**铜冶炼分银渣化学分析方法**

**第7部分： 锑量的测定**

**硫酸铈滴定法**

**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，《铜冶炼分银渣化学分析方法 第7部分： 锑量的测定 硫酸铈滴定法》由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司起草，广东韶关市质量计量监督检测所、北矿检测技术有限公司、江西铜业股份有限公司、中条山有色金属集团有限公司、广东先导、广西中检、山东恒邦冶炼股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、大冶有色设计研究院有限公司等单位协助起草。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。

2016年提出的分银渣项目中ICP多元素测定方法中，锑的分析范围只测定到5%，实际调研过程中，发现由于工艺水平不同或者工艺参数不同或者原料不同，不同铜冶炼厂从经济效益考虑，产出的铜冶炼分银渣中的锑量不同。有的单位的铜冶炼分银渣中锑高达20%多，而原来拟用ICP测定方法已不能完全满足此类物料的分析要求。为了使分析方法涵盖整个行业范围，增加了《铜冶炼分银渣化学分析方法 第7部分 锑量的测定 硫酸铈滴定法》的分析方法。

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《铜冶炼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/T1.1-2020《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

容量法测定锑量有硫酸铈滴定法、溴酸钾滴定法和高锰酸钾滴定法。容量法检测锑现行的方法有：锡铅焊料中锑的测定国家标准采用溴酸钾滴定法，铅及铅合金中锑的测定国家标准采用硫酸联胺还原硫酸铈滴定法，锑矿、铅锑精矿和锑精矿中锑的测定国家标准都是采用硫酸铈滴定法。溴酸钾滴定法和高锰酸钾滴定法测定锑，砷定量干扰。硫酸铈滴定法能够排除砷的干扰，是一个经典而广泛采用测定锑的方法，有准确度高、精密度好的特点，其运用范围广，操作简便。

这些方法可以部分借鉴，但铜冶炼分银渣中锑的含量范围不同，成分更加复杂，如样品消解方式、共存元素干扰情况，都不能等同采用，本研究采用硫酸铈滴定法，就样品消解方式及共存元素干扰情况进行了深入研究，最终确定了分析步骤。

6 标准适用范围

本部分适用于铜冶炼分银渣中锑含量的测定。测定范围(质量分数):5.00%-28.00%。

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韶关冶炼厂、中条山有色金属集团有限公司、浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司、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5个水平的样品。

8.2 精密度试验

在精密度试验方面，11个实验室（见表1）对5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2。

表1 协同试验的实验室编号

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

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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Sb / % | 6.49 | 9.79 | 14.92 | 19.49 | 27.13 |
| *r*/ % | 0.28 | 0.227 | 0.334 | 0.28 | 0.319 |

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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Sb / % | 6.49 | 9.79 | 14.92 | 19.49 | 27.13 |
| *R*/ % | 0.361 | 0.39 | 0.417 | 0.408 | 0.488 |

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《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第7部分：锑量的测定 硫酸铈滴定法》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。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

2017年11月13日

附件1：

《铜冶炼分银渣化学分析方法 第7部分：锑量的测定 硫酸铈滴定法》试验报告；

附件2：

《铜冶炼分银渣化学分析方法 第7部分：锑量的测定 硫酸铈滴定法》数据处理；

附件3：

《铜冶炼分银渣化学分析方法 第7部分：锑量的测定 硫酸铈滴定法》意见汇总

附件1：

**铜冶炼分银渣化学分析方法**

**第7部分： 锑量的测定**

**硫酸铈滴定法**

试 验 报 告

1 范围

本文件规定了铜冶炼分银渣中锑的测定方法。

本文件适用于铜冶炼分银渣中锑含量的测定。测定范围:5.0%-28.0%。

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

试样用硫酸分解，在硫酸—盐酸介质中，温度80 ℃**～**90 ℃条件下，以甲基橙、亚甲基蓝作指示剂，用硫酸铈标准滴定溶液滴定。

5 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符合GB/T 6682规定的二级水。

5.1 硫酸钾（分析纯）。

5.2 滤纸（φ11 cm）。

5.3 硫酸（ρ= 1.84 g/mL）。

5.4 磷酸（ρ= 1.70 g/mL）。

5.5 盐酸（ρ= 1.19 g/mL）。

5.6 硫酸铈标准溶液：C[Ce(SO4)2·4H2O]=0.030 mol/L。

5.6.1 配制：称取12.12 g硫酸铈［Ce（SO4）2·4H2O］置于1 000 mL烧杯中，加入30 mL硫酸(5.3)，搅拌均匀，在电炉上逐渐升温加热溶成糊状，并冒硫酸烟约20 min,取下冷却，加入140 mL硫酸(5.3)，再缓慢加入400 mL水，搅拌溶解至清亮，冷却至室温，移入1 000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5.6.2 标定：称取0.065 0 g金属锑(*w*Sb≥99.99％)，置于500 mL锥形瓶中, 加入5颗～10颗玻璃珠，加入30 mL硫酸（5.3），在高温电炉上溶解清亮后，继续加热至冒硫酸烟5 min～10 min，加入0.5cm2滤纸进行还原至滤纸碳化后溶液的暗红色消失，取下冷却，用少量水吹洗瓶壁，沿瓶壁缓慢加入100 mL水，5 mL磷酸（5.4），摇匀，微沸，取下,沿杯壁缓慢加入30 mL盐酸（5.5），加2滴甲基橙指示剂（5.7），2滴亚甲基蓝指示剂（5.8），在保持溶液80 ℃～90 ℃的温度下用硫酸铈标准滴定溶液（5.6.1）滴至溶液的红色消失，补加2滴甲基橙指示剂（5.7），继续滴定至颜色突变为亮蓝色，即为终点。 （注意：接近终点时应该缓慢滴入标准溶液，并激烈摇动锥形瓶）。随同标定做空白试验。

硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度按公式（1）计算：

　　　 ……………………（1）

式（1）中：

*c* ──硫酸铈标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*ｍ*0──金属锑量，单位为克（g）；

*V*1──标定时，滴定锑溶液所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0──标定时，滴定试剂空白所消耗硫酸铈标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

60.88──锑（1/2Sb）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

平行标定四份，所得结果保留4位有效数字，其极差值不大于1.5×10-4 mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

5.7 甲基橙指示剂（1 g/L）：称取0.1 g甲基橙溶于100 mL水中。

5.8亚甲基蓝指示剂（1 g/L）：称取0.1 g亚甲基蓝溶于50 mL无水乙醇中，用水稀释至100 mL。

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2h，并置于干燥器中冷到室温备用。

7 分析步骤

7.1 试料

按表1称取试料，精确至0.0001g。

表1 试料质量

|  |  |
| --- | --- |
| 锑质量分数 /% | 试料量 /g |
| 5.0～10.0 | 0.30 |
| >10.00～28.00 | 0.20 |

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500 mL锥形瓶中，用少量水润湿，使试料散开，加入5颗～10颗玻璃珠，加入2 g硫酸钾(5.1)，30 mL硫酸(5.3)，在电炉上加热溶解，待试料分解完全后，继续加热至三氧化硫浓白烟升腾25 min～30 min，取下稍冷。于试液中加入1/8张滤纸（5.2）炭化后，继续加热至溶液的暗红色消失，如果20分钟内暗红色褪去，补加1/8张滤纸（5.2），继续加热至溶液的暗红色消失，取下冷却，补加硫酸至体积为15mL～20 mL。用少量水吹洗瓶壁，沿瓶壁缓慢加入100mL水，5 mL磷酸（5.4 ），摇匀，微沸溶解盐类，取下, 沿杯壁缓慢加入30 mL盐酸（5.5 ），加2滴甲基橙指示剂（5.7），2滴亚甲基蓝指示剂（5.8），在保持溶液80 ℃～90 ℃的温度下用硫酸铈标准滴定溶液（5.6）滴至溶液的红色消失，补加2滴甲基橙指示剂（5.7），继续滴定至颜色突变为亮蓝色(铜高时终点为蓝绿色)，即为终点。 （注：接近终点时应该缓慢滴入标准溶液，并激烈摇动锥形瓶）

8 试验数据处理

锑含量以锑的质量分数*w*Sb计，数值以百分数表示，按公式(2)计算：：

……………………………………（2）

式中：

*c* —— 硫酸铈铵标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*2 —— 滴定试料溶液所消耗硫酸铈铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0 —— 滴定空白溶液所消耗硫酸铈铵标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

60.88 —— 锑（Sb1/2)的摩尔质量，60.88，单位为克每摩尔（g/mol）；

*m*0 —— 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位，数值修约按照GB/T 8170规定执行。

**————————————————————————————**

**试验部分**

**1 条件试验**

**1.1 试样分解方法**

锑的氯化物在盐酸溶液中低温即可挥发，五氯化锑在常压下140 ℃沸腾，并逐渐分解为三氯化锑和氯气，三氯化锑在110 ℃即可挥发，因此，分析锑时，应避免在盐酸溶液中蒸发或煮沸。对该试样进行了分解试验，结果如下：

**1.1.1硫酸分解**

将1号、5号试样各0.2 g置于300 mL锥形瓶中，用少量水润湿，使试料散开，加入5颗～10颗玻璃珠，加入2 g硫酸钾(3.2)，30mL浓硫酸(3.4)，在电炉上加热溶解，加热至冒硫酸烟约20 min～30 min，取下冷却。1号，5号试样分解完全。按4.4方法进行试验，样品溶液清亮，锑的测定结果重现性好，操作简单、快速。

本实验确定硫酸溶解样品，结果满意。

**1.2 滴定条件试验**

**1.2.1 硫酸用量**

移取5份20.00 mL锑标准溶液(2 mg/mL) ，分别置于500 mL锥形瓶中，加入不同量浓硫酸(3.4)，按4.4 方法进行试验，结果（见表1）表明：硫酸(3.4)用量在10 mL～50 mL结果正常，终点突跃明显。

考虑到有些铜阳极泥分银渣中锡、锑、铋等元素含量较高，为了防止这些物质水解，因此本方法的浓硫酸用量选用30 mL，溶解样品后应剩余体积 15 mL～20 mL。

**表1 硫酸**(3.4)**用量对试验结果的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 硫酸（1.1.4）用量/mL | 锑标准加入量 /mg | 测得锑含量 /mg | 回收率 /% |
| 10 | 40.00 | 40.00 | 100.00 |
| 20 | 40.00 | 40.13 | 100.31 |
| 30 | 40.00 | 40.00 | 100.00 |
| 40 | 40.00 | 40.00 | 100.00 |
| 50 | 40.00 | 40.41 | 101.03 |

**1.2.2 盐酸用量**

移取6份20.00 mL锑标准溶液(2 mg/mL)，分别置于500 mL锥形瓶中，改变盐酸(3.6)用量，按4.4方法进行试验，结果（见表2）表明：盐酸（3.6）用量小于10 mL影响终点判断，用量在20 mL～50 mL结果正常，终点突跃明显。考虑到铜阳极泥分银渣中杂质含量高，因此本方法的盐酸（3.6）用量选用30 mL。

**表2 盐酸（3.6）用量对试验结果的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 盐酸用量（1.1.8）/ mL | 锑标准加入量 /mg | 测得锑含量 /mg | 回收率 /% |
| 0 | 40.00 | / | / |
| 10 | 40.00 | 40.56 | 101.41 |
| 20 | 40.00 | 40.00 | 100.00 |
| 30 | 40.00 | 40.00 | 100.00 |
| 40 | 40.00 | 40.05 | 100.13 |
| 50 | 40.00 | 40.25 | 100.63 |

**1.2.3 铁干扰试验及磷酸用量**

铜阳极泥分银渣中铁含量最高约3%，铁元素的干扰可用磷酸掩蔽，移取5份20.00 mL锑标准溶液(2 mg/mL)，分别置于500 mL锥形瓶中，加入可能存在的最高量的铁溶液(3.11)10 mg，改变磷酸(3.5)用量，按4.4 试验方法进行试验。结果（见表3）表明：不加磷酸(3.5)时，观察不到终点，用量小于2 mL时影响终点判断，用量在2 mL～10 mL结果正常。因此本方法的磷酸（3.5）用量选用5 mL。

**表3 铁干扰试验及磷酸用量对试验结果的影响**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 磷酸量/ mL | 0 | 2 | 3 | 5 | 10 |
| 现象 | 终点拖长 | 终点略拖长 | 敏锐 | 敏锐 | 敏锐 |
| 回收率 | 106.75 | 101.35 | 100.00 | 100.00 | 100.05 |

**1.2.4 滴定温度**

移取6份20.00 mL锑标准溶液(2 mg/mL)，分别置于500 mL锥形瓶中，按4.4试验步骤进行试验，将各份溶液在室温～90 ℃下滴定，结果（见表4）表明：红色络合物在温度较低条件下较稳定，在室温下滴定终点突跃不明显，尤其是当锑的含量高时，容易造成终点延长，使结果偏高。在40 ℃～70 ℃的温度下滴定终点突跃不明显且延后，在80 ℃～90 ℃的温度下滴定终点突跃明显。因此本方法的滴定温度选择在80 ℃～90 ℃之间。

**表4 滴定温度对试验结果的影响**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 温度 | 室温 ℃ | 40 ℃ | 60 ℃ | 70 ℃ | 80 ℃ | 90 ℃ |
| 锑标准加入量 /mg | 40.00 | 40.00 | 40.00 | 40.00 | 40.00 | 40.00 |
| 测得锑含量 /mg | 45.35 | 45,10 | 45.00 | 43.10 | 40.03 | 40.05 |
| 回收率 /% | 113.38 | 112.75 | 112.50 | 107.75 | 100.08 | 100.12 |

**1.2.5 还原剂的用量**

称取7份4号铜阳极泥分银渣0.2000g，分别置于500 mL锥形瓶中，加入不同量滤纸（3.3），按4.4试验步骤进行试验，结果（见表5）表明：滤纸用量在7.0 cm2～24.0 cm2结果正常。因此本方法还原剂的用量选用1/8张滤纸（约12 cm2）（3.3）。

**表5 滤纸（3.3）用量对试验结果的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 定量滤纸用量（1.1.2）/ mL | 试样重(g) | 测得锑含量 /mg |
| 3.0 cm2 | 0.2000 | 35.79 |
| 5.0 cm2 | 0.2000 | 37.00 |
| 7.0 cm2 | 0.2000 | 37.96 |
| 9.0 cm2 | 0.2000 | 37.96 |
| 12.0 cm2 | 0.2000 | 38.00 |
| 15.0 cm2 | 0.2000 | 38.06 |
| 24.0 cm2 | 0.2000 | 37.96 |

**1.3 共存元素干扰**

**1.3.1 共存元素及其影响**

铜阳极泥分银渣精矿中主要存在元素有Pb、Cu、Fe、Sb、Bi、Se、Te、Si、Sn、Ag 、Au、Pt、Pb、As 等元素。其中各元素的最高含量为铅45%，铜26%，铁3%，锑25%，铋25%，，Ag 3%、As 5% 、Se5%、Te5%、Si5%、Sn20%、镍5%、。

用硫酸铈滴定法测锑，其化学原理为氧化还原反应，影响和干扰分析结果的是被测溶液中含有一定量的、具有氧化还原性的离子存在，在测定体系中，下列元素As、Al、Si、Ag 、Te等不干扰测定，铬和铁含量高时，由于自身的颜色影响滴定终点的观察，钒（Ⅴ）在硫酸溶液中长时间蒸发可逐渐转为钒（Ⅳ），对测定有影响，但钒量在0.5 mg以下，不干扰测定。钒在铜阳极泥分银渣中＜0.1%。

在上述确立的酸度、温度和掩蔽剂条件下，共存元素允许量通过下列试验确定。

表8 铜阳极泥分银渣中各元素对锑的干扰

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 单个元素最大加入量 | 锑回收量 | 锑回收率 |
| 铅45%（135mg） | 40.00 | 100.00 |
| 硒5%(15mg) | 40.00 | 100.00 |
| 铜25%(75mg) | 39.98 | 99.95 |
| 铋25%(75mg) | 39.90 | 99.75 |
| 银 3%(9mg) | 39.89 | 99.73 |
| 砷 4%(12mg) | 39.88 | 99.70 |
| 铬0.3%(0.9mg) | 40.15 | 100.38 |
| 镍5%(15mg) | 40.00 | 100.00 |
| 锡20%(60 mg) | 40.00 | 100.00 |
| 上述单个元素混合加入 | 40.20 | 100.50 |

表8结果显示，在±5%的误差允许范围内，所考察的元素在上述加入量时对锑的测定没有影响。

**1.4 加标回收试验**

分别称取FYZ锑1和FYZ锑4样品0.200 0 g各3份, 加入不同量的锑标准溶液（3.11），按照4.4方法步骤，加入硫酸（3.4）用量控制与分析方法一致，考察在本试验体系中锑的加标回收结果。在拟定的试验条件下，锑加标回收率在99.70 %～105.37 %之间，结果令人满意。见表13。

**表13 加标回收试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品序号 | 试样重(g) | 锑标准加入量mg | 测得锑总量mg | 回收率% |
| FYZ锑1 | 0.2000 | 0 | 13.00 | - |
| 0.2000 | 10 | 23.50 | 105.00 |
| 0.2000 | 20 | 32.92 | 99.60 |
| 0.2000 | 30 | 42.81 | 99.37 |
| FYZ锑4 | 0.2000 | 0 | 37.96 | - |
| 0.2000 | 20 | 57.66 | 98.50 |
| 0.2000 | 30 | 67.85 | 99.63 |
|  | 0.2000 | 40 | 77.91 | 99.88 |

**2 样品分析**

将5个铜阳极泥分银渣试样分别称取11份，按上述分析方法测定锑量，试验结果见表14。

**表14 锑量分析结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | FYZ锑1 | FYZ锑2（ICP01） | FYZ锑3 | FYZ锑4 | FYZ锑5 |
| 1 | 6.63 | 10.92 | 14.81 | 19.61 | 27.34 |
| 2 | 6.45 | 10.95 | 14.88 | 19.45 | 27.10 |
| 3 | 6.54 | 10.88 | 14.97 | 19.38 | 27.39 |
| 4 | 6.40 | 10.96 | 14.98 | 19.45 | 27.05 |
| 5 | 6.68 | 10.97 | 15.33 | 19.55 | 27.26 |
| 6 | 6.43 | 10.89 | 15.04 | 19.38 | 26.94 |
| 7 | 6.44 | 11.01 | 15.14 | 19.46 | 27.07 |
| 8 | 6.62 | 11.08 | 15.25 | 19.44 | 27.22 |
| 9 | 6.52 | 10.87 | 15.16 | 19.40 | 27.26 |
| 10 | 6.54 | 10.82 | 14.96 | 19.54 | 27.28 |
| 11 | 6.53 | 10.93 | 14.94 | 19.47 | 27.19 |
| **平均值** | 6.525 | 10.935 | 15.042 | 19.466 | 27.191 |
| **碱溶ICP测定** | 6.48 | 11.00 |  |  |  |
| 标准偏差/% | 0.09058 | 0.07174 | 0.15999 | 0.07324 | 0.13634 |
| 相对标准偏差/% | 1.38822 | 0.6561 | 1.0636 | 0.3762 | 0.5014 |

以上结果可以看出，对铜阳极泥分银渣试样平行测定11次，相对标准偏差为0.3762%～1.3882%，满足分析要求。

**3 结论**

通过条件试验，建立的本分析方法---硫酸铈滴定法测定锑量，完全满足铜冶炼分银渣中锑量的测定要求。方法具备如下特点：

**1**．本方法稳定，操作简便，适用范围广，满足铜冶炼分银渣中锑量的分析，锑的测定范围为5.00％～28.00％;

**2．**方法精密度高，相对标准偏差为0.37%～1.39%之间;

**3.** 方法准确度好，加标回收率在98.50 %～105.00之间。

《铜冶炼分银渣化学分析方法第7部分： 锑量的测定 硫酸铈滴定法》分析方法，选择的条件合理，精密度高、准确度好，方法简便可靠，建议将本方法采纳为行业标准分析方法。

附件2：

**铜阳极泥分银渣化学分析方法**

**第7部分： 锑量的测定 硫酸铈滴定法**

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7部分： 锑量的测定 硫酸铈滴定法》中锑量测定方法的重复性与再现性，11个实验室对5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 |
| 中金岭南 | 6.63 | 10.92 | 14.81 | 19.61 | 27.34 |
| 6.45 | 10.95 | 14.88 | 19.45 | 27.10 |
| 6.54 | 10.88 | 14.97 | 19.38 | 27.39 |
| 6.40 | 10.96 | 14.98 | 19.45 | 27.05 |
| 6.68 | 10.97 | 15.33 | 19.55 | 27.26 |
| 6.43 | 10.89 | 15.04 | 19.38 | 26.94 |
| 6.44 | 11.01 | 15.14 | 19.46 | 27.07 |
| 6.62 | 11.08 | 15.25 | 19.44 | 27.22 |
| 6.52 | 10.87 | 15.16 | 19.40 | 27.26 |
| 6.54 | 10.82 | 14.96 | 19.54 | 27.28 |
| 6.53 | 10.93 | 14.94 | 19.47 | 27.19 |
| **平均值** | 6.525 | 10.935 | 15.042 | 19.466 | 27.191 |
| 2韶关质计 | 6.75 | 10.96 | 14.76 | 19.63 | 27.31 |
| 6.55 | 10.75 | 15.01 | 19.53 | 27.23 |
| 6.48 | 11.01 | 15.06 | 19.55 | 27.33 |
| 6.52 | 10.96 | 14.86 | 19.7 | 27.36 |
| 6.53 | 10.83 | 14.96 | 19.67 | 27.35 |
| 6.61 | 11.05 | 14.87 | 19.67 | 27.27 |
| 6.39 | 10.85 | 14.89 | 19.35 | 27.19 |
| **平均值** | 6.547 | 10.916 | 14.916 | 19.586 | 27.291 |
| 3北矿 | 6.4 | 11.03 | 14.95 | 20.31 | 27.36 |
| 6.01 | 11.08 | 14.97 | 20.12 | 27.79 |
| 6.02 | 11.15 | 15.00 | 20.18 | 27.84 |
| 5.92 |  |  | 19.98 | 27.41 |
|  |  |  | 20.08 |  |
| **平均值** | 6.09 | 11.09 | 14.97 | 20.15 | 27.60 |
| 4江铜 | 6.78 | 11.00 | 15.09 | 19.76 | 27.33 |
| 6.79 | 11.04 | 14.95 | 19.86 | 27.25 |
| 6.86 | 11.08 | 15.11 | 19.79 | 27.26 |
| 6.73 | 11.06 | 15.07 | 19.87 | 27.42 |
| 6.70 | 10.96 | 15.03 | 19.79 | 27.30 |
| 6.86 | 10.92 | 15.22 | 19.76 | 27.45 |
| 6.80 | 10.93 | 15.15 | 19.80 | 27.39 |
| **平均值** | 6.789 | 10.999 | 15.089 | 19.804 | 27.343 |
| 5中条山有色 | 6.46 | 10.73 | 14.97 | 19.66 | 27.34 |
| 6.56 | 10.73 | 14.78 | 19.62 | 27.31 |
| 6.57 | 10.70 | 14.77 | 19.64 | 27.29 |
| 6.38 | 10.73 | 14.85 | 19.68 | 27.29 |
| 6.41 | 10.81 | 14.81 | 19.56 | 27.33 |
| 6.54 | 10.64 | 14.83 | 19.74 | 27.26 |
| 6.62 | 10.63 | 14.87 | 19.58 | 27.40 |
| **平均值** | 6.506 | 10.710 | 14.840 | 19.640 | 27.317 |
| 6先导 | 6.47 |  | 14.5 | 19.22 | 26.88 |
| 6.53 |  | 14.55 | 19.37 | 26.89 |
| 6.28 |  | 14.63 | 19.3 | 26.66 |
| 6.34 |  | 14.82 | 19.48 | 26.58 |
| 6.49 |  | 14.74 | 19.54 | 26.79 |
| 6.3 |  | 14.72 | 19.55 | 26.64 |
| 6.3 |  | 14.59 | 19.27 | 26.83 |
| **平均值** | 6.387 |  | 14.650 | 19.390 | 26.753 |
| 7中检广西 | 6.63 | 10.85 | 15.08 | 19.21 | 27.17 |
| 6.75 | 11.02 | 14.92 | 19.24 | 27.12 |
| 6.68 | 10.95 | 15 | 19.14 | 27.21 |
| 6.62 | 10.98 | 14.98 | 19.08 | 27.34 |
| 6.58 | 10.92 | 14.95 | 19.04 | 27.25 |
| 6.65 | 10.88 | 15.01 | 19.17 | 27.18 |
| 6.6 | 10.9 | 15.02 | 19.19 | 27.09 |
| **平均值** | 6.64 | 10.93 | 14.99 | 19.15 | 27.19 |
| 8山东恒邦 | 6.50 | 10.51 | 14.67 | 19.30 | 26.90 |
| 6.55 | 10.68 | 15.04 | 19.47 | 27.03 |
| 6.13 | 10.77 | 14.98 | 19.57 | 26.94 |
| 6.38 | 10.75 | 14.78 | 19.41 | 27.10 |
| 6.25 | 10.64 | 14.67 | 19.65 | 26.93 |
| 6.58 | 10.88 | 14.56 | 19.34 | 27.19 |
| 6.57 | 10.70 | 15.04 | 19.59 | 27.20 |
| **平均值** | 6.423 | 10.704 | 14.820 | 19.476 | 27.041 |
| 9紫金 | 6.40 | 10.50 | 14.76 | 19.41 | 26.76 |
| 6.44 | 10.56 | 14.78 | 19.33 | 26.54 |
| 6.27 | 10.62 | 14.85 | 19.43 | 26.40 |
| 6.32 | 10.34 | 14.61 | 19.61 | 26.55 |
| 6.41 | 10.28 | 14.62 | 19.64 | 26.56 |
| 6.41 | 10.41 | 14.88 | 19.52 | 26.31 |
| 6.23 | 10.37 | 14.86 | 19.41 | 26.61 |
| **平均值** | 6.354 | 10.440 | 14.766 | 19.479 | 26.533 |
| 10大冶 | 6.53 | 11.16 | 15.03 | 19.08 | 27.25 |
| 6.51 | 11.07 | 14.85 | 19.02 | 27.16 |
| 6.36 | 11.11 | 15.16 | 19.04 | 27.22 |
| 6.54 | 10.96 | 15.02 | 19.17 | 27.21 |
| 6.48 | 11.12 | 15.10 | 19.12 | 27.11 |
| 6.40 | 11.00 | 14.94 | 19.06 | 27.08 |
| 6.52 | 11.08 | 15.11 | 19.04 | 27.14 |
| **平均值** | **6.48** | **11.07** | **15.03** | **19.08** | **27.17** |

1. 单元平均值的计算

由表2的数据，计算单元平均值如表3

表3 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 6.525 | 10.935 | 15.042 | 19.466 | 27.191 |
| 2 | 6.547 | 10.916 | 14.916 | 19.586 | 27.291 |
| 3 | 6.09 | 11.09 | 14.97 | 20.15 | 27.60 |
| 4 | 6.789 | 10.999 | 15.089 | 19.804 | 27.343 |
| 5 | 6.506 | 10.710 | 14.840 | 19.640 | 27.317 |
| 6 | 6.387 |  | 14.650 | 19.390 | 26.753 |
| 7 | 6.64 | 10.93 | 14.99 | 19.15 | 27.19 |
| 8 | 6.423 | 10.704 | 14.820 | 19.476 | 27.041 |
| 9 | 6.354 | 10.440 | 14.766 | 19.479 | 26.533 |
| 10 | 6.477 | 11.071 | 15.030 | 19.076 | 27.167 |

1. 单元离散度的计算

表4 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 水平1# | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.09058 | 0.07174 | 0.15999 | 0.07324 | 0.13634 |
| 2 | 0.11206 | 0.10799 | 0.10147 | 0.12191 | 0.06388 |
| 3 | 0.213131 | 0.060277 | 0.025166 | 0.136961 | 0.249933 |
| 4 | 0.06012 | 0.06388 | 0.08611 | 0.04429 | 0.07868 |
| 5 | 0.08979 | 0.06137 | 0.06758 | 0.06110 | 0.04536 |
| 6 | 0.10547 |  | 0.11431 | 0.13416 | 0.12486 |
| 7 | 0.056821 | 0.059 | 0.051594 | 0.071581 | 0.083438 |
| 8 | 0.17604 | 0.11530 | 0.19858 | 0.13290 | 0.12482 |
| 9 | 0.08101 | 0.12369 | 0.11163 | 0.11466 | 0.14488 |
| 10 | 0.06993 | 0.06986 | 0.10708 | 0.05287 | 0.06211 |

3 一致性和离群值的检查

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 |
| Smax实验室 | 3 | 9 | 8 | 6 | 3 |
| S最大值= | 0.21313 | 0.12369 | 0.19858 | 0.13696 | 0.24993 |
| S最大2= | 0.04542 | 0.01530 | 0.03943 | 0.01876 | 0.06247 |
| ∑S2 | 0.13466 | 0.06524 | 0.12760 | 0.10141 | 0.15636 |
| C=Smax2/∑S2 | 0.33733 | 0.23449 | 0.30905 | 0.18498 | 0.3995 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | Y |
| 歧离值（Y/N） | Y | N | N | N | N |

柯克伦检验显示，实验室3 的水平1为歧离值，留用。实验室3的水平3 为离群值，舍弃。

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 |
| 总平均 | 6.474 | 10.866 | 14.911 | 19.522 | 27.143 |
| S= | 0.1849 | 0.2101 | 0.1395 | 0.3080 | 0.3056 |
| GP=（XP-X平）/S | 1.7045 | 1.0654 | 1.2736 | 2.04 | 1.4966 |
| G1=（X平-X1）/S | 2.3755\* | 1.6005 | 1.8727 | 1.4471 | 1.9945 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/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= | 0.4933 | 0.6801 | 0.6544 | 0.3229 | 0.639 |
| G1，2= | 0.3718 | 0.2884 | 0.3719 | 0.5077 | 0.229 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/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7 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 6.493 | 9.789 | 14.916 | 19.492 | 27.126 |
| r | 0.28 | 0.227 | 0.334 | 0.28 | 0.319 |
| R | 0.361 | 0.39 | 0.417 | 0.408 | 0.488 |