ICS 77.120.40

CCS H 13

中华人民共和国工业和信息化部 发布

XXXX-XX-XX实施

XXXX-XX-XX发布

硫化钴精矿化学分析方法

第2部分：铜含量的测定

火焰原子吸收光谱法和碘量法

Methods for chemical analysis of cobalt sulfide concentrates—

Part 2:Determination of copper content—

Flame atomic absorption spectrometric method and iodine titration method

(预审稿)

YS/T 349.2—202X

代替YS/T 349.2-2010

中华人民共和国有色金属行业标准

YS

替代

前 言

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》的规定起草。

本文件为YS/T 349 《硫化钴精矿化学分析方法》的第2个部分。YS/T 349 已经发布了以下部分：

——第1部分：钴含量的测定 电位滴定法；

——第2部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法；

——第3部分：锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第4部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾容量法。

本文件代替YS/T 349.2-2010《硫化钴精矿化学分析方法 第2部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法》，与YS/T 349.2-2010 相比，除结构调整和编辑行改动外，主要技术变化如下：

a）更改了“范围”，测定范围由“0.1 %～2 %”修改为“方法1 测定范围：0.10 %～4.50 %，方法2测定范围：3.00 %~35.00 %”（见第1章，2010年版的第1章）；

b）增加了“规范性引用文件”一章（见第2章）；

c）增加了“术语和定义”一章（见第3章）；

d）增加了“方法2 ：碘量法”（见第5章）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）提出并归口。

本文件起草单位：浙江华友钴业股份有限公司、金川集团股份有限公司。

本文件方法1起草单位：金川集团股份有限公司、北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司…………..等。

本文件方法2起草单位：浙江华友钴业股份有限公司、衢州华友钴新材料有限公司………….等。

本文件方法1主要起草人：

本文件方法2主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——YB 825一1975为首次发布，YS/T 394一1994为第二次修订，YS/T 394.2一2010为第三次修订；

——本次为第四次修订。

引 言

硫化钴精矿是含钴矿石经浮选或其他方法选矿得到精矿产品，主要用于钴的冶炼。国内的钴精矿种类相对单一，随着中国电池产业的发展以及钴冶炼技术的进步，中国成为钴的主要生产国，从国外进口的钴精矿大幅增长，钴精矿种类随之增多，共存组分也发生了变化，在国内外贸易中的钴精矿，呈现出钴含量低、铜含量较高的情况，“YS/T 349.2-2010 硫化钴精矿化学分析方法 第2部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法”标准发布实施已有近9年的时间，标准规定铜含量的测定范围为0.1 %~2 %，与日益变化的硫化钴精矿物料组分已不匹配，为使该标准测定铜含量的方法有更好的适用性，对该标准进行了修订，将火焰原子吸收法的测定范围上限拓展至4.50 %，增加方法2：碘量法，测定范围为3.00%~35.00%，以适应钴精矿贸易的检测要求。

YS/T 349 《硫化钴精矿化学分析方法》由4个部分构成，本文件为第2个部分。

——第1部分：钴含量的测定 电位滴定法；

——第2部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法；

——第3部分：锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第4部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾容量法。

本文件的制定是基于国内外钴精矿贸易的需求。该标准的建立能够更好的适应国内外不同产地的钴精矿中铜含量的测定，有助于提高钴精矿中铜的回收利用，便于供应商和客户之间采用统一的分析方法开展检测，有利于减少因检测方法差异造成的商业纠纷，具有很好的经济效益和社会效益。

硫化钴精矿化学分析方法

第2部分：铜含量的测定

火焰原子吸收光谱法和碘量法

1 范围

 本文件规定了硫化钴精矿中铜含量的测定方法。

本文件适用于硫化钴精矿中铜含量的测定。方法1测定范围：0.10 %～4.50 %；方法2测定范围：3.0 0%~35.00%。

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法1 火焰原子吸收光谱法

4.1 原理

试料用盐酸、硝酸、高氯酸分解，在稀盐酸介质中，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长324.8 nm处测量铜的吸光度，按工作曲线法计算铜含量。

4.2 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂。

4.2.1 水，GB/T6682，二级及以上纯度。

4.2.2 氟化氢铵。

4.2.3 盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

4.2.4 硝酸（*ρ*=1.42 g/mL）。

4.2.5 高氯酸（*ρ*=1.67 g/mL）。

4.2.6 氢氟酸（*ρ*=1.12 g/mL）。

4.2.7 铜标准贮存溶液：称取1.000 0 g纯铜（*w*Cu≥99.99 %）于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（1+1），微热至溶解完全，取下，冷却至室温，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铜。

4.2.8 铜标准溶液：移取15.00 mL铜标准贮存溶液（4.2.7）于500 mL容量瓶中，加入5 mL盐酸（4.2.3），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含30 μg铜。

4.3 仪器设备

原子吸收光谱仪，附铜空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——特征浓度：在与测量试液基体相一致的溶液中，铜的特征浓度应不大于0.05μg/mL。

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.0 %；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的0.5 %。

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于0.80。

4.4 样品

4.4.1 样品粒度不大于0.150 mm。

4.4.2 样品预先在105 ℃±5 ℃烘2 h，置于干燥器中冷却至室温备用。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

称取0.500 g（m）样品（4.4.2），精确至0.000 1 g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料（4.5.1）置于300 mL烧杯中，以少量水润湿，加入0.5 g氟化氢铵（4.2.2），加入20 mL盐酸（4.2.3），盖上表面皿，低温加热3 min～5 min，加入10 mL硝酸（4.2.4）、3 mL高氯酸（4.2.5），继续加热至试料完全溶解,蒸发至冒浓白烟，取下，冷却。加入10 mL盐酸（4.2.3），用水吹洗表面皿及杯壁，加热溶解盐类，取下，冷却。移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置澄清。

4.5.4.2 当试料中硅含量高时，将试料（4.5.1）置于250 mL聚四氟乙烯烧杯中，以少量水润湿，加入20 mL盐酸（4.2.3），盖上表面皿，低温加热3 min～5 min，加入10 mL氢氟酸（4.2.6）、10 mL硝酸（4.2.4）、3 mL高氯酸（4.2.5），继续加热至试料完全溶解，蒸发至冒浓白烟，取下，冷却。加入10 mL盐酸（4.2.3），用水吹洗表面皿及杯壁，加热溶解盐类，取下，冷却。移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.5.4.3 按照表1规定分取试液（4.5.4.1或4.5.4.2）置于100 mL容量瓶中，加入2 mL盐酸（4.2.3），用水稀释至刻度，混匀。

表1 试样测定时的分取体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *w*Cu  % | 分取体积（V3）mL | 定容体积  mL |
| 0.10~0.50 | 20.00 | 100 |
| >0.50~1.00 | 10.00 | 100 |
| >1.00~2.00 | 5.00 | 100 |
| >2.00~4.50 | 2.00 | 100 |

4.5.4.4 用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长324.8 nm 处，以水调零，与系列标准溶液平行测量试液（4.5.4.3）的吸光度，减去空白试液的吸光度，从工作曲线上得到相应铜的质量浓度。

4.5.5 工作曲线的绘制

4.5.1 移取0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL铜标准溶液（4.2.8）于一组100 mL容量瓶中，加入2 mL 盐酸（4.2.3），用水稀释至刻度，混匀。

4.5.2 在与测量试液（4.5.4.4）相同条件下，测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以铜的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

铜含量以铜的质量分数*w*Cu计，按公式（1）计算：

$w\_{Cu}=\frac{\left(ρ−ρ\_{0}\right)∙V\_{1}∙V\_{2}×10^{−6}}{m∙V\_{3}}×100\% $ ……………………………………（1）

式中：

*ρ* ——自工作曲线上查得的铜的质量浓度，单位为微克每毫升(*μ*g/mL)；

*ρ0*——自工作曲线上查得空白溶液中铜的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

*V*1 ——试液总体积，单位为毫升(mL)；

*V*2 ——测量时试液的体积，单位为毫升(mL)；

*m*　——试料的质量，单位为克(g) ；

*V*3 ——分取试液体积，单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位。

4.7 精密度

4.7.1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，精密度试验原始数据参见附录A.1。在表2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或外延法求得。

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu / % | 0.42 | 1.06 | 1.21 | 2.45 | 3.48 | 4.57 |
| *r*/% | 0.03 | 0.06 | 0.08 | 0.12 | 0.15 | 0.18 |

4.7.2 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，精密度实验原始数据参见附录A.1。在表3给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于再现性限（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或外延法求得。

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu / % | 0.42 | 1.06 | 1.21 | 2.45 | 3.48 | 4.57 |
| *R*/% | 004 | 0.09 | 0.10 | 0.15 | 0.18 | 0.20 |

5 方法2 碘量法

5.1 原理

样品用盐酸、硝酸、高氯酸分解，用氨水和冰乙酸调节溶液的pH 值为3.0～4.0，用氟化氢铵掩蔽铁，加入碘化钾与二价铜作用，析出的碘以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。

5.2 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.2.1 水，GB/T6682，二级及以上纯度。

5.2.2 纯铜（*w*Cu≥99.99 %）：将纯铜放入微沸的乙酸（1+3）中，微沸3 min，取出后用水冲洗两次以上，再用无水乙醇冲洗两次以上，在50℃±5℃烘箱中烘4 min，冷却，置于磨口瓶中备用。

5.2.3 尿素。

5.2.4 氨水 (*ρ=* 0.90 g/mL)。

5.2.5 盐酸 (*ρ* =1.19 g/mL)。

5.2.6 硝酸（*ρ=* 1.42 g/mL）。

5.2.7 高氯酸 (*ρ=* 1.76 g/mL)。

5.2.8 冰乙酸（*ρ* =1.05 g/mL）。

5.2.9 碘化钾溶液（500 g/L），现用现配，置于棕色瓶中保存。

5.2.10 氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。

5.2.11 硫氰酸钾溶液（400 g/L）：称取400 g硫氰酸钾于1000 mL烧杯中，加水溶解并稀释至1000 mL。加入4 mL碘化钾（5.2.9）溶解，加入2 mL淀粉溶液（5.2.14），边摇边滴加碘溶液（0.04 mol/L）至刚好呈蓝色，再用硫代硫酸钠标准滴定溶液（5.2.12）滴定至蓝色刚好消失。

5.2.12 硫代硫酸钠标准滴定溶液[*c*（Na2S2O3）≈ 0.05 moL/L]

5.2.12.1 配制：称取13 g硫代硫酸钠（Na2S2O3·5H2O），置于1000 mL烧杯中加水溶解，加2 g无水碳酸钠，移入1000 mL棕色试剂瓶中，用煮沸并冷却的蒸馏水稀释至约1000 mL，充分摇动，静置10天以上。使用时过滤，混匀，静置2 h。

5.2.12.2 标定：称取0.080 g（精确至0.0001 g）纯铜（5.2.2）（记为*m*1），置于250 mL锥形烧杯中，加入10 mL硝酸（1+3），于电热板低温处加热至完全溶解，取下，用水吹洗杯壁，加热煮沸，取下，冷却至室温，滴加氨水（1+1）至出现浑浊，加入4 mL冰乙酸（5.2.8），加入3 mL氟化氢铵饱和溶液（5.2.10），混匀。加入5 mL碘化钾溶液（5.2.9），摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（5.2.12.2）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（5.2.13），继续滴定至浅蓝色，加入2 mL硫氰酸钾溶液（5.2.11，激烈振摇至蓝色加深，再滴定至蓝色刚好消失即为终点，记录消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积（记为*V*5）。

随同标定做空白试验，记录消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积（记为*V*4）。

硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度以*c*计，数值以mol/L表示，按公式（2）计算：

  ……………………………（2）

式中：

*m*1 —— 纯铜的质量，单位为克（g）；

*M* —— 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），[*M*=63.55]；

*V*5—— 滴定纯铜溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4 —— 滴定空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

平行标定三份，其极差值不大于5×10-5 mol/L时，取其平均值。否则重新标定。

5.2.13 淀粉溶液（5 g/L）：现配现用。

5.3 仪器设备

无。

5.4 样品

5.4.1 样品粒度不大于0.150 mm。

5.4.2 样品预先在105 ℃±5 ℃干燥2 h，置于干燥器中冷却至室温备用。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

称取0.50 g样品（记为*m*2），精确至0.000 1 g。

5.5.2平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同样品做空白试验，记录消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积（记为*V*6）。

5.5.4 样品处理

将试料（5.5.1）置于250 mL锥形烧杯中，吹水润湿，加入10 mL盐酸（5.2.5），置于电炉上低温加热10 min，取下，冷却。加入10 mL硝酸（5.2.6），加热蒸发至湿盐状，取下，冷却。加入5 mL高氯酸（5.2.7），继续加热冒白烟至湿盐状，取下，冷却。用约80 mL水吹洗烧杯壁和表面皿，加入0.5 g尿素（5.2.3），加热煮沸1 min，取下，冷却。

5.5.5 测定

继续（5.5.4）滴加氨水（5.2.4）至沉淀生成，滴加冰乙酸（5.2.8）至沉淀消失，再过量4 mL，加入3 mL氟化氢铵饱和溶液（5.2.10），混匀。加入5 mL碘化钾溶液（5.2.9），摇匀，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（5.2.13）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（5.2.14），继续滴定至浅蓝色，加入2 mL硫氰酸钾溶液（5.2.11），激烈振摇至蓝色加深，继续用硫代硫酸钠标准滴定溶液（5.2.13）滴定至蓝色刚好消失即为终点，记录消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积（记为*V*7）。

5.6 试验数据处理

铜含量以铜的质量分数*wCu*计，按公式（3）计算：

 ........................................（3）

 式中：

*c* —— 硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*7 —— 试料溶液滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*6 —— 空白溶液滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*M* —— 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol），[*M*=63.55]；

*m*2—— 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后两位。

5.7 精密度

5.7.1 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，精密度实验原始数据参见附录B。在表4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4数据采用线性内插法或外延法求得。

表4 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* Cu / % | 3.32 | 10.05 | 21.03 | 32.27 |
| *r*/ % | 0.08 | 0.10 | 0.14 | 0.17 |

5.7.2 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，精密度实验原始数据参见附录B。在表5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5数据采用线性内插法或外延法求得。

表5 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* Cu / % | 3.32 | 10.05 | 21.03 | 32.27 |
| *R*/% | 0.14 | 0.20 | 0.25 | 0.30 |

6 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

 *——* 试验对象；

—— 本文件的编号；

—— 所使用的方法；

—— 分析结果及其表示；

—— 与基本分析步骤的差异；

—— 观察到的异常现象；

—— 试验日期。

,附 录 A

（资料性）

火焰原子吸收光谱法精密度实验原始数据

火焰原子吸收光谱法精密度数据是在2020年由12个实验室对4个铜含量不同的水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的银含量在重复性条件下独立测定7次~11次。测量的原始数据见表A.1。

表A.1 火焰原子吸收光谱法精密度试验原始数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 样品水平 | *w*Cu/（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1 | 1.23 | 1.23 | 1.23 | 1.23 | 1.25 | 1.25 | 1.22 | 1.22 | 1.22 | 1.22 | 1.23 |
| 2 | 2.42 | 2.42 | 2.42 | 2.46 | 2.46 | 2.48 | 2.48 | 2.50 | 2.44 | 2.48 | 2.50 |
| 3 | 3.48 | 3.48 | 3.51 | 3.50 | 3.46 | 3.46 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.50 | 3.47 |
| 4 | 4.55 | 4.57 | 4.55 | 4.57 | 4.59 | 4.61 | 4.57 | 4.53 | 4.56 | 4.54 | 4.62 |
| 2 | 1 | 1.16 | 1.17 | 1.18 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.22 | 1.22 | 1.22 |
| 2 | 2.43 | 2.54 | 2.47 | 2.41 | 2.51 | 2.44 | 2.42 | 2.44 | 2.46 | 2.48 | 2.49 |
| 3 | 3.40 | 3.45 | 3.40 | 3.38 | 3.37 | 3.40 | 3.45 | 3.42 | 3.46 | 3.40 | 3.42 |
| 4 | 4.51 | 4.60 | 4.60 | 4.55 | 4.65 | 4.58 | 4.48 | 4.49 | 4.59 | 4.50 | 4.51 |
| 3 | 1 | 1.22 | 1.20 | 1.21 | 1.19 | 1.18 | 1.20 | 1.21 | 1.19 | 1.19 | 1.21 | 1.21 |
| 2 | 2.43 | 2.39 | 2.43 | 2.41 | 2.45 | 2.36 | 2.39 | 2.40 | 2.37 | 2.30 | 2.39 |
| 3 | 3.53 | 3.49 | 3.50 | 3.51 | 3.46 | 3.43 | 3.49 | 3.47 | 3.49 | 3.48 | 3.51 |
| 4 | 4.66 | 4.61 | 4.62 | 4.66 | 4.66 | 4.62 | 4.60 | 4.59 | 4.61 | 4.57 | 4.59 |
| 4 | 1 | 1.25 | 1.31# | 1.24 | 1.26 | 1.23 | 1.25 | 1.22 | 1.23 | 1.25 | / | / |
| 2 | 2.43 | 2.47 | 2.45 | 2.44 | 2.49 | 2.49 | 2.50 | 2.52 | 2.45 | / | / |
| 3 | 3.56 | 3.52 | 3.50 | 3.55 | 3.54 | 3.57 | 3.55 | 3.58 | 3.56 | / | / |
| 4 | 4.60 | 4.59 | 4.64 | 4.64 | 4.57 | 4.67 | 4.69 | 4.62 | 4.63 | / | / |
| 5 | 1 | 1.20 | 1.19 | 1.22 | 1.21 | 1.20 | 1.23 | 1.19 | 1.21 | 1.20 | 1.19 | 1.19 |
| 2 | 2.44 | 2.42 | 2.38 | 2.39 | 2.41 | 2.40 | 2.44 | 2.39 | 2.37 | 2.40 | 2.38 |
| 3 | 3.41 | 3.42 | 3.45 | 3.43 | 3.42 | 3.39 | 3.43 | 3.38 | 3.46 | 3.45 | 3.46 |
| 4 | 4.50 | 4.53 | 4.55 | 4.49 | 4.53 | 4.48 | 4.54 | 4.51 | 4.56 | 4.55 | 4.52 |
| 6 | 1 | 1.24 | 1.23 | 1.21 | 1.23 | 1.24 | 1.22 | 1.25 | 1.22 | 1.21 | 1.20 | 1.25 |
| 2 | 2.46 | 2.39 | 2.43 | 2.42 | 2.45 | 2.46 | 2.45 | 2.46 | 2.41 | 2.39 | 2.43 |
| 3 | 3.51 | 3.44 | 3.43 | 3.44 | 3.47 | 3.46 | 3.45 | 3.46 | 3.51 | 3.44 | 3.43 |
| 4 | 4.51 | 4.36 | 4.50 | 4.45 | 4.45 | 4.48 | 4.54 | 4.45 | 4.52 | 4.43 | 4.44 |
| 7 | 1 | 1.23 | 1.24 | 1.24 | 1.25 | 1.24 | 1.23 | 1.23 | 1.25 | 1.23 | 1.23 | 1.23 |
| 2 | 2.48 | 2.47 | 2.43 | 2.44 | 2.44 | 2.43 | 2.48 | 2.46 | 2.48 | 2.46 | 2.44 |
| 3 | 3.49 | 3.47 | 3.47 | 3.48 | 3.49 | 3.48 | 3.50 | 3.47 | 3.47 | 3.40 | 3.42 |
| 4 | 4.55 | 4.57 | 4.63 | 4.57 | 4.66 | 4.59 | 4.58 | 4.61 | 4.59 | 4.49 | 4.67 |
| 8 | 1 | 1.23 | 1.23 | 1.20 | 1.22 | 1.20 | 1.22 | 1.19 | 1.19 | 1.21 | 1.22 | 1.21 |
| 2 | 2.50 | 2.48 | 2.44 | 2.42 | 2.47 | 2.46 | 2.47 | 2.46 | 2.45 | 2.51 | 2.48 |
| 3 | 3.57 | 3.54 | 3.58 | 3.52 | 3.53 | 3.51 | 3.54 | 3.56 | 3.54 | 3.53 | 3.55 |
| 4 | 4.54 | 4.51 | 4.56 | 4.52 | 4.50 | 4.61 | 4.56 | 4.54 | 4.58 | 4.55 | 4.57 |

表A.1 精密度试验原始数据(续)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 样品水平 | *w*Cu/（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 9 | 1 | 1.24 | 1.27 | 1.22 | 1.20 | 1.21 | 1.22 | 1.20 | 1.18 | 1.20 | / | / |
| 2 | 2.41\* | 2.42\* | 2.44\* | 2.47\* | 2.47\* | 2.57\* | 2.52\* | 2.43\* | 2.37\* | / | / |
| 3 | 3.49 | 3.47 | 3.41 | 3.51 | 3.52 | 3.47 | 3.46 | 3.52 | 3.56 | 3.52 | / |
| 4 | 4.53 | 4.61 | 4.61 | 4.57 | 4.57 | 4.53 | 4.45 | 4.45 | 4.53 | / | / |
| 10 | 1 | 1.22 | 1.21 | 1.21 | 1.17 | 1.19 | 1.21 | 1.21 | 1.18 | 1.18 | / | / |
| 2 | 2.52 | 2.48 | 2.48 | 2.47 | 2.51 | 2.44 | 2.48 | 2.51 | 2.50 | / | / |
| 3 | 3.49\* | 3.57\* | 3.55\* | 3.46\* | 3.55\* | 3.46\* | 3.44\* | 3.42\* | 3.43\* | / | / |
| 4 | 4.67 | 4.69 | 4.66 | 4.69 | 4.60 | 4.69 | 4.67 | 4.57 | 4.56 | / | / |
| 11 | 1 | 1.22 | 1.23 | 1.23 | 1.23 | 1.22 | 1.23 | 1.22 | 1.23 | 1.23 | 1.23 | 1.21 |
| 2 | 2.48 | 2.46 | 2.47 | 2.49 | 2.49 | 2.48 | 2.51 | 2.41# | 2.46 | 2.47 | 2.48 |
| 3 | 3.51 | 3.49 | 3.48 | 3.51 | 3.44 | 3.51 | 3.49 | 3.50 | 3.49 | 3.51 | 3.46 |
| 4 | 4.59 | 4.60 | 4.58 | 4.58 | 4.56 | 4.58 | 4.61 | 4.60 | 4.58 | 4.56 | 4.57 |
| 12 | 5 | 1.17 | 1.21 | 1.21 | 1.19 | 1.21 | 1.19 | 1.18 | 1.18 | 1.17 | 1.18 | 1.20 |
| 6 | 2.43 | 2.40 | 2.42 | 2.41 | 2.44 | 2.43 | 2.41 | 2.45 | 2.39 | 2.45 | 2.43 |
| 7 | 3.50 | 3.49 | 3.51 | 3.48 | 3.50 | 3.49 | 3.48 | 3.49 | 3.52 | 3.48 | 3.46 |
| 8 | 4.64 | 4.64 | 4.55 | 4.57 | 4.55 | 4.52 | 4.61 | 4.53 | 4.56 | 4.55 | 4.60 |

附 录 B

（资料性）

碘量法精密度实验原始数据

碘量法精密度数据是在2021年由14家实验室对4个不同水平铜含量的样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的铜含量在重复性条件下独立测定5次~11次不等。测定的原始数据见表B.1。

表B.1 碘量法精密度试验原始数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 样品水平 | *w*Cu/（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1华友 | 1 | 3.29 | 3.31 | 3.34 | 3.30 | 3.33 | 3.30 | 3.30 | 3.30 | 3.33 | 3.29 | 3.26 |
| 2 | 10.10 | 10.08 | 10.12 | 10.09 | 10.10 | 10.10 | 10.07 | 10.12 | 10.12 | 10.09 | 10.08 |
| 3 | 21.24 | 21.22 | 21.23 | 21.19 | 21.16 | 21.21 | 21.22 | 21.20 | 21.18 | 21.21 | 21.19 |
| 4 | 32.32 | 32.36 | 32.38 | 32.39 | 32.31 | 32.32 | 32.33 | 32.31 | 32.47 | 32.45 | 32.43 |
| 2韶关 | 1 | 3.39 | 3.35 | 3.47 | 3.41 | 3.36 | 3.41 | 3.38 | 3.42 | 3.39 | 3.42 | 3.38 |
| 2 | 10.02 | 10.14 | 10.04 | 10.12 | 10.10 | 10.10 | 10.06 | 10.14 | 10.08 | 10.11 | 10.07 |
| 3 | 20.95 | 21.11 | 21.23 | 20.94 | 21.09 | 21.00 | 21.03 | 20.99 | 21.06 | 21.03 | 21.05 |
| 4 | 32.55\*\* | 32.27\*\* | 32.65\*\* | 32.40\*\* | 32.11\*\* | 32.36\*\* | 32.45\*\* | 32.33\*\* | 32.27\*\* | 32.30\*\* | 32.46\*\* |
| 3湖南有色 | 1 | 3.42 | 3.39 | 3.36 | 3.37 | 3.39 | 3.37 | 3.33 | 3.34 | 3.37 | 3.37 | 3.38 |
| 2 | 10.00 | 9.96 | 9.95 | 10.01 | 10.04 | 10.05 | 10.02 | 9.94 | 9.98 | 9.99 | 9.98 |
| 3 | 21.05 | 20.90 | 20.96 | 20.85 | 20.89 | 20.78 | 20.83 | 20.93 | 20.90 | 20.85 | 20.89 |
| 4 | 31.89 | 31.99 | 32.06 | 31.88 | 32.00 | 32.02 | 32.09 | 32.17 | 32.16 | 32.06 | 31.99 |
| 4云南华联 | 1 | 3.38\* | 3.32\* | 3.36\* | 3.26\* | 3.30\* | 3.25\* | 3.29\* | 3.35\* | 3.26\* | 3.21\* | 3.24\* |
| 2 | 10.23\* | 10.19\* | 10.18\* | 10.21\* | 10.04\* | 10.18\* | 10.22\* | 10.15\* | 10.15\* | 10.11\* | 10.05\* |
| 3 | 20.91\*\* | 20.87\*\* | 20.99\*\* | 21.02\*\* | 20.88\*\* | 20.93\*\* | 21.25\*\* | 20.86\*\* | 20.77\*\* | 20.78\*\* | 21.10\*\* |
| 4 | 32.23 | 32.21 | 32.19 | 32.17 | 32.27 | 32.42 | 32.08 | 32.16 | 32.37 | 32.13 | 32.33 |

表B.2 碘量法精密度试验原始数据(续)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 样品水平 | *w*Cu/（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 5广东分析 | 1 | 3.30 | 3.33 | 3.37 | 3.32 | 3.33 | 3.31 | 3.32 | 3.27 | 3.30 | 3.30 | 3.28 |
| 2 | 9.98 | 9.89 | 9.88 | 9.90 | 9.90 | 9.95 | 9.94 | 9.89 | 9.94 | 9.92 | 9.93 |
| 3 | 20.74 | 20.72 | 20.71 | 20.72 | 20.75 | 20.80 | 20.72 | 20.73 | 20.73 | 20.75 | 20.77 |
| 4 | 32.13 | 32.04 | 32.07 | 32.04 | 32.04 | 32.13 | 32.09 | 32.09 | 32.04 | 32.07 | 32.08 |
| 6衢州华友 | 1 | 3.33 | 3.31 | 3.27 | 3.31 | 3.33 | 3.27 | 3.32 | 3.28 | 3.29 | 3.32 | 3.29 |
| 2 | 9.94 | 9.99 | 9.97 | 9.96 | 9.97 | 9.99 | 9.94 | 9.99 | 9.94 | 10.00 | 10.01 |
| 3 | 20.92 | 20.97 | 20.95 | 20.95 | 20.96 | 20.96 | 21.00 | 20.97 | 21.05 | 20.94 | 20.96 |
| 4 | 32.22 | 32.26 | 32.25 | 32.26 | 32.25 | 32.22 | 32.29 | 32.23 | 32.21 | 32.19 | 32.30 |
| 7茂联 | 1 | 3.24 | 3.24 | 3.26 | 3.24 | 3.38 | 3.24 | 3.27 | \ | \ | \ | \ |
| 2 | 10.07 | 10.07 | 10.07 | 10.07 | 10.00 | 10.07 | 10.07 | \ | \ | \ | \ |
| 3 | 21.22 | 21.22 | 21.22 | 21.22 | 21.35 | 21.15 | 21.28 | \ | \ | \ | \ |
| 4 | 32.66 | 32.66 | 32.54 | 32.49 | 32.66 | \ | \ | \ | \ | \ | \ |
| 8邦普 | 1 | 3.25 | 3.26 | 3.22 | 3.21 | 3.27 | 3.30 | 3.26 | \ | \ | \ | \ |
| 2 | 10.02 | 10.05 | 9.99 | 10.08 | 10.06 | 10.02 | 9.94 | \ | \ | \ | \ |
| 3 | 21.18 | 21.23 | 21.17 | 21.24 | 21.12 | 21.21 | 21.15 | \ | \ | \ | \ |
| 4 | 32.45 | 32.51 | 32.43 | 32.46 | 32.54 | 32.39 | 32.55 | \ | \ | \ | \ |
| 9北方铜业 | 1 | 3.32 | 3.32 | 3.33 | 3.31 | 3.33 | 3.35 | 3.37 | 3.30 | 3.32 | 3.34 | 3.32 |
| 2 | 9.98 | 9.98 | 10.02 | 10.01 | 10.00 | 10.04 | 10.05 | 10.01 | 10.02 | 10.05 | 10.03 |
| 3 | 21.02 | 21.04 | 20.95 | 20.95 | 21.11 | 21.05 | 20.95 | 20.97 | 21.03 | 21.02 | 21.01 |
| 4 | 32.27 | 32.28 | 32.39 | 32.38 | 32.31 | 32.46 | 32.33 | 32.43 | 32.38 | 32.33 | 32.28 |
| 10富冶 | 1 | 3.27 | 3.27 | 3.26 | 3.26 | 3.26 | 2.37 | 3.26 | 3.28 | 3.28 | \ | \ |
| 2 | 10.04 | 10.07 | 10.07 | 10.05 | 10.04 | 10.06 | 10.05 | 10.02 | 10.05 | \ | \ |
| 3 | 20.95 | 20.95 | 21.01 | 20.99 | 20.96 | 20.97 | 20.94 | 20.92 | 20.90 | 20.97 | 20.94 |
| 4 | 32.19 | 32.17 | 32.16 | 32.10 | 32.10 | 32.12 | 32.16 | 32.14 | 32.10 | 32.15 | 32.09 |
| 11金川 | 1 | 3.32 | 3.32 | 3.34 | 3.33 | 3.34 | 3.26 | 3.34 | 3.33 | 3.33 | 3.33 | 3.33 |
| 2 | 10.03 | 10.10 | 10.12 | 10.06 | 10.07 | 10.10 | 10.14 | 10.06 | 10.09 | 10.09 | 10.10 |
| 3 | 21.04 | 20.99 | 21.02 | 21.03 | 21.01 | 21.13 | 21.03 | 21.04 | 21.17 | 21.04 | 21.17 |
| 4 | 32.32 | 32.27 | 32.27 | 32.35 | 32.35 | 32.41 | 32.40 | 32.27 | 32.27 | 32.34 | 32.34 |
| 12中检广西 | 1 | 3.37 | 3.32 | 3.32 | 3.34 | 3.36 | 3.33 | 3.32 | 3.33 | 3.39 | 3.30 | 3.35 |
| 2 | 10.14 | 10.08 | 10.13 | 10.11 | 10.07 | 10.06 | 10.05 | 10.08 | 10.04 | 10.07 | 10.07 |
| 3 | 21.05 | 21.09 | 21.05 | 21.03 | 21.06 | 21.10 | 21.01 | 21.03 | 21.11 | 21.15 | 21.15 |
| 4 | 32.27 | 32.37 | 32.45 | 32.33 | 32.37 | 32.41 | 32.39 | 32.45 | 32.38 | 32.39 | 32.37 |
| 13紫金铜业 | 1 | 3.35 | 3.33 | 3.30 | 3.35 | 3.38 | 3.31 | 3.33 | 3.30 | 3.32 | 3.28 | 3.26 |
| 2 | 10.08 | 10.12 | 10.10 | 10.13 | 10.11 | 10.12 | 10.13 | 10.17 | 10.13 | 10.11 | 10.07 |
| 3 | 21.09 | 21.13 | 21.14 | 21.13 | 21.09 | 21.11 | 21.14 | 21.15 | 21.12 | 21.12 | 21.10 |
| 4 | 32.38 | 32.29 | 32.37 | 32.38 | 32.25 | 32.32 | 32.29 | 32.37 | 32.29 | 32.32 | 32.31 |
| 14格林美 | 1 | 3.34 | 3.32 | 3.33 | 3.30 | 3.29 | 3.37 | \ | \ | \ | \ | \ |
| 2 | 9.96 | 10.00 | 9.98 | 9.96 | 10.00 | 10.00 | \ | \ | \ | \ | \ |
| 3 | 20.92 | 20.91 | 20.88 | 20.92 | 20.93 | 20.89 | \ | \ | \ | \ | \ |
| 4 | 32.18 | 32.11 | 32.18 | 32.17 | 32.14 | 32.13 | \ | \ | \ | \ | \ |

表B.2 碘量法精密度试验原始数据(续)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 样品水平 | *w*Cu/（%） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 15佳纳 | 1 | 3.29 | 3.30 | 3.25 | 3.29 | 3.22 | 3.30 | 3.31 | 3.30 | 3.30 | 3.23 | 3.26 |
| 2 | 10.00 | 10.06 | 10.05 | 10.06 | 10.03 | 10.10 | 10.10 | 10.12 | 10.10 | 10.08 | 10.07 |
| 3 | 21.02 | 21.00 | 21.09 | 21.16 | 21.13 | 21.08 | 21.09 | 21.20 | 21.09 | 21.22 | 21.18 |
| 4 | 32.28 | 32.27 | 32.35 | 32.21 | 32.20 | 32.31 | 32.37 | 32.40 | 32.43 | 32.39 | 32.42 |

注：标注\*为经实验室内或实验室间检验为岐离值的数据，标注\*\*为经实验室内或实验室间检验为离群值的数据。

——————————————