有色金属行业标准

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

编制说明

浙江华友钴业股份有限公司

金川集团股份有限公司

标准编制组

2022年9月

目 录

[一、工作简况 1](#_Toc111022813)

[（一）任务来源 1](#_Toc111022814)

[（二）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作 1](#_Toc111022815)

[1、主要参加单位情况 1](#_Toc111022816)

[2、主要工作成员所负责的工作情况 2](#_Toc111022817)

[（三）主要工作过程 2](#_Toc111022818)

[1、预研阶段 2](#_Toc111022819)

[2、立项阶段 2](#_Toc111022820)

[3、起草阶段 2](#_Toc111022821)

[4、征求意见阶段 5](#_Toc111022822)

[5、审查阶段 5](#_Toc111022823)

[6、报批阶段 6](#_Toc111022824)

[二、标准编制原则 6](#_Toc111022825)

[（一）预期目标 6](#_Toc111022826)

[（二）主要技术路线 6](#_Toc111022827)

[三、 标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析 6](#_Toc111022828)

[（一）起草、验证阶段 6](#_Toc111022829)

[1、方法1 火焰原子吸收法 6](#_Toc111022830)

[2、方法2 碘量法 7](#_Toc111022831)

[（二）重复性及再现性 7](#_Toc111022832)

[1、方法1 火焰原子吸收法 7](#_Toc111022833)

[2、方法2 碘量法 10](#_Toc111022834)

[四、标准中涉及专利的情况 12](#_Toc111022835)

[五、预期达到的社会效益 12](#_Toc111022836)

[（一）项目的必要性简述 12](#_Toc111022837)

[（二）项目的可行性简述 12](#_Toc111022838)

[（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益 13](#_Toc111022839)

[六、采用国际标准和国外先进标准的情况 13](#_Toc111022840)

[七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况13](#_Toc111022841)

[八、重大分歧意见的处理经过和依据 13](#_Toc111022842)

[九、标准性质的建议说明 13](#_Toc111022843)

[十、贯彻标准的要求和措施建议 13](#_Toc111022844)

[十一、废止现行有关标准的建议 13](#_Toc111022845)

[十二、其他应予说明的事项 13](#_Toc111022846)

[附件1：火焰原子吸收法试验报告 14](#_Toc111022847)

[附件2：碘量法试验报告 14](#_Toc111022848)

硫化钴精矿化学分析方法

第2部分：铜含量的测定 方法1 火焰原子吸收光谱法

编制说明

1. 工作简况

**（一）任务来源**

1.1 计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、编制组成员

根据工业和信息化部（工信厅科函〔2020〕263号）下达的有色行业标准项目计划的要求，全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《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纪要的通知”（有色标秘[2021]5号的文件精神，确定对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》进行修订，该标准修订为《硫化钴精矿精矿化学分析方法 第2部分：铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法》，其中方法1为火焰原子吸收法，由金川集团股份有限公司负责起草，方法2为碘量法，由浙江华友钴业股份有限公司负责起草。项目计划编号为工信厅科函[2020] 263号[2020-1547T-YS](http://219.239.107.155:8080/TaskBook.aspx?id=YSCPXT23512020)，项目计划完成时间为2022年。

方法1火焰原子吸收法：协助起草单位有北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、广东省工业分析检测中心、中国检验认证集团广西有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、天津市茂联科技有限公司、北方铜业股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、衢州华友钴业新材料有限公司、紫金铜业有限公司、浙江富冶集团有限公司。

方法2碘量法：协助起草单位有深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、湖南有色金属研究院、云南华联锌铟股份有限公司、广东省工业分析检测中心、衢州华友钴业新材料有限公司、广东邦普循环科技有限公司、天津市茂联科技有限公司、北方铜业股份有限公司、浙江富冶集团有限公司、金川集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、紫金铜业有限公司、广东佳纳新能源科技有限公司。

技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）。

1.2 项目编制组单位变化情况

在开展方法验证阶段，浙江富冶集团有限公司主动提出不再参与该标准的验证工作。

**（二）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作**

1、 主要参加单位情况

**1.1 方法1火焰原子吸收法**

本标准的方法1火焰原子吸收法，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、广东邦普循环科技有限公司、广东省工业分析检测中心、中国检验认证集团广西有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、荆门市格林美新材料有限公司为一验单位。

天津市茂联科技有限公司、北方铜业股份有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、衢州华友钴业新材料有限公司、紫金铜业有限公司为二验单位。

**1.2 方法2碘量法**

本标准的方法1碘量法，由浙江华友钴业股份有限公司负责起草。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、湖南有色金属研究院、云南华联锌铟股份有限公司、广东省工业分析检测中心为一验单位。

金川集团股份有限公司、衢州华友钴业新材料有限公司、广东邦普循环科技有限公司、天津市茂联科技有限公司、北方铜业股份有限公司、浙江富冶集团有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、紫金铜业有限公司、广东佳纳新能源科技有限公司为二验单位。

2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1和表2。

表1 方法1火焰原子吸收法主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 喻生洁、任利华、赵勇 | 负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和开展试验，以及各类报告、文本、材料的撰写工作。 |
| 韩聪美 冯振华（北矿）、…（邦普）、毕海定、兰淑惠、岑旭（中检广西）、江敏敏、郭燕瑶（中金岭南）、卢超培（广东检测）、…（格林美） | 参与标准试验一验的验证工作 |
| …（天津茂联）、黄树婷（北方铜业）、…（浙江华友）、…（衢州华友）、赖秋祥、李文英（紫金铜业） | 参与标准试验二验的验证工作 |

表2 方法2碘量法主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 谢柏华、范娟恵、高娟亚 | 负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和开展试验，以及各类报告、文本、材料的撰写工作。 |
| ……、……、…… | 参与标准试验一验的验证工作 |
| ……、……、…… | 参与标准试验二验的验证工作 |

**（三）主要工作过程**

1、预研阶段

通过对国内外钴精矿中的铜含量调研，近年来，由于我国钴原料主要依赖从刚果(金)等国进口，贸易中的钴精矿呈现出钴含量较低、铜含量则较高的情况，部分钴精矿中的钴铜比达1:3左右，有时铜含量接近20 %，“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”标准修订发布实施已有近9年的时间，标准规定铜的测定范围为0.1 %～2 %，与日益变化的钴精矿产品情况已不匹配，因此，确定对现行YS/T 349.2-2010版的标准进行修订，测定范围由0.1 %～2 % 调整为0.1 %～35 %；尽管现阶段暂时没有铜含量在0.1 %～1 %范围的样品，但随着国内外钴精矿资源的变化，仍可能有0.1 %～1 %范围的钴精矿出现，因此，火焰原子吸收法作为方法1继续保留，分析范围由0.1 %～2 %修订为0.1 %～4.5 %；增加方法2：碘量法，测定范围为4.5 %～35 %。

2、立项阶段

2019年11月3日，浙江华友钴业股份有限公司、金川集团股份有限公司和衢州华友钴业新材料有限公司向全体委员会提交了《硫化钴精矿化学分析方法第2部分：铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收法》行业标准修订项目建议书、标准草案及立项说明书等材料，经全体委员会议论证的结论为同意有色金属行业标准立项。

2020年12月1日，工信厅科函[2020] 263号文件下达了修订行业标准《硫化钴精矿化学分析方法 第2部分：铜含量的测定 火焰原子吸收法和碘量法》的任务，该项目的项目计划编号为[2020-1547T-YS](http://219.239.107.155:8080/TaskBook.aspx?id=YSCPXT23512020)，完成年限为2022年。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）。

2021年1月28日，全国有色金属标准化技术委员会通过网络召开了有色金属行业标准《硫化钴精矿化学分析方法 第2部分：铜含量的测定 火焰原子吸收法和碘量法》任务落实会，该会议形成“有色标秘[2021]5号”的文件，文件中确定了起草单位和验证单位，明确了样品的制备单位以及各项工作时间进度要求，其中《硫化钴精矿精矿化学分析方法 第2部分：铜含量的测定 碘量法和火焰原子吸收光谱法》的方法1为火焰原子吸收法，由金川集团股份有限公司负责起草，方法2为碘量法，由浙江华友钴业股份有限公司负责起草。

3、起草阶段

**3.1 方法1 火焰原子吸收法**

金川集团股份有限公司接到本标准的“方法1火焰原子吸收法”的标准修订任务后，组织成立了有色金属行业标准起草小组，明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线， 具体如下。

1）依据样品中铜含量的分布情况，确定“方法1火焰原子吸收法”在原方法的基础上将测定范围由0.1%～2%拓展为0.10 %～4.50 %。

2）收集来自金川集团、浙江华友、衢州华友等硫化钴精矿生产和贸易企业的代表性硫化钴精矿样品，选择了铜含量为1.00 %、1.5%、2.5%、3.5%和4.5 %的4个硫化钴精矿作为验证样品。

3）因该方法是在2010版的基础上拓展测定范围，起草单位金川集团股份有限公司在2010版方法的基础上，开展了火焰原子吸收法测定铜含量的试验，依据变化后的硫化钴精矿共存组分的含量，试验了样品溶解和共存组分对测定铜的影响，重点考察了1.00 %～4.50 %铜含量的测定，原标准的分析条件满足变化后的硫化钴精矿中铜含量的测定，验证样品分析结果的准确度和精密度满足测定要求。

4）各项试验内容完成后，于2021年7月底形成试验报告和标准文本，随即将验证样品、试验报告和标准讨论稿交与各参加起草单位开展验证工作。

5）各验证单位于2021年12月全部完成验证工作，提交了验证报告。

6）2021年12月～2022年1月，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，

7）2020年3月初，形成了《硫化钴精矿化学分析方法 第2部分：铜含量的测定 火焰原子吸收法和碘量法》中“方法1 火焰原子吸收法”的预审稿。

各验证单位在验证过程中提出的意见或建议如下：

1）广东省科学院工业分析检测中心

（1） 4#试样结果超过方法检测范围，“方法1测定范围：0.10 %～4.50 %”改为“方法1测定范围：0.10 %～5.00 %”；**部分采纳，鉴于该方法验证样品的第3水平为3.5 %，第4个水平为4.5 %，碘量法的第1个水平为3.2 %，因此，将测定范围调整为**“方法1测定范围：0.10 %～3.50 %”；“方法2测定范围：0.35 %～35.00 %”**。**

（2）试验报告中3.1精密度试验中，标准偏差和相对标准偏差计算有误，建议重新核算。**采纳，**因测定结果遗漏2个，导致SD和RSD数据有误，补充数据并重新计算。

（3）试验报告中3.1精密度试验中，“按照实验方法对各待测元素不同含量的硫化钴精矿样品中的铜进行11次测定”与表8中只进行了9次测定不一致。**采纳**，补充遗漏数据。

（4）试验报告中3.2样品加标回收中，加标回收率计算有误，建议重新核算。**采纳，**已修改。

2）北矿检测技术有限公司

（1）方法4.5.4.2中“试料中硅含量较高时”，应给出硅的具体范围。对四个样品分别用不同方法溶样，其中加氟化物的溶样时均有不同含量的白灰色沉淀析出，虽然测试发现沉淀中几乎不含铜，两个方法结果相近，但是溶样方法选择上希望能更细节化。**部分采纳，**在试验报告中补充两种溶解方法的内容，两种溶解方法对验证样品的测定结果无显著影响，但采用氢氟酸溶解样品，残余的灰白色不溶物较少，溶液澄清，并与碱熔后火焰原子吸收的方法进行对照，结果一致。因此，溶解方法仍采用原标准方法。

（2）步骤4.5.4.1与4.5.4.2是并列的，不是递进顺序。建议将4.5.4.2列入注意事项中。**不采纳，**原标准即是分开描述，在应用中也无歧义发生，且列入注意事项中，反而使描述不够精炼，因此仍保留原标准的描述。

（3）试验报告2.3 不同介质对铜测定的影响中提及加入硫酸溶液，整个过程未用到硫酸，建议起草单位删除。**采纳，**已修改**。**

（4）试验报告2.3中“为了和样品测定时保持一致，本文选择2 %的盐酸介质进行测定”本末倒置。建议删除此句。**采纳，**已修改**。**

（5）步骤5.8.1“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11次”，将银改成铜。**采纳，**已修改**。**

（6）样品测定的相对偏差在总结中为0.51 %～1.26 %之间，在表8中为5.20～1.21%之间。建议起草单位确认。**采纳，**已修改**。**

3）广东邦普循环科技有限公司

（1）4.5.5中“减去空白溶液的吸光度”建议改为“减去零溶液的吸光度”。此处的空白吸光度不是ρ0。**采纳，**已修改。

（2）对标准中的部分文字描述提出的修改意见是针对标准草案的，在提供的讨论稿中均已修改。

**3.2 方法2 碘量法**

浙江华友钴业股份有限公司接到本标准的“方法2 碘量法”的标准修订任务后，组织成立了有色金属行业标准起草小组，明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线。具体如下。

1）依据样品中铜含量的分布情况，确定“方法 2：碘量法”的测定范围由3.50 %～35.00 %。

2）收集来自浙江华友钴业股份有限公司、衢州华友钴新材料公司、金川集团股份有限公司等硫化钴精矿生产和贸易企业的代表性硫化钴精矿样品，确定梯度分别为3 %、10 %、20 %、30 %。

3）起草单位浙江华友钴业股份有限公司考察了碘量法测定3.00 %～35.00 %铜含量的实验条件，实验样品分析结果的准确度和精密度满足测定要求。

4）各项试验内容完成后，于2021年7月底形成试验报告和标准文本，随即将验证样品、试验报告和标准讨论稿交与各参加起草单位开展验证工作。

5）各验证单位于2021年12月全部完成验证工作，提交了验证报告。

6）2021年10月～2022年1月，负责起草单位浙江华友钴业股份有限公司对实验数据和验证数据进行了统计整理，

7）2020年3月初，形成了《硫化钴精矿化学分析方法 第2部分：铜含量的测定 火焰原子吸收法和碘量法》中“方法2：碘量法”的预审稿。

各验证单位在验证过程中提出的意见或建议如下：

1）格林美股份有限公司

（1）“由于样品中均含有钴元素，故滴定终点突变色为淡粉色。”**不采纳**，虽说由于钴的存在，终点颜色是淡粉色的，但终点的判断是蓝色刚好消失没有错。

（2）“标定硫代硫酸钠中：溶解后的纯铜溶液滴加氨水时以变色为终止现象，并不会出现浑浊。”**不采纳**，开始加入氨水是生成蓝色氢氧化铜沉淀，继续加入氨水生成铜氨络离子。

（3）“硫代硫酸钠标准溶液配制，硫代硫酸钠滴定标准溶液的浓度降低到c≈0.025mol/L左右。”**不采纳**，现在所用的浓度还是合适的。

（4）“滴加氨水后加入冰乙酸时，体系会放热升温且产生酸雾，应放置冷却后再加入碘化钾。”**不采纳**。在pH调节过程中中间过程可以满足要求。

（5）“溶解后溶液并不清亮，在加入冰乙酸时无法判断沉淀是否消失，故冰乙酸的加入量以控制体系在加入氟化氢氨溶液后体系pH值在3~4之间为准。”**不采纳**，有的样品铁含量很低，红色氢氧化铁沉淀不明显，但是可以看到蓝色氢氧化铜沉淀消失的。后面补加的乙酸量就是保证pH在3~4。

（6）“1#样品在进行硝酸溶解时会产生大颗粒沉淀，易发生迸溅。”**不采纳**，1#样品是铜低硅高，不溶的二氧化硅会相对较多，但并不影响滴定及滴定终点的判断。

2）广东省科学院工业分析检测中心

“硫代硫酸钠的标定称取纯铜时天平（精确至0.00001g）。”**采纳**。（改成配制成铜标准溶液）

3）湖南有色金属研究院

 “硫代硫酸钠标准溶液标定，建议随同样品，加入2mL高氯酸，继续加热冒白烟至湿盐状。取下，冷却，用少量水吹洗烧杯壁和表面皿，加入0.5 g尿素，加热煮沸1 min。”**不采纳**，目前为止也没有这样的操作方式。

4）中国检验认证集团广西有限公司

“在溶样过程中，仅用盐酸、硝酸、高氯酸分解试样后，2#、3#、4#均有不同程度的不溶物及黑渣，建议溶样增加硫酸，增强除碳效果。”**不采纳**，我们认为加高氯酸可以达到除碳的效果，其他验证单位无异议。

5）深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂

“硅的干扰试验有点不符合理论预期！也不符合经验值，建议应该用实际样品来试验。”**采纳**。（补充实验见实验报告）

4、征求意见阶段

**4.1 标准预审会议**

2022年7月21日~23日，全国有色金属标准化技术委员会在河南洛阳召开了行业标准《硫化钴精矿化学分析方法 第2部分：火焰原子吸收光谱法和碘量法》（项目计划编号[2020-1547T-YS](http://219.239.107.155:8080/TaskBook.aspx?id=YSCPXT23512020)）标准预审会，来自全国有色金属标准化技术委员会、浙江华友钴业股份有限公司、深圳中金岭南有色金属股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、荆门格林美新材料有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、金川集团股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、广东佳纳能源科技有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、衢州华友钴新材料有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、紫金铜业有限公司、深圳清华大学研究院、华友新能源科技（衢州）有限公司、湖南邦普循环科技有限公司、瑞士万通中国有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、郴州市产商品质量监督检验所、金隆铜业有限公司、广西分析测试研究中心、江西铜业股份有限公司、昆明冶金研究院、山西北方铜业有限公司、中条山有色金属集团有限公司、中金岭南科学技术开发院、北矿检测技术有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、华南理工大学、黑龙江紫金铜业有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、格林美股份有限公司等全国35家单位的40余名代表参加了会议。会议对浙江华友钴业股份有限公司、金川集团股份有限公司提出的标准预审稿进行了认真讨论，达成一致意见，形成会议纪要如下：

1. 《碘量法》部分编制说明中表7的表格里面测得铜量单位由“%”改为“mg”。采纳。
2. 建议调整测定范围：方法1改为0.10 %～3.00 %；方法2改为3.00%~35.00%。不采纳。（两个方法的水平都包括了该范围）
3. 4.1和5.1中增加“氟化氢铵”溶解试剂。部分采纳。（4.1中增加；5.1中不增加，经补充实验，对于高含量的铜，溶解时加入氟化氢铵会导致铜的结果偏低，具体见碘量法实验报告2.1内容。）
4. 分别将4.7.1和4.7.2中的“精密度试验原始数据参见附录A”移至该段末。采纳。
5. 5.5.4中的“锥形烧杯”修改为“三角烧杯”。采纳。
6. 5.2.12中标定硫代硫酸钠标准滴定溶液时建议使用十万分之一天平称取金属铜质量。部分采纳，改用配制铜标准溶液，分取铜标准溶液标定硫代硫酸钠标准滴定溶液。
7. 5.5.4中将“加入10 mL硝酸，加热蒸发至湿盐状。取下，冷却。加入5 mL高氯酸，继续加热冒白烟至湿盐状。取下，冷却，”修改为“加入10 mL硝酸，加热溶解至体积3 mL~5 mL，取下，冷却。加入5 mL高氯酸，盖上表面皿，加热至冒浓白烟至碳除尽，继续加热至湿盐状，取下，冷却。”。采纳。
8. 5.5.4中参照原子吸收光谱法的方法补充氟化氢铵处理样品的内容，并用实际样品补充实验。采纳。
9. 分别将5.7.1和5.7.2中“精密度试验原始数据参见附录B”移至该段末。采纳。

**4.2 标准发函征求意见**

2022年8月，本标准编制组通过发函、在中国有色金属标准质量信息网上公开和会议讨论等形式对《硫化钴精矿化学分析方法 第2部分：铜含量的测定 方法2 碘量法》标准征求意见稿进行意见征询。共发送单位24个，其中科研院所8份，占比33.3 %，用户3份，占比12.5 %，其它13份，占比54.2 %，回函24份，回函有意见或建议的单位10份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

5、审查阶段

**5.1 标准技术专家审查**

**5.2 委员审查会议**

6、报批阶段

1. 标准编制原则

1、本标准是根据GB/T1.1-2020《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，编制本标准的目的是满足硫化钴精矿中铜含量贸易和生产的需求。

2、按照GB/T 6379.2-2004 《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法 》确定方法的重现性和再现性。

**（一）预期目标**

随着国外进口硫化钴精矿的增加，硫化钴精矿中铜含量已发生较大变化，部分厂家的硫化钴精矿中的铜含量接近35%，YS/T 349.2-2010所规定的铜含量测定范围0.1%～2.00%，不能满足进口硫化钴精矿的贸易和生产需求。通过对本标准的修订，建立的硫化钴精矿中铜含量的标准分析方法，测定范围修订为0.10 %～35.00 %，能够更好的满足国内外硫化钴精矿的检测需求，起到指导硫化钴精矿中铜元素的冶炼回收工艺，对今后的进出口贸易带来很好的经济效益和社会效益。

**（二）主要技术路线**

“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”标准规定的铜测定范围为0.1 %～2 %，随着国外进口硫化钴精矿的增加，硫化钴精矿中铜含量已发生较大变化，部分厂家的硫化钴精矿中的铜含量接近20 %，与日益变化的钴精矿产品情况已不匹配，因此，本次标准的测定范围由0.1 %～2 % 修订为0.10 %～35.00 %；测定方法保留YS/T 349.2-2010的火焰原子吸收法，分析范围由0.1 %～2 %修订为0.10 %～4.50 %，为方法1；增加方法2：碘量法，测定范围为4.50%～35.00 %。

方法1火焰原子吸收法：本标准对该方法进行修订，起草单位金川集团股份有限公司在2010版样品溶解方法的基础上，开展火焰原子吸收法测定铜含量的仪器条件优化、待测试液介质的选择、方法检出限、共存元素干扰等试验，重点考察硫化钴精矿中1%～4.5%铜含量的测定，按拟定的分析步骤，对铜含量1%～4.5%的验证样品，考察分析结果的准确度和精密度。

方法2 碘量法：起草单位浙江华友钴业股份公司对硫化钴精矿的铜大于含量>3%进行碘量法的方法试验，开展了样品溶解方法的选择，滴定时尿素、冰乙酸、氟化氢铵、碘化钾、硫氰酸钾的用量优化、共存组分的干扰考察等试验，按拟定的分析步骤，对铜含量在3.00 %～35.00 %的样品进行分析，考察分析结果的精密度和准确度。

1. 标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

**（一）、起草、验证阶段**

**1、方法1 火焰原子吸收法**

1）溶样方式的确定

YS/T 349.2-2010规定的样品溶解方法为两种：采用氟化氢铵+盐酸+硝酸+高氯酸分解，当硅含量较高时，采用盐酸+硝酸+高氯酸+氢氟酸分解。试验中验证样品采用两种方法对测定结果无显著影响，保留原标准的两种溶解方法，以适用于不同样品。

2）原子吸收光谱仪工作条件的优化

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）待测溶液介质的确选择

选择了不同浓度的盐酸介质考察测定结果，当盐酸浓度在5%～20%（V/V）时，铜标准溶液的吸光度值基本不变。实验选择2%的盐酸介质。

4）干扰及消除

根据收集到的国内外不同品位硫化钴精矿，主要存在元素有Co、Ni、Fe、SiO2、Ca、Mg、Al、Pb、Zn、Cr、Mn及少量的As、Cd、S等元素，各元素最大含量为：SiO2 70%，Ni 25%，Fe 30%，Co 25%，Ca 3%，Mg 5%，Al 5%，Pb 2%，Zn 2%，Cr 2%，Mn 5%，而SiO2在样品分解时绝大多数转化为SiF4逸出，其它元素含量均不超过1%。通过考察各干扰元素对铜含量测定结果的影响，共存元素不干扰铜的测定。

5）样品分析准确度试验

对4个不同产地，品位分别为1.2%、2.4%、3.5%、4.5%的硫化钴精矿样品进行了铜含量的精密度实验、加标回收实验，方法的加标回收率在98.3%～101.7%之间，RSD在0.51 %～1.26 %之间，精密度、准确度的结果好。参与起草工作的一验单位加标回收和精密度实验结果分别为：北矿检测技术有限公司的加标回收率在97.7%～100.3 %之间、RSD为0.87%～1.69%，广东省工业分析检测中心的加标回收率在95.70～98.58之间、RSD为0.65%～1.63%，广东邦普循环科技有限公司的加标回收率在98.0 %～100.5 %之间、RSD为0.55%～1.07%，中国检验认证集团广西有限公司的加标回收率在99.5 %～102.0之间、RSD为0.70%～2.08%，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司的加标回收率在99.19%～100.36%之间、RSD为0.83%～1.37%，荆门市格林美新材料有限公司的加标回收率在99.2 %～101.3 %之间、RSD为0.75%～1.12%。精密度、准确度均得到了满意的结果。

**具体试验内容详见附:1：火焰原子吸收法试验报告。**

**2、方法2 碘量法**

1）溶样方式的确定

样品用盐酸、硝酸溶解，加高氯酸分解碳。

2）滴定条件的优化

进行了尿素、乙酸、氟化氢铵饱和溶液、碘化钾溶液、硫氰酸钾溶液加入量的试验。

3）共存组分干扰的考察

根据收集到的国内外不同品位硫化钴精矿，主要存在元素有Co、Ni、Fe、SiO2、Ca、Mg、Al、Pb、Zn、Cr、Mn及少量的As、Cd、S等元素，各元素最大含量为：SiO2 70%，Ni 25%，Fe 30%，Co 25%，Ca 3%，Mg 5%，Al 5%，Pb 2%，Zn 2%，Cr 2%，Mn 5%，经过试验：钴不干扰铜的测定；硅不干扰铜的测定；共存元素不干扰碘量法测定硫化钴精矿中的铜含量。

4）样品分析准确度试验

对4个不同产地，品位分别为3%、10%、20%、30%的硫化钴精矿样品进行了铜含量的精密度实验、加标回收实验，方法的加标回收率在95.2%～100.4%之间，RSD在0.11 %～0.74 %之间，精密度、准确度的结果好。参与起草工作的一验单位加标回收和精密度实验结果分别为：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司的加标回收率在98.27 % ~ 100.00%之间、RSD为0.39 %～0.97 %，湖南有色金属研究院的加标回收率在97.73 % ~ 100.28 %之间、RSD为0.28 %～0.69 %，云南华联锌铟股份有限公司的加标回收率在99.29 % ~ 100.50 %之间、RSD为0.33 %～1.66 %，广东省工业分析检测中心的加标回收率在96.20 % ~ 99.85 %之间、RSD为0.11 %～0.82 %。精密度、准确度均得到了满意的结果。

**具体试验内容详见附件2：碘量法试验报告。**

**（二）重复性及再现性**

**1、方法1 火焰原子吸收法**

对火焰原子吸收法测定铜含量的4个硫化钴精矿验证样品，12个实验室进行了协同试验，各实验室对每个水平报告了9～11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）规定，对收到的全部数据进行了统计分析。各实验室精密度原始数据见试验报告和验证报告，平均值及标准偏差见表3。

表3 平均值及标准偏差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室*i* No. | 次数 | 水平 j |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 金川集团股份有限公司 | 1 | 均值 | 1.23  | 2.46  | 3.49  | 4.57  |
| SD | 0.011  | 0.031  | 0.018  | 0.028  |
| n | 11  | 11  | 11  | 11  |
| 北矿检测技术有限公司 | 2 | 均值 | 1.19  | 2.46  | 3.41  | 4.55  |
| SD | 0.020  | 0.040  | 0.029  | 0.056  |
| n | 11  | 11  | 11  | 11  |
| 广东省工业分析检测中心 | 3 | 均值 | 1.20  | 2.39  | 3.49  | 4.62  |
| SD | 0.012  | 0.041  | 0.027  | 0.031  |
| n | 11  | 11  | 11  | 11  |
| 广西中检检测技术服务有限公司 | 4 | 均值 | 1.25  | 2.47  | 3.55  | 4.63  |
| SD | 0.026  | 0.031  | 0.025  | 0.038  |
| n | 9  | 9  | 9  | 9  |
| 广东邦普循环科技有限公司 | 5 | 均值 | 1.20  | 2.40  | 3.43  | 4.52  |
| SD | 0.013  | 0.024  | 0.027  | 0.026  |
| n | 11  | 11  | 11  | 11  |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 6 | 均值 | 1.23  | 2.43  | 3.46  | 4.47  |
| SD | 0.017  | 0.027  | 0.029  | 0.051  |
| n | 11  | 11  | 11  | 11  |
| 格林美股份有限公司  | 7 | 均值 | 1.24  | 2.46  | 3.47  | 4.59  |
| SD | 0.008  | 0.020  | 0.030  | 0.051  |
| n | 11  | 11  | 11  | 11  |
| 浙江华友钴业股份有限公司 | 8 | 均值 | 1.21  | 2.47  | 3.54  | 4.55  |
| SD | 0.014  | 0.026  | 0.021  | 0.032  |
| n | 11  | 11  | 11  | 11  |
| 天津市茂联科技有限公司 | 9 | 均值 | 1.22  | 2.46  | 3.49  | 4.54  |
| SD | 0.025  | 0.062  | 0.044  | 0.060  |
| n | 9  | 9  | 10  | 9  |
| 北方铜业股份有限公司 | 10 | 均值 | 1.20  | 2.49  | 3.49  | 4.64  |
| SD | 0.018  | 0.025  | 0.057  | 0.053  |
| n | 9  | 9  | 9  | 9  |
| 紫金矿业集团股份有限公司 | 11 | 均值 | 1.23  | 2.47  | 3.49  | 4.58  |
| SD | 0.007  | 0.025  | 0.023  | 0.016  |
| n | 11  | 11  | 11  | 11  |
| 衢州华友钴新材料有限公司 | 12 | 均值 | 1.19  | 2.42  | 3.50  | 4.57  |
| SD | 0.017  | 0.019  | 0.013  | 0.045  |
| n | 11  | 11  | 11  | 11  |

**1）实验室内数据的检验**

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变异来自某一个数据。离群值用\*\*标出、岐离值用\*标出，经检验，实验室4（广西中检）在水平1的最大值1.31为岐离值，实验室11（紫金矿业）在水平2的最小值2.41为岐离值，暂时保留，实验室12（衢州华友）水平3的最小值3.46为离群值，删除，继续检验无异常值，其余实验室内数据无异常值。

**2）柯克伦检验**

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4。

表4 对标准偏差s的柯克伦检验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | No. i | 水平 j |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 金川集团股份有限公司 | 1 | 0.011 | 0.031 | 0.018 | 0.028 |
| 北矿检测技术有限公司 | 2 | 0.020 | 0.040 | 0.029 | 0.056 |
| 广东省工业分析检测中心 | 3 | 0.012 | 0.041 | 0.027 | 0.031 |
| 广西中检检测技术服务有限公司 | 4 | 0.026 | 0.031 | 0.025 | 0.038 |
| 广东邦普循环科技有限公司 | 5 | 0.013 | 0.024 | 0.027 | 0.026 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 6 | 0.017 | 0.027 | 0.029 | 0.051 |
| 格林美股份有限公司 | 7 | 0.008 | 0.020 | 0.030 | 0.051 |
| 浙江华友钴业股份有限公司 | 8 | 0.014 | 0.026 | 0.021 | 0.032 |
| 天津茂联 | 9 | 0.025 | **0.062\*** | 0.044 | 0.060 |
| 北方铜业 | 10 | 0.018 | 0.025 | **0.057\*** | 0.053 |
| 紫金矿业集团股份有限公司 | 11 | 0.007 | 0.025 | 0.023 | 0.016 |
| 衢州华友 | 12 | 0.017 | 0.019 | 0.013 | 0.045 |
| max（s） | 0.026 | 0.062 | 0.057 | 0.060 |
| max（s2） | 0.0007 | 0.0038 | 0.0033 | 0.0036 |
| S2的和 | 0.0034 | 0.0130 | 0.0113 | 0.0219 |
| C | 0.205 | **0.295** | **0.289** | 0.164 |

各实验室提供的数据有9次（2家）、11次（1家）和10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=12，1%为0.310，5%为0.262进行检验，检验结果为：水平2，实验室9（天津茂联）为岐离值，暂时保留，水平3，实验室10（北方铜业）为岐离值，暂时保留 ，其他实验室无异常值。

**3）实验室间格拉布斯检验**

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5、6。

表5 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 | 1.25  | 2.49  | 3.55  | 4.64  |
| 最小值 | 1.19  | 2.39  | 3.41  | 4.47  |
| Gmax | 1.799  | 1.341  | 1.688  | 1.560  |
| Gmin | 1.337  | 1.839  | 1.734  | 2.071  |
| p | 12 | 12 | 12 | 12 |
| **临界值 p=12 α=1%：2.636， α=5%：2.412** |

表6 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 | 0.0039  | 0.0098  | 0.0169  | 0.0265  |
| s2p-1,p | 0.015  | 0.028  | 0.029  | 0.042  |
| s21,2 | 0.0025  | 0.0035  | 0.0074  | 0.0114  |
| 两个最大值检验统计量 Gp-1,p | **0.5077**  | **0.7402**  | **0.4484**  | **0.5943**  |
| 两个最小值检验统计量 G1，2 | **0.6530**  | **0.3583**  | **0.4393**  | **0.4323**  |
| p | 12 | 12 | 12 | 12 |
| **临界值G， p=12 α=1%：0.1738；α=5%：0.2537** |

由表5和6对各实验室均值的检验结果可知，各水平均无异常值。

**4）精密度计算**

由于火焰原子吸收法和碘量法的验证样品，在铜含量3.2%~4.5%之间存在交叉，经预审会议讨论，两个方法的范围确定为火焰原子吸收法0.10%~3.50%，碘量法3.50%~35.00%，因此，删除对水平4铜含量为4.57%的精密度计算数据。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 |
| T1 | 153.054 | 308.353 | 442.193 |
| T2 | 185.96 | 754.72 | 1539.82 |
| T3 | 126 | 126 | 127 |
| T4 | 1332 | 1332 | 1351 |
| T5 | 0.030 | 0.119 | 0.104 |
| Sr2 | 0.0003 | 0.0010 | 0.0009 |
| SL2 | 0.0003 | 0.0008 | 0.0014 |
| SR2 | 0.0006 | 0.0018 | 0.0023 |
| SR | 0.024 | 0.043 | 0.048 |
| Srj | 0.016 | 0.032 | 0.030 |
| **m** | **1.21** | **2.45** | **3.48** |
| **r** | **0.046** | **0.090** | **0.084** |
| **R** | **0.068** | **0.120** | **0.135** |

**5） 重复性和再现性**

本次修订工作由于没有收集到铜含量<1%的样品，继续保留了YS/T349.2-2010版铜含量<1%的部分，通过调取当时的数据统计结果，见表6；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，结合修订前后的试验统计结果，经综合考虑，对铜含量<1%的重复性r和再现性R值重新做了规定，并对本次实验所得的重复性r和再现性R值进行适当调整，调整结果见表7。

表6 YS/T349.2-2010版统计和最终确定的重复性限r和再现性限R

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu /（%） | 0.42 | 1.05 | 1.90 |
| 统计计算的r/（%） | 0.019 | 0.021 | 0.068 |
| 统计计算的R/（%） | 0.023 | 0.087 | 0.081 |
| 最终确定的r/（%） | 0.05 | 0.10 | 0.18 |
| 最终确定的R/（%） | 0.06 | 0.12 | 0.22 |

表7 调整后重复性r和再现性R

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu /（%） | **0.42** | **1.05** | **1.21**  | **2.45**  | **3.48**  |
| r/（%） | 0.03 | 0.06 | 0.08 | 0.12 | 0.15 |
| R/（%） | 0.04 | 0.09 | 0.10 | 0.15 | 0.18 |

**2、方法2 碘量法**

对碘量法测定测定铜含量的4个硫化钴精矿验证样品，15个实验室进行了协同试验，各实验室对每个水平报告了5～11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）规定，对收到的全部数据进行了统计分析。各实验室精密度原始数据见试验报告和验证报告，平均值及标准偏差见表8。

表8 平均值及标准偏差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室*i* No. | 次数 | 水平 j |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 浙江华友钴业股份有限公司 | 1 | 均值 | 3.30 | 10.10 | 21.20 | 32.37 |
| SD | 0.022523 | 0.017373 | 0.023394 | 0.058652 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 2 | 均值 | 3.40 | 10.09 | 21.04 | 32.38\* |
| SD | 0.033111 | 0.039104 | 0.081397 | 0.148263\* |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 湖南有色金属研究院 | 3 | 均值 | 3.37 | 9.99 | 20.89 | 32.03 |
| SD | 0.024421 | 0.035552 | 0.071452 | 0.093895 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 云南华联锌铟股份有限公司 | 4 | 均值 | 3.29 | 10.16 | 20.94\* | 32.23 |
| SD | 0.054606 | 0.064554 | 0.141762\* | 0.104985 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 广东省工业分析检测中心 | 5 | 均值 | 3.31 | 9.92 | 20.74 | 32.07 |
| SD | 0.027136 | 0.030984 | 0.026458 | 0.033871 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 衢州华友钴业新材料有限公司 | 6 | 均值 | 3.30 | 9.97 | 20.97 | 32.24 |
| SD | 0.022724 | 0.025334 | 0.034139 | 0.033548 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 广东邦普循环科技有限公司 | 7 | 均值 | 3.25 | 10.02 | 21.19 | 32.48 |
| SD | 0.030394 | 0.047157 | 0.043534 | 0.059402 |
| n | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 天津市茂联科技有限公司 | 8 | 均值 | 3.27 | 10.06 | 21.24 | 32.60 |
| SD | 0.051223 | 0.028577 | 0.062374 | 0.081363 |
| n | 7 | 7 | 7 | 5 |
| 北方铜业股份有限公司 | 9 | 均值 | 3.33 | 10.02 | 21.01 | 32.35 |
| SD | 0.019400 | 0.024532 | 0.050489 | 0.063632 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 浙江富冶集团有限公司 | 10 | 均值 | 3.27 | 10.05 | 20.95 | 32.13 |
| SD | 0.008333 | 0.015811 | 0.030778 | 0.034165 |
| n | 9 | 9 | 11 | 11 |
| 金川集团股份有限公司 | 11 | 均值 | 3.32 | 10.09 | 21.06 | 32.33 |
| SD | 0.022523 | 0.030689 | 0.064102 | 0.051628 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 中国检验认证集团广西有限公司 | 12 | 均值 | 3.34 | 10.08 | 21.08 | 32.38 |
| SD | 0.026251 | 0.031881 | 0.048034 | 0.050794 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 荆门市格林美新材料有限公司 | 13 | 均值 | 3.32 | 9.98 | 20.91 | 32.15 |
| SD | 0.028810 | 0.019664 | 0.019408 | 0.029269 |
| n | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 紫金铜业有限公司 | 14 | 均值 | 3.32 | 10.12 | 21.12 | 32.32 |
| SD | 0.034192 | 0.026968 | 0.020494 | 0.044354 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 广东佳纳新能源科技有限公司 | 15 | 均值 | 3.28 | 10.07 | 21.11 | 32.33 |
| SD | 0.031652 | 0.035214 | 0.070762 | 0.064771 |
| n | 11 | 11 | 11 | 11 |

**1）实验室内数据的检验**

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变异来自某一个数据。离群值用\*\*标出、岐离值用\*标出，经检验，实验室内数据无异常值。

**2）柯克伦检验**

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。对n=6，p=15，科克伦检验5%临界值为0.220，1%临界值为0.259（科克伦检验没有n=11时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。），检验结果见表9。

表9 对标准偏差s的第一次柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 水平j | 1 | 2 | 3 | 4 |
| smax | P4，0.054606 | P4，0.064554 | P4，0.141762 | P2，0.148263 |
| ∑s2 | 0.011667 | 0.01530243707 | 0.055355 | 0.07439 |
| 统计量C | 0.256 | 0.244 | 0.362 | 0.295 |
| 歧离值（Y/N） | Y | Y | Y | Y |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y | Y |

第一次柯克伦检验的结果：水平1的第4实验室数据是岐离值但不是离群值，保留；水平2的第4实验室数据是岐离值但不是离群值，保留；水平3的第4实验室数据既是岐离值也是离群值，舍去；水平4的第2实验室数据既是岐离值也是离群值，舍去。舍去水平3的第4实验室数据和水平4的第2实验室数据后进行第二次柯克伦检验。

对n=6，p=14，科克伦检验5%临界值为0.232，1 %临界值为0.274（科克伦检验没有n=11时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。），检验数据见表10。

表10 对标准偏差s的第二次柯克伦检验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 水平j  | 3 | 4 |
| smax | P2，0.081397 | P4，0.104985 |
| ∑s2 | 0.03469871 | 0.05201160 |
| 统计量C | 0.187 | 0.210 |
| 歧离值（Y/N） | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N |

第二次柯克伦检验的结果：水平3、水平4的数据既没有岐离值也没有离群值。

**3）实验室间格拉布斯检验**

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11、12。

表11 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 |
| 均值平均值 | 3.31  | 10.05  | 21.04  | 32.29  |
| 均值标准差 | 0.039255  | 0.064165  | 0.137147  | 0.157265  |
| 最大值 | P2，3.40 | P4，10.16 | P7，21.24 | P7，32.60 |
| 最小值 | P8，3.25 | P5，9.92 | P5，20.74 | P3，32.03 |
| Gmax | 2.293 | 1.714 | 1.458 | 1.971 |
| Gmin | 1.528 | 2.026 | 2.187 | 1.653 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N |
| p | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 对p=15，格拉布斯检验5 %临界值为2.549，1%临界值为2.806。 |

表12 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 | 0.039255 | 0.064165 | 0.137147 | 0.157265 |
| s2p-1,p | 0.031399 | 0.055758 | 0.122509 | 0.156212 |
| s21,2 | 0.035698 | 0.051565 | 0.103952 | 0.131527 |
| 两个最大值检验统计量 Gp-1,p | 0.800 | 0.869 | 0.893 | 0.993 |
| 两个最小值检验统计量 G1，2 | 0.909 | 0.804 | 0.758 | 0.836 |
| p | 15 | 15 | 15 | 15 |
| **临界值G， p=15 α=1%：0.2530， α=5%：0.3367** |

由表110和12对各实验室均值的检验结果可知，各水平均无异常值。

**4）精密度计算**

精密度计算结果见表13。

表13 精密度计算结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | j | Srj | 2.8 Srj | r | SRj | 2.8 SRj | R |
| 1 | 3.32 | 0.0294 | 0.08 | 0.08 | 0.0486 | 0.14 | 0.14 |
| 2 | 10.05 | 0.0325 | 0.09 | 0.10 | 0.0720 | 0.20 | 0.20 |
| 3 | 21.03 | 0.0488 | 0.14 | 0.14 | 0.1424 | 0.40 | 0.25 |
| 4 | 32.27 | 0.0588 | 0.17 | 0.17 | 0.1548 | 0.44 | 0.30 |

**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，结合修订前后的试验统计结果，经综合考虑，对本次实验所得的重复性r和再现性R值进行适当调整，结果见表14。

表14 重复性r和再现性R

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Ni / % | 3.32 | 10.05 | 21.03 | 32.27 |
| r / % | 0.08 | 0.10 | 0.14 | 0.17 |
| R / % | 0.14 | 0.20 | 0.25 | 0.30 |

1. 标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

1. 预期达到的社会效益

**（一）项目的必要性简述**

近年来，受益于中国锂电池产业的发展以及钴湿法冶炼技术的进步，钴产品及其衍生产物得到广泛应用，中国成为钴的主要生产国，已经连续10余年成为第一大精炼钴供应国，但中国钴矿资源相对贫乏，钴原料对外依存度高达95%，主要依赖从刚果(金)进口。根据USGS(美国地质勘探局)数据显示，现阶段已探明钴矿储量约710万吨，主要集中在刚果(金)、澳大利亚、古巴等地区，总共占据全球储量的70%左右，其中，刚果(金)储量340万吨，占据已探明储量的47.89%，澳大利亚、古巴分别为110万吨、50万吨，分别占探明总储量的15.49%、7.0%，钴精矿的成分与国内相比也有较大的差异，以前的钴精矿因国外进口矿的种类不多，国内的矿种单一，在贸易中的钴精矿大多钴含量相对较高，其它成分很低，而现在国内外贸易中的钴精矿呈现出钴含量较低、铜含量则较高的情况，部分钴精矿中的钴铜比达1:3左右，因为钴的价值比较高，所以仍以钴精矿的名义贸易而不是以铜精矿。

“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”标准修订发布实施已有10年，标准规定的铜测定范围为0.1 %～2 %，与日益变化的钴精矿产品情况已不匹配，做为进口原料的海关判别依据也不能满足要求，所以对现行的2010版标准进行修订，扩大测定范围，以适应钴精矿贸易的要求，具有很重要的现实性和必要性。

**（二）项目的可行性简述**

本标准的修订内容包含2个部分，方法1为火焰原子吸收法，在原方法的基础上将测定范围由0.1%～2%拓展为0.1%～3.5%，由金川集团股份有限公司负责；新起草方法2：碘量法，测定范围为3.5%～35%，由浙江华友钴业股份有限公司负责。

方法1的负责起草单位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，其中的主产品金属镍和钴以及镍钴氧化物、盐类、电池材料等，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 349-2010《硫化钴精矿化学分析方法》系列标准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。

方法2的负责起草单位浙江华友钴业股份有限公司成立于2002年，是一家从事新能源锂电材料和钴新材料研发、制造的高新技术企业。经过二十年的发展，公司完成了总部在桐乡、资源保障在境外、制造基地在中国、市场在全球的空间布局；形成了资源、新材料、新能源三大业务板块，打造了从钴镍资源开发、冶炼，到锂电正极材料深加工，再到资源循环回收利用的新能源锂电产业生态。公司以创造客户价值、引领产业发展为使命，坚定上控资源、下拓市场、中提能力的转型之路，坚持“两新三化”的发展战略，致力于成为全球新能源锂电材料领导者。

本标准在起草、调研中得到了北矿检测技术有限公司、广东邦普循环科技有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、中国检验认证集团广西有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、天津市茂联科技有限公司、北方铜业股份有限公司、衢州华友钴新材料有限公司、紫金铜业有限公司等第三方检测机构和钴生产企业的积极响应和支持，进一步保障了标准的高质量修制订。

**（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益**

本标准的修订，通过充分调研钴的国内生产企业和国内外硫化钴精矿的贸易情况和技术方法， 重新规定了硫化钴精矿中铜含量的测定范围，使其满足日益变化的国内外钴精矿产品，为国内外不同产地的硫化钴精矿中铜含量的测定提供了依据，对硫化钴精矿的进出口贸易将带来很好的经济效益和社会效益，完全满足国内外生产企业和贸易的需求。在标准制定过程中，制定标准方法技术先进，可操作性强，适用性好，与会代表一致认为，该标准综合水平达到了国内先进水平。

1. 采用国际标准和国外先进标准的情况

无

1. 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准的格式和表达方式等方面完全执行了现行的国家标准和有关规范，符合GB/T 1.1的有关要求。

1. 重大分歧意见的处理经过和依据

无

1. 标准性质的建议说明

建议该标准作为推荐性行业标准。

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

本标准自发布之日起，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》。

1. 其他应予说明的事项

无

附件1：火焰原子吸收法试验报告

附件2：碘量法试验报告

 标准编制组

2022年9月