

202×-××-××实施

202×-××-××发布

锌精矿化学分析方法

 第26部分：银含量的测定

酸溶解-火焰原子吸收光谱法

 Methods for chemical analysis of zinc concentrates-

Part 26: Determination of silver content-

Acid dissolution and flame atomic absorption spectrometric method

(ISO 15247:2015, Zinc sulfide concentrates-

Determination of silver content-Acid dissolution and flame

atomic absorption spectrometric method ,IDT)

  **(预审稿)**

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.60

H 13

GB/T 8151.25-202X/ ISO 15247:2015

发布

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

前  言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件为GB/T8151第25部分，GB/T8151《锌精矿化学分析方法》已经发布了以下部分:

——第1部分:锌量的测定 沉淀分离Na2EDTA滴定法和萃取分离Na2EDTA滴定法；
——第2部分:硫量的测定 燃烧中和滴定法；

——第3部分:铁量的测定  Na2EDTA滴定法；

——第4部分：二氧化硅量的测定 钼蓝分光光度法；

——第5部分:铅量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第6部分:铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第7部分:砷量的测定 氢化物-原子荧光光谱法和溴酸钾滴定法；

——第8部分:镉量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第9部分:氟量的测定 离子选择电极法；

——第10部分:锡量的测定 氢化物-原子荧光光谱法；

——第11部分:锑量的测定 氢化物-原子荧光光谱法；

——第12部分:银量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第13部分:锗量的测定 氢化物-原子荧光光谱法和苯芴酮分光光度法；

——第14部分:镍量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第15部分:汞量的测定 原子荧光光谱法；

——第16部分:钴量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第17部分:锌量的测定 氢氧化物沉淀-Na2EDTA滴定法；

——第18部分:锌量的测定 离子交换-Na2EDTA滴定法；
——第19部分:金和银含量的测定 铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法；

——第20部分:铜、铅、铁、砷、镉、锑、钙、镁量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第21部分:铊量的测定电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体-原子发射光谱法；

——第22部分：锌、铜、铅、铁、铝、钙和镁量的测定 波长色散X射线荧光光谱法；

——第23部分：汞量的测定 固体进样直接法；

——第24部分 可溶性锌量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第25部分 铟含量的测定 火焰原子吸收光谱法

——第26部分 银含量的测定 酸溶解-火焰原子吸收光谱法。

本文件等同采用ISO 15247：2015(硫化锌精矿 银含量的测定 酸溶解火焰原子吸收光谱法》。

本文件增加了“术语和定义”一章。
 本文件做了下列最小限度的编辑性改动:

——为与现有标准协调，将标准名称改为《锌精矿化学分析方法 第26部分：银含量的测定 酸溶解-火焰原子吸收光谱法》

——用小数点“.”代替在国际标准中作为小数点的“，”;

——对更正版国际标准其他文本错误进行了修正;

——用“本文件”代替“本国际标准”;

——删除了国际标准中的封面、目次、前言；

——对附录C中图C.2纵坐标进行了优化。

本文件由中国有色工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。
本文件起草单位:株洲冶炼集团股份有限公司、广西壮族自治区冶金产品质量检验站、中国检验认证集团广西有限公司、福建紫金矿冶检测技术有限公司、北矿检测技术有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、陕西东岭冶炼有限公司。

本部分主要起草人:XXX、 XXX、XXX、XXX、…….XXX。

引 言

本文件为GB/T 8151 《锌精矿化学分析方法》的第26部分，是对该套系列标准的补充和完善。GB/T 8151 《锌精矿化学分析方法》2012版中第12部分和第19部分均涉及锌精矿中银量的测定，此方法等同采用ISO 15247:2015标准，是国家标准化管理委员会安排的重点领域国际标准转化计划项目之一，此方法与前两个测银方法相比，采用不同的溶样处理方法，溶样处理方式上较第19部分更加简单（第19部分通过火试金富集处理，可实现金和银的分别测定）而精密度与方法19相当。

锌精矿化学分析方法

第25部分：银含量的测定

酸溶解-火焰原子吸收光谱法测定银含量

1.范围

GB/T8151的本部分规定了酸溶解-火焰原子吸收光谱法测定硫化锌精矿中银含量方法。

本文件适用于锌含量不大于60%（质量分数）的硫化锌精矿中银含量的测定。测定范围:

10g/t~500g/t。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修订单)适用于本文件。

ISO 385 实验室玻璃器皿 滴定管(Laboratory glassware—Burettes)

ISO 648 实验室玻璃器皿 单刻度移液管(Laboratory glassware—One-mark pipettes)

ISO 1042 实验室玻璃器皿 单刻度容量瓶(Laboratory glassware—One-mark volumetric

flasks)

ISO 3696 实验室分析用水 规范及试验方法(Water for analytical laboratory use—Specification and test methods)

ISO 4787 实验室玻璃器皿 容量器皿 测试容量和使用方法(Laboratory glassware

Volumetric glassware— Methods for testing of capacity and for use)

ISO 9599 硫化铜、铅、锌精矿中吸湿水分的测定 重量法(Copper, lead and zinc sulfide concentrates—Determination of hygroscopic moisture in the analysis sample—Gravimetric method)

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

精矿经盐酸和硝酸分解，溶解于盐酸中，于火焰原子吸收仪328.1 nm处测定银吸光值。

5 试剂

分析过程中，仅使用经认可的分析纯试剂和符合ISO3696二级标准的分析实验室用水。

5.1 金属银 （wAg≥99.99 %）。

5.2 硝酸（*ρ*201.42 g/mL，氯含量<0.5 mg/mL）。

5.3 硝酸（1+1）。

5.4 盐酸（*ρ*201.16 g/mL ~1.19 g/mL）。

5.5 盐酸（1+4）。

5.6 氨水（*ρ*200.89 g/mL）。

5.7 氨水溶液（1+3）。

5.8 银标准溶液

5.8.1 银标准溶液（1 000 μg/mL）称取0.500 0 g金属银(5.1)于250 mL锥形瓶中，加入50 mL硝酸 (5.3),盖上表皿，低温加热至银溶解完全，移开表皿，继续加热，慢慢蒸至近干。加入250 mL盐酸(5.4),加热至溶液清亮，取下冷却，移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

注：如果该溶液不是经常使用，应在用时制备。

5.8.2 银标准溶液（100 μg/mL）准确移取10 mL银标准溶液（5.8.1）于100 mL容量瓶中，加入45 mL盐酸（5.4），以水稀释至刻度，混匀。标准溶液应与样品测定在同一环境温度下制备。银标准溶液应贮存在棕色玻璃瓶中。

5.9 校准溶液 用滴定管移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL和5.00 mL银标准溶液（5.8.2）于6个100 mL容量瓶中，分别加入20 mL盐酸（5.4），以水稀释至刻度，混匀。此组标准溶液含银分别为0 μg/mL、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、3.00 g/mL、4.00 μg/mL和5.00 μg/mL，用时现配。注：配制标准溶液应与实际测定时的环境温度相同。

6 仪器

 除普通的实验设备，还应具备下列仪器设备：

6.1 容量玻璃器皿:符合ISO 385,ISO 648和ISO 1042的A级标准，按ISO 4787使用。

6.2 滴定管，10 mL容量，可读至0.02 mL.

6.3 原子吸收光谱仪，雾化室优先配备玻璃碰撞球，而不是扰流器。

6.4分析天平，感量为0.1 mg.

7 样品

7.1 试样

按ISO 9599标准制备一份空气平衡的试样。

注：如果使用预先干燥的试料，则不要求制备试样。

7.2 试料

采用多点多次取样的方式，从试样中分取试料，保证从样盘或样盆所取样品能代表整个含量。称取1 g试料，精确至0.1 mg。同时，按ISO 9599测定吸湿水分。

也可选择附录A提供的方法，直接从实验室试样中准备预先干燥试料。

8 步骤

8.1 测定次数

重复性试验条件下，每个试样至少重复测定2次。

注：重复性条件指对同一样品，用同一方法，由同一人在同一实验室使用同一种试剂和仪器在较短的时间间隔获得互相独立的测试结果。

8.2 空白试验

随同试料做空白试验，加入测试中规定的除试料之外的所有试剂，空白试验目的在于检查所用试剂的质量，如果空白试验测试值较大，须核查所有试剂妥善解决问题。

8.3 试料的分解

将称取试料转入250mL锥形瓶，吹约1mL水润湿。

所有的玻璃器皿在使用之前应该用氨水溶液（5.7）清洗，用水冲洗干净，以便除去任何粘附于玻璃表面的银。加入35 mL硝酸（5.3），盖上表皿，在低温下加热直至反应停止。加入10 mL盐酸（5.4），稍开表皿，蒸干，从电热板取下，冷却。再加入10 mL盐酸（5.4），重复蒸干一次。

注：高温快速加热会导致试样飞溅或迸溅，应注意避免此类情况的发生。

加入25 mL盐酸（5.5）重新溶解样品，加热至沸腾，从电热板取下，冷却，将溶液转移至表1所列容量瓶，用盐酸（5.5）洗净锥形瓶，并用盐酸（5.5）稀释至刻度，混匀。

表1 定容体积

|  |  |
| --- | --- |
| Ag含量 /(g/t) | 容量瓶/mL |
| 10~250 | 50 |
| 250~500 | 100 |

8.4 银的测定

 使用校准溶液（5.9）运用火焰原子吸收光谱法测定试料的银含量，应当优化仪器条件使灵敏度最高，且吸光度与浓度之间的线性关系良好。推荐使用下列条件:

火焰:空气-乙炔(氧化性);

波长:328.1 nm;

灯电流:5 mA;

背景校正:关;

雾化效率:优化到最大信号;

积分时间:3 s;

积分次数:5。

对每个校准溶液进行3次平行测定，如果吸光度差值不超过0.003时，计算平均值，保留3位有效

数字，否则重新进行校正。

在相同条件下进行测试溶液的测定，绘制吸光度对银浓度的校准曲线。

在所有火焰原子吸收光谱法测定中，试样溶液与校准溶液应保持相同的温度和酸度。

9 结果的表述

按公式(1)计算银含量*w*Ag，以g/t表示：

…………….………………….…（1）

式中：

*C*——分析溶液中的银浓度，单位为微克/毫升（μg/mL）；

*V*——分析溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*m* ——试料的质量，单位为克（g）；

*H*——试料吸湿水分含量，以质量分数表示（%）（如果是预先干燥试料，*H*=0）。

10精密度

10.1精密度的表示

该方法的精密度用式（2）~（3）表示：

Sr=0.0095‾X +0.1826 ………….………………….…（2）

 SL=0.0311 ‾X+0.8813 ………….………………….…（3）

式中：

‾X—— 试样中银平均含量，单位为克/吨（g/t）;

 Sr——实验室内银的标准偏差，单位为克/吨（g/t）;

SL——实验室间银的标准偏差，单位为克/吨（g/t）.

注：详见附录C

10.2获取最终结果的方法（见附录B）

按附录B流程图规定的方法，根据x1和x2结果，计算下列数据：

1. 两组结果的平均值：

 ……….………………….…（4）

1. 实验室内标准偏差：

Sr=0.0095‾X +0.1826

1. 重复性限：

R=2.8Sr ……….………………….…（5）

10.3 实验室间的精密度

实验室间的精密度是假定所有实验室采取同样的步骤情况下，用来表示两个或两个以上实验室报告结果的一致性。

按下式计算：

a)最终结果的平均值：

 ……….………………….…（6）

b)实验室间标准偏差：

SL=0.0311μ1,2+0.8813 ……….………………….…（7）

c)实验室内标准偏差：

Sr=0.0095μ1,2+0.1826 ……….………………….…（8）

1. 允许差：

 ……….………………….…（9）

1. 极差：

E=│μ1-μ2│ ……….………………….…（10）

式中：

μ1———实验室1报告的银最终结果，单位为克/吨（g/t）;

μ2———实验室2报告的银最终结果，单位为克/吨（g/t）。

如果E≤P，则最终结果符合要求。

10.4 准确度检查

 通常用经过认证的标准样品（CRM）来校核方法的准确度。方法步骤与第7部分相同，当精密度确认后，最终试验结果与标准值Ac对比。

有下列两种可能：

1. │μc-Ac│≤C  ……….………………….…（11）

此情况表示报告结果与标准值无显著性差异。

1. │μc-Ac│＞C  ……….………………….…（12）

此情况表示报告结果与标准值有显著性差异。

式中：

μc———标准样品中银的最终测定结果，单位为克/吨（g/t）;

Ac———标准样品中银的标准值，单位为克/吨（g/t）;

C———依据所用标准样品的类型确定银的常数量，单位为克/吨（g/t）

此处应用的标准样品应按ISO指南35的要求制备和认证。

如果该标准样品由多个实验室认证或定值，则C值由式（13）确定，单位为克/吨（g/t）。

 ……….………………….…（13）

式中：

s2｛Ac｝———定值方差;

n ———重复测定次数;。

如果该标准样品由单个实验室认证或定值，则C值由式（14）确定，单位为克/吨（g/t）。

 ……….………………….…（14）

应避免使用这种类型的认证标准样品，除非已知这种特殊的认证标准样品是一个无偏差的定值。

11 试验报告

试验报告应包括下列信息：

a) 试样标识；

b) 使用的标准号（GB/T 8151.26/ISO 15247）；

c) 样品中银含量，以g/t表示；

d) 测试日期；

e) 测定过程中观察到的可能影响试验结果的现象。

附录A

(规范性)

预干燥试料的制备和质量测定方法

A.1 总则

本附录规定了硫化锌精矿分析中预干燥试料的制备和质量测定方法。

本附录适用于不易氧化的且吸湿水分为0.05 %~2 %的硫化锌精矿。

A.2 原理

用于分析的试料在 105 ℃±5 ℃的烘箱中，于空气中干燥，然后将干燥的试料称量和用于分析，这样就不需要校正吸湿水分含量。

A.3 试剂

A.3.1 干燥剂，如变色硅胶或无水高氯酸镁。

**警告:处理废弃的高氯酸镁及其他所有试验室化学品时一定要小心，必须符合环保规定，使用者应寻求专家建议，以采取适当、高效、注重健康安全，对环境无害的处置方式。**

A.4 仪器

除普通实验室仪器外，还包括:

A.4.1 分析天平，感量0.1 mg。

A.4.2 称量器皿，由玻璃或硅或其他耐蚀金属制成，具有密封盖，用于少量试料(小于3 g)，其质量总和也尽可能小(如小于20 g)。

A.4.3 烘箱，能保持温度 105 ℃±5 ℃。

A.5 步骤

A.5.1 称量器皿的准备

在105 ℃±5 ℃的烘箱(A.4.3)中干燥称量器皿和密封盖(A.4.2)1 h。然后将称量器皿和密封盖

移至放干燥器中（内装适量全新的干燥剂），冷却至室温。

A.5.2 试料

称量干燥的称量器皿和盖(A.5.1)，迅速地加入一定量用于分析的试样。这里不需要精确的试料和称量器皿的总质量。

A.5.3 干试料质量的测定

将盛有试料的未加盖的称量器皿和密封盖放入烘箱(A.4.3)中，在105 ℃±5 ℃的情况下干燥2 h。 2 h后，将称量器皿和干燥试料从烘箱中移出，盖上密封盖，置于干燥器中冷却至室温。将盛有干燥试料的称量器皿和密封盖移出干燥器，轻轻开盖后，立即关上，称重，质量记录为m1，精确至0.1 mg. 将试样转移至合适的分析器皿中，立即称重空的称重器皿和密封盖，记录为m2，精确至0.1 mg。

对于新的不知特性的精矿，建议在105 ℃士5 ℃再次烘干2 h，再称取包含试料的称量器皿及密封盖的质量，精确至0.1 mg.如果m1与的差值小于或者等于0.5 mg，则认为试料已恒重。否则干燥和称重步骤须再次重复进行。

A.6 干试料质量的计算

干试料质量m3由式(A.1)给出:

m3=m1-m2 ……….…….………….………………….…（A.1）

式中:

m1——干燥试料和称量器皿及密封盖的总质量，单位为克(g);

m2——空称量器皿和密封盖的总质量，单位为克(g)。

干燥试料的质量用于干燥试料分析中元素含量计算，不需要进行吸湿水分校正。

附录B

(规范性)

接受试样分析值流程图

否

否

否

是

否

是

是

是

注：r定义见9.2

 图1接受试样分析值流程图

附录**C**

（资料性）

精密度方程的推导

C.1 总则

本国际标准由8个国家的15个实验室参与试验，有5个锌含量不大于 60%(质量分数)的锌精矿样品用于银含量测定。本试验程序确定了一般情况下的重复性与实验室内部、实验室之间的分析结果的再现性要求，执行标准为ISO 5725-2。

C.2 试验方案的设计

设计试验方案必须最大限度获取信息。每个试验室选择2个样品(两袋)，每个样品独立分析2次。

C.3 试验样品

本试验方案使用了5个锌精矿样品，其成分见表C.1

 表C.1 锌精矿样品成分

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 单位 | 样品号 |
| 89/1a | 89/2a | 89/3a | 91/16 | 93/1b |
| Cu | %(m/m) | 0.61 | 0.34 | 0.22 | 0.53 | 0.23 |
| Pb | %(m/m) | 3.50 | 3.01 | 5.54 | 3.72 | 3.24 |
| Zn | %(m/m) | 47.14 | 53.69 | 50.15 | 46.76 | 46.68 |
| Au | g/t | 10 | 3 | 0.5 | 7 | 2 |
| Ag | g/t | 300 | 130 | 340 | 19 | 15 |
| S | %(m/m) | 31.25 | 31.44 | 26.68 | 30.28 | 26.51 |
| Fe | %(m/m) | 8.83 | 5.09 | 5.18 | 10.51 | 6.70 |
| SiO2 | %(m/m) | 3.42 | 4.35 | 7.33 | 3.78 | 12.74 |
| Al2O3 | %(m/m) | 0.73 | 0.31 | 0.46 | 0.42 | 1.20 |
| CaO | %(m/m) | 0.78 | 0.86 | 0.78 | 0.60 | 0.72 |
| K2O | %(m/m) | 0.32 | 0.16 | 0.16 | 0.22 | 0.31 |
| MnO | %(m/m) | 0.55 | 0.64 | 0.30 | 0.14 | 0.15 |
| a Cominco(加拿大)b Peak(澳大利亚) |

C.4 统计计算

统计计算过程在图C.1中图解说明。统计计算结果在表C.2中进行汇总。

相关试样对应的精密度(sr，sL、r和P)评价参见图C.2，这些样品对应的回归方程已计算出并在表C.2中列出。

否

否

是

是

否

否

是

否

是

是

图C.1 国际试验中分析数据统计计算流程图

表C.2 所有样品银精密度数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 （见表1） | *k0* | *k* | *n0* | *n* |  | *r* | *P* | *s*r | *s*L | *s*L/*s*r |
| 89-1 | 15 | 15 | 58 | 58 | 300.066 | 8.6044 | 25.6032 | 3.0404 | 9.0471 | 2.98 |
| 89-2 | 15 | 15 | 57 | 57 | 131.741 | 5.0124 | 16.8962 | 1.7712 | 5.9704 | 3.37 |
| 89-3 | 15 | 15 | 58 | 58 | 338.620 | 9.2183 | 34.5901 | 3.2573 | 12.0813 | 3.71 |
| 91-16 | 15 | 15 | 58 | 55 | 18.877 | 0.7697 | 4.6059 | 0.2720 | 1.6275 | 5.98 |
| 93-1 | 15 | 15 | 58 | 44 | 14.999 | 0.5492 | 1.9689 | 0.1941 | 0.6957 | 3.58 |
| 回归方程 | 相关系数 |
| *r*=0.0268‾X+0.8813 | 0.991 |
| *P=*0.0888‾X+2.4515 | 0.982 |
| *s*r=0.0095‾X+0.1826 | 0.991 |
| *s*L=0.0311‾X+0.8813 | 0.983 |
| *k0*：参加实验室的总个数； |
| *k*：用于精密度计算的实验室个数； |
| *n0*：分析结果总个数; |
| *n*：用于精密度计算的分析结果个数； |
| 银含量的总平均值，以g/t表示； |
| *r*:实验室内部允许差（重复性），以g/t表示； |
| *P*：实验室之间允许差，以g/t表示； |
| *s*r：实验室内部的标准偏差，以g/t表示； |
| *s*L：实验室之间的标准偏差，以g/t表示； |
| ‾X：样品银含量平均值，以g/t表示。 |

图 C.2 最小二乘法拟合精密度与银平均含量对应关系

○ = r ⚫ =拟合后r

△ = P ▲ =拟合后P

+ = sr  ■ =拟合后sr

🞨 = SL 🞻 =拟合后SL

参考文献

[1] GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度和精密度）第2部分 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法（ISO 5725-2）

[2] GB/T 15000.3 标准样品工作导则（3）标准样品 定值的一般原子和统计方法（ISO Guide 35）