高硫渣化学分析方法

第2部分：银量的测定 火焰原子吸收法

编制说明

呼伦贝尔驰宏矿业有限公司

1. **工作简况**
2. **试验方法概况和立项目的**
   1. 标准制定的必要性

《2019年全国标准化工作要点》（国标委发[2019]5号）中提到，要全面提升标准水平建设更加先进适用的标准体系，（七）建立和完善生态文明中规定，2019年要加强有色冶金等行业资源再生与综合利用标准体系建设，促进资源节约与高效利用。

目前高硫渣中银元素的测定既没有国际、国外标准也没有国家或者行业标准可遵行。在资源回收交易过程中诸多不便，制约了高硫渣的销售。因此，为了加强有色冶金等行业资源再生与综合利用标准体系建设，促进资源节约推动高硫渣的销售与资源循环再利用制定《高硫渣化学分析分析方法 第2部分：银含量的测定 火焰原子吸收光谱法》非常必要且迫在眉睫。

* 1. 标准适用范围

本试验适用于锌湿法冶炼过程中高硫渣中银含量的测定。测定范围：50 g/t～500 g/t。。

* 1. 标准制定的可行性

云南驰宏锌锗股份有限公司（简称“驰宏锌锗”）成立于2000年7月，现有员工1万余人，是一户以铅锌产业为主，集地质勘探、采矿、选矿、冶金、化工、深加工、贸易和科研为一体的国有控股A股上市公司。

驰宏锌锗前身云南会泽铅锌矿，始成立于1951年1月，是我国“一五”计划156个重点建设项目之一，也是中国最早从氧化铅锌矿中提取锗用于国防尖端工业建设的企业，为“两弹一星”的成功研制做出过贡献。经过60多年的传承与创新发展，驰宏锌锗现已发展成为在国内的云南、四川、内蒙古、黑龙江、西藏、香港以及国外的加拿大、澳大利亚、玻利维亚等地拥有40家分子公司的集团化、国际化企业，资源品种覆盖铅、锌、锗、银、金、铋、铟、铜、钼等多种有色金属。

呼伦贝尔驰宏矿业有限公司于2007年6月9日成立，占地1300余亩，注册资本金32.15亿元，现有员工922名，管理人员占10%、专业技术人员占14%、操作维修类占76%，硕士学历占1%、本科学历占27%、专科学历占38%、中专学历占33%、初中学历占1%。

呼伦贝尔驰宏矿业有限公司2018年组织开展了高新技术企业的申报工作，2018年年底被内蒙古自治区第一批认定为“高新技术企业”。2019年组织开展了国家实验室的认证工作，2019年10月获得CNAS的认证证书。呼伦贝尔驰宏矿业有限公司现有授权专利有27项，实用新型专利19项，发明专利7项，外观设计专利1项。2015年成立了研发中心，现有实验室3个，先后与昆明理工大学、东北大学、昆明冶金研究院、湖南有色研究院等多家高等院校建立科研生产联合体，相应检测方法齐全，检测设备能力强，具备制定方法标准的能力。

* 1. 拟解决的主要问题
     1. 目前高硫渣中银元素的测定既没有国际、国外标准也没有国家或者行业标准可遵行。在资源回收交易过程中诸多不便，制约了高硫渣的销售。本标准的制定就是为了解决高硫渣中有价金属银的结算回收问题。
     2. 该标准的制定有助于生产企业快速有效的进行高硫渣中有价 金属含量的测定。
  2. 国内外标准情况

通过国家标准网进行标准查新，项目与国际标准或国外标准采用程度考虑：

1）本标准项目无相关国家标准国际标准。

2）与国内相关标准间关系：项目是首次制定，无相关国家标准、行业标准。

3）指出是否发现有知识产权问题：无知识产权问题。

1. **任务来源**

项目计划编号：2020-1545T –YS

根据国家标准化管理委员会、工业和信息化部及中国有色金属工业协会下达的有关标准制修订计划的文件精神，2021年1月28日全国有色金属标准化技术委员会通过网络组织召开《粗氢氧化镍钴化学分析方法 第9部分：水分含量的测定 烘箱干燥法》等9项国家及行业标准任务落实会，会议上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（有色标秘【2021】5号）。《高硫渣化学分析方法 第2部分：银量的测定 火焰原子吸收法》由呼伦贝尔驰宏矿业有限公司负责起草。

1. **起草单位**
2. 协同实验室

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 实验室 |
| 1 | 呼伦贝尔驰宏矿业有限公司 |
| 2 | 河南豫光金铅股份有限公司 |
| 3 | 湖南有色金属研究院 |
| 4 | 北矿检测技术有限公司 |
| 5 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| 6 | 云南驰宏资源综合利用有限公司 |
| 7 | 北方铜业股份有限公司 |
| 8 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 9 | 广东先导稀材股份有限公司 |
| 10 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 11 | 广东省工业分析检测中心 |
| 12 | 株洲冶炼集团股份有限公司 |
| 13 | 紫金铜业有限公司 |

1. **工作过程**

2021年1月28日全国有色金属标准化技术委员会通过网络组织召开《粗氢氧化镍钴化学分析方法 第9部分：水分含量的测定 烘箱干燥法》等9项国家及行业标准任务落实会，会议上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。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 工作内容 | 时间 |
| 1 | 立项 | 2019 |
| 2 | 在湖南省株洲市召开有色金属标准工作会议上进行任务落实 | 2021.1 |
| 3 | 试验阶段（包括准备样品、发放样品、开展一验和二验的协同试验），并形成预审稿 | 2021.12 |
| 4 | 网络预审会，达成统一意见，形成送审稿 | 2022.1 |

1. **协同试验**
2. 样品的准备

由呼伦贝尔驰宏矿业有限公司收集试样，提供了高硫渣样品共5个样品。

1. 精密度试验

在试验精度方面，13个实验室对5个样品进行试验，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。

1. 重复性和再现性

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：

1. 重复性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*Ag/g/t | 87 | 107 | 236 | 445 | 477 |
| *r* | 5 | 8 | 10 | 15 | 15 |

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：

1. 再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*Ae/g/t | 87 | 107 | 236 | 445 | 477 |
| *R* | 6 | 9 | 19 | 22 | 22 |

1. **标准水平分析**

研究、讨论、审定后，所指定的《高硫渣化学分析方法 第2部分：银量的测定 火焰原子吸收光谱法》标准为推荐性有色金属化学分析方法行业标准，为国内首次指定、发行。

1. **与现行法律法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本标准与现行法律法规、强制性国家标准无冲突。

1. **标准中涉及专利情况**

本标准起草过程中，如果涉及到专利和知识产权时请使用单位与专利和知识产权方协商，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无

1. **作为推荐性标准的建议**

本标准适用于高硫渣中银含量的测定。建议作为推荐性行业标准发布实施。

1. **贯彻标准的要求和措施建议**

无

1. **废止现行有关标准的建议**

无。

1. **其他事项**

无

附件1 《高硫渣化学分析方法 第2部分：银量的测定 火焰原子吸收光谱法》实验报告

附件2 《高硫渣化学分析方法 第2部分：银量的测定 火焰原子吸收光谱法》精密度试验处理数据

附件3 标准征求意见稿意见汇总处理表

2021年11月26日

呼伦贝尔驰宏矿业有限公司

**附件1 《高硫渣化学分析方法 第2部分：银量的测定 火焰原子吸收光谱法》实验报告**

1. 试验部分
   1. 范围

本部分规定了锌湿法冶炼高硫渣中银含量的测定方法。

本部分适用于锌湿法冶炼过程中高硫渣中银含量的测定。测定范围：50 g/t～500 g/t。

* 1. 方法提要

试样在电炉上灼烧后用氟化铵、盐酸分解,然后继续加入硝酸进一步分解完全，在20%盐酸介质中，于原子吸收分光光度计波长328.1nm处测量其吸光度，按标准工作曲线法计算银元素含量。

* 1. 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为三级水及以上纯度的水。

* + 1. 盐酸（ρ 1.19g/mL）。
    2. 硝酸（ρ 1.42g/mL）。
    3. 硝酸（1+1）。
    4. 氟化铵溶液(250 g/L)。
    5. 银标准贮存溶液：准确称取0.5000g金属银（ωAg≥99.99%）于100mL烧杯中，加入20mL硝酸（1.3.3），微热溶解完全，煮沸除去氮的氧化物，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，加入20mL硝酸（1.3.3），用不含氯离子水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含0.5mg银。
    6. 银标准溶液：移取5.00mL银标准储备液（1.3.5）于250mL容量瓶中，加入4mL硝酸（1.3.3），用不含氯离子的水稀释至刻度混匀。此溶液1mL含10μg银。
  1. 仪器和设备
     1. 4.1　原子吸收光谱仪，附银元素空心阴极灯。

1. 在仪器的最佳工作条件下，]在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中，银的特征浓度不大于0.06µg/mL，用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量11次，光强度的相对标准偏差不超过1.5 %。

设备推荐条件，见表1

1. 仪器推荐条件

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 谱线/nm | 燃气流量L/min | 助燃气流量 L/min | 样品提升量 mL/min | 狭缝nm | 灯电流mA |
| 328.1nm | 13.8 | 2.0 | 5 | 0.5 | 4.0 |

* + 1. 分析天平：感量0.1mg。
  1. 样品

样品粒度应不大于100 μm。样品应在75-80℃烘箱中烘干1 h至恒重，并置于干燥器中冷却至室温。

* 1. 分析步骤
     1. 样品

按照表2称取试样，精确至0.0001g。

1. 试料质量、加入盐酸体积和试液总体积

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 银含量g/t | 试料量/g | 补加盐酸（1.3.1）体积/mL | 试液总体积/mL |
| 50～100 | 1.0 | 20 | 100 |
| ＞100～300 | 0.5 | 20 | 100 |
| ＞300～500 | 0.3 | 40 | 200 |

* + 1. 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定

1.6.4.1样品的分解

将试料（1.6.1）置于60ml瓷坩埚中在电炉上加热至200度左右燃烧坩埚中的单质硫开始燃烧，蓝色火焰消失燃烧完毕冷却转移至300mL烧杯后转移至300mL烧杯中并用大约20～30mL盐酸(1.3.1)冲洗坩埚，加入氟化铵(1.3.4)2mL，低温分解10～20分钟（视试样分解程度）加入5mL硝酸(1.3.2)，继续分解至近干，取下冷却，按表2加入盐酸(1.3.1)，沿杯壁加入30mL蒸馏水，煮沸3分钟，取下冷却至室温，移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，放置澄清至溶液清亮。

1.6.4.3测定

原子吸收光谱仪波长328.1nm处，使用空气-乙炔火焰，以水调零测量试液的吸光度减去随同试料空

白吸光度，从工作曲线上查出相应的银浓度。

1.6.4.4工作曲线的绘制

移取0 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL银标准溶液（1.3.6）于一组100 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸（1.3.1），用水稀释至刻度，混匀。在原子吸收光谱仪上，于波长328.1nm处，以水调零测量系列标准溶液的吸光度。分别以被测元素的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

工作曲线的相关系数需达到0.9995以上。

* + 1. 分析结果的计算

银元素含量以质量分数*w*Ag计，数值以g/t表述，按公式（1）进行计算：

……………………………………（1）



式中：

*ρ*Ag——试液中银的浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ*0——空白溶液中银的浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V* ——定容体积，单位为毫升（mL）；

*m* ——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果保留至个位。

1. 试验结果与讨论
   1. 仪器参数的选择

2.1.1 谱线的选择

本试验使用美国安捷伦产型号为Agilent 240FS，银可选定的波长共有2个，分别为328.1nm、338.3nm。

两条谱线中，同等测试条件下338.3nm波长下的吸光值比328.1nm条件下的吸光值低一倍左右，328.1nm的灵敏度最高，背景低，本试验选择测定谱线为328.1 nm。

2.1.2灯电流的选择

空心阴极灯的灯电流大小决定着灯的辐射强度。在一定范围内增大灯电流可以增大辐射强度，同时灯稳定性和信噪比也增大，但仪器灵敏度降低。如果灯电流过大还会导致灯本身发生自蚀现象缩短灯使用寿命；放电不正常，辐射强度不稳定。相反灯电流过低稳定性和信噪比下降不能使用。

本机使用的是曙光明牌空心阴极灯总电流为15mA ,工作电流建议为总电流的1/3～1/5 。用0.5µg/mL标准溶液测试不同的电流对吸光值影响。

1. 电流强度对吸光值的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 灯电流 | 吸光强度（328.1nm） |
| 3 | 0.1178、0.1179、0.1172、、0.1210 |
| 4 | 0.1132、0.1137、0.1141、0.1145 |
| 5 | 0.1100、0.1110、0.1112、0.1105 |

结论：灯电流在建议工作电流范围内无明显影响，本实验选择4mA 。在具体检测工作中被测样品浓度过高时可以适当增大灯电流以获得较好稳定性；如浓度低时，则在保证稳定性前提下，降低灯电流以获得较好灵敏度。

2.1.3 狭缝宽度的选择

本仪器有四种狭缝宽度选择，试验用0.5µg/mL的银标准溶液，其它测定条件不变只改变狭缝宽度的情况下测定不同的狭缝宽度对吸光值的影响，结果如表4.

1. 狭缝宽度对吸光值的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 狭缝nm | 吸光值A |
| 0.2 | 0.1152 0.1153 0.1161 0.1155 |
| 0.5R | 0.1138 0.1142 0.1136 0.1143 |
| 0.5 | 0.1132 0.1135 0.1139 0.1136 |
| 1.0 | 0.1120 0.1121 0.1125 0.1123 |

结论：改变光谱通带对吸光值的影响不大，在原子吸收分析中当有干扰线进入光谱通带时，吸光值将立即减小，在不引起吸光值减小的最大狭缝宽度为应选择的合适狭缝宽。原子吸收分析谱线重叠几率小因此可以选择较宽的狭缝，以增加光强与降低检出限，本实验选择0.5nm狭缝宽。

2.1.4 空气与乙炔流量的选择

本仪器空气选择范围为11～20L/min,乙炔气选择范围为1.5～8 L/min，贫燃火焰空气和乙炔比例大约6：1。试验用0.5µg/mL的银标准溶液，测定空气与乙炔气气流量对强度的影响，结果如表5.

1. 辅助气对发射强度的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 空气/乙炔 L/min | 吸光强度（A） |
| 12/2 | 0.1046、0.1051、0.1041、0.1050、0.1043 |
| 13/2 | 0.1124、0.1127、0.1131、0.1128、0.1122 |
| 14/2 | 0.1167、0.1175、0.1170、0.1174、0.1164 |
| 15/2.5 | 0.1502、0.1672、0.1593、0.1542 、0.1485 |

结论：出于对火焰稳定性及成本考虑，本试验采用的空气流量：13L/min，乙炔气流量：2L/min。

2.1.5提升量对强度的影响

提升量即单位时间进入雾化器的样品体积，提升量可以根据仪器自身雾化器雾化效果来自主选择，在雾化完全的基础上一定范围内提升量越大吸光值越大越稳定线性越好。试验用0.5µg/mL的银标准溶液，测定雾化器气提升量对强度及线性的影响，结果如表6.

1. 提升量对吸光强度及线性的影响

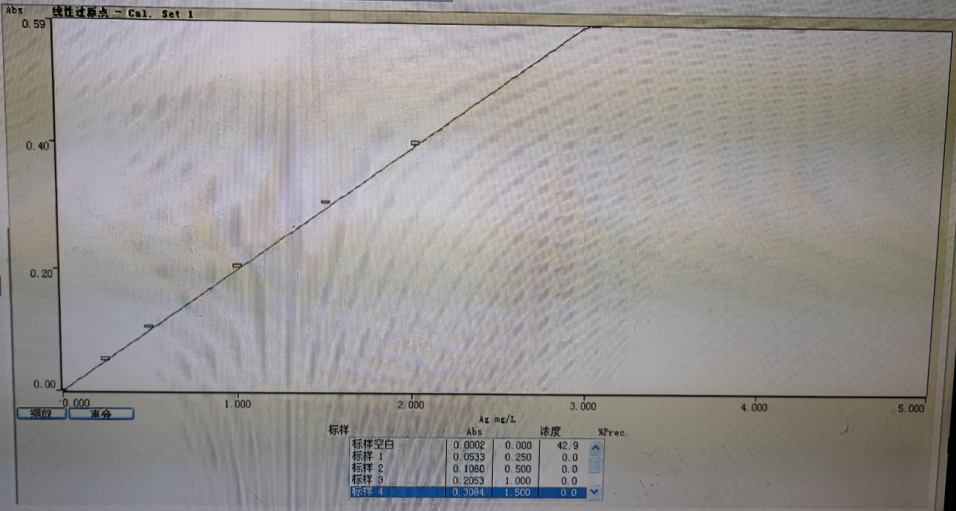
| 提升量mL/min | 吸光值A | 线性拟合值r |
| --- | --- | --- |
| 4 | 0.1068 | 0.9992 |
| 5 | 0.1179 | 0.9996 |
| 6 | 0.1456 | 0.9991 |
| 8 | 0.1920 | 0.9950 |

结论：雾化器气体流量控制在5m L/min时，线性最好。本实验控制雾化器提升量为5m L/min。

2.1.6标准曲线的制定

本试验选定的系列标准溶液浓度为0.0µg/mL、0.25 µg/mL、0.5 µg/mL、1.0 µg/mL、 1.5 µg/mL、2.0 µg/mL，线性较好，相关系数可以达到0.9996，可以满足分析要求。

1. 标准曲线



* 1. 盐酸介质对发射强度的影响

分别配制5%、10%、20%、30%盐酸介质的0.5µg/mL银标准溶液，在表1仪器条件下测定发射强度，测定数据如表7.

1. 盐酸介质对发射强度的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 盐酸介质浓度/% | 吸光值A |
| 5 | 0.0825、0.0829、0.0822、0.0828、0.0836 |
| 10 | 0.1025、0.1029、0.1022、0.1028、0.1025 |
| 15 | 0.1035、0.1039、0.1040、0.1044、0.1043 |
| 20 | 0.1062、0.1065、0.1059、0.1062、0.1060 |
| 30 | 0.1000、0.1002、0.1015、0.1013、0.1010 |

结论：盐酸介质的浓度对发射光强影响为先增加后下降，结合样品溶解分析过程及澄清度选择10%～20%盐酸介质(个别样品含脉石高本方法选择20%盐酸介质)。

* 1. 检出限和检测下限

重复测定11次样品空白溶液，计算标准偏差，以3倍的标准偏差为检出限，5倍的检出限为测定下限，结果见表8,。数据显示，Ag的检出限为µg/mL，检测下限为µg/mL，满足方法中的最低浓度要求。

1. 仪器检出限和方法的检测下限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品空白测定值 | 标准偏差 | 检出限 µg/mL | 检测下限 µg/mL |
| Ag | 0.002、0.001、0.002、0.001、0.003、0.003、0.003、0.002、0.001、0.002、0.001 | 0.00083 | 0.0025 | 0.0042 |

* 1. 样品预处理

高硫渣中总硫的含量大于20%其中单质硫含量约占总硫含量的50%～90%，硫如果除不尽，单质硫会对银会产生包裹吸附使得测定结果偏低且重复性差。单单靠酸溶解效果并不理想为此，在消解前应将硫除去。单质硫在温度达到95℃就会发生升华现象165度则会燃烧，样品在电炉加热过程中先冒烟后燃烧显出蓝色火焰，火焰熄灭后单质硫基本燃烧完全，对燃烧后的样品硫进行测定均小于10%，燃烧后的样品经过盐酸分解进一步除硫，硝酸消解后样品成黄色有少许杂质沉淀后测定。

* 1. 溶样方法选择试验

2.4.1几种溶样方法及介质条件

溶解样品的方法一般为盐酸、硝酸、双氧水、高氯酸等，按照本文推荐的实验条件对不同试样进行不同溶解方法进行测定，测定数据如表9.

1. 几种溶解方法测定结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 溶剂 | 介质 | 6#测定值 | 7#测定值 | 8#测定值 |
| 方法1 | 20ml王水，加热溶解近干 | 16ml盐酸4ml硝酸 | 221 | 66 | 486 |
| 方法2 | 20ml盐酸,2ml氟化铵低温分解20分钟，5ml硝酸分解至近干。 | 20%盐酸 | 286 | 79 | 495 |
| 方法3 | 20ml盐酸,低温分解20分钟，5ml硝酸分解至近干。 | 268 | 65 | 487 |
| 方法4 | 加20ml硝酸加热溶解，2ml高氯酸蒸发至近干 | 20%盐酸 | 249 | 58 | 465 |
| 方法5 | 加20ml硝酸加热溶解，加5mL双氧水蒸发至近干 | 20%盐酸 | 256 | 63 | 472 |

结论：1）王水溶解样品易析出单质硫，包裹部分未分解试样，单体硫吸附银。

2）先加硝酸处理样品，发生反应3PbS+8HNO=3PbSO4+8NO↑+4H2O产生硫酸铅沉淀，可能影响结果。

3）经过盐酸除硫后，加入氟化铵，铵离子的存在，除去使银离子形成银氨络离子外，还会使测定银的空白值低，使结果更准确。注意使用盐酸除去硫生成H2S，不能过早的加入硝酸。

结合实验结果本实验选择方法2作为溶样方法。

2.4.2称样量及定容体积的选择

称样量的选择需满足以下条件：

1）预处理时能尽快燃烧，且燃烧完全。

2）测定值尽可能落在标准线中间部分。

3）尽可能大的称样量减少称量误差。

定容体积：为方便操作及减少误差体积定容控制在200mL以内。

* 1. 干扰元素影响

高硫渣中杂质元素含量zn<5%、In<200g/t、Pb<10%、Fe<15%、As<0.1%Cu<0.8%、F<0.02%、Cd<0.05%、Co<0.005%、Cl<0.02%、银属于易原子化元素，几乎没有共存离子干扰，仅在试样溶液中含有S2O32-、CN-、Cl-、S、Br-及有机悬浮物时，会使Ag+被沉淀、被吸附，因此溶样过程中避免这些使银沉淀的物质，或者使用酸消解的方式去除，就能大大提高银的分析准确度。

* 1. 精密度试验

对试验样品独立分析11次，结果见表10，方法精密度在1.33%～2.21%之间，方法稳定，结果见表10。

1. 精密度试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 分析结果 g/t | 平均值 g/t | 相对标准偏差/% |
| Ag-1# | 88、88、87、86、87、86、87、89、90、88、90 | 88 | 1.60 |
| Ag-2# | 102、109、108、107、102、103、105、105、107、106、105 | 105 | 2.21 |
| Ag-3# | 241、242、245、248、246、242、242、241、240、238、239 | 242 | 1.25 |
| Ag-4# | 451、440、446、448、444、452、452、457、437、442、446 | 447 | 1.33 |
| Ag-5# | 486、469、478、463、466、482、489、485、481、476、483 | 478 | 1.80 |

* 1. 加标回收率试验

对试验样品进行加标回收试验，试验结果见表11，加标回收率在96.0%～106%之间，方法准确。结果见表11.

1. 加标回收率试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 原结果 g/t | 标准加入量 g/t | 测定结果 g/t | 回收率/% |
| Ag-1# | 88 | 50 | 136 | 96 |
| Ag-2# | 105 | 50 | 158 | 106 |
| Ag-3# | 242 | 50 | 293 | 102 |
| Ag-4# | 447 | 50 | 495 | 96 |
| Ag-5# | 478 | 50 | 527 | 98 |

* 1. 补充试验

高含量的银在酸性溶液中极易析出，样品溶解时应避免这种情况。随着温度降低，银析出的可能性也会增加。因此样品不宜长时间放置，溶解好后应及时测定。实验用Ag-5#放置4h、8h、12h、24h测定结果见表12.

1. 放置后测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 测定结果 g/t | 平均结果 g/t | 原结果 g/t |
| Ag-5# | 476、479、481、475 | 477.8 | 478 |

试验结果可见，在20%盐酸介质下样品稳定性较好，本文实验条件下样品放置24h不会影响测定结果。

1. 结论

以上试验结果表明，本方法测定高硫渣中银的含量，加标回收率在96%～106%之间，分析结果准确可靠，数据精密度好。

实验人员：杨树泉 杨志伟 李娜

呼伦贝尔驰宏矿业有限公司

2021.7.20

**附件2高硫渣化学分析方法——银量的测定 火焰原子吸收光谱法**

精密度试验数据处理

1. 背景

为了确定《高硫渣化学分析方法 第2部分 银量的测定火焰原子吸收光谱法》的测定方法的重复性与再现性，13个实验室开展协同试验。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 5725-2：1997，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

1. 数据及统计结果
2. 各实验室提供的实验数据（g/t）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室序号 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 88 | 102 | 241 | 451 | 486 |
| 88 | 109 | 242 | 440 | 469 |
| 87 | 108 | 245 | 446 | 478 |
| 86 | 107 | 248 | 448 | 463 |
| 87 | 102 | 246 | 444 | 466 |
| 86 | 103 | 242 | 452 | 482 |
| 87 | 105 | 242 | 452 | 489 |
| 89 | 105 | 241 | 457 | 485 |
| 90 | 107 | 240 | 437 | 481 |
| 88 | 106 | 238 | 442 | 476 |
| 90 | 105 | 239 | 446 | 483 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 2 | 91 | 113 | 235 | 452 | 484 |
| 89 | 111 | 246 | 452 | 483 |
| 90 | 109 | 235 | 460 | 482 |
| 90 | 109 | 235 | 466 | 492 |
| 90 | 110 | 233 | 456 | 496 |
| 88 | 110 | 236 | 456 | 488 |
| 89 | 111 | 232 | 448 | 490 |
| 90 | 110 | 236 | 466 | 494 |
| 90 | 109 | 242 | 456 | 486 |
| 90 | 108 | 240 | 454 | 482 |
| 88 | 108 | 234 | 448 | 484 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 3 | 93 | 115 | 241 | 460 | 481 |
| 94 | 115 | 240 | 460 | 486 |
| 89 | 101 | 237 | 455 | 496 |
| 87 | 105 | 248 | 440 | 493 |
| 94 | 113 | 247 | 452 | 491 |
| 89 | 110 | 247 | 458 | 494 |
| 92 | 113 | 242 | 459 | 470 |
| 94 | 106 | 248 | 458 | 488 |
| 90 | 112 | 243 | 459 | 479 |
| 94 | 107 | 242 | 458 | 495 |
| 88 | 113 | 238 | 444 | 491 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 4 | 87 | 109 | 226 | 438 | 478 |
| 87 | 107 | 228 | 433 | 486 |
| 90 | 109 | 231 | 440 | 476 |
| 88 | 108 | 230 | 431 | 479 |
| 87 | 107 | 232 | 438 | 474 |
| 89 | 107 | 226 | 447 | 476 |
| 87 | 108 | 228 | 435 | 475 |
| 88 | 110 | 230 | 432 | 473 |
| 87 | 107 | 234 | 442 | 470 |
| 87 | 109.0 | 227 | 441 | 478 |
| 89 | 106 | 228 | 446 | 475 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 5 | 85 | 102 | 238 | 440.0 | 468 |
| 86 | 108 | 245 | 436.0 | 466 |
| 90 | 109 | 249 | 434.0 | 462 |
| 87 | 105 | 237 | 438.0 | 470 |
| 89 | 110 | 242 | 438.0 | 468 |
| 92 | 105 | 246 | 440.0 | 462 |
| 91 | 104 | 239 | 434.0 | 470 |
| 84 | 102 | 240 | 439.0 | 462 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 6 | 87 | 113 | 229 | 442 | 474 |
| 89 | 112 | 232 | 452 | 474 |
| 85 | 111 | 231 | 439 | 465 |
| 88 | 112 | 234 | 436 | 475 |
| 86 | 111 | 231 | 446 | 467 |
| 89 | 113 | 237 | 434 | 474 |
| 88 | 111 | 235 | 444 | 477 |
| 87 | 111 | 231 | 437 | 468 |
| 88 | 108 | 236 | 452 | 474 |
| 87 | 109 | 234 | 449 | 477 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 7 | 88 | 104 | 239 | 442 | 474 |
| 89 | 106 | 237 | 454 | 473 |
| 86 | 108 | 239 | 442 | 484 |
| 88 | 109 | 240 | 444 | 474 |
| 89 | 108 | 237 | 443 | 478 |
| 86 | 108 | 238 | 448 | 477 |
| 86 | 103 | 243 | 447 | 482 |
| 87 | 103 | 241 | 446 | 472 |
| 89 | 107 | 238 | 448 | 464 |
| 85 | 108 | 243 | 450 | 482 |
| 88 | 106 | 242 | 449 | 469 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 8 | 86 | 103 | 236 | 448 | 473 |
| 87 | 106 | 238 | 453 | 473 |
| 89 | 103 | 237 | 442 | 479 |
| 87 | 109 | 239 | 446 | 485 |
| 86 | 108 | 238 | 451 | 471 |
| 84 | 107 | 241 | 458 | 472 |
| 86 | 105 | 240 | 464 | 473 |
| 87 | 104 | 239 | 452 | 484 |
| 89 | 108 | 235 | 451 | 485 |
| 88 | 105 | 238 | 461 | 484 |
| 87 | 107 | 240 | 445 | 486 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 9 | 92 | 103 | 218（\*\*） | 435（\*\*） | 462（\*\*） |
| 86 | 104 | 217（\*\*） | 434（\*\*） | 448（\*\*） |
| 84 | 112 | 216（\*\*） | 421（\*\*） | 462（\*\*） |
| 83 | 110 | 225（\*\*） | 427（\*\*） | 458（\*\*） |
| 83 | 104 | 217（\*\*） | 435（\*\*） | 473（\*\*） |
| 85 | 115 | 218（\*\*） | 439（\*\*） | 463（\*\*） |
| 88 | 106 | 220（\*\*） | 432（\*\*） | 451（\*\*） |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 10 | 85 | 106 | 230 | 448 | 475 |
| 84 | 106 | 231 | 443 | 480 |
| 85 | 106 | 231 | 446 | 477 |
| 84 | 106 | 221 | 441 | 477 |
| 85 | 106 | 222 | 434 | 478 |
| 85 | 106 | 222 | 438 | 477 |
| 85 | 106 | 223 | 435 | 480 |
| 86 | 107 | 231 | 433 | 476 |
| 82 | 103 | 229 | 432 | 477 |
| 82 | 104 | 228 | 432 | 472 |
| 82 | 103 | 228 | 446 | 477 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 11 | 86 | 101 | 236 | 452 | 473 |
| 88 | 103 | 233 | 455 | 474 |
| 86 | 107 | 234 | 443 | 472 |
| 85 | 99 | 234 | 444 | 476 |
| 89 | 104 | 232 | 446 | 480 |
| 88 | 104 | 237 | 450 | 469 |
| 87 | 102 | 241 | 447 | 474 |
| 87 | 106 | 239 | 443 | 469 |
| 89 | 104 | 240 | 449 | 483 |
| 86 | 103 | 243 | 446 | 480 |
| 86 | 106 | 234 | 450 | 484 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 12 | 86 | 109 | 232 | 453 | 487 |
| 87 | 105 | 234 | 457 | 480 |
| 87 | 104 | 233 | 452 | 482 |
| 88 | 110 | 234 | 446 | 483 |
| 84 | 106 | 232 | 446 | 485 |
| 88 | 107 | 231 | 456 | 488 |
| 86 | 103 | 230 | 454 | 489 |
| 87 | 107 | 232 | 448 | 480 |
| 85 | 106 | 235 | 443 | 493 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 13 | 88 | 109 | 241 | 449 | 488 |
| 86 | 105 | 240 | 451 | 483 |
| 90 | 102 | 249 | 447 | 478 |
| 92 | 105 | 247 | 447 | 480 |
| 87 | 109 | 242 | 442 | 473 |
| 87 | 111 | 252 | 442 | 481 |
| 85 | 110 | 243 | 448 | 478 |
| 86 | 104 | 246 | 443 | 486 |
| 89 | 108 | 246 | 445 | 484 |
| 88 | 109 | 244 | 447 | 479 |
| 89 | 107 | 251 | 447 | 484 |

1. 一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 格拉布斯分布 | | | | | | | | |
|  | 均值的平均值 | | 87.49 | 107.09 | | 235.72 | 445.40 | 476.97 |
|  | 均值的标准差 | | 1.71 | 2.16 | | 7.55 | 7.18 | 7.96 |
|  | 最大均值 | | 91.27 | 111.10 | | 245.55 | 455.82 | 487.64 |
|  | 最小均值 | | 84.09 | 103.55 | | 218.71 | 431.86 | 459.57 |
|  | Gmax | | 2.209 | 1.851 | | 1.302 | 1.451 | 1.340 |
|  | Gmin | | 1.990 | 1.640 | | 2.254 | 1.885 | 2.187 |
|  | G临界值 | | 实验室数 P=13，G临界值：上1%点时为2.699；上5%点时为2.462 | | | | | |
| 曼德尔h P=13 h=1.84 | | | | | | | | |
| 1 | | 呼伦贝尔驰宏矿业有限公司 | 0.19 | | -0.80 | 0.86 | 0.20 | 0.13 |
| 2 | | 河南豫光金铅股份有限公司 | 1.20 | | 1.26 | 0.13 | 1.45 | 1.31 |
| 3 | | 湖南有色金属研究院 | 2.21 | | 1.34 | 0.96 | 1.31 | 1.34 |
| 4 | | 北矿检测技术有限公司 | 0.19 | | 0.38 | -0.88 | -0.97 | -0.08 |
| 5 | | 昆明冶金研究院有限公司 | 0.30 | | -0.68 | 0.83 | -1.12 | -1.38 |
| 6 | | 云南驰宏资源综合利用有限公司 | -0.06 | | 1.85 | -0.36 | -0.32 | -0.56 |
| 7 | | 北方铜业股份有限公司 | -0.08 | | -0.34 | 0.53 | 0.17 | -0.20 |
| 8 | | 中国检验认证广西有限公司 | -0.34 | | -0.55 | 0.34 | 0.91 | 0.21 |
| 9 | | 广东先导稀材股份有限公司 | -0.96 | | 0.29 | -2.25 | -1.88 | -2.19 |
| 10 | | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | -1.99 | | -0.80 | -1.17 | -0.90 | -0.01 |
| 11 | | 广东省工业分析检测中心 | -0.29 | | -1.64 | 0.12 | 0.32 | -0.15 |
| 12 | | 株洲冶炼集团股份有限公司 | -0.61 | | -0.35 | -0.42 | 0.72 | 1.04 |
| 13 | | 紫金铜业有限公司 | 0.24 | | 0.04 | 1.30 | 0.11 | 0.54 |

说明：带“\*\*”的为离群值，不参与后续的计算，带“\*”的歧离值，可参与后续计算。

1. r、R的计算
2. 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*Ag/g/t | 87 | 107 | 236 | 445 | 477 |
| *r* | 5 | 8 | 10 | 15 | 15 |

1. 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*Ae/g/t | 87 | 107 | 236 | 445 | 477 |
| *R* | 6 | 9 | 19 | 22 | 22 |

**附件3 标准征求意见稿意见汇总处理表**

标准项目名称：高硫渣化学分析方法 第2部分 银量的测定火焰原子吸收光谱法

承 办 人：杨志伟

电 话：18747080103

| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 意见反馈 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2.方法提要  用10%盐酸介质和20%盐酸介质标准样品测量结果基本相同，也可选择10%盐酸介质标准样品进行测量。 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 不采纳 | 经实验室效果对比：10%盐酸对于某些样品澄清度不够，20%盐酸适用性更广泛。 |
| 2 | 2.方法提要  增加15%酸介质实验。 | 中国检验认证广西有限公司 | 采纳 | 在实验报告中，增加15%酸介质实验。实验过程中发现，15%盐酸对于某些含脉石高的样品澄清度不够，20%盐酸介质适用性更广泛。 |
| 3 | 表一  称样量统一0.5g，定容体积50-100g定容至50ml。 | 中国检验认证广西有限公司 | 不采纳 | 1、50ml容量瓶定容体积过小，不利于样品澄清，重复测定次数减少。2、50ml容量瓶瓶口小，易倾倒，不适用于大批量样品的测定。 |
| 4 | 6.4.1试样的分解  试料分解在低温电炉上加热燃烧坩埚中单质硫，低温表述不明确不容易掌握建议注明温度。 | 北方铜业股份有限公司 | 采纳 | 方法注明温度为：200℃左右。 |
| 5 | 6.4.1试样的分解  样品经过灼烧（这里要不要加一个损失率问题） | 昆明冶金研究院 | 不采纳 | 200℃对银损失对测定带来的影响可以忽略不计。 |
| 6 | 6.4.1试样的分解  把在低温电炉上加热燃烧坩埚中的单质硫改为在马弗炉里低温燃烧，因为在电炉上温度均匀性不好、不易燃烧，且所需时间长。 | 中国有色桂林矿产地质研究有限公司 | 不采纳 | 1、马弗炉属于高温炉，适用于高温加热，且耗能较大。2、经试验测定电炉可以满足实验，耗能小。 |
| 7 | 6.4.1试样的分解  希望可以提供燃烧单质硫终点判断方法。 | 广东科学院分析检测中心 | 采纳 | 方法增加终点判断：蓝色火焰消失燃烧完毕。 |
| 8 | 6.4.1试样的分解  瓷坩埚灼烧样品会粘坩埚，可以用三角烧杯低温直接灼烧样品，然后直接进行溶解试验，灼烧的时候从低到高逐渐升高，中途摇晃数次。 | 广东先导稀材股份有限公司 | 不采纳 | 玻璃烧杯玻璃器皿，玻璃器皿过程中干烧易炸裂不安全，瓷坩埚使用寿命更长。 |
| 9 | 6.4.1试样的分解  将试料直接置入300mL烧杯中，在低温电热板上加热燃烧单质硫，能减少误差。 | 株洲冶炼集团股份有限公司 | 不采纳 | 1、玻璃烧杯玻璃器皿，玻璃器皿过程中干烧易炸裂不安全；2、通用电炉比电热板在实验室使用范围更广泛。 |
| 10 | 6.4.1试样的分解  建议溶样过程中加入氟化氢铵溶解测得的样品更接近原结果。 | 紫金铜业有限公司 | 不采纳 | 经实验对比，氟化铵改为氟化氢铵后样品溶解效果差异性不明显。 |
| 11 | 6.4.1试样的分解  直接用王水+高氯酸和王水+高氯酸+氟化氢铵直接溶样溶解实验样品，所测银得含量与燃烧单质硫再溶样的结果基本一致，王水加高氯酸介质完全可以分解硫和碳，建议可以用王水加高氯酸直接溶样。 | 中国有色桂林矿产地质研究有限公司 | 不采纳 | 个别样品使用王水高氯酸溶解，溶解不完全。 |
| 12 | 6.4.2测定  测样时使用背景扣除，得到更加准确的数据。 | 紫金铜业有限公司 | 不采纳 | 〉50g/t不需要扣背景。 |
| 13 | 建议“2.4.1几种溶样方法及介质条件”的实验样品应用精密度实验中的实验样品，考虑包含高中低银含量的样品，这样实验条件证明更充分。 | 中国有色桂林矿产地质研究有限公司 | 采纳 | 增加高中低实验样品。实验结果可靠。 |
| 14 | 原试验报告检出限与检测下限实验的文字部分中mg/L单位，建议报告中单位使用ug/mL。 | 北矿检测技术有限公司 | 采纳 | 变更为ug/mL。 |

标准项目负责起草单位：呼伦贝尔驰宏矿业有限公司

说明（1）发送《征求意见稿》12份；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：12个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：10个；

（4）没有回函的单位数：0个。