有色金属行业标准

镍精矿化学分析方法

第7部分：银含量的测定

火焰原子吸收光谱法

编制说明

金川集团股份有限公司

镍精矿化学分析方法

第7部分：银含量的测定 火焰原子吸收光谱法

编制说明

一、工作简况

1.1 方法概况

**1.1.1项目的必要性**

镍精矿是硫化镍矿或硫化铜镍矿石经选矿浮选所得，其中含有大量的有价元素，如镍、铜、钴、金、铂、钯、银等，其中银的含量大多在10g/t以上，个别厂家的银含量可达100g/t以上，在贸易中与镍、铜、钴以及金、铂、钯共同参与物料的结算。金川集团股份有限公司近几年每年外购的国内外镍精矿就有近50万吨，其中银量在2000 Kg以上，价值不容忽视。在现行有色行业标准《镍精矿化学分析方法》中没有银量的分析标准，在国内也没有系统成熟的分析检测方法，使得镍精矿在国内外贸易结算中没有可以依照的、被行业认可的分析标准，在贸易中极易发生质量纠纷。因此，建立一个行业认可、方法准确可靠的镍精矿中银含量的测定方法很有必要。

**1.1.2 适用范围**

 本标准适用于镍精矿中银含量的测定。测定范围：10g/t～150g/t。

**1.1.3可行性**

金川集团股份有限公司是中国的镍钴生产基地、铂族金属提炼中心和国内第三大铜生产企业，其中的主产品电解镍产量达14万吨以上，银及金铂钯等铂族贵金属产量近4000公斤，广泛应用于电力电气、机械制造、航空航天、电子电池及军事国防等国民经济重要领域。承担集团公司最终产品及各类外购原料检测的检测中心，取得了17025国家认可实验室、甘肃省强制检定计量器具专项计量授权等资质，拥有多台火焰原子吸收光谱仪，项目成员多次参与国家标准、ISO标准、有色行业标准的起草、验证等工作，现行的YS/T 341.1~.5《镍精矿化学分析方法》就是金川集团股份有限公司负责起草，具有丰富的方法研究经验。

目前国内市场上镍精矿交易量逐渐增大，本标准的建立对企业在镍精矿后续生产及市场交易提供有力的指导。本标准在起草、调研中得到了北矿检测技术有限公司、广东省工业分析检测中心、南通海关综合技术中心、兰州海关技术中心、连云港海关技术中心、中国桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、贵州省分析测试研究院、福建紫金矿冶测试技术有限公司、浙江华友钴业股份有限公司等单位的积极响应。

由于火焰原子吸收光谱法分析技术成熟，具有分析速度快、检出限低、稳定性好的特点，国内外对银含量的分析，基本采用火焰原子吸收光谱进行测定。因此，制定镍精矿中银量的分析标准方法，确定采用火焰原子吸收光谱法测定镍精矿中银的含量。

**1.1.4 要解决的主要问题**

银是镍精矿中伴生的贵金属元素，在镍精矿贸易中占有一定的交易金额，目前国内尚无统一的测定镍精矿中银含量的化学分析标准，生产企业和贸易双方基本采用内部的方法分析其含量，导致贸易产生争议时，没有行业共同认可的执行标准。

通过优选镍精矿试样的溶解方法、优化银含量的测定条件，建立准确测定镍精矿物料中银含量的检测分析方法，为后续生产和市场交易提供依据。

1.2 任务来源

根据工信厅科函[2019] 126号下达的有色行业标准项目计划，2019年10月29日～31日，全国有色金属标准化技术委员会在山东省泰安市召开了有色金属标准工作会议，来自全国有色金属标准化技术委员会、北矿检测技术有限公司等51家单位的100余名代表参加了会议，落实了标准计划项目的进度安排和分工。依据全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《铅精矿化学分析方法》等11项标准任务落实会会议纪要的通知”（有色标秘[2019] 115号的会议精神，确定《镍精矿化学分析方法 第7部分：银含量的测定 火焰原子吸收光谱法》由金川集团股份有限公司负责起草，项目计划编号：2019-0410T-YS，项目计划完成时间为2020年。

协同起草单位有北矿检测技术有限公司、广东省工业分析检测中心、南通海关综合技术中心、兰州海关技术中心、连云港海关综合技术中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司凡口铅锌矿、浙江华友钴业股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、紫金矿冶测试技术有限公司、贵州省分析测试研究院、国标（北京）检验认证有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、白银有色集团股份有限公司。

1.3 本标准编制单位、起草人及所做工作

 本标准由金川集团股份有限公司负责起草，主要起草人为喻生洁、杨红玉、…等，主要负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。

本部分协同起草单位中的参与人员有：…………………………………………………………..。

1.4 主要工作过程

**1.4.1 工作分工**

依据2019年10月29日～31日，全国有色金属标准化技术委员会在山东省泰安市召开了有色金属标准工作会议的会议纪要安排，确定了本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。由金川集团股份有限公司负责起草，北矿检测技术有限公司、广东省工业分析检测中心、南通海关综合技术中心、兰州海关技术中心为一验单位；连云港海关综合技术中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司凡口铅锌矿、浙江华友钴业股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、紫金矿冶测试技术有限公司、贵州省分析测试研究院、国标（北京）检验认证有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、白银有色集团股份有限公司为二验单位。

金川集团股份有限公司负责提供样品。

**1.4.2 标准起草过程**

负责起草单位广泛调研国内镍生产企业的自产镍精矿和国内外贸易镍精矿中银品位情况，确定起草方法上限为150 g/t，以贸易结算的最低含量20 g/t的一半，即10 g/t为测定下限，方法为火焰原子吸收光谱法。任务落实会议后，起草单位金川集团股份有限公司展开了方法的研究工作，于2020年2月完成各项试验内容，将实验报告、标准讨论稿和验证样品交与各参加起草单位开展验证工作。各实验室先后于2020年5月底全部完成验证工作，负责起草单位金川集团股份有限公司对验证数据开展统计整理。

**1.4.3验证单位提出的意见和建议**

1）深圳市中金岭南有色金属股份有限公司凡口铅锌矿

① 静置澄清的溶液仍然存在悬浮或漂浮的颗粒，易造成仪器毛细管或雾化器堵塞。建议延长静置时间或干过滤。——不采纳。已要求静置溶液至澄清或干过滤

② 测量过程中在燃烧器上有较多盐类析出，导致燃烧器狭缝堵塞；溶解体系中有高氯酸盐、硝酸盐及其它盐类，测定过程中最好以5%硝酸清洗，防止堵塞燃烧器。——不采纳。该操作属于仪器使用与维护的基本要求。

2）国标（北京）检验认证有限公司

标准讨论稿中“3.10”试剂编号写错，应为“3.9”。——采纳。

3）北矿检测技术有限公司

“加热溶解至体积约3 mL~5 mL，加入10 mL混合酸（2.1.6），继续加热蒸至湿盐状，取下冷却。改为“继续加热冒高氯酸烟至湿盐状，取下冷却。”——采纳。

4）广东省工业分析检测中心

测定样品选择扣背景吸收——不采纳。实验报告和验证报告都证明加入共存元素最大量时，对银的测定无影响。

5）白银有色集团股份有限公司

① 加入氟化氢铵，可不盖表皿，敞口消除硅对银含量无损失。——不采纳。盖表皿能防止加热时溶液的迸溅，而且对溶解样品中产生的挥发性气体逸出影响不大。

② 为了保证高含量银络合完完全，可将稀释酸度调整为20%。——不采纳。本方法中银的测定上限为150g/t，10%盐酸能够保证银被完全络合，酸度过高对仪器的腐蚀性也增大。

**1.4.4 预审会议提出的意见和建议**

2021年1月12日～14日，全国有色金属标准化技术委员会在海南省琼海市召开了“镍精矿化学分析方法等系列行业标准”预审会会议。来自全国的有色金属标准化技术委员会、金川集团股份有限公司、北矿检测技术有限公司等xx家单位的xx名代表参加了会议，会议对标准征求意见稿进行了认真讨论和审核，并安排了该标准的修改意见及后续工作。具体情况如下：

1）

2）

……

**1.4.5 审定会议提出的意见和建议**

**二、标准编制原则**

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。编制本标准的目的是以能满足镍精矿中银含量的准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

**三、标准主要内容的确定依据**

3.1银含量范围确定及使用检测手段确定

广泛调研国内镍生产企业的自产镍精矿和国内外贸易镍精矿中银品位情况，结合实验室对镍精矿中银含量的检测结果，确定起草方法的上限为150 g/t，以贸易结算的最低含量20 g/t的一半，即10 g/t为测定下限。由于火焰原子吸收光谱法分析技术成熟，具有分析速度快、检出限低、稳定性好的特点，仪器分析成本低、普及程度高，选择采用火焰原子吸收光谱法测定镍精矿中银的含量。

3.2溶样方式的确定

对比了两种不同的溶样方式，测定结果基本一致，考虑到耗时及成本，从而选择了较优的溶样方式。

3.3原子吸收光谱仪工作条件的确定

 根据原子吸收光谱仪的工作原理，从灯电流、乙炔流量、单色器通带、燃烧器高度四个方面进行了考察，确定了最佳工作条件，确定了工作曲线、特征浓度、最小稳定性、检出限。

3.4确定了待测溶液的介质

选择了不同浓度的盐酸介质考察测定结果，确定了待测溶液的介质浓度为10%。

3.5干扰及消除

根据收集到的国内外不同品位镍精矿中各共存元素含量范围，镍精矿中各元素的含量范围为：Ni 5～20%，Cu 5%～8%，Fe 5%～40%，Ca≤5%、Mg≤15%，Al 5%、Co≤0.5%、Pb≤5%、Zn≤2%、As≤1%、Cd≤1%、Cr≤2%左右。通过考察各干扰元素对银含量测定结果的影响，共存元素不干扰银的测定。

3.6 样品分析准确度试验

对5个不同产地、不同品位的镍精矿样品进行了银含量的精密度实验、加标回收实验，方法的加标回收率在95.0%～104.0%之间，RSD在0.94%~3.44%之间，精密度、准确度的结果好。参与起草工作的验证单位也得出了相同的结论。一验单位的加标回收和精密度实验结果分别为：广东省工业分析检测中心的加标回收率在96.1%～103.7%之间、RSD为0.77%～2.36%，北矿检测技术有限公司的加标回收率在95.1%～103.3%之间、RSD为0.53%～1.48%，南通海关综合技术中心的加标回收率在95.1%～101.4%、RSD为0.35%～1.91%，精密度、准确度均得到了满意的结果。

具体实验内容详见实验报告。

3.7 重复性及再现性

对测定银含量的4个镍精矿验证样品，16个实验室进行了协同试验，各实验室对每个水平报告了7~11个试验结果，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。平均值及标准偏差见表1。

表1 平均值及标准偏差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室*i* No. | 结果 | 水平 j |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 金川集团股份有限公司 | 1 | 均值 | 13.15 | 45.90 | 95.95 | 148.45 |
| SD | 0.45 | 0.92 | 1.13 | 1.39 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 北矿检测技术有限公司 | 2 | 均值 | 13.31 | 47.04 | 96.44 | 149.51 |
| SD | 0.53 | 1.29 | 1.17 | 1.48 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 广东省工业分析检测中心 | 3 | 均值 | 12.22 | 45.28 | 94.22 | 145.81 |
| SD | 0.77 | 1.48 | 1.64 | 2.36 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 南通海关综合技术中心 | 4 | 均值 | 13.63 | 46.88 | 95.18 | 149.83 |
| SD | 0.35 | 0.48 | 1.02 | 1.91 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 兰州海关技术中心 | 5 | 均值 | 12.37 | 46.67 | 96.42 | 148.31 |
| SD | 0.60 | 0.90 | 2.17 | 2.19 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 贵州省分析测试研究院 | 6 | 均值 | 12.90 | 46.24 | 97.26 | 146.71 |
| SD | 0.41 | 1.02 | 1.14 | 1.14 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 浙江华友钴业股份有限公司 | 7 | 均值 | 13.91 | 49.81 | 97.11 | 151.21 |
| SD | 0.41 | 0.60 | 0.63 | 2.81 |
| n | 7 | 6 | 7 | 7 |
| 连云港海关综合技术中心 | 8 | 均值 | 12.60 | 46.37 | 96.42 | 149.38 |
| SD | 0.44 | 0.81 | 1.05 | 0.87 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 9 | 均值 | 13.01 | 47.36 | 96.92 | 149.22 |
| SD | 0.53 | 0.81 | 0.51 | 1.85 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 10 | 均值 | 13.48 | 50.78 | 102.35 | 150.66 |
| SD | 0.72 | 1.23 | 2.43 | 2.59 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 紫金矿业集团股份有限公司 | 11 | 均值 | 12.73 | 49.42 | 99.10 | 151.15 |
| SD | 0.41 | 1.12 | 1.89 | 2.13 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司凡口铅锌矿 | 12 | 均值 | 13.01 | 48.09 | 96.64 | 147.53 |
| SD | 0.31 | 0.72 | 1.11 | 1.14 |
| n | 9 | 9 | 9 | 9 |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司 | 13 | 均值 | 13.47 | 46.79 | 97.34 | 151.36 |
| SD | 0.34 | 0.73 | 0.66 | 1.16 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 中国检验认证集团广西有限公司 | 14 | 均值 | 12.34 | 44.70 | 96.43 | 147.79 |
| SD | 0.46 | 0.59 | 0.73 | 1.20 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 白银有色集团股份有限公司 | 15 | 均值 | 13.16 | 46.43 | 97.06 | 147.14 |
| SD | 0.51 | 2.05 | 1.52 | 2.61 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 16 | 均值 | 11.12 | 46.75 | 96.64 | 151.74 |
| SD | 0.11 | 0.09 | 0.39 | 0.27 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |

3.7.1 对各实验室内每个水平的数据进行格拉布斯检验，防止一个实验室内较高的变异来自某一个数据，经检验浙江华友在水平2的最小值48.51为离群值，剔除，其余实验室内数据无异常值。

3.7.2 对各实验室每个水平的标准偏差s进行柯克伦检验，离群值用\*\*标出、岐离值用\*标出。检验结果见表2。

表2 柯克伦检验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | No. i | 水平 j |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 金川 | 1 | 0.45 | 0.92 | 1.13 | 1.39 |
| 北矿 | 2 | 0.53 | 1.29 | 1.17 | 1.48 |
| 广东测试 | 3 | 0.77 | 1.48 | 1.64 | 2.36 |
| 南通海关 | 4 | 0.35 | 0.48 | 1.02 | 1.91 |
| 兰州海关 | 5 | 0.60 | 0.90 | 2.17 | 2.19 |
| 贵州测试 | 6 | 0.41 | 1.02 | 1.14 | 1.14 |
| 浙江华友 | 7 | 0.41 | 0.21 | 0.63 | 2.81 |
| 连云港 | 8 | 0.44 | 0.81 | 1.05 | 0.87 |
| 山东恒邦 | 9 | 0.53 | 0.81 | 0.51 | 1.85 |
| 国标北京 | 10 | 0.72 | 1.23 | **2.43\*** | 2.59 |
| 紫金矿业 | 11 | 0.41 | 1.12 | 1.89 | 2.13 |
| 凡口铅锌 | 12 | 0.31 | 0.72 | 1.11 | 1.14 |
| 长沙矿冶 | 13 | 0.34 | 0.73 | 0.66 | 1.16 |
| 中检广西 | 14 | 0.46 | 0.59 | 0.73 | 1.20 |
| 白银有色 | 15 | 0.51 | **2.05\*\*** | 1.52 | 2.61 |
| 桂林矿产 | 16 | 0.11 | 0.09 | 0.39 | 0.27 |
| max（s） | 0.77 | **2.05** | **2.43** | 2.81 |
| max（s2） | 0.592 | 4.202 | 5.905 | 7.894 |
| S2的和 | 3.768 | 16.506 | 28.259 | 53.736 |
| C | **0.157** | **0.255** | **0.209** | **0.147** |

各实验室提供的数据有7次（2家）、9次（1家）和11次（13家），因GB/T 6379.2-2004只提供到n=6的C临界值，因此采用C临界值为n=6，p=16，1%为0.246，5%为0.208进行检验。检验结果为：水平2的实验室15为离群值（\*\*），剔除；水平3的实验室10为岐离值（\*），予以保留。对水平2剔除后的数据再进行柯克伦检验，无异常值。

3.7.3对各实验室的均值进行格拉布斯检验，离群值用\*\*标注、岐离值用\*标注。各实验室的统计检验结果见表3、4。

表3 格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 最大值 | 13.91 | 50.78 | 102.35\*\* | 151.74 |
| 最小值 | 11.12\* | 44.70 | 94.22 | 145.81 |
| Gmax | 1.507 | 2.145 | 3.008\*\* | 1.451 |
| Gmin | 2.613\* | 1.428 | 1.562 | 1.810 |
| p | 16 | 15 | 16 | 16 |
|  |  |  | 删除最大离群值后，检验最小值 |  |
| Gmin |  |  | 2.578\* |  |
| p=16 | α=5% | 2.585 | α=1% | 2.852 |
| p=15 | α=5% | 2.549 | α=1% | 2.806 |

 表4 格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| s02 | 6.881 | 40.586 | —— | 49.565 |
| s2p-1,p | 5.117 | 16.888 | —— | 35.912 |
| s21,2 | 2.8044 | 28.9572 | —— | 30.5701 |
| 两个最大值检验统计量 Gp-1,p | 0.7436 | 0.4161 | —— | 0.7245 |
| 两个最小值检验统计量 G1，2 | 0.4076 | 0.7135 | —— | 0.6168 |
| p | 16 | 15 | —— | 16 |
| p=15，临界值G | α=1%：0.2530；α=5%：0.3367 |
| p=16，临界值G | α=1%：0.2767；α=5%：0.3603 |

由表3检验结果可知，水平1，实验室16最小值11.12为岐离值，暂时保留；水平3，实验室10最大值102.35为离群值，剔除，对剩余数据继续检验，最小值94.22为岐离值，暂时保留。对未检出离群值的水平进行两个离群值情形的检验，无异常值。

**3.7.4精密度计算**

剔除离群值后，精密度计算结果见表5。

表5 精密度计算结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| T1 | 2139.34 | 7258.04 | 14972.93 | 24750.40 |
| T2 | 27642.1480 | 342492.9270 | 1446572.7870 | 3690852.3280 |
| T3 | 166 | 154 | 155 | 166 |
| T4 | 1752 | 1618 | 1631 | 1752 |
| T5 | 35.210 | 118.148 | 200.685 | 483.898 |
| Sr2 | 0.235 | 0.850 | 1.434 | 3.226 |
| SL2 | 0.435 | 2.848 | 1.207 | 3.533 |
| SR2 | 0.670 | 3.698 | 2.641 | 6.759 |
| SR | 0.82 | 1.92 | 1.63 | 2.60 |
| Srj | 0.48 | 0.92 | 1.20 | 1.80 |
| **m** | **12.9** | **47.1** | **96.6** | **149.1** |
| **r** | **1.36** | **2.58** | **3.36** | **5.04** |
| **R** | **2.30** | **5.38** | **4.56** | **7.28** |

**3.7.5 重复性和再现性**

由于标准起草过程中，对验证样品的精密度试验相对日常分析还是有所不同，考虑到验证样品的情况和实际分析测试误差，结合日常分析的数据波动情况，经论证确定重复性r和再现性R值见表6。

表6 重复性r和再现性R

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Ag /（g/t） | 12.9 | 47.1 | 96.6 | 149.1 |
| r/（g/t） | 1.5 | 3.0 | 6.0 | 10.0 |
| R/（g/t） | 2.5 | 5.5 | 10.0 | 14.0 |

**四、标准中涉及专利的情况**

本标准不涉及专利问题。

**五、标准水平分析**

经过资料搜索，均无与镍精矿中银含量测定相关的分析标准。本标准是首次制订，填补了国际、国内镍精矿中银含量测定标准的空白。与会代表一致认为：《镍精矿化学分析方法》系列标准的编写符合GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》的编制要求。该标准技术先进、可操作性强、结构合理、文字简练、条理清晰，达到了？? 水平。

**六、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套的情况**

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

**七、重大分歧意见的处理经过和依据**

 无

**八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**九、贯彻标准的要求和措施建议**

无

**十、废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

**十一、其他应予说明的事项**

本标准首次规定了镍精矿中银含量的测定方法。本标准在制定过程中，调研了国内多家冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，综合水平达到了？？ 水平，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为镍精矿中银含量的测定提供依据，有利于企业提高对镍精矿的综合利用，实现资源循环利用及有价金属材料生产。