物料溅出。样品入炉后关闭炉门在900 ℃下保温10 min，再经过30~40 min升温至1100 ℃，保温15 min出炉，如果出炉温度过低，不利于造渣和铅扣的形成。对于二次试金来说，若是采用镁砂灰皿，则适当提高熔样温度至1150 ℃，保温时间延长10 min。

**6.1.5 灰吹条件实验**

灰吹温度过高时，会造成银的损失较大，使结果偏低。温度过低，容易使铅溶液冻在灰皿里，俗称的“冻死”。灰吹温度在灰吹结束后，在灰皿内侧上出现羽毛状结晶为最佳温度，为860 ℃。

**6.1.6 分金液中杂质元素测定试验**

样品经火试金富集形成铅扣，在铅扣中除含有金、银等贵金属外，还会包含少量的铋、铜、锡、碲等金属。其中在灰吹过程中少量的铜、锡、碲被灰皿吸收，铋、硒、碲等与金、银有很强的亲和力，可能会与金银一同形成合粒。另外，会有少量铅、铜由于灰吹不完全残留在合粒中。以给定的样品为例，按照分析步骤进行试验，研究其可能存在的杂质元素，合粒经分金后，留取分金液，采用ICP-OES测定其可能存在的元素的含量，结果见表10。

表10 分金液中各元素质量（μg）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu | Pb | Bi | Pt | Pd | Au | Ca | Mg | Se | Te | Sn |
| A | 4.9 | 36.8 | 113.9 | 3.3 | 7.2 | - | 3.5 | 3.9 | 3.4 | 3.3 | - |
| B | 7.0 | 99.4 | 113.2 | 1.7 | 20.3 | - | - | 6.9 | 2.7 | - | - |
| C | 4.4 | 238.2 | 231.1 | 2.5 | 59.6 | - | 5.2 | 6.3 | 1.2 | - | - |

注：“-”代表未检出。

由表10可以看出，分金液中除有少量的铜、铂、硒、碲外，还有大量的铅、铋、钯等元素，这也与火试金的基本原理相吻合。由于使用镁砂灰皿的缘故，分金液中存在少量的钙、镁，对银的测定无影响，故扣杂元素为铅、铋、铜、铂、钯。

**6.1.7 ICP-OES仪测定条件**

**6.1.7.1 仪器参数的选择**

对本试验所用的PE的Optima 8000电感耦合等离子体发射光谱仪几个重要参数进行正交试验，综合分析电感耦合等离子体光谱仪的优化程序，考察了射频发生器功率、雾化气流量、辅助气流量、等离子气流量、进液流速、观测高度对被测元素谱线发射强度的影响，选择了本试验的最佳仪器测量参数如表11。

表11 仪器测量参数

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| RF功率/W | 雾化气流量/L/min | 辅助气流量/L/min | 等离子气流量/L/min | 进液流速  /mL/min | 观测高度  /mm |
| 1300 | 0.55 | 0.50 | 12.0 | 1.0 | 15 |

**6.1.7.2 波长的选择**

在仪器参数的最佳工作条件下试验选定的最佳波长见表12。

表12 分析谱线波长

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cu | Pb | Bi | Pt | Pd |
| 波长/nm | 327.393 | 220.353 | 223.061 | 265.945 | 340.458 |

**6.1.7.3 测定介质及酸度**

分别配制浓度为5.00 mg/L的铜、铅、铋、铂、钯标准溶液，改变其介质及酸度，测定其浓度的变化，结果见表13。

表13 测定介质及酸度影响（mg/L）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 10%HCL | 15%HCL | 20%HCL | 10%混合酸 | 15%混合酸 | 20%混合酸 |
| 铜 | 5.06 | 4.98 | 4.98 | 5.06 | 4.98 | 5.02 |
| 铅 | 5.02 | 4.96 | 4.98 | 4.97 | 4.99 | 5.00 |
| 铋 | 5.06 | 4.97 | 5.00 | 5.01 | 5.00 | 5.02 |
| 铂 | 5.02 | 4.98 | 4.98 | 5.03 | 4.95 | 5.06 |
| 钯 | 5.06 | 5.03 | 4.97 | 5.06 | 4.96 | 5.04 |

从表13可以看出，在10%～20%的盐酸介质或10%～20%的混合酸介质中测定，对结果没有影响。

**6.1.7.4 测定基体的影响**

分金溶液中主要基体为银离子，加入盐酸后，形成氯化银沉淀，形成的沉淀是否对待测结果有影响，可通过加标回收试验加以验证。称取三组质量为0 mg、5 mg、30 mg的纯银，采用样品分金方法溶解后，加入一定量的铅、铋、钯标准溶液，按照试验方法对其进行氯化银沉淀，定容于100 mL容量瓶中，静置沉淀后，测定各元素的浓度，结果见表14。

表14 氯化银沉淀对其测定的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入银含量/mg | 加入标准溶液量/mg/L | 铅 | | | 铋 | | | 钯 | | |
| 测定量/mg/L | | 回收率/% | 测定量/mg/L | | 回收率/% | 测定量/mg/L | | 回收率/% |
| 0 | 5 | 5.02 | 100.4 | | 5.05 | 101.0 | | 4.94 | 98.8 | |
| 10 | 5 | 4.92 | 98.4 | | 5.05 | 101.0 | | 5.09 | 101.8 | |
| 30 | 5 | 4.91 | 98.2 | | 5.03 | 100.6 | | 5.02 | 100.4 | |
| 0 | 10 | 9.88 | 98.8 | | 9.81 | 98.1 | | 9.85 | 98.5 | |
| 10 | 10 | 9.82 | 98.2 | | 9.74 | 97.4 | | 9.87 | 98.7 | |
| 30 | 10 | 9.73 | 97.3 | | 9.77 | 97.7 | | 9.88 | 98.8 | |

从表14可以看出，钯随着氯化银沉淀的增加，浓度基本不发生变化，回收率都在98.5%以上。铅、铋随着氯化银沉淀增多，浓度有稍微下降的趋势，回收率随之稍有下降，但回收率仍在97.3%以上，对杂质含量的测定结果不会造成影响。

**6.1.8 AAS测定条件试验**

对本试验所用仪器的几个重要参数进行试验优化，兼顾到仪器的灵敏度和稳定性两个方面，本试验所用的普析TAS-990 Super F原子吸收光谱仪测定金的最佳工作条件见表15。

表15 仪器测量参数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长/nm | 灯电流/mA | 光谱通带/nm | 燃气流量/L/min | 燃烧器高度/mm |
| 242.79 | 4.0 | 0.4 | 1.3 | 6.0 |

**6.2 精密度**

各验证单位的验证结论同意将本标准作为协会标准。各验证单位验证结果与计算详见如下。

表16 各实验室验证原始数据（g/t）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1江西华赣瑞林稀贵金属科技有限公司 | | | | | | | | 2大冶有色设计研究院有限公司（一验） | | | | | 3北矿检测技术有限公司（一验） | | | | 4福建紫金矿冶测试技术有限公司（二验） | | | | 5深圳市中金岭南有色金属股份有限公司（一验） | | | |
| 水平1 | | 水平2 | | 水平3 | | 水平4 | | 水平1 | | 水平2 | | | 水平1 | | 水平2 | | 水平1 | | 水平2 | | 水平1 | | 水平2 | |
| 序号 | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag |
| 1 | 49.20 | 383.0 | 6.84 | 222.9 | 7.94 | 333.3 | 31.27 | 486.3 | 49.49 | 383.1 | | 7.73 | 239.7 | 49.61 | 381.87 | 6.35 | 240.08 | 49.18 | 380.8 | 7.48 | 238.8 | 48.26 | 384.39 | 6.55 | 256.47 |
| 2 | 49.47 | 379.4 | 6.90 | 231.7 | 8.16 | 329.5 | 31.37 | 479.5 | 47.65 | 385.6 | | 6.96 | 244.3 | 50.15 | 381.90 | 6.99 | 240.24 | 47.68 | 371.5 | 7.63 | 232.1 | 48.32 | 384.28 | 6.33 | 251.15 |
| 3 | 48.96 | 379.5 | 6.67 | 231.6 | 9.73 | 343.6 | 30.13 | 481.2 | 47.62 | 389.0 | | 7.49 | 241.1 | 48.52 | 385.40 | 6.73 | 228.81 | 48.78 | 385.0 | 7.34 | 229.8 | 48.93 | 386.90 | 6.52 | 249.57 |
| 4 | 49.04 | 383.6 | 7.01 | 221.5 | 8.75 | 330.8 | 31.09 | 482.5 | 48.95 | 390.0 | | 7.77 | 234.2 | 49.33 | 379.79 | 7.28 | 228.06 | 49.02 | 384.6 | 7.51 | 240.9 | 48.19 | 386.32 | 6.37 | 255.74 |
| 5 | 48.63 | 370.0 | 6.55 | 235.9 | 9.02 | 332.0 | 30.24 | 487.9 | 49.07 | 389.1 | | 8.12 | 252.0 | 49.23 | 383.26 | 7.19 | 230.19 | 48.79 | 383.0 | 7.45 | 240.4 | 49.13 | 380.01 | 6.28 | 243.95 |
| 6 | 48.63 | 379.6 | 6.88 | 231.4 | 9.25 | 332.1 | 31.46 | 485.0 | 48.91 | 390.3 | | 8.20 | 238.7 | 50.09 | 386.72 | 6.94 | 237.98 | 48.12 | 376.3 | 7.75 | 238.1 | 48.65 | 380.06 | 6.45 | 238.52 |
| 7 | 48.58 | 378.6 | 6.65 | 228.1 | 9.04 | 339.8 | 31.38 | 489.2 | 48.77 | 396.5 | | 7.38 | 239.7 | 48.81 | 380.47 | 6.59 | 232.92 | / | / | / | / | 49.40 | 379.09 | 6.35 | 249.80 |
| **平均值** | 48.93 | 379.1 | 6.79 | 229.0 | 8.84 | 334.4 | 30.99 | 484.5 | 48.64 | 389.1 | | 7.66 | 241.4 | 49.39 | 382.77 | 6.86 | 234.04 | 48.59 | 380.2 | 7.53 | 236.7 | 48.7 | 383.01 | 6.41 | 249.30 |
| **标准偏差** | 0.34 | 4.45 | 0.16 | 5.19 | 0.62 | 5.21 | 0.56 | 3.58 | 0.72 | 4.20 | | 0.43 | 5.55 | 0.61 | 2.53 | 0.33 | 5.32 | 0.58 | 5.33 | 0.15 | 4.58 | 0.47 | 3.23 | 0.10 | 6.34 |
| **RSD(%)** | 0.69 | 1.17 | 2.43 | 2.27 | 7.02 | 1.56 | 1.82 | 0.74 | 1.48 | 1.08 | | 5.59 | 2.30 | 1.24 | 0.66 | 4.83 | 2.27 | 1.18 | 1.40 | 1.93 | 1.94 | 0.96 | 0.84 | 1.61 | 2.54 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 6深圳市格林美股份有限公司（一验） | | | | 7金川集团股份有限公司（二验） | | | | 8铜陵有色金属集团控股有限公司（二验） | | | | 9中条山有色金属集团有限公司（二验） | | | | 10中国有色桂林矿产地质研究院有限公司（二验） | | | |
| 水平3 | | 水平4 | | 水平3 | | 水平4 | | 水平3 | | 水平4 | | 水平3 | | 水平4 | | 水平3 | | 水平4 | |
| 序号 | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag |
| 1 | 8.88 | 350.0 | 31.29 | 493.6 | 7.78 | 322.9 | 30.99 | 480.8 | 9.94 | 331.3 | 32.04 | 480.3 | 8.18 | 330.2 | 30.86 | 485.2 | 7.88 | 332.8 | 31.1 | 491.4 |
| 2 | 9.06 | 351.3 | 31.17 | 486.6 | 7.81 | 321.3 | 31.14 | 494.7 | 9.30 | 330.3 | 32.61 | 478.8 | 8.70 | 339.4 | 31.40 | 483.2 | 9.70 | 345.1 | 29.8 | 485.5 |
| 3 | 8.89 | 342.4 | 30.67 | 487.8 | 9.47 | 336.1 | 31.29 | 481.9 | 7.92 | 331.8 | 31.91 | 477.7 | 8.13 | 337.2 | 31.16 | 484.1 | 8.91 | 331.1 | 30.5 | 488.7 |
| 4 | 8.79 | 343.4 | 31.07 | 485.1 | 8.29 | 347.9 | 31.12 | 492.5 | 8.61 | 331.3 | 31.93 | 479.1 | 8.20 | 334.3 | 31.59 | 489.4 | 8.24 | 333.3 | 31.0 | 476.2 |
| 5 | 8.73 | 339.5 | 30.50 | 478.5 | 8.81 | 330.9 | 29.56 | 494.9 | 9.78 | 324.6 | 30.49 | 484.1 | 8.28 | 334.4 | 31.36 | 485.7 | 8.74 | 334.5 | 30.7 | 485.9 |
| 6 | 8.88 | 343.1 | 30.90 | 487.2 | 7.60 | 323.7 | 29.66 | 487.4 | 8.76 | 327.1 | 30.61 | 476.3 | 9.55 | 332.7 | 30.32 | 485.8 | 8.91 | 330.8 | 30.8 | 485.5 |
| 7 | 8.94 | 336.2 | 31.00 | 490.1 | 7.95 | 329.2 | 29.88 | 483.8 | 9.81 | 332.1 | 32.11 | 485.1 | 8.35 | 332.5 | 30.75 | 486.4 | / | / | / | / |
| **平均值** | 8.88 | 343.7 | 30.94 | 487.0 | 8.24 | 330.3 | 30.52 | 488.0 | 9.16 | 329.8 | 31.67 | 480.2 | 8.48 | 334.4 | 31.06 | 485.7 | 8.73 | 334.6 | 30.65 | 485.5 |
| **标准偏差** | 0.11 | 5.38 | 0.28 | 4.65 | 0.67 | 9.34 | 0.78 | 6.06 | 0.70 | 2.64 | 0.74 | 3.01 | 0.47 | 2.86 | 0.41 | 1.82 | 0.63 | 5.3 | 0.45 | 5.1 |
| **RSD(%)** | 1.19 | 1.56 | 0.90 | 0.95 | 8.19 | 2.83 | 2.54 | 1.24 | 7.63 | 0.80 | 2.35 | 0.63 | 5.55 | 0.86 | 1.32 | 0.38 | 7.20 | 1.59 | 1.47 | 1.05 |

表17 各实验室水平分析结果平均值y（g/t）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | | 水平2 | | 水平3 | | 水平4 | |
| 实验室i | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag |
| 1 | 48.93 | 379.1 | 6.79 | 229.0 | 8.84 | 334.4 | 30.99 | 484.5 |
| 2 | 48.64 | 389.1 | 7.66 \*\* | 241.4 | / | / | / | / |
| 3 | 49.39 | 382.8 | 6.86\* | 234.0 | / | / | / | / |
| 4 | 48.59 | 380.2 | 7.53 | 236.7 | / | / | / | / |
| 5 | 48.70 | 383.01 | 6.41 | 249.30 | / | / | / | / |
| 6 | / | / | / | / | 8.88 | 343.7 | 30.94 | 487.0 |
| 7 | / | / | / | / | 8.24 | 330.3 | 30.52 | 488.0 |
| 8 | / | / | / | / | 9.16 | 329.8 | 31.67 | 480.2 |
| 9 | / | / | / | / | 8.48 | 334.4 | 31.06 | 485.7 |
| 10 | / | / | / | / | 8.73 | 334.6 | 30.65 | 485.5 |

表18 各实验室水平分析结果标准偏差s（g/t）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | | 水平2 | | 水平3 | | 水平4 | |
| 实验室i | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag |
| 1 | 0.34 | 4.45 | 0.16 | 5.19 | 0.62 | 5.21 | 0.56 | 3.58 |
| 2 | 0.72 | 4.20 | 0.43\*\* | 5.55 | / | / | / | / |
| 3 | 0.61 | 2.53 | 0.33\* | 5.32 | / | / | / | / |
| 4 | 0.58 | 5.33 | 0.15 | 4.58 | / | / | / | / |
| 5 | 0.47 | 3.23 | 0.10 | 6.34 | / | / | / | / |
| 6 | / | / | / | / | 0.11 | 5.38 | 0.28 | 4.65 |
| 7 | / | / | / | / | 0.67 | 9.34 | 0.78 | 6.06 |
| 8 | / | / | / | / | 0.70 | 2.64 | 0.74 | 3.01 |
| 9 | / | / | / | / | 0.47 | 2.86 | 0.41 | 1.82 |
| 10 | / | / | / | / | 0.63 | 5.3 | 0.45 | 5.1 |

表19 Cochran统计量C

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1 | | 水平2 | | 水平3 | | 水平4 | |
|  | Au（p=5） | Ag（p=5） | Au （p=4） | Ag （p=5） | Au（p=6） | Ag （p=4） | Au（p=5） | Ag （p=6） |
| smax | 0.72 | 5.33 | 0.33 | 6.34 | 0.757 | 5.327 | 0.778 | 6.053 |
| C | 0.33 | 0.34 | 0.649\* | 0.27 | 0.276 | 0.388 | 0.428 | 0.327 |
| smax |  |  |  |  |  |  |  |  |
| C |  |  |  |  |  |  |  |  |

（注：当p=6，n=7时，显著水平为1%和5%时的曼德尔统计量h的临界值分别为1.87和1.66；显著水平为1%和5%时的曼德尔统计量k的临界值分别为1.57和1.40；

当p=5，n=7时，显著水平为1%和5%时的曼德尔统计量h的临界值分别为1.72和157；显著水平为1%和5%时的曼德尔统计量k的临界值分别为1.55和1.39；

经曼德尔检验，水平2中Au的第二组数据剔除，水平3中Ag的第二、第三组数据剔除，水平4中Au的第四组数据剔除）

p=6，取n=6时，显著水平为1%和5%时的Cochran统计量C的临界值分别为0.520和0.445；

p=5，取n=6时，显著水平为1%和5%时的Cochran统计量C的临界值分别为0.588和0.506；

p=4，取n=6时，显著水平为1%和5%时的Cochran统计量C的临界值分别为0.676和0.590；

按照计算结果，舍弃离群值（\*\*），保留歧离值（\*），参与后续计算。

表20 Grubbs统计量G

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1 | | 水平2 | | 水平3 | | 水平4 | |
|  | Au（p=5） | Ag（p=5） | Au （p=4） | Ag （p=5） | Au（p=6） | Ag（p=4） | Au（p=5） | Ag（p=6） |
| Max | 49.39 | 389.1 | 7.53 | 249.3 | 9.16 | 334.6 | 31.06 | 488.0 |
| Min | 48.59 | 379.1 | 6.41 | 229.0 | 8.24 | 329.79 | 30.52 | 480.2 |
| s | 0.33 | 3.88 | 0.53 | 7.71 | 0.32 | 2.35 | 0.23 | 2.72 |
| 平均值x | 48.85 | 382.8 | 6.90 | 238.1 | 8.72 | 333.3 | 30.83 | 485.2 |
| Gmax | 1.646 | 1.614 | 1.353 | 1.456 | 1.357 | 0.552 | 0.974 | 1.048 |
| Gmin | 0.771 | 0.965 | 1.053 | 1.177 | 1.491 | 1.498 | 1.333 | 1.824 |

注：当p=6时，上1%点和上5%点的Grubbs统计量G的临界值分别为1.973和1.887；

当p=5时，上1%点和上5%点的Grubbs统计量G的临界值分别为1.764和1.715；

当p=4时，上1%点和上5%点的Grubbs统计量G的临界值分别为1.496和1.481；

Grubbs检验显示，最大值最小值出现多个离群值（\*\*）和歧离值（\*），保留歧离值，剔除离群值，对剩余数据重复进行Grubbs检验，直至未出现离群值。

表21 平均值和标准偏差（g/t）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i |  | 水平1 | | 水平2 | | 水平3 | | 水平4 | | |
|  | Au（p=5） | Ag（p=5） | Au （p=4） | Ag （p=5） | Au （p=6） | Ag （p=4） | Au （p=5） | Ag （p=6） | |
| 1 | y | 48.93 | 379.1 | 6.79 | 229.0 | 8.84 | 334.4 | 30.99 | 484.5 | |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | |
| s | 0.34 | 4.45 | 0.16 | 5.19 | 0.62 | 5.21 | 0.56 | 3.58 | |
| 2 | y | 48.64 | 389.1 |  | 241.4 | / | / | / | / | |
| n | 7 | 7 |  | 7 | / | / | / | / | |
| s | 0.72 | 4.20 |  | 5.55 | / | / | / | / | |
| 3 | y | 49.39 | 382.8 | 6.86 | 234.0 | / | / | / | / | |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | / | / | / | / | |
| s | 0.61 | 2.53 | 0.33 | 5.32 | / | / | / | / | |
| 4 | y | 48.59 | 380.2 | 7.53 | 236.7 | / | / | / | / | |
| n | 6 | 6 | 6 | 6 | / | / | / | / | |
| s | 0.58 | 5.33 | 0.15 | 4.58 | / | / | / | / | |
| 5 | y | 48.70 | 383.0 | 6.41 | 249.3 | / | / | / | / | |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 | / | / | / | / | |
| s | 0.47 | 3.23 | 0.10 | 6.34 | / | / | / | / | |
| 6 | y | / | / | / | / | 8.88 |  | 30.94 | 487.0 | |
| n | / | / | / | / | 7 |  | 7 | | 7 |
| s | / | / | / | / | 0.11 |  | 0.28 | | 4.65 |
| 7 | y | / | / | / | / | 8.24 |  | 30.52 | | 488.0 |
| n | / | / | / | / | 7 |  | 7 | | 7 |
| s | / | / | / | / | 0.67 |  | 0.78 | | 6.06 |
| 8 | y | / | / | / | / | 9.16 | 329.8 |  | | 480.2 |
| n | / | / | / | / | 7 | 7 |  | | 7 |
| s | / | / | / | / | 0.70 | 2.64 |  | | 3.01 |
| 9 | y | / | / | / | / | 8.48 | 334.4 | 31.06 | | 485.7 |
| n | / | / | / | / | 7 | 7 | 7 | | 7 |
| s | / | / | / | / | 0.47 | 2.86 | 0.41 | | 1.82 |
| 10 | y | / | / | / | / | 8.73 | 334.6 | 30.65 | | 485.5 |
| n | / | / | / | / | 6 | 6 | 6 | | 6 |
| s | / | / | / | / | 0.63 | 5.3 | 0.45 | | 5.1 |

表22 重复性限r和再现性限R/(g/t)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1 | | 水平2 | | 水平3 | | 水平4 | |
|  | Au（p=5） | Ag（p=5） | Au （p=4） | Ag （p=5） | Au（p=6） | Ag（p=4） | Au（p=5） | Ag（p=6） |
| T1 | 1661.16 | 13019.2 | 185.67 | 8096.4 | 357.58 | 8997.94 | 1048.47 | 19890.91 |
| T2 | 81163.33 | 4985657.20 | 1280.93 | 1929651.95 | 3122.27 | 2998740.57 | 32222.54 | 9650216.40 |
| T3 | 34 | 34 | 27 | 34 | 41 | 27 | 34 | 41 |
| T4 | 232 | 232 | 183 | 232 | 281 | 183 | 232 | 281 |
| T5 | 9.02 | 466.63 | 0.99 | 864.51 | 12.06 | 410.23 | 8.28 | 645.48 |
| Sr2 | 0.311 | 16.091 | 0.043 | 29.811 | 0.345 | 17.836 | 0.285 | 18.442 |
| SL2 | 0.062 | 12.836 | 0.198 | 56.741 | 0.056 | 2.979 | 0.013 | 4.851 |
| SR2 | 0.373 | 28.927 | 0.241 | 86.552 | 0.401 | 20.815 | 0.298 | 23.293 |
| Sr | 0.558 | 4.011 | 0.207 | 5.460 | 0.587 | 4.223 | 0.534 | 4.294 |
| SR | 0.611 | 5.378 | 0.491 | 9.303 | 0.633 | 4.562 | 0.546 | 4.826 |
| **m** | **48.86** | **382.9** | **6.88** | **238.1** | **8.72** | **333.3** | **30.84** | **485.1** |
| **r** | **1.58** | **11.4** | **0.59** | **15.5** | **1.66** | **12.0** | **1.51** | **12.2** |
| **R** | **1.73** | **15.2** | **1.39** | **26.3** | **1.79** | **12.9** | **1.55** | **13.7** |

**6.2.1 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）按表23数据采用线性内插法求得：

表23 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*Au/(g/t) | 6.88 | 8.72 | 30.84 | 48.86 |
| *r*/(g/t) | 0.59 | 1.66 | 1.51 | 1.58 |
| *ω*Ag /(g/t) | 238.1 | 333.3 | 382.9 | 485.1 |
| *r*/(g/t) | 15.5 | 12.0 | 11.4 | 12.2 |

**6.2.2 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超过再现性限（R），超过再现性（R）的情况不超过5%，再现性（R）按表24数据采用线性内插法或外延法求得：

表24 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*Au/(g/t) | 6.88 | 8.72 | 30.84 | 48.85 |
| *R*/(g/t) | 1.39 | 1.79 | 1.55 | 1.73 |
| *ω*Ag/(g/t) | 238.1 | 333.3 | 382.9 | 485.1 |
| *R*/(g/t) | 26.3 | 12.9 | 15.2 | 13.7 |

**6.2.3 对重复性限和再现性限修正建议**

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3数据采用线性内插法求得：

表3 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*Au/(g/t) | 6.88 | 8.72 | 30.84 | 48.86 |
| *r*/(g/t) | 0.59 | 0.80~1.0 | 1.51 | 2.00 |
| *ω*Ag /(g/t) | 238.1 | 333.3 | 382.9 | 485.1 |
| *r*/(g/t) | 15.5 | 17.5 | 20.0 | 24.8 |
| 注：当金的质量分数为3.0 g/t时，r取0.51 g/t。 | | | | |

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（R）的情况不超过5%，再现性（R）按表4数据采用线性内插法或外延法求得：

表4 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*Au/(g/t) | 6.88 | 8.72 | 30.84 | 48.86 |
| *R*/(g/t) | 0.65 | 0.88 | 1.66 | 2.20 |
| *ω*Ag/(g/t) | 238.1 | 333.3 | 382.9 | 485.1 |
| *R*/(g/t) | 26.3 | 29.7 | 33.9 | 42.1 |
| 注：当金的质量分数为3.0 g/t时，R取0.54 g/t。 | | | | |

**6.3 加标回收**

表25 各验证单位加标回收试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品中  Au、Ag（µg） | | 加入  Au、Ag（µg） | | 测得  Au、Ag（µg） | | 回收率（%） | |  |  |
| Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | Au | Ag | |  |
| 3A | 65.0 | 3099.0 | 59.2 | 3331.3 | 122.3 | 6377.9 | 96.8 | 98.4 | | 江西华赣瑞林稀贵金属科技有限公司 |
| 54.7 | 2843.5 | 119.4 | 5917.9 | 97.7 | 99.1 | |
| 49.5 | 2741.2 | 113.1 | 5937.6 | 97.2 | 103.6 | |
| 1B | 1283.5 | 4294.0 | 1273.9 | 4977.9 | 2530.7 | 9247.6 | 96.9 | 99.5 | |
| 1161.3 | 5428.5 | 2431.9 | 9584.2 | 98.9 | 97.5 | |
| 1119.5 | 5243.4 | 2406.6 | 9597.7 | 100.3 | 101.2 | |
| 1C | 538.0 | 5340.0 | 474.9 | 5734.1 | 1011.6 | 11295.5 | 99.5 | 103.9 | |
| 486.9 | 6320.2 | 1033.9 | 11673.7 | 101.8 | 100.2 | |
| 476.5 | 6018.6 | 1028.2 | 11098.1 | 102.7 | 95.7 | |
| 5A | 17.8 | 2744.5 | 28.4 | 2567.8 | 45.8 | 5388.1 | 98.6 | 103.0 | |
| 26.9 | 2108.9 | 44.8 | 4929.3 | 100.4 | 103.6 | |
| 11.3 | 3405.4 | 28.9 | 6186.2 | 98.2 | 101.1 | |
| 5B | 91.0 | 4175.0 | 108.4 | 4455.5 | 199.4 | 8706.3 | 100.9 | 101.7 | |
| 113.9 | 4552.3 | 204.2 | 8813.1 | 99.4 | 101.9 | |
| 80.5 | 5058.0 | 170.2 | 9315.8 | 98.4 | 101.6 | |
| 5C | 649.8 | 9006.0 | 670.4 | 9141.9 | 1315.1 | 18236.7 | 99.2 | 101.0 | |
| 735.0 | 10199.2 | 1376.2 | 19286.2 | 98.8 | 100.8 | |
| 671.8 | 9672.2 | 1332.6 | 18827.4 | 101.6 | 101.5 | |
| 3A | 65.3 | 3064.5 | 60 | 3115 | 127.8 | 6215.4 | 103.8 | 101.2 | | 北矿检测技术有限公司 |
| 1B | 1307.2 | 4324.0 | 1343 | 4245 | 2630.1 | 8611.5 | 98.5 | 101.0 | |
| 1C | 531.3 | 5419.5 | 525 | 5622 | 1081.6 | 11024.8 | 104.8 | 99.7 | |
| 3A | 69.1 | 3188.0 | 67.5 | 3055.6 | 135.9 | 6281.8 | 99.0 | 101.2 | | 大冶有色设计研究院有限公司 |
| 66.2 | 2866.3 | 135.0 | 6000.1 | 99.6 | 98.3 | |
| 55.3 | 2991.4 | 124.2 | 6166.6 | 99.7 | 99.6 | |
| 63.4 | 2744.5 | 132.6 | 5903.8 | 100.1 | 99.1 | |
| 62.5 | 3002.3 | 131.2 | 6203.0 | 99.4 | 100.4 | |
| 60.8 | 2841.7 | 129.8 | 5994.6 | 99.8 | 98.9 | |
| 3A | 62.05 | 3113 | 59.1 | 3302.3 | 118.3 | 6387.9 | 95.2 | 99.2 | | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 53.2 | 2913.5 | 114.4 | 5971.9 | 98.4 | 98.1 | |
| 48.3 | 2931.5 | 111.1 | 5936.6 | 101.6 | 96.3 | |
| 1C | 534.0 | 5349 | 474.2 | 5734.1 | 1014.6 | 11285.5 | 101.3 | 103.5 | |
| 460.9 | 5320.2 | 1003.9 | 10773.7 | 102.0 | 102.0 | |
| 456.6 | 5618.6 | 1008.2 | 11108.1 | 103.9 | 102.5 | |
| 5A | 18.1 | 2787.5 | 59.4 | 3684.3 | 79.3 | 6499.2 | 103.0 | 100.7 | | 格林美股份有限公司 |
| 74.5 | 5429.3 | 91.6 | 8276.9 | 98.7 | 101.1 | |
| 51.2 | 5030.6 | 69.9 | 7793.3 | 101.2 | 99.5 | |
| 5B | 90.1 | 4112 | 136.8 | 5628.2 | 228.9 | 9682.4 | 101.5 | 99.0 | |
| 124.7 | 5109.8 | 213 | 9297.7 | 98.6 | 101.5 | |
| 110.3 | 6018.40 | 198.4 | 10145.8 | 98.2 | 100.3 | |
| 5C | 648.6 | 9040.5 | 830.2 | 9093.6 | 1470.2 | 18396.4 | 99.0 | 102.9 | |
| 609.2 | 8191.8 | 1251.3 | 17350.2 | 98.9 | 101.4 | |
| 799.8 | 8259.3 | 1464.9 | 17492.7 | 102.1 | 102.3 | |
| 5A | 18.0 | 2736 | 10.0 | 2516 | 27.9 | 5269 | 99.4 | 100.7 | | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 20.0 | 3006 | 38.2 | 5745 | 100.8 | 100.1 | |
| 5B | 90.0 | 4172 | 50.0 | 4017 | 141 | 8155 | 102.8 | 99.2 | |
| 100 | 4214 | 192 | 8461 | 101.7 | 101.8 | |
| 5C | 642 | 9029 | 500 | 8957 | 1144 | 18138 | 100.4 | 101.7 | |
| 800 | 9114 | 1442 | 18232 | 100.1 | 101.0 | |

从表25可以看出，本标准测定废电路板中金的回收率在95.2%~104.8%之间，银的回收率在95.7%~103.9%之间。

**7 标准水平分析**

经查，本标准目前尚无相应的国际标准和国内标准，本标准可有效填补该行业空白。

**8 与现行法律、法规和强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本标准的制定过程、技术指标选定、检验项目的设置等符合现行法律、法规及相关性的国家标准或行业标准。

**9 标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明**

本标准无涉及专利情况。

**10 重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**11 标准作为强制性或推荐性国家（或行业、协会）标准的建议**

建议该标准为推荐性协会标准。

**12 贯彻标准的要求和措施建议，包括（组织措施、技术措施、过度方法）**

无。

**13 废止现行有关标准的建议**

无。

**14 其他予以说明的事项**

无。

**15 预期效果**

当前国内市场有关废电路板的相关分析方法标准的缺失导致交易价格往往是通过买卖双方之间的协议来达成，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。本标准的建立，充分考虑了国内废电路板的实际交易情况及检验情况，内容全面，切实可行。因此本标准的发布、实施，对于规范市场、促进企业竞争和良性发展以及产业的有序进步有着极其重要的影响和意义。

**附件：审定稿和验证报告意见和建议汇总处理**

| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 意见建议 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 4.8 | “不含金银”表述不当 | 改为“金含量<0.05g/t,银含量<1g/t” | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司（验证单位） | 未采纳 | 参考YS/T 521.2-2019 方法二直接火试金法中3.3.8的表述。 |
| 2 | 4.9；4.10 | （质量分数≥99.99%）表述不规范 | 改为“（w Au ≥99.99%）”和“（wAg ≥99.99%）” | 采纳 | 已修正 |
| 3 | 5.13 | 原子吸收光谱仪的性能指标要标明，因测定金为分析对象 | 建议增加“特征浓度、精密度、工作曲线的线性”要求 | 采纳 | 已修正 |
| 4 | 7.3.4 | 注1易引起歧义 | 建议改为“注1：若7.3.3灰吹采用骨灰灰皿，则7.3.4熔融温度为1100 ℃；若7.3.3灰吹是镁砂灰皿则7.3.4熔融温度为1150 ℃，保温时间适当延长10 min左右。” | 采纳 | 已修正 |
| 5 |  | 对于树脂粉末样品，因样品性质，需要大量加入硝酸钾，不易控制铅扣质量，可在配料前，预先650℃灼烧样品以除去树脂基体。 |  |  | 未采纳 | 称取少量C样测定还原力，可得到较为准确的铅扣。 |
| 6 |  | 对于金属样品，由于金属杂质较多，不能通过增加称样量以提高精确度，当样品中金含量较低时建议使用原子吸收光谱法测定。 |  |  | 未采纳 | 建议金不是金黄的时候采用原子吸收光谱法。 |
| 7 |  | 建议所有样品减去杂质，因废旧电路板样品基体复杂，试金后进入合粒的杂质元素有不确定性。 |  |  | 未采纳 | 本审定稿已做了修改，就是重量减杂法可用于所有废电路板的测定，但是，正常情况下（分金液清亮透明）建议采用滴定法。 |
| 8 | 5.4 | 5.4中粘土坩埚容积300mL，在 “7.3.4 补正若熔渣量大可更换为大体积粘土坩埚”偏小。实际检测过程中，使用300mL坩埚二次富集时易溢出，建议采用容积500mL左右的粘土坩埚。 |  | 福建紫金矿冶测试技术有限公司（验证单位） | 未采纳 | 参考YS/T 521.2-2019 表述。 |
| 9 | 7.3.6 | 是否分金液呈黄色时仅采用重量减杂法，分金液呈白色透明时滴定法与重量减杂法都可以？建议增加分金液呈白色透明重量减杂法实验，丙修改方法文本的描述。 |  | 采纳 | 已在文本中修改为：6.3.6.1 滴定法（分金液呈清亮透明时适用）；6.3.6.2 重量减杂法（分金液呈清亮透明或黄色时均适用） |
| 10 | 9.1 | 不同含量范围的重复性限未有梯度变化，同时考虑样品由各级粒度样品加权计算，建议调整并适当放宽重复性限。 |  | 采纳 | 待验证单位专家讨论通过 |
| 11 | 9.2 | 不同含量范围的再现性限未有梯度变化，同时考虑样品由各级粒度样品加权计算，建议调整并适当放宽再现性限。 |  | 采纳 | 待验证单位专家讨论通过 |
| 12 | 1 范围 | 建议第一段“本部分”与该标准其它部分对应，第1部分铜量的测定则写的是“T/CNIA××的本部分” |  | 金隆铜业有限公司（非验证单位） | 未采纳 | 参考YS/T 521.2-2019 表述。 |
| 13 | 1 范围 | 第二段中Au和Ag建议使用汉字 |  | 采纳 | 已修正 |
| 14 | 4.15及4.16 | 氯根和氯离子哪个叙述更好，请考虑 |  | 采纳 | 已修正为氯离子 |
| 15 | 4.18 | 建议改为“混合酸：3份盐酸加1份硝酸，混合。” |  | 采纳 | 已修正 |
| 16 | 5.2 | 感量0.0001mg的天平是否能满足大多数单位条件，请考虑 |  | 未采纳 | 未强制要求，参考YS/T 521.2-2019表述。 |
| 17 | 7.2.1 | 是否应标注为做氧化铅空白试验 |  | 未采纳 | 6.2.2已有相关说明，参考YS/T 521.2-2019表述。 |
| 18 | 7.3.2 | “升温50min到1100℃”中时间的控制是否需要如此精确，“45～60min内升温至1100℃”是否可以？ |  | 采纳 | 已修正 |
| 19 | 9 精密度 | 重复性限和再现性限统计是否正确？是否经过有效检验舍去歧离值？ |  | 未采纳 | 数据经过了曼德尔h和k检验、柯克伦（Cochran）检验及格拉布斯（Grubbs）检验，剔除了离群值，保留了歧离值参与后续计算。 |
| 20 |  | 建议本方法中银采用减杂法测定，金采用电感耦合等离子体发射光谱法测定，以方便操作。 |  | 金川集团股份有限公司（验证单位） | 未采纳 | 1、市场上含钯高的手机板、电脑板等废电路板占比较低，大部分是低钯甚至是无钯的电视机板、洗衣机板等废电路板，此次的标准样是为了梯度的需要采用了纯的手机板、电脑版等含钯较高的试料；2、本标准的金粒情况已做了相关处理，参考YS/T 521.2-2019表述。 |
| 21 | 2 | 文本后面没有引用该文件，建议取掉 |  | 采纳 | 已修正 |
| 22 | 7.2.1 | 随同试料做空白试验(平行测定三份，取其平均值)。建议去掉括弧 |  | 采纳 | 已修正 |
| 23 | 7.2.2 | 改为“将试料（7.1）置于粘土坩埚中，加入取40 g 碳酸钠（4.1）、10 g 硼砂（4.3）……….” |  | 未采纳 | 6.2.2为空白试验方法，无需加入试料（6.1），参考YS/T 521.2-2019表述。 |
| 24 | 9 | 表3和表4 中备注的内容，与其他金含量的重复性和再现性一样，在表格中放在一起，不另外备注 |  | 采纳 | 已修正 |
| 25 |  | 标准正文中涉及的方法较多，6.3.5.1~6.3.5.2“金粒发黑的处理”、6.3.6.2“分金液呈黄色”均为特殊情况，建议以附录形式规定测定方法。 |  | 铜陵有色金属集团控股有限公司（验证单位） | 未采纳 | 非特殊情况，在分金操作不好的情况下会出现，参考YS/T 521.2-2019表述。 |
| 26 |  | 4C样品均匀性较差，建议重新制样。 |  |  | 未采纳 | 对加权之后得到的废电路板结果影响较小。 |
| 27 |  | 无 | 无 | 紫金铜业有限公司（非验证单位） |  |  |
| 28 |  | KSCN标准溶液浓度是否过高，此实验滴定所用溶液较少，是否会增大误差？ |  | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 未采纳 | 采用25 ml滴定管，称取纯银10 mg消耗标液体积在15 ml左右，而在测定试样中，消耗标液体积在5-20 ml左右，不会增大误差。 |
| 29 |  | 灰吹温度860摄氏度是否太低，实验过程中开关炉门会降低炉内温度，导致有些样品有冻结现象。建议提高灰吹温度。 |  | 未采纳 | 根据不同试金炉炉况选择最佳灰吹温度。 |
| 30 |  | 废电路板规定的范围为：金5g/t～200g/t和银180g/t～800g/t。方法的加权后梯度样品只有2个，且实际范围与分析范围差异较大。宜斟酌：怎样算精密度更合适。或者称样时直接按比例称？ |  | 未采纳 | 已在审定稿中修订。 |

说明（1）发送《审定稿征求意见表》的单位数：验证单位9个，非验证单位2个；

1. 收到《审定稿征求意见表》后，回函的单位数：验证单位3个；非验证单位2个；
2. 发送验证试样的单位数：9个；
3. 收到验证报告后，回函的单位数：9个；
4. 收到验证报告后，回函并有建议或意见的单位数：4个。