铜冶炼分银渣化学分析方法

第8部分：铋量的测定 EDTA滴定法

  **编制说明**

1 任务来源

根据工业和信息化部“关于印发2016年第一批行业标准制修订计划的通知”（工信厅科[2016]58号）的文件精神，以及全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《铜阳极泥分银渣化学分析方法》等69项标准任务落实会会议的通知”（有色标委[2016]48号）及相关会议纪要的文件精神，《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第8部分：铋量的测定 EDTA滴定法 》由广东韶关市质量计量监督检测所、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂共同起草，中条山有色金属集团有限公司、浙江富冶集团有限公司、北矿检测技术有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、江西铜业股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、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协助起草。项目计划编号：（待下计划），完成年限2018年。

2 工作过程

 2016年9月21日～23日全国有色金属标准化技术委员会在安徽省蚌埠市组织召开了《铜阳极泥分银渣化学分析方法》等69项标准任务落实会议，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。

 2017年8月22日~8月24日全国有色金属标准化技术委员会在山东泰安召开《铜阳极泥分银渣化学分析方法》行业标准讨论会议。会议对八个分标准讨论稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并对此系列标准研究接下来的工作进行安排。

3 准编写原则和编写格式

本标准是根据GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。

4 标准编写的目的和意义

 铜冶炼分银渣是铜阳极泥经过硫酸化焙烧、分铜浸出、氯化分金和氨浸分银等步骤处理后的主要副产品。我国是铜的生产和消费大国，精炼铜产量超过400万t，随之每年将产生数万吨阳极泥分银渣。随着经济社会的快速发展，国家对铜的需求量将进一步加大，也将会产生更多的分银渣。分银渣中含有大量重金属铅，如不妥善处理， 不但会造成资源浪费， 而且将对自然环境及人们生活造成严重影响。同时，分银渣还含有锡、锑、铋、铜和金、银等贵金属，铜含量较高，可以作为二次资源回收利用。在矿产资源日趋枯竭的今天，考虑以阳极泥分银渣作为二次资源，探索开发环境友好、高效经济的工艺技术，最大化地提取有价金属，富集回收贵金属，实现资源循环利用及有价金属材料生产，已成为有色金属再生循环领域研究中的热点。

经标准查新，目前国内尚无统一的铜冶炼分银渣化学分析方法，导致贸易时常有争议。因此制定相应的铜冶炼分银渣化学分析方法，对促进生产和指导贸易具有重要的意义。

5 国内外有关工作情况

高含量铜的分析方法主要有火焰原子吸收和滴定法等。现行的测定铜的国家和行业标准主要有：YS/T 746.5-2010 《无铅锡基焊料化学分析方法 第5部分：铋含量的测定 火焰原子吸收和Na2EDTA滴定法》、YS/T 240.1-2007 《铋精矿化学分析方法 铋量的测定 Na2EDTA滴定法》、YS/T 745.7-2010 《铜阳极泥化学分析方法 第7部分：铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》、YS/T 775.2-2011 《铅阳极泥化学分析方法 第2部分：铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》、YS/T 1014.1-2014 《三氧化二铋化学分析方法 第1部分：三氧化二铋量的测定 Na2EDTA滴定法》等。行业标准YS/T 745.7-2010中规定了铜阳极泥中铋量的测定，方法2采用的是Na2EDTA滴定法，测定范围为＞5.00%~20.00%，与铜阳极泥分银渣中高含量铋的测定要求基本一致，可供借鉴。相对铜阳极泥，铜阳极泥分银渣成分更加复杂，银含量较高，同时含有一定量的碲，采用YS/T 745.7-2010不能完全满足铜阳极泥分银渣中铋的分析要求，如溶样方法、共存元素干扰情况等，不能等同采用。本研究采用EDTA滴定法测定高含量铋，重点放在试样处理上，就溶样方法及共存元素干扰情况进行了深入研究，最终确定了分析方法。

6 标准适用范围

本标准适用于铜冶炼分银渣中铋含量的测定。测定范围：5.00% ～27.00%。

7 试验报告

试验报告见附件1。

8 协同试验

8.1 样品的准备

由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中条山有色金属集团有限公司、浙江江铜富冶集团有限公司、山东阳谷祥光铜业有限公司、江西铜业股份有限公司等单位提供了6个水平的样品。

8.2 精密度试验

 12个实验室对6个水平的样品进行了精密度试，见表1。根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。原始数据及统计结果见附件2。

表1 协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 广东省韶关市质量计量监督检测所 |
| 2 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 3 | 中条山有色金属集团有限公司 |
| 4 | 浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司 |
| 5 | 北矿检测技术有限公司 |
| 6 | 阳谷祥光铜业有限公司 |
| 7 | 江西铜业股份有限公司 |
| 8 | 广东先导稀材股份有限公司 |
| 9 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 10 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |
| 11 | 大冶有色设计研究院有限公司 |
| 12 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 |

8.3 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi*/ % |  |  |  |  |  |
| *r*/ % |  |  |  |  |  |

8.4 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法求得：

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi*/ % |  |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |  |

9 标准征求意见稿意见汇总与处理

在协同试验和标准预审过程中，征求的意见以及对意见的分析处理，详见意见汇总表。

10 预期效果

经研究、讨论和审定后，所制定的《铜冶炼分银渣化学分析方法 第8部分：铋量的测定 EDTA滴定法》标准为推荐性有色金属化学分析方法行业标准，为国内首次制定、发行。

 广东省韶关市质量计量监督检测所

 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

 2020年7月13日

附件1：

**铜冶炼分银渣化学分析方法**

 **第8部分 铋量的测定**

**EDTA滴定法**

**试 验 报 告**

广东省韶关市质量计量监督检测所

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

**前言**

铜冶炼分银渣是铜阳极泥在提取铜、硒、碲和贵金属金、铂、钯后留下的浸出渣，银、铅、铋、锑、锡含量相对较高，是进一步回收银等有价金属的原料。

典型的铜阳极泥综合回收工艺线路：

经ICP-AES等方法普查，铜阳极泥分银渣部分元素含量范围见表1。

表1 铜冶炼分银渣主要成分/%：

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ag | Pb | Cu | Bi | Sb | Sn | Fe | Pt | Pa | Ti | Mn |
| 1000～30000g/t | 5～45 | 0.5～26 | 0.05～20 | 0.1～23 | 0.1～13 | 0.1～3 | 1.6～46 g/t | 1.4～65 g/t | ＜0.1 | ＜0.1 |
| Au | Se | Te | As | V | Ni | Cr | C | Si（酸溶） | In  | Mo |
| 20～200g/t | 0.01～3 | 0.01～3 | 0.5～4 | ＜0.1 | 0.1～5 | 0.1～0.3 | ＜1 | 0.05～0.5 | 0.0005～0.005 | 0.01～1 |

 分银渣中，表中金属元素大部分以氯化物、硫酸盐及次氯酸盐等形态存在。

拟起草的《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第8部分 铋量的测定 Na2EDTA滴定法》行业标准测定范围拟定为5.00～27.00%。

**1 实验部分**

1 范围

本文件规定了铜冶炼分银渣中铋含量的测定方法。

本文件适用于铜冶炼分银渣中铋含量的测定。测定范围：5.00%～27.00%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法提要

试料用硝酸、盐酸、高氯酸分解，氢溴酸挥发除去砷、锑、锡。用酒石酸、抗坏血酸、硫脲掩蔽少量的锑、锡、砷、铁、铜等元素，用乙酸钠调节pH值为1.5~1.7，以二甲酚橙为指示剂，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定。

5 试剂

除非另有说明，分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。5.1 氟化铵。

5.2 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

5.3 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

5.4 高氯酸（ρ=1.67 g/mL）。

5.5 氢溴酸（ρ=1.49 g/mL）。

5.6 硝酸（5+95）。

5.7 酒石酸溶液（100 g/L）。

5.8 酒石酸-硝酸混合溶液：［将100 mL硝酸（3.1.2）加入到250 mL酒石酸溶液（3.1.7）， 用水稀至1000 mL）］。

5.9 磺基水杨酸溶液（200 g/L）。

5.10 抗坏血酸溶液（50 g/L）。

5.11 硫脲饱和溶液。

5.12乙酸钠溶液（300 g/L）。

5.13 铋标准溶液：称取0.500 0 g金属铋（*w*Bi≥99.99%）置于250 mL烧杯中，加15 mL水，25mL硝酸(5. 2)，盖上表面皿，低温加热溶解至完全，煮沸赶尽氮的氧化物，取下冷却至室温，用硝酸（5. 6）吹洗表面皿和杯壁，移入500mL容量瓶中，并用硝酸（5. 6）稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铋。

5.14 Na2EDTA标准滴定溶液（CNa2EDTA≈0.0050mol/L）

5.14.1 配制：称取1.85g乙二胺四乙酸二钠（C10H14N2O8 Na2·2H2O）于100mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，混匀，放置3天后标定。

5.14.2 标定：移取25.00mL铋标准溶液(5.13)四份于500mL三角烧杯中，加入120mL水、2mL抗坏血酸溶液（5.10）、5mL硫脲饱和溶液（5.11）和5mL酒石酸（5.7），混匀，用Na2EDTA标准滴定溶液（5.14）滴定至黄色变浅，用乙酸钠溶液（5.12）和硝酸（5.6）调节至pH1.5~1.7，加入5~6滴二甲酚橙溶液（5.15），继续用Na2EDTA标准滴定溶液（5.14）滴定至亮黄色为终点。随同铋标准溶液做空白试验。

Na2EDTA标准滴定溶液的浓度按式（1）计算：

 …………………………………… (1)

式中：

*c*——­Na2EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（moL/L）；

*m*——分取铋标准溶液（5.13）的质量，单位为克（g）；

*V1*——滴定标准溶液时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为升（L）；

*V0*——滴定空白时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为升（L）；

209.0——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/moL）。

测定值保留四位有效数字，其极差值不大于2×10-5 moL/L时，取其平均值，否则重新标定。

5.15 二甲酚橙溶液（1g/L），限二周内使用。

6 试样

6.1 试样粒度应不大于96 μm。

6.2 试样应在100℃～105℃烘干2 h，并置于干燥器中冷到室温备用。

7 试验步骤

7.1 试料

按照表1称取试样，精确至0.000 1g。

表1 试料质量和分取试液体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 锑质量分数 % | 试料量 g | 分取试液体积mL |
| 5.0~10.0 | 0.50 | 50.00 |
| ＞10.0~20.0 | 0.50 | 25.00 |

7.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

7.3 空白试验

随同试料做空白试验。

7.4 测定

将试料（7.1）置于250mL烧杯中，用少量水润湿，加入10 mL硝酸（5.2），盖上表面皿，低温加热溶解5 min，加入15mL盐酸（5.3），0.5 g氟化铵（5.1），继续加热3 min～5 min，加入5 mL高氯酸（5.4），加热至冒浓白烟，取下稍冷，加入5 mL氢溴酸（5.5），继续加热至冒高氯酸烟，取下稍冷，再次加入5mL氢溴酸（5.5），移至电热板低温处加热至近干，取下稍冷。

加入2 mL硝酸（5.2），加热至无棕红色烟冒出时取下，稍冷，加入50 mL酒石酸-硝酸混合溶液（5.8），盖上表面皿，加热微沸5 min后取下，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。立即干过滤,弃去初滤液，保留中段滤液。

按表1分取滤液于500 mL三角烧杯中，加入数滴磺基水杨酸溶液（5.9）至溶液明显呈红色，边摇动三角烧杯边逐滴加入抗坏血酸（5.10）至红色消失；加水至约150 mL，加入5 mL饱和硫脲溶液（5.11），混匀，用Na2EDTA标准滴定溶液（5.14）滴定至黄色变浅，用乙酸钠溶液（5.12）和硝酸（5.6）调节至pH1.5~1.7，加5～6滴二甲酚橙指示剂（5.15），继续用Na2EDTA标准滴定溶液（5.14）滴定至由红色变亮黄色为终点。

8 试验数据处理

铋含量以铋的质量分数*wBi*计，数值以百分数表示，按公式（2）计算：

………………………………… (2)

式中：

*c*——Na2EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V2*——滴定试样溶液时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V3*——滴定空白溶液时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V4*——试样溶液的总体积，单位为毫升（mL）；

209.0——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

*m0*——试样的质量，单位为克（g）；

*V5*——分取试样溶液的体积，单位为毫升（mL）。

所得结果保留两位小数，数值修约按照GB/T 8170规定执行。

**2 实验结果及讨论**

2.1溶样方法选择

试样中高含量的银、铅主要以氯化物、硫酸盐等形态存在，在浸金工序中吸附、包裹、共沉淀了部分铋的化合物，故应选择含氯且溶解力较强王水、高氯酸等无机酸溶样，待银、铅的难溶化合物充分溶解，释放出铋后，再用氢溴酸挥除试样中的砷、锡、锑，避免阳离子水解干扰测定。

选择1#、3#、5#试样，按试验方法进行溶样酸试验，试验现象和铋测定结果见表3。

表3 溶样方法的选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 硝酸 | 硝酸+盐酸 | 硝酸+盐酸+氟化铵+高氯酸 | 硝酸+盐酸+氟化铵+高氯酸+氢溴酸 |
| 1# | 溶液浑浊，难澄清1.32%，1.05% | 溶液浑浊，难澄清2.25%，1.79% | 溶液略浑浊，难澄清3.11%，3.25% | 溶液略浑浊，可以澄清4.23%，4.30% |
| 3# | 溶液略浑浊，可以澄清7.74%，8.15% | 溶液浑浊，可以澄清8.12%，7.89% | 溶液浑浊，可以澄清8.81%，9.14% | 溶液略浑浊，可以澄清11.87%，11.59% |
| 5# | 溶液浑浊，可以澄清13.42%，15.21% | 溶液浑浊，可以澄清18.70%，17.22% | 溶液浑浊，可以澄清19.98%，19.35% | 溶液基本清亮，有少量不溶物21.19%，21.56% |

由表3可见，硝酸+盐酸 +氟化铵+高氯酸+氢溴酸的溶样方法可以充分溶出铋，试液中易水解的锡、锑等干扰明显去除，故选择的溶样方式为硝酸+盐酸+氟化铵+高氯酸+氢溴酸。

2.2试液中干扰元素残留量

 按2.1试验方法处理试样，用ICP-AES法测定干过滤试液中干扰元素的残留量，见表4。

表4 试液中干扰元素残留量（ug/mL）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 元素 | Fe | As | Sb | Sn | Si | In | Se | Te |
| 1# | 26 | 0.1 | 1.1 | 0.09 | 2.3 | 0.1 | 0.07 | 25 |
| 3# | 9 | 0.2 | 0.2 | 0.07 | 2.7 | 0.2 | 0.05 | 24 |
| 5# | 101 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 3.8 | 0.1 | 0.1 | 22 |

 由表4可见，按2.1方法处理后，试液中的干扰元素除含有少量的铁和碲外，其他干扰元素含量甚微。

2.3 共存元素的干扰

2.3.1 铁的干扰

pH1.3～2微酸性溶液中，铁（Ⅲ）与Na2EDTA形成稳固的络合物（pKa=25.1），与测定铋的pH范围重合，导致铋测定结果偏高。用适当的还原剂将铁（Ⅲ）还原为铁（Ⅱ）可消除干扰，本法选择抗环血酸。

往铋标准溶液（1.2.1）中加入8.0mg的铁（Ⅲ），加入一定量抗环血酸溶液（1.1.9），按试验方法测定，见表5。

表5 铁对铋的干扰

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 铋量/mg | 铁（Ⅲ）量/mg | 抗环血酸加入量/mL | 测得铋量/mg |
| 10.00 | 8.00 | 0 | 37.54 |
| 10.00 | 8.00 | 2.00 | 15.25 |
| 10.00 | 8.00 | 4.00 | 10.02 |
| 10.00 | 8.00 | 6.00 | 9.97 |

 由表5 可见，加入4mL抗环血酸溶液（1.1.9）即可消除5.0mg铁（Ⅲ）的干扰，即相当于含铁3.2%的样，称0.5g，定容100mL，分取50mL测定不出现干扰，满足了测定要求。

2.3.2 碲的干扰

往铋标准溶液（1.2.1）中加入一定量的碲（IV），加入5mL抗坏血酸（1.1.9），按试验方法测定，见表6。

表6 碲对铋的干扰

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 铋量/mg | 碲（IV）量/mg | 现象 | 测得铋量/mg |
| 20.00 | 0.50 | 终点亮黄色 | 20.01 |
| 20.00 | 1.00 | 终点亮黄色 | 20.05 |
| 20.00 | 2.00 | 溶液呈暗灰色，终点难判断 | -- |
| 20.00 | 3.00 | 溶液呈黑色，终点无法判断 | -- |

由表6可见，当试液中碲含量大于1mg时，过量的抗坏血酸导致碲（IV）被还原成单质析出，溶液呈黑色而影响终点判定，因此必须采取控制抗坏血酸用量的方法来消除碲的干扰。本法选择以磺基水杨酸为指示剂，用逐滴加入抗坏血酸的方式精确控制抗环血酸用量。

选择1#试样（铋含量4.2%，分取50mL含碲1.25mg），按试验方法溶样和分取，加入一定量的碲（IV），按试验方法测定，见表7。

表7 控制抗坏血酸用量对消除碲干扰的效果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 碲量加入量/mg | 现象 | 测得铋量/% |
| 0 | 终点亮黄 | 4.15 |
| 2.00 | 终点亮黄 | 4.23 |
| 5.00 | 终点亮黄 | 4.19 |
| 10.00 | 终点亮黄 | 4.29 |

 由表7可见，控制抗坏血酸的加入量，滴定终点可保证呈亮黄色。加入10mg碲仍不干扰测定，相当于含碲4.5%的试样，称样0.5g定容100mL，分取50mL测定不出现碲干扰，满足了测定要求。

2.3.3共存元素混合干扰

按表1，含量上限0.5%以上元素，以称样0.5g，定容100mL，分取50mL计，将铋以外的元素标准溶液，加入到含20.00mg铋的标准溶液中，按试验方法测定铋，见表8。

表8 共存元素混合干扰

|  |  |
| --- | --- |
| 共存元素混合加入量/mg | Ag（Ⅰ）80.00、Pb（Ⅱ）120.00、Cu（Ⅱ）70.00、Sb（Ⅲ）60.00、Sn（Ⅳ）40.00、Fe（Ⅲ）10.00、Se（Ⅳ）10.00、Te（IV）10.00、As（Ⅴ）10.00、Si（Ⅵ）2.00、Ni（Ⅱ）15.00、Mo（Ⅵ）3.00、 |
| 测得铋量/mg | 20.06 |

由表8可见，上述共存元素对铋的测定没有影响。

2.4 硫脲加入量

移取20.00mL铋标准溶液（1.2.1），加入70.00mg铜（Ⅱ），按照试验方法测定，见表9。

表9 硫脲加入量对铋测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫脲加入量/mL | 1 | 2 | 3 | 5 | 7 |
| 现象 | 加入硫脲无黄色 | 加入硫脲浅黄色 | 加入硫脲黄色加深 | 加入硫脲深黄色 | 加入硫脲深黄色 |
| 测得铋量/mg | 20.02 | 20.04 | 20.02 | 20.01 | 19.98 |

由表9可见，增大硫脲加入量，颜色加深，硫脲不仅掩蔽铜，还与铋生成黄色硫脲铋络合物，增加了溶液稳定性。本法选择硫脲加入量5mL。

2.5酒石酸-硝酸混合溶液加入量

选择3#样，按试验方法溶样，用不同量酒石酸-硝酸混合溶液（1.1.8）溶解盐类，见表10。

表10酒石酸-硝酸混合加入量对铋测定的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酒石酸-硝酸混合溶液加入量/mL | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 40.00 | 50.00 | 60.00 |
| 测得铋量/% | 5.52 | 10.15 | 11.03 | 11.44 | 11.48 | 11.36 |

由表10可见，由于易水解元素基本挥发除尽，酒石酸-硝酸混合溶液的用量对铋的测定影响主要是维持酸度并络合部分金属阳离子，保证铜、铁、铋等高含量元素离子不水解，但加入过多会消耗大量的乙酸钠并导致试液体积过大影响操作，故本法选择加入50mL。

2.6 试液稳定性

试验中还发现，试样溶解后定容混匀后，部分试样的干过滤滤液和澄清后的上清液铋浓度明显不同，上清液铋浓度偏低，澄清时间越长铋浓度越低。推测可能是含银化合物胶体沉降，带走部分铋的原因， 故本方法选择试样溶液定容混均后立即干过滤，尽快分取滤液测定。

2.7 滤纸对铋的吸附试验

按试验方法，称取3#、5#试样溶样处理至定容400mL。混匀后立即用定性滤纸干过滤，同时用2#玻璃砂芯坩埚过滤，各得滤液约50mL，分取25mL，按试验方法测定铋量，见表11。

表11 滤纸对铋的吸附

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 定性滤纸过滤测定值/mg | 2#玻璃砂芯坩埚过滤测定值/mg |
| 3# | 58.80 | 57.26 |
| 58.67 | 57.89 |
| 5# | 107.12 | 106.55 |
| 107.83 | 106.43 |

由表3可见，干过滤时滤纸对铋无明显吸附。

2.8 加标回收率

按试验方法称取1#、3#、5#试样，分别加入不同量的铋标准溶液（1.2.2），按试验方法测定，见表12。

表12 加标回收率

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 |  样品测定值/mg | 加标量/mg | 测得总量/mg | 回收率/% |
| 1# | 21.20 | 10.00 | 31.886 | 102.2 |
| 21.20 | 20.00 | 41.406 | 100.5 |
| 3# | 58.75 | 10.00 | 68.475 | 99.6 |
| 58.75 | 20.00 | 79.459 | 100.9 |
| 5# | 107.51 | 20 .00 | 125.461 | 98.4 |
| 107.51 | 40.00 | 147.058 | 99.7 |

由表12可见，试样加标回收率为98.4%~102.2%，可以满足分析要求。

2.9 精密度

按试验方法分别对样品1#~6#进行了11次测定，见表13。

表13精密度

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 铋含量/% | 平均值/% | 标准偏差/% | RSD/% |
| 1# | 4.45,4.37,4.42,4.43,4.29,4.38,4.40,4.32,4.37,4.41,4.39 | 4.385 | 0.0470 | 1.07 |
| 2# | 9.56,9.51,9.69,9.52,9.71,9.66,9.57,9.60,9.65,9.62,9.68  | 9.615 | 0.0689 | 0.717 |
| 3# | 11.67,11.71,11.85,11.74,11.71,11.79,11.64,11.82,11.85,11.76,11.77 | 11.755 | 0.0696 | 0.592 |
| 4# | 16.34,16.45,16.39,16.51,16.42,16.56,16.68,16.54,16.47 ,16.51,16.49 | 16.487 | 0.0914 | 0.554 |
| 5# | 21.46,21.40,21.65,21.61,21.39,21.48,21.50,21.45,21.38,21.47,21.59 | 21.489 | 0.09126 | 0.424 |
| 6# | 26.85,26.69,26.78,26.67,26.82,26.81,26.77,26.65,26.86,26.62,26.78 | 26.755 | 0.0834 | 0.312 |

由表,13可见，由表13可见，RSD/% ：0.312%~1.07%，方法精密度好，可以满足分析要求。

**3结论**

试验结果表明：本方法测定铜阳极泥分银渣的铋含量，共存元素干扰、胶体沉降干扰均可消除，测定结果稳定可靠，精密度及加标回收率良好，适合分银渣中5.00%~27.00%铋含量的测定，建议作为行业标准方法推广。

附件2：

铜阳极泥分银渣化学分析方法

第8部分：铋量的测定 EDTA滴定法

精密度试验数据处理

1 背景

为了确定《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第8部分 铜量的测定EDTA滴定法》中铋量测定方法的重复性与再现性，11个实验室对6个水平的铜阳极泥分银渣样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

2 各实验室实验数据

表1 各实验室提供的实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1韶关质计 | 4.45 | 9.56 | 11.67 | 16.34 | 21.46 | 26.85 |
| 4.37 | 9.51 | 11.71 | 16.45 | 21.40 | 26.69 |
| 4.42 | 9.69 | 11.85 | 16.39 | 21.65 | 26.78 |
| 4.43 | 9.52 | 11.74 | 16.51 | 21.61 | 26.67 |
| 4.29 | 9.71 | 11.71 | 16.42 | 21.39 | 26.82 |
| 4.38 | 9.66 | 11.79 | 16.56 | 21.48 | 26.81 |
| 4.40 | 9.57 | 11.64 | 16.68 | 21.50 | 26.77 |
| 4.32 | 9.60 | 11.82 | 16.54 | 21.45 | 26.65 |
| 4.37 | 9.65 | 11.85 | 16.47 | 21.38 | 26.86 |
| 4.41 | 9.62 | 11.76 | 16.51 | 21.47 | 26.62 |
| 4.39 | 9.68 | 11.77 | 16.49 | 21.59 | 26.78 |
| **平均值** | 4.385 | 9.615 | 11.755 | 16.487 | 21.489 | 26.755 |
| 2中条山有色 | 4.18 | 9.6 | 11.62 | 16.72 | 21.38 | 26.7 |
| 4.17 | 9.41 | 11.92 | 16.72 | 21.41 | 26.56 |
| 4.16 | 9.6 | 11.83 | 16.39 | 21.74 | 26.8 |
| 4.17 | 9.57 | 11.59 | 16.68 | 21.76 | 26.89 |
| 4.16 | 9.59 | 11.76 | 16.72 | 21.71 | 26.7 |
| 4.18 | 9.58 | 11.62 | 16.72 | 21.76 | 26.6 |
| 4.14 | 9.51 | 11.83 | 16.59 | 21.65 | 26.65 |
| 4.17 | 9.55 | 11.74 | 16.65 | 21.63 | 26.7 |
| 4.18 | 9.6 | 11.62 | 16.72 | 21.38 | 26.7 |
| **平均值** | 4.17 | 9.41 | 11.92 | 16.72 | 21.41 | 26.56 |
| 4北矿检测 | 4.39 | 9.75 | 12.53 | 16.99 | 20.85 | 26.86 |
| 4.44 | 9.82 | 12.62 | 17.06 | 21.25 | 26.84 |
| 4.38 | 9.93 | 12.57 | 16.86 | 21.32 | 27.14 |
| 4.47 | 9.72 | 12.67 | 16.83 | 21.34 | 27.07 |
| 4.51 | 9.82 | 12.45 | 16.94 | 20.93 | 26.97 |
| 4.31 | 9.71 | 12.59 | 16.87 | 20.99 | 26.95 |
| 4.32 | 9.8 | 12.67 | 16.95 | 21.07 | 26.88 |
| **平均值** | 4.40  | 9.79  | 12.59  | 16.93  | 21.11  | 26.96  |
| 5阳谷祥光 | 4.39 | 9.66 | 11.86 | 16.63 | 21.31 | 26.67 |
| 4.50 | 9.83 | 11.98 | 16.56 | 21.57 | 26.73 |
| 4.54 | 9.89 | 12.06 | 16.78 | 21.62 | 26.71 |
| 4.42 | 9.64 | 11.87 | 16.61 | 21.38 | 26.58 |
| 4.45 | 9.74 | 11.92 | 16.71 | 21.48 | 26.76 |
| 4.49 | 9.79 | 12.12 | 16.65 | 21.52 | 26.81 |
| 4.51 | 9.63 | 11.85 | 16.82 | 21.44 | 26.62 |
| **平均值** | 4.47 | 9.74 | 11.95 | 16.68 | 21.47 | 26.70 |
| 6江西铜业 | 4.44 | 9.85 | 11.85 | 16.59 | 21.35 | 26.70 |
| 4.47 | 9.74 | 11.94 | 16.47 | 21.40 | 26.80 |
| 4.51 | 9.66 | 11.82 | 16.64 | 21.27 | 26.73 |
| 4.48 | 9.71 | 11.78 | 16.63 | 21.35 | 26.71 |
| 4.52 | 9.76 | 11.92 | 16.52 | 21.30 | 26.63 |
| 4.49 | 9.72 | 11.79 | 16.60 | 21.43 | 26.60 |
| 4.53 | 9.69 | 11.81 | 16.57 | 21.49 | 26.55 |
| **平均值** | 4.49 | 9.73 | 11.84 | 16.57 | 21.37 | 26.67 |
| 7先导稀材 | 4.76 | 9.94 | 11.96 | 17.06 | 21.83 | 27.11 |
| 4.71 | 9.94 | 11.98 | 17.13 | 21.78 | 27.2 |
| 4.72 | 9.89 | 11.9 | 17.09 | 21.85 | 27.26 |
| 4.74 | 9.95 | 12.03 | 17.15 | 21.89 | 27.1 |
| 4.69 | 9.92 | 11.9 | 17.04 | 21.72 | 27.21 |
| 4.75 | 9.97 | 12.05 | 17.11 | 21.7 | 27.15 |
| 4.65 | 9.88 | 11.92 | 17.17 | 21.89 | 27.28 |
| **平均值** | 4.72 | 9.93 | 11.96 | 17.11 | 21.81 | 27.19 |
| 9山东恒邦 | 4.42 | 9.79 | 11.59 | 16.69 | 21.27  | 26.89 |
| 4.33 | 9.68 | 11.83 | 16.61 | 21.39 | 26.93 |
| 4.57 | 9.63 | 11.79 | 16.59 | 21.49 | 26.89 |
| 4.52 | 9.57 | 11.92 | 16.69 | 21.45 | 26.92 |
| 4.41 | 9.77 | 11.86 | 16.56 | 21.58 | 26.93 |
| 4.59 | 9.76 | 11.93 | 16.73 | 21.46 | 26.90  |
| 4.51 | 9.55 | 11.98 | 16.75 | 21.38 | 26.94 |
| **平均值** | 4.48  | 9.68  | 11.84  | 16.66  | 21.43  | 26.91 |
| 10大冶有色 | 4.471 | 9.992 | 12.169 | 16.98 | 21.788 | 27.049 |
| 4.247 | 10.07 | 11.817 | 17.093 | 21.793 | 27.035 |
| 4.36 | 9.804 | 12 | 17.044 | 21.861 | 27.044 |
| 4.473 | 10 | 11.895 | 16.859 | 21.694 | 26.85 |
| 4.447 | 9.702 | 11.9 | 17.012 | 21.84 | 26.6 |
| 4.571 | 9.7 | 11.97 | 16.803 | 21.605 | 26.78 |
| 4.365 | 9.88 | 12.02 | 16.885 | 21.867 | 26.69 |
| 4.402 | 9.85 | 11.86 | 16.73 | 21.795 | 26.84 |
| 4.368 | 9.708 | 12.035 | 16.89 | 21.837 | 26.784 |
| 4.423 | 9.82 | 11.94 | 16.93 | 21.654 | 26.763 |
| 4.38 | 9.88 | 12.09 | 16.98 | 21.74 | 26.7 |
| **平均值** | 4.41 | 9.86 | 11.97 | 16.93 | 21.77 | 26.83 |
| 11紫金矿业 | 4.710 | 9.886 | 11.757 | 16.689 | 21.515 | 27.089 |
| 4.706 | 9.892 | 11.667 | 16.639 | 21.611 | 27.124 |
| 4.666 | 10.051 | 11.982 | 16.503 | 21.581 | 27.212 |
| 4.700 | 9.981 | 11.666 | 16.516 | 21.545 | 27.186 |
| 4.712 | 10.033 | 12.024 | 16.517 | 21.519 | 27.199 |
| 4.761 | 10.056 | 11.872 | 16.599 | 21.613 | 27.140 |
| 4.778 | 9.990 | 11.993 | 16.542 | 21.531 | 27.068 |
| **平均值** | 4.719  | 9.984  | 11.851  | 16.572  | 21.559  | 27.145  |
| 12中金韶冶 | 4.36 | 9.48 | 11.72 | 16.45 | 21.38 | 26.82 |
| 4.41 | 9.58 | 11.68 | 16.58 | 21.52 | 26.82 |
| 4.44 | 9.59 | 11.78 | 16.64 | 21.64 | 26.86 |
| 4.27 | 9.64 | 11.78 | 16.56 | 21.35 | 26.75 |
| 4.30 | 9.45 | 11.87 | 16.50 | 21.36 | 26.95 |
| 4.36 | 9.53 | 11.75 | 16.48 | 21.37 | 26.73 |
| 4.32 | 9.62 | 11.83 | 16.66 | 21.49 | 26.69 |
| 4.43 | 9.65 | 11.72 | 16.53 | 21.31 | 26.80 |
| 4.40 | 9.49 | 11.69 | 16.48 | 21.44 | 26.66 |
| 4.45 | 9.56 | 11.76 | 16.42 | 21.55 | 26.85 |
| 4.38 | 9.60 | 11.70 | 16.55 | 21.62 | 26.88 |
| **平均值** | 4.37 | 9.56 | 11.75 | 16.53 | 21.46 | 26.80 |

3 一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **单元平均值** | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 实验室1 | 4.385 | 9.615 | 11.755 | 16.487 | 21.489 | 26.755 |
| 实验室2 | 4.17 | 9.41 | 11.92 | 16.72 | 21.41 | 26.56 |
| 实验室3 | 4.4 | 9.79 | 12.59 | 16.93 | 21.11 | 26.96 |
| 实验室4 | 4.47 | 9.74 | 11.95 | 16.68 | 21.47 | 26.70 |
| 实验室5 | 4.49 | 9.73 | 11.84 | 16.57 | 21.37 | 26.67 |
| 实验室6 | 4.72 | 9.93 | 11.96 | 17.11 | 21.81 | 27.19 |
| 实验室7 | 4.48 | 9.68 | 11.84 | 16.66 | 21.43 | 26.91 |
| 实验室8 | 4.41 | 9.86 | 11.97 | 16.93 | 21.77 | 26.83 |
| 实验室9 | 4.719 | 9.984 | 11.851 | 16.572 | 21.559 | 27.145 |
| 实验室10 | 4.37 | 9.56 | 11.75 | 16.53 | 21.46 | 26.80 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **单元标准差** | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 实验室1 | 0.0470  | 0.0689  | 0.0696  | 0.0914  | 0.0913  | 0.0834  |
| 实验室2 | 0.0130  | 0.0624  | 0.1188  | 0.1097  | 0.1655  | 0.0989  |
| 实验室3 | 0.0748  | 0.0757  | 0.0787  | 0.0811  | 0.1969  | 0.1122  |
| 实验室4 | 0.0534  | 0.1013  | 0.1059  | 0.0942  | 0.1077  | 0.0799  |
| 实验室5 | 0.0313  | 0.0610  | 0.0629  | 0.0608  | 0.0759  | 0.0854  |
| 实验室6 | 0.0382  | 0.0325  | 0.0607  | 0.0472  | 0.0773  | 0.0702  |
| 实验室7 | 0.0946  | 0.0984  | 0.1288  | 0.0733  | 0.0975  | 0.0207  |
| 实验室8 | 0.0921  | 0.1407  | 0.1077  | 0.1188  | 0.0859  | 0.1616  |
| 实验室9 | 0.0381  | 0.0709  | 0.1552  | 0.0716  | 0.0421  | 0.0557  |
| 实验室10 | 0.0596  | 0.0739  | 0.0636  | 0.0736  | 0.1047  | 0.0897  |

3.1 柯克伦检验

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=10，科克伦检验5%临界值为0.303，1%临界值为0.357（科克伦检验没有n=7时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。）

表5 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Smax实验室 | 3 | 9 | 8 | 6 | 3 |  |
| S最大值= | 0.0946 | 0.1407 | 0.1552 | 0.1188 | 0.1969 | 0.1616 |
| S最大2= | 0.008949 | 0.019796 | 0.024087 | 0.014113 | 0.03877 | 0.02611  |
| ∑S2 | 0.035699 | 0.069377 | 0.100328 | 0.071793 | 0.127451 | 0.08562  |
| C=Smax2/∑S2 | 0.250685 | 0.285345 | 0.240084 | 0.196585 | 0.304193 | 0.30500  |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |

3.2 格拉布斯检验

表6 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均 | 4.461 | 9.730 | 11.943 | 16.719 | 21.488 | 26.852 |
| S= | 0.163 | 0.174 | 0.241 | 0.206 | 0.199 | 0.203 |
| GP=（XP-X平）/S | 1.584 | 1.461 | 2.687\*\* | 1.903 | 1.621 | 1.669 |
| G1=（X平-X1）/S | 1.785 | 1.840 | 0.799 | 1.128 | 1.901 | 1.442 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| p=10，格拉布斯检验，Gp或G1：5%临界值为2.290，1%临界值为2.482 |  |
| Gp-1，p= | 0.306  | 0.521  | 0.087  | 0.361  | 0.356  | 0.3232 |
| G1，2= | 0.535  | 0.408  | 0.827  | 0.707  | 0.473  | 0.6033 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| p=10， Gp-1,p或G1,2：5%临界值为0.1864，1%临界值为0.1150　 |  |

进行格拉布斯检验，如上表所示，标 “\*”为歧离值。标“\*\*”为离群值。离群值舍弃，歧离值留用。

4 R与r的计算

表3 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均值 | 4.455 | 9.779 | 11.857 | 16.657 | 21.52 | 26.81 |
| r | 0.182 | 0.244 | 0.278 | 0.246 | 0.294 | 0.264 |
| R | 0.35 | 0.447 | 0.365 | 0.511 | 0.539 | 0.523 |

附件 3

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：铜阳极泥分银渣化学分析方法 第8部分 铋量的测定 EDTA滴定法

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 5.4 | 在溶样步骤中，加15mL的盐酸后需要控制试液体积在10mL左右，在实际操作中，试液体积还在15mL时候已经出现盐类，并有外溅的可能。是否可以描述为溶样时长或者样品状态。 | 北矿检测 | 不采纳 | 溶样初期加热温度不宜过高。 |
| 2 | 5.4 | 在滴定操作中，滴加抗坏血酸至红色消失，如样品2#，在实际滴定的过程中 ，会出现终点不明显现象。探讨是否过量。 | 北矿检测 | 采纳 | 研究改进中。 |
| 3 | 5.4 | 其中1#、2#和4#样品溶解得不清亮，有些浑浊，还有些沉淀，建议称小样不分取或许有所改善。 | 大冶有色 | 不采纳 | 浑浊和不够清亮通过干过滤解决；分取滤液测定，称样量不宜太小。 |
| 4 | 5.4 | 样品分取试液加磺基水杨酸控制抗坏血酸用量的过程，反应比较慢，很容易加多，溶液泛黑而影响结果，建议加个备注给初做者提醒。 | 大冶有色 | 采纳 | 研究改进中。 |
| 5 | 5.4 | 标准中“加约0.5g氟化铵”，可否改为“1毫升饱和氟化铵溶液”，这样效果更好一些。 | 山东恒邦 | 不采纳 | 试验样硅量不高，氟化铵无需精确加入，操作简便。 |
| 6 | 5.4 | “并用水稀释至刻度，混匀，干过滤。”建议改为“并用水稀释至刻度，混匀，立即干过滤,弃去初滤液，保留中段滤液。” | 中金韶冶 | 采纳 | 已改。 |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数： 11

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数： 8

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数： 4

（4）没有回函的单位数：3