**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**第8部分：银含量和金含量的测定火焰原子吸收光谱法和火试金法**

**编制说明**

**(送审稿)**

**广东省工业分析检测中心**

**2020.9**

**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**第8部分：银含量和金含量的测定**

**火焰原子吸收光谱法和火试金法**

**编制说明**

**1 工作简况**

**1.1 任务来源与协作单位**

广东省工业分析检测中心于2017年向上级主管部门提出《铜冶炼烟尘化学分析方法

第8部分：银含量和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》行业标准计划书，于2018年4月获全国有色金属标准化技术委员会批准，项目起止时间为2018年07月～2020年12月，计划文工信厅科〔2018〕31号，计划编号为2018-0533T-YS，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，

2018年7月26日，由全国有色金属标准化技术委员会组织，在黑龙江省哈尔滨市召开了行业标准项目制修订工作任务落实会，在会上对《铜冶炼烟尘化学分析方法 第8部分：银含量和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》行业标准进行了任务落实。标准2018-0533T-YS起草单位方法一为广东省工业分析检测中心和山东恒邦冶炼股份有限公司，江西铜业股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、北方铜业股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、湖南省有色地质勘查研究院、铜陵有色金属集团控股有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、紫金铜业有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、浙江富冶集团有限公司参加验证。本文件方法2起草单位为广东省工业分析检测中心，北矿检测技术有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司、北方铜业股份有限公司、云南锡业股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、浙江富冶集团有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司参加验证，项目完成年限为2020年。

本文件方法1主要起草人：陈小兰、谢辉、熊晓燕、唐维学、栾海光、张月、 张千强 、厉芳、冯媛、施小英、昝敏娇、孙嘉奇、邱清良、邱盛香、李金岩、王茁、陈小燕、杨旭忠、雷素函、谢喜清、李耀泉、张丽娟、段群英、唐美芳、朱吾金、曾宗杰。

本文件方法2主要起草人：陈小兰、熊晓燕、唐维学、黄秋玲、刘秋波、周专、胡军凯、赖承华、刘 磊、肖立勇、姜兴伟、衷水平、赖秋祥、王沛、张博文、普浩然、邱清良、张园、黄祖飞、廖桂平、廖家章、徐鹏飞、刘伟、曾龙、江明景、岑进伟。

**1.2 标准项目申报单位简况**

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

**1.3 主要工作过程和内容**

2018年5月在接到标准制定任务后，成立了标准编制工作组，确定了各成员的工作职能和任务，组织人员查阅和检索了国内外有关技术标准和资料，制订了工作计划和进度安排，填写了“推荐性行业标准项目任务书”。

2018年7月26～7月27日，在黑龙江省哈尔滨市召开全国有色标准会议进行落实任务。

 20118年12月前，收集、制备实验样品发给起草单位。

2019年7月，实验样品及试验报告寄至各验证单位。

2019年10月底～11月，验证报告返回。

2019年11月27日～29日，全国有色金属标准化技术委员会在深圳市召开《铜冶炼烟尘化学分析方法》行业标准预审会。与会专家认真审阅了标准预审稿，对标准提出了建设性的修改意见，其主要意见分别如下：（1）文本1中“方法1 火焰原子吸收光谱法”改为“方法1 银含量的测定 火焰原子吸收光谱法”；（2）2.1 “测量银的吸光度”后加上“按工作曲线法计算银量”；（3）2.4.2和3.1.2中“试样应在100°C ～105°C烘干2 h”改为“试样应在105°C ±5°C烘干2 h”；（4）“2.5.4.3”改为“2.5.5”；“2.5.4.3.1移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.40 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL银标准溶液”改为“2.5.5.1移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL银标准溶液”；“2.5.4.3.2”改为“2.5.5.2”；（5）“3.5.4.7”改为“3.5.5”；“3.5.4.7.1移取0 mL、0.20 mL 、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL金标准溶液”改为“3.5.5.1移取0 mL、0.20 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL金标准溶液”；“3.5.4.7.2”改为“3.5.5.2”。

与会代表在对讨论稿内容进行认真细致的评审，一致同意，由于标准内容详实、符合行业的发展需要，建议标准编制组按照评审修改意见。

2018年5月～2020年1月以会议的形式召开工作会议以及通过网络、微信和电子邮件等方式在全国开展征求意见工作，对13家相关研究院所、生产企业、下游用户以及第三方检测机构进行了征求意见，发送《征求意见稿》的单位数13个，收到《征求意见稿》后，回函的单位数13个，回函并有建议或意见的单位数 5个。编制组单位根据回函意见，对标准稿和编制说明进行了修改和完善，形成了标准送审稿和《送审稿编制说明》。

**2 标准编制原则**

本文件按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的规定编写。标准中简述了测定方法原理，确定了测定范围、所用试剂、制样要求、仪器测定条件及分析谱线的选择、分析操作步骤、重复性限和再现性限等技术内容。

**3 标准主要内容依据**

火试金法具有取样大、适应性广、结果准确、精密度高等优点，广泛应用于生产和贸易中金的分析检测。经过长期的试验积累，对于铜冶炼烟尘中低含量的金、银的测定，试料采用火试金富集分离，经灰吹，分离除贵金属外杂质，得到金银合粒。合粒经硝酸、盐酸分解,氯化银沉淀分离银，原子吸收光谱法测定金。银则用酸溶解，在盐酸介质中，原子吸收光谱法测定银。方法准确、快速、稳定。确定标准主要内容及其依据如下：

3.1 方法一 银的测定

3.1.1高氯酸用量对测定的影响

 称取8号样品，按实验方法加入硝酸进行溶解，然后分别加入3.50mL、5.00mL、7.00mL浓高氯酸，按实验步骤进行分解测定，结果见表1。

表 1 高氯酸用量对测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 高氯酸/mL | 3.50 | 5.00 | 7.00 |
| 测得银的质量分数/ g/t | 1474.4 | 1522.4 | 1522.6 |

结果表明：高氯酸用量在5.00mL～7.00mL，样品溶解完全，结果稳定。综合考虑，本实验高氯酸用量为5.00mL

3.1.2测定盐酸酸度

移取5.00mL银标准溶液（50ug/mL）分别置于100mL容量瓶中，分别加入15mLHCl、20mLHCl、25mLHCl，用水定容，混匀。按实验步骤进行测定，测量的吸光度数值一致，结果表明：HCl（3+17）、HCl（1+4）和HCl（1+3）对测定无影响。考虑酸度对仪器的腐蚀，本实验选用HCl（3+17）作为测定酸度。

3.1.3共存元素干扰试验

加入相当0.50g试样中可能存在的干扰元素最大量，考察共存元素对银质量浓度为0.50 ug/mL测定的影响，进行干扰试验。结果见表2。

表 2 共存元素干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素含量g  |  | Cu | Pb | Bi | Zn | Cd | Sb | As以As2O3形式加入  | 上述混合杂质元素 |
| 0 | 0.25 | 0.25 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.013 | 0.33 | 按以上量加入 |
| 吸光度A | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.140 | 0.138 | 0.140 | 0.137 | 0.138 | 0.139 |

结果表明：存在的干扰元素最大量对银的测定均无影响。

注; 高纯铋（*w*Bi≥99.99%）含有少量的银，需减空白。

3.1.4回收率

称取7号样品，分别加入3.00mL、4.00mL银标准溶液（100ug/mL），按本方法的分析步骤进行加标回收试验，结果见表3。

表3 加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 3#样品/g | 样品含银量/ug | 加入银量/ug | 测得银量/ug | 回收率% |
| 0.3040 | 360 | 300 | 657 | 99.0 |
| 0.3001 | 354 | 400 | 756 | 100.5 |

3.1.5重复性

重复性试验结果见表4。

表4 重复性试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 测得银的质量分数/g/t | 平均值/g/t | SD | RSD% |
| 2# | 65.8 | 65.3 | 65.1 | 64.4 | 67.0 | 2.151 | 3.21 |
| 71.8 | 65.7 | 68.5 | 66.4 |
| 67.1 | 69.0 | 67.5 |  |
| 3# | 268.1 | 264.8 | 254.6 | 249.0 | 254.4 | 6.886 | 2.71 |
| 249.5 | 248.3 | 251.9 | 252.7 |
| 250.0 | 249.1 | 260.0 |  |
| 4# | 699.1 | 695.9 | 694.5 | 695.7 | 689.1 | 9.170 | 1.33 |
| 675.3 | 697.6 | 678.4 | 673.9 |
| 692.6 | 689.4 | 688.0 |  |
| 7# | 1171.5 | 1170.2 | 1197.7 | 1200.9 | 1178.1 | 13.06 | 1.11 |
| 1166.0 | 1169.3 | 1172.8 | 1191.5 |
| 1182.0 | 1162.6 | 1175.0 |  |
| 8# | 1478.4 | 1522.4 | 1522.6 | 1531.7 | 1497.9 | 24.49 | 1.63 |
| 1478.7 | 1475.5 | 1488.2 | 1491.4 |
| 1534.9 | 1477.2 | 1476.4 |  |

注：4号样品的硅较高，容样时，需加5 mL氢氟酸（3.4）。

 3.1.6 结论

 以上试验结果表明：试料用酸溶解，高氯酸冒烟。在盐酸介质中，用原子吸收光谱仪测定银，该方法的灵敏度高、干扰少，快速准确，加标回收率在99.0％～100.5％之间，精密度好，适用于铜冶炼烟尘中银含量的测定，可作为行业标准方法推广使用。

3.2 方法二 金的测定

3.2.1 熔剂配料和称样量的选择

在采用不同的硅酸度对8号样品进行试验，结果见表5。

表5 硅酸度试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硅酸度 | 配料成分(g) | 结果(g/t) |
| 称样量 | 碳酸钠 | 氧化铅 | 二氧化硅 | 硼砂 | 淀粉 |
| 0.50 | 10.00 | 20 | 100 | 8 | 10 | 3.0 | 50.3 |
| 0.75 | 10.00 | 20 | 100 | 10 | 10 | 3.0 | 51.0 |
| 1.00 | 10.00 | 20 | 100 | 12 | 10 | 3.0 | 51.0 |
| 1.25 | 10.00 | 20 | 100 | 15 | 10 | 3.0 | 48.0 |
| 0.75 | 5.00 | 20 | 100 | 10 | 10 | 3.0 | 51.2 |

由表5可知，硅酸度从0.5到1.0之间结果没有明显变化，因此我们选择硅酸度为0.75~1.00，称样量为10 g。

3.2.2 测定介质及浓度的确定

移取1mL金标准溶液（100ug/mL）于100mL容量瓶中，改变其介质及浓度，测定其浓度的变化，考察溶液介质及浓度对其测定的影响，结果见表6。

表6 测定介质及浓度影响（mg/L）

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

由表17的数据可以看出，溶液2%～15%的盐酸介质及10%的王水介质中对测定均无明显影响。但盐酸浓度升高，会增大样品溶液中氯化银沉淀的溶解，综合考虑，选定5%盐酸作为测定浓度。

3.2.3 测定基体的影响

经过火试金分离富集、灰吹后得到贵金属合粒以银含量为主。银合粒经硝酸溶解，加入盐酸后，银以氯化银形式沉淀，此沉淀是否对金有吸附作用，溶液残留的银离子对金的测定是否有干扰，可采用加标回收来验证。分别称取质量为0 mg， 20 mg， 50mg的纯银金属各两份，分别置于100mL烧杯中。加入10mL硝酸（1+1），使银粒完全溶解，加入10mL浓盐酸，低温加热，摇散氯化银沉淀，蒸至2mL～3 mL。分别加入1mL金标准溶液（100ug/mL），以盐酸（5+95）稀释至刻度，一份定容于25mL试管中，另一份定容于100 mL容量瓶中，混匀。静置至溶液澄清，测定金的浓度，结果见表7。

表7 测定基体的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 纯银（mg） | 0 | 20 | 50 |
| Au(mg/L定容25mL) | 4.00 | 4.01 | 3.98 |
| 回收率（%） | 100.0 | 100.2 | 99.5 |
| Au(mg/L定容100mL) | 1.00 | 1.00 | 1.01 |
| 回收率（%） | 100.0 | 100.0 | 101.0 |

由表5的数据可以看出，20mg～50mg纯银基体对金的测定没有影响。

3.2.4 共存元素干扰试验

经过火试金分离富集、灰吹后，大部分贱金属杂质已被除去，得到的银合粒含有贵金属元素和微量铅、铋、铜、碲。试验移取1mL金标准溶液（100ug/mL）于一组100mL容量瓶中，加入5mL浓盐酸，加入以下量的铅、铋、铜、碲和贵金属元素，用水稀释至刻度，混匀。考察共存元素对金的测定干扰情况，结果见表8

表 8 共存元素干扰试验

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

结果表明：上述量的共存元素对金的测定均无影响。

3.2.5灰吹过程金的损失试验

称取一定量的金粉和50mg纯银标准，用7g铅箔包裹，依试验方法进行灰吹，溶解合粒，溶液定容于100mL容量瓶中，测定结果见表9。

表9 灰吹回收试验

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

结果表明：灰吹过程金几乎没有损失，灰皿不用再做补正。

3.2.6加标回收试验

称取7号样品，加入纯金（*w*Au≥99.99%），按本方法的分析步骤进行加标回收试验，结果见表10。

表10加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品/g | 样品含金量/ug | 加入金量/ug | 测得金量/ug | 回收率% |
| 7# | 10.00 | 431 | 300 | 728 | 99.0 |
| 10.00 | 431 | 400  | 833 | 100.5 |

3.2.7重复性

重复性试验结果见表11。

表11 重复性试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 测得金的质量分数/g/t | 平均值/g/t | SD | RSD% |
| 1# | 0.42 | 0.45 | 0.39 | 0.39 | 0.41 | 0.0256 | 6.24 |
| 0.39 | 0.40 | 0.42 | 0.38 |
| 0.38 | 0.42 | 0.45 |  |
| 3# | 2.34 | 2.44 | 2.43 | 2.47 | 2.40 | 0.0468 | 1.95 |
| 2.36 | 2.46 | 2.39 | 2.33 |
| 2.40 | 2.43 | 2.40 |  |
| 5# | 9.74 | 9.61 | 9.65 | 9.74 | 9.71 | 0.107 | 1.10 |
| 9.58 | 9.65 | 9.72 | 9.93 |
| 9.65 | 9.87 | 9.72 |  |
| 6# | 26.5 | 26.3 | 26.7 | 26.9 | 27.1 | 0.564 | 2.08 |
| 27.4 | 27.5 | 27.7 | 28.0 |
| 26.7 | 26.6 | 27.5 |  |
| 7# | 42.9 | 42.1 | 41.1 | 42.4 | 43.1 | 0.952 | 2.21 |
| 43.9 | 43.3 | 43.5 | 44.1 |
| 42.5 | 44.1 | 43.7 |  |
| 8# | 50.3 | 51.0 | 51.0 | 51.2 | 50.8 | 0.553 | 1.09 |
| 50.0 | 51.0 | 50.4 | 51.4 |
| 51.1 | 51.6 | 50.0 |  |

3.2.8 结论

 以上试验结果表明：试样采用火法试金分离富集、灰吹，金富集于合粒中。合粒经硝酸、盐酸分解,氯化银沉淀分离银。在稀盐酸介质中使用原子吸收光谱仪测定金，该方法的灵敏度高、干扰少，快速准确，加标回收率在99.0％～100.5％之间，精密度好，适用于铜冶炼烟尘中金含量的测定，可作为行业标准方法推广使用。

3.3试验结果

3.3.1精密度试验

方法一广东省工业分析检测中心和山东恒邦冶炼股份有限公司共同起草，江西铜业股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、北方铜业股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、湖南有色地质勘查研究院作为一验，铜陵有色金属集团控股有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、紫金铜业有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、浙江富冶集团有限公司作为二验进行协同实验。方法2广东省工业分析检测中心起草，北矿检测技术有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司作为一验、北方铜业股份有限公司、云南锡业股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、浙江富冶集团有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司作为二验进行协同实验。样品由铜陵有色金属集团控股有限公司和富民薪冶工贸有限公司负责提供，在这里表示感谢。

3.3.1.1 银的精密度试验，见表12。

表12 各家实验室银的统计数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 平均值/g/t | SD | RSD% |
| 广东省工业分析检测中心1n=11 | 67.0 | 2.151 | 3.21 |
| 254.4 | 6.886 | 2.71 |
| 689.1 | 9.170 | 1.33 |
| 1178.1 | 13.06 | 1.11 |
| 1497.9 | 24.49 | 1.63 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司2一验 n=11 | 66.0 | 1.085 | 1.64 |
| 243.0 | 3.238 | 1.33 |
| 667.6 | 9.307 | 1.39 |
| 1153.2 | 18.51 | 1.61 |
| 1484.2 | 24.41 | 1.64 |
| 江西铜业股份有限公司3一验 n=11 | 65.3 | 1.465 | 2.24 |
| 250.1 | 2.967 | 1.19 |
| 678.9 | 8.493 | 1.25 |
| 1183.4 | 13.34 | 1.13 |
| 1500.6 | 18.14 | 1.21 |
| 大冶有色设计研究院有限公司  4一验 n=11 | 71.5 | 1.650 | 2.31 |
| 246.9 | 3.150 | 1.28 |
| 701.4 | 19.69 | 2.81 |
| 1106.3 | 22.43 | 2.03 |
| 1503.1 | 27.46 | 1.83 |
| 北方铜业股份有限公司 5一验 n=11 | 63.2 | 0.778 | 1.23 |
| 247.2 | 6.549 | 2.65 |
| 726.9 | 6.941 | 0.96 |
| 1161.4 | 16.04 | 1.38 |
| 1470.5 | 32.53 | 2.21 |
| 紫金矿业集团股份有限公司6一验 n=11 | 64.7 | 1.200 | 1.86 |
| 250.1 | 11.29 | 4.51 |
| 700.8 | 14.88 | 2.12 |
| 1176.4 | 14.45 | 1.23 |
| 1512.2 | 17.29 | 1.14 |
| 湖南省有色地质勘查研究院 7一验 n=11 | 67.2 | 1.328 | 1.98 |
| 251.2 | 2.860 | 1.14 |
| 669.0 | 14.30 | 2.14 |
| 1160.6 | 29.09 | 2.51 |
| 1544.8 | 39.40 | 2.55 |
| 铜陵有色集团控股有限公司 8二验 n=7 | 67.3 | 1.750 | 2.60 |
| 257.8 | 5.360 | 2.08 |
| 680.6 | 13.07 | 1.92 |
| 1180.6 | 12.26 | 1.04 |
| 1516.4 | 22.95 | 1.51 |
| 株洲冶炼集团股份有限公司9二验 n=7 | 66.8 | 1.611 | 2.41 |
| 254.1 | 4.794 | 1.89 |
| 708.5 | 11.99 | 1.69 |
| 1179.0 | 10.14 | 0.86 |
| 1497.2 | 13.48 | 0.90 |
| 紫金铜业有限公司10二验 n=7 | 69.4 | 0.570 | 0.82 |
| 248.4 | 2.060 | 0.83 |
| 684.8 | 10.95 | 1.60 |
| 1192.1 | 8.520 | 0.71 |
| 1512.9 | 20.44 | 1.35 |
| 郴州市金贵银业股份有限公司11二验 n=11 | 66.6 | 0.689 | 1.03 |
| 256.5 | 1.338 | 0.52 |
| 686.1 | 5.103 | 0.74 |
| 1181.6 | 4.823 | 0.41 |
| 1497.5 | 9.980 | 0.67 |
| 浙江富冶集团有限公司12二验n=7 | 66.1 | 2.67 | 4.03 |
| 249.0 | 10.43 | 4.19 |
| 708.7 | 14.06 | 1.98 |
| 1178.5 | 21.28 | 1.81 |
| 1490.8 | 21.58 | 1.45 |

3.3.1.2银的柯克伦检验

 对于n=11，p=12 柯克伦检验5%临界值为0.262,1%临界值为0.310（柯克伦检验没有n=11的临界值可查询，先按n=6的临界值进行离群值得排除）。

按柯克伦检验计算检验统计量，结果见表13。

表13 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平J | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 12 | 6 | 4 | 7 | 7 |
| S2max值 | 7.129 | 127.464 | 387.696 | 846.228 | 1552.360 |
| ∑S2 | 28.068 | 421.691 | 1762.830 | 3308.374 | 6879.728 |
| C | 0.254 | 0.302 | 0.220 | 0.256 | 0.226 |
| 离群值(Y/N) | N | N | N | N | N |
| 岐离值(Y/N) | N | Y | N | N | N |

结果表明：水平2实验室6单元数值为岐离值，该岐离值仍然参与后续计算，没有离群值。

3.3.1.3银的 格拉布斯检验

表14为对一个离群值情形的格拉布斯检验结果，结果显示水平4最小的单元平均值检验统计值为离群值，不参与后续计算。

表14格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值（g/t） | 66.8 | 250.7 | 691.9 | 1169.3 | 1502.3 |
| 均值的标准差 | 2.133 | 4.311 | 17.724 | 22.705 | 18.485 |
| Gmax | 2.203 | 1.647 | 1.975 | 1.004 | 2.299 |
| 离群值(Y/N) | N | N | N | N | N |
| 岐离值(Y/N) | N | N | N | N | N |
| Gmin | 1.688 | 1.786 | 1.371 | 2.775 | 1.720 |
| 离群值(Y/N) | N | N | N | Y | N |
| 岐离值(Y/N) | N | N | N | N | N |
| G临界值 | 实验室数p=12时，G临界值：上1%点时为2.636；上5%点时为2.412。 |

再进行对两个离群值情形的格拉布斯检验，也没有离群值或岐离值。

3.3.1.4 银的 m、 Sr、 SR、 r与R的计算

表15 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T1 | 7733.7 | 29058.5 | 80196 | 123253.1 | 174239.9 |
| T2 | 516123.47 | 7281243.19 | 55478123.58 | 144692549.9 | 261759655.4 |
| T3 | 116 | 116 | 116 | 105 | 116 |
| T4 | 1164 | 1164 | 1164 | 1043 | 1164 |
| T5 | 228.233126 | 3557.948956 | 15099.61448 | 24938.46429 | 62429.6654 |
| Sr2 | 2.194549288 | 34.21104765 | 145.1886008 | 265.3028116 | 600.2852442 |
| SL2 | 4.670239596 | 14.98002711 | 315.5433311 | 111.4517018 | 310.0638316 |
| SR2 | 6.864788884 | 49.19107476 | 460.7319318 | 376.7545134 | 910.3490759 |
| Sr | 1.481401123 | 5.849021085 | 12.04942325 | 16.28811872 | 24.50071926 |
| SR | 2.620074213 | 7.013634918 | 21.46466706 | 19.41016521 | 30.17199158 |
| r | 4.2 | 16.6 | 34.1 | 46.1 | 69.3 |
| R | 7.4 | 19.8 | 60.7 | 54.9 | 85.4 |
| m | 66.7 | 250.5 | 691.3 | 1173.8 | 1502.1 |

3.3.1.5金的精密度试验，见表16。

表16 各家实验室金的统计数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 平均值/g/t | SD | RSD% |
| 广东省工业分析检测中心1n=11 | 0.41 | 0.026 | 6.24 |
| 2.40 | 0.047 | 1.95 |
| 9.71 | 0.107 | 1.10 |
| 27.1 | 0.564 | 2.08 |
| 43.1 | 0.952 | 2.21 |
| 50.8 | 0.553 | 1.09 |
| 北矿检测技术有限公司2一验n=7 | 0.43 | 0.063 | 14.65 |
| 2.41 | 0.084 | 3.46 |
| 10.2 | 0.219 | 2.15 |
| 27.2 | 0.505 | 1.86 |
| 43.0 | 0.905 | 2.10 |
| 51.0 | 1.300 | 2.55 |
| 大冶有色设计研究院有限公司3一验n=7 | 0.38 | 0.028 | 7.18 |
| 2.48 | 0.040 | 1.60 |
| 10.7 | 0.230 | 2.19 |
| 27.4 | 0.280 | 1.01 |
| 45.5 | 1.070 | 2.36 |
| 52.5 | 2.000 | 3.80 |
| 江西铜业股份有限公司4一验n=7 | 0.44 | 0.039 | 8.80 |
| 2.53 | 0.060 | 2.37 |
| 10.2 | 0.244 | 2.39 |
| 27.8 | 0.384 | 1.38 |
| 43.6 | 0.537 | 1.23 |
| 51.1 | 0.630 | 1.23 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司5一验 n=7 | 0.39 | 0.011 | 2.74 |
| 2.41 | 0.064 | 2.65 |
| 9.96 | 0.216 | 2.16 |
| 27.1 | 0.300 | 1.11 |
| 43.3 | 0.822 | 1.90 |
| 50.5 | 0.685 | 1.36 |
| 紫金铜业有限公司6一验 n=11 | 0.41 | 0.012 | 3.04 |
| 2.39 | 0.019 | 0.78 |
| 10.4 | 0.055 | 0.53 |
| 27.4 | 0.138 | 0.50 |
| 43.3 | 0.106 | 0.25 |
| 50.8 | 0.180 | 0.35 |
| 北方铜业股份有限公司 7二验 n=5 | 0.31 | 0.011 | 3.66 |
| 2.40 | 0.300 | 12.47 |
| 9.59 | 0.466 | 4.86 |
| 26.0 | 0.594 | 2.29 |
| 41.9 | 0.121 | 0.29 |
| 48.3 | 0.312 | 0.64 |
| 云南锡业股份有限公司 8二验 n=11 | 0.41 | 0.025 | 6.12 |
| 2.41 | 0.043 | 1.76 |
| 9.72 | 0.101 | 1.04 |
| 27.1 | 0.516 | 1.90 |
| 43.2 | 0.701 | 1.62 |
| 51.0 | 0.488 | 0.96 |
| 紫金矿业集团股份有限公司9二验 n=7 | 0.41 | 0.053 | 12.8 |
| 2.41 | 0.046 | 1.90 |
| 10.1 | 0.109 | 0.11 |
| 26.6 | 0.311 | 1.17 |
| 43.2 | 0.541 | 1.25 |
| 50.7 | 0.454 | 0.90 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 10二验 n=7 | 0.40 | 0.017 | 4.34 |
| 2.39 | 0.035 | 1.46 |
| 9.66 | 0.118 | 1.22 |
| 26.9 | 0.297 | 1.10 |
| 42.7 | 0.432 | 1.01 |
| 50.1 | 0.468 | 0.93 |
| 浙江富冶集团有限公司11二验n=7 | 0.40 | 0.033 | 8.19 |
| 2.30 | 0.054 | 2.37 |
| 9.82 | 0.095 | 0.96 |
| 27.3 | 1.114 | 4.08 |
| 43.2 | 0.221 | 0.51 |
| 51.1 | 0.251 | 0.49 |
| 郴州市金贵银业股份有限公司12二验 n=11 | 0.40 | 0.019 | 4.75 |
| 2.40 | 0.027 | 1.13 |
| 9.82 | 0.085 | 0.87 |
| 27.0 | 0.162 | 0.60 |
| 42.6 | 0.429 | 1.01 |
| 51.1 | 0.291 | 0.57 |
| 防城港市东途矿产检测有限公司13二验 n=7 | 0.34 | 0.029 | 8.69 |
| 2.28 | 0.063 | 2.76 |
| 10.2 | 0.270 | 2.64 |
| 27.0 | 0.418 | 1.55 |
| 43.8 | 0.660 | 1.51 |
| 52.1 | 0.491 | 0.94 |

3.3.1.6金的柯克伦检验

 对于n=11，p=13 柯克伦检验5%临界值为0243,1%临界值为0.291（柯克伦检验没有n=11的临界值可查询，先按n=6的临界值进行离群值得排除）。

按柯克伦检验计算检验统计量，结果见表17。

表17 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平J | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Smax实验室 | 2 ；9 | 7 | 7 | 11 | 1 | 2 |
| S2max值 | 0.003969；0.002809 | 0.09 | 0.217156 | 1.240996 | 0.906304 | 1.69 |
| ∑S2 | 0.01335；0.009381 | 0.121726 | 0.563839 | 3.154007 | 5.499347 | 8.043725 |
| C | 0.297；0.299 | 0.739 | 0.385 | 0.393 | 0.165 | 0.210 |
| 离群值(Y/N) | Y；Y | Y | Y | Y | N | N |
| 岐离值(Y/N) | N | N | N | N | N | N |

结果表明：水平1实验室2和9的单元数值、水平2实验室7单元数值、水平3实验室7单元数值、水平4实验室11单元数值为离群值，不参与后续计算。

3.3.1.7金的格拉布斯检验

表18为对一个离群值情形的格拉布斯检验结果，结果显示水平5最大的单元平均值及水平6最小的单元平均值检验统计值为岐离值，参与后续计算。

表18格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 均值的平均值（g/t） | 0.39 | 2.40 | 10.0 | 27.0 | 43.3 | 50.8 |
| 均值的标准差 | 0.036056 | 0.066258 | 0.316873 | 0.444154 | 0.823143 | 0.988783 |
| Gmax | 1.387 | 1.962 | 2.209 | 1.801 | 2.673 | 1.719 |
| 离群值(Y/N) | N | N | N | N | N | N |
| 岐离值(Y/N) | N | N | N | N | Y | N |
| Gmin | 1.387 | 1.811 | 1.073 | 2.251 | 1.700 | 2.528 |
| 离群值(Y/N) | N | N | N | N | N | N |
| 岐离值(Y/N) | N | N | N | N | N | Y |
| G临界值 | 实验室数p=13时，G临界值：上1%点时为2.699；上5%点时为2.462。 |

再进行对两个离群值情形的格拉布斯检验，也没有离群值或岐离值。

3.3.1.8金的 m、 Sr、 SR、 r与R的计算

表19 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T1 | 35.93 | 240.07 | 1002.03 | 2654.6 | 4223.3 | 5104.4 |
| T2 | 14.2677 | 576.6749 | 10049.8911 | 71920.52 | 182019.97 | 260582.2 |
| T3 | 91 | 100 | 100 | 98 | 98 | 100 |
| T4 | 803 | 876 | 876 | 852 | 852 | 876 |
| T5 | 0.046414 | 0.210948 | 2.207698 | 13.290954 | 32.469328 | 50.322422 |
| Sr2 | 0.000580175 | 0.002397136 | 0.025087477 | 0.154545977 | 0.377550326 | 0.571845705 |
| SL2 | 0.000918406 | 0.003424841 | 0.098355203 | 0.130621508 | 0.147071612 | 0.295003258 |
| SR2 | 0.001498581 | 0.005821977 | 0.123442681 | 0.285167485 | 0.524621938 | 0.866848962 |
| Sr | 0.024086822 | 0.048960559 | 0.158390269 | 0.393123361 | 0.614451239 | 0.756204803 |
| SR | 0.038711511 | 0.076301884 | 0.351344106 | 0.534010753 | 0.724307903 | 0.93104724 |
| r | 0.07 | 0.14 | 0.5 | 1.1 | 1.7 | 2.1 |
| R | 0.11 | 0.22 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.6 |
| m | 0.39 | 2.40 | 10.0 | 27.1 | 43.1 | 51.0 |

**3.3.2 重复性**

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于重复性限（r），以大于重复性限（r）的情况不超过5%为前提。重复性限（r）按表20用线性内插法或外延法求得。

表20 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAg*/( g/t) | 66.7 | 250.5 | 691.3 | 1173.8 | 1502.1 |
| r / (g/t) | 4.2 | 16.6 | 34.1 | 46.1 | 69.3 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAu*/( g/t) | 0.39 | 2.40 | 10.0 | 27.1 | 43.1 | 51.0 |
| *r/*（g/t） | 0.07 | 0.14 | 0.5 | 1.1 | 1.7 | 2.1 |

**3.3.3 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21据采用线性内插法或外延法求得。

表 21 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAg/（g/t）* | 66.7 | 250.5 | 691.3 | 1173.8 | 1502.1 |
| *R/*（g/t） | 7.4 | 19.8 | 60.7 | 54.9 | 85.4 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAu/（g/t）* | 0.39 | 2.40 | 10.0 | 27.1 | 43.1 | 51.0 |
| *R /*（g/t） | 0.11 | 0.22 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.6 |

**3.4结论**

 经过13家实验室试验验证，方法适用于铜冶炼烟尘中银、金含量的测定，银测定范围：60.0 g/t～1600.0g/t，金测定范围：0.30 g/t～55.0g/t。方法简单，操作方便,可作为行业标准方法推广使用。

**4 标准水平**

该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰。该标准没有相关的国家或行业标准，也没有相关的国际标准，建议作为推荐性行业标准推广使用。

**5 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

无

**6 重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**7 标准实施的建议**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**8 贯彻标准的要求和措施建议**

生产企业和相关部门、单位应按照产品质量控制及分析检验的要求，认真贯彻实施本标准内容。

**9 废止现行有关标准的建议**

 无

**10 其它应予说明的事项**

无

**11 预期效果**

本标准发布和实施能有效规范我国铜冶炼烟尘中金、银元素的检测，对生产和贸易有重要的意义