

国家市场监督管理总局 发布

**国家标准化管理委员会**

GB/T 3884.2-202X

代替GB/T3884.2-2012，GB/T3884.14-2012和YS/T 1046.2—2015

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.60

CCS H 13

20XX-XX-XX实施

20XX-XX-XX发布

铜精矿化学分析方法

 第2部分：金和银含量的测定

火焰原子吸收光谱法和火试金法

Methods for chemical analysis of copper concentrates—

Part 2：Determination of gold and silver contents—

Flame atomic absorption spectrmetric method and fire assay method

（ISO 10378：2016 Copper, lead and zinc sulfide concentrates — Determination of gold and silver — Fire assay gravimetric and flame atomic absorption spectrometric method）

**（送审稿）**

1. 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/T 3884的第2部分。GB/T 3384《铜精矿化学分析方法》已经发布了以下部分：

——第1部分：铜含量的测定 碘量法和电解法；

——第2部分：金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第3部分：硫含量的测定 重量法和燃烧滴定法；

——第4部分：铅、锌、镉、镍和氧化镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第5部分：氟量的测定 离子选择电极法；

——第7部分：铅和锌含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第9部分：砷、锑和铋含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法；

——第11部分：汞量的测定 冷原子吸收光谱法；

——第12部分：氟和氯含量的测定 离子色谱法和电位滴定法；

——第15部分：总铁和四氧化三铁含量的测定；

——第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法；

——第17部分：三氧化二铝量的测定铬天青S胶束增溶光度法和沉淀分离氟盐置换

Na2EDTA滴定法；

——第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙量的测定电感耦合等

离子体原子发射光谱法；

——第19部分：铊量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第20部分：汞量的测定 固体进样直接法；

——第21部分：铜、硫、铅、锌、铁、铝、钙、镁、锰量的测定 波长色散X射线荧光光谱法。

本文件方法3修改采用ISO 10378:2016《硫化铜、硫化铅和硫化锌精矿 金和银的测定 火试金法和火焰原子吸收光谱法》。本文件与ISO 10378:2016相比，除删除铅、锌精矿相关章条外（具体为：第1章范围方法3中删除了铅、锌精矿的测定范围；第6章方法名称中删除了铅、锌精矿；6.5.4配料中，删除了铅、锌精矿的配料方案；6.7精密度中，删除了铅、锌精矿的精密度相关内容；附录L中，删除了铅、锌精矿精密度方程的推导），在结构上基本一致。

本文件与ISO 10378:2016相比，技术性差异主要为删除了硫化铅和硫化锌精矿的内容，在所涉及的条款的外侧页边空白位置用垂直单线（|）进行了标示，修改原因是为了与国内标准体系相协调，铅精矿和锌精矿已有相应的系列分析方法标准，并且均能够覆盖金、银的测定。

本文件做了下列编辑性改动：

——为与现有标准协调，将标准名称改为《铜精矿化学分析方法 第2部分：金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》。

本文件代替GB/T 3884.2-2012《铜精矿化学分析方法 第2部分：金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》、GB/T 3884.14-2012《铜精矿化学分析方法 第14部分：金和银含量的测定 火试金重量法和原子吸收光法》和YS/T 1046.2-2016《铜渣精矿化学分析方法 第2部分：金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》，与GB/T 3884.2-2012、GB/T 3884.14-2012和YS/T 1046.2-2016相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

1. 更改了标准的范围：适用范围由的“铜精矿”调整为“铜精矿及铜渣精矿”，方法1银由原铜精矿10.0 g/t~300.0 g/t、铜渣精矿50.0 g/t~400.0 g/t 调整为10.0 g/t~500.0 g/t；方法2银由原铜精矿方法2的50.0 g/t~2500.0 g/t、铜渣精矿50.0 g/t~400.0g/t 调整为50.0 g/t~2500.0g/t，金由原铜精矿方法2的0.50g/t~40.00g/t、铜渣精矿0.50g/t~10.00g/t调整为0.50g/t~56.00g/t（见第1章，GB/T 3884.2-2012的第1章，GB/T 3884.14-2012的第1章和YS/T 1046.2-2015的第1章）；
2. 更改了方法1火焰原子吸收光谱法原理，修改了溶样方式并删除了其中“扣除背景吸收”的内容（见4.1，GB/T 3884.2-2012的2.1和YS/T 1046.2-2016的2.1）；
3. 更改了方法1火焰原子吸收光谱法的测定，用“氢氟酸”代替了“氟化氢铵”，用“聚四氟乙烯烧杯”代替了“玻璃烧杯”（见4.5.4.1，GB/T 3884.2-2012的2.5.4.1和YS/T 1046.2-2016的2.5.4.1）；
4. 更改了方法1火焰原子吸收光谱法工作曲线的绘制，增加了“当银的质量分数10.0～20.0 g/t，需加入与试样相应的铜和铁基体溶液”的内容（见4.5.5.1，GB/T 3884.2-2012的2.5.5.1和YS/T 1046.2-2016的2.5.5.1）；
5. 更改了方法1火焰原子吸收光谱法的精密度数据（见4.7，GB/T 3884.2-2012的2.7和YS/T 1046.2-2016的2.7）；
6. 增加了方法2中“当样品中铜含量超过30%；样品中铋、镉含量高时，样品宜称取量”（见5.5.1）
7. 更改了了方法2中“无水碳酸钠，二氧化硅的加入量”，增加了“按照样品中硫的含量计算淀粉或硝酸钾的加入量”（见5.5.4.1）
8. 增加了方法2中“镁砂灰皿补正方案”；增加了银的系数补正方法（见5.5.4.4）；
9. 增加了方法2中“原子吸收光谱法(金粒不成型或金粒不黄时采用)”测定金量的内容（见5.5.4.6）
10. 增加了方法3中“精矿中颗粒金的存在时，混合和取样的方法”(见6.4.2，GB/T 3884.14-2012的6.2）

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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、阳新弘盛铜业有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、金川集团股份有限公司、云南铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、昆明冶金研究院有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、紫金铜业有限公司、北方铜业股份有限公司。

本文件起草人：

本文件及所代替文件的历次版本发布情况为：

——GB/T 3884.2—1983 、GB/T 3884.14—1986 、GB/T 3884.15—1986 、GB/T 3884.2—2000、GB/T 3884.2—2012。

——本次修订，并入了GB/T 3884.14-2012《铜精矿化学分析方法 第14部分：金和银含量的测定 火试金重量法和原子吸收光法》和YS/T 1046.2-2015《铜渣精矿化学分析方法 第2部分：金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法》的内容。

引 言

铜精矿和渣精矿是铜的冶炼原料，铜是成为国计民生和国防工程乃至高新技术领域中不可缺少的基础材料和战略物资。目前中国已发展称为全球最大的铜消费国、铜加工制造业基地、铜基础产品输出国，实现了中国铜工业的持续快速发展，并在世界铜行业内充当了重要角色。随着铜量需求不断地增加，铜精矿产量也在不断增加，铜产业的发展前景十分开阔。为落实“国家标准化发展纲要”，深化标准化改革创新，优化存量标准结构，以着力提升标准质量效益，并统筹标准的制定与实施，在广泛开展企业需求调研的基础上，对GB/T 3884《铜精矿化学分析方法》（共21部分）进行了整合修订。

根据国家标准体系建设规划高质量发展要求，拟对GB/T 3384进行整合修订工作，整合后的GB/T 3884《铜精矿化学分析方法》拟由\*个部分构成：

——第1部分：铜含量的测定 碘量法和电解法；

——第2部分：金和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

——第3部分：硫含量的测定 重量法和燃烧滴定法；

——第4部分：铅、锌、镉、镍和氧化镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第5部分：氟量的测定 离子选择电极法；

——第7部分：铅和锌含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第9部分：砷、锑和铋含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法；

——第11部分：汞含量的测定 冷原子吸收光谱法和固体进样直接法；

——第12部分：氟和氯含量的测定 离子色谱法和电位滴定法；

——第15部分：总铁和四氧化三铁含量的测定；

——第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法；

——第17部分：三氧化二铝量的测定铬天青S胶束增溶光度法和沉淀分离氟盐置换

Na2EDTA滴定法；

——第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第19部分：铊量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第21部分：铜、硫、铅、锌、铁、铝、钙、镁、锰量的测定 波长色散X射线荧光光谱法。

本文件的修订是将GB/T 3884.2-2012、GB/T 3884.14-2012和YS/T 1046.2-2015进行了整合，其中方法3是修改采用ISO 10378:2016(E)。整合修订后标准适用范围扩展至铜渣精矿，统一了溶样方法、重复性和再现性的数值，对贸易结算和指导生产具有重要的现实性和必要性。本次修订是基于国内外铜精矿贸易的需求，能够更好的适应国内外不同产地的铜精矿中金和银含量的测定，对铜精矿、铜渣精矿中金和银含量的测定提供了准确的科学的依据，便于贸易交易中采用统一的分析方法，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。

铜精矿化学分析方法

第2部分：金和银含量的测定

火焰原子吸收光谱法和火试金法

1 范围

本文件描述了火焰原子吸收光谱法和火试金法测定铜精矿、铜渣精矿中金和银含量的方法。

本文件适用于铜精矿及铜渣精矿中金和银含量的测定，方法1测定范围为银：10.0 g/t～500.0 g/t；方法2测定范围为金：0.50 g/t ～ 56.00 g/t ；银：50.0 g/t ～ 2500.0 g/t。方法3适用于铜含量为15%～60%的硫化铜精矿中金量和银量的测定，测定范围为Au：0.5 g/t～300.0g/t、Ag：25 g/t～1500g/t。

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。

ISO 385.1-1984 实验室玻璃器皿—滴定管 第一部分：一般要求

ISO 648-1977 实验室玻璃器皿—单刻度移液管

ISO 1042-1998 实验室玻璃器皿—单刻度容量瓶

ISO 3696-1987 实验室分析用水—规范及检验方法

ISO 4787-1984 实验室玻璃器皿—容量器皿—使用和容量校正方法

ISO 9599-1991 硫化铜、铅、锌精矿中吸湿水分含量的测定—重量法

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

试料经硝酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸溶解，在稀盐酸介质中，用原子吸收光谱仪于波长328.1 nm处，以空气-乙炔火焰测量银的吸光度，按标准曲线计算银量。

4.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.2.1 硝酸(*ρ*=1.42 g/mL)。

4.2.2 盐酸(*ρ*=1.19 g/mL)。

4.2.3 氢氟酸(*ρ*=1.42 g/mL)。

4.2.4 高氯酸(*ρ*=1.67g/mL) 。

4.2.5 银标准贮存溶液：称取0.1000 g 纯银(*w*Ag≥99.99%)于200 mL 烧杯中，加20 mL 硝酸 (1+1)，加热至完全溶解，冷却至室温，移入200 mL 棕色容量瓶中，用无氯离子交换水稀至刻度，混匀。此溶液1 mL 含500 μg 银。

4.2.6 银标准溶液：移取10.00 mL 银标准贮存溶液(4.2.5)于100 mL 容量瓶中，用盐酸(1+3)稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 μg 银。

4.3 仪器

原子吸收光谱仪，附银空心阴极灯。

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：在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中，银的特征浓度应不大于0.018 μg/mL 。

——精密度：用最高浓度标准溶液测量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度(不是“零”标准溶度)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吸光度差值之比不小于0.85。

4.4 样品

4.4.1 样品粒度应不大于100 µm。

4.4.2 样品应在100 ℃~105 ℃烘干1 h 后置于干燥器中冷至室温。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

按表1称取样品（4.4），精确至0.0001 g。

表1 试料质量及定容体积

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 银的质量分数g/t | 试料质量g | 测定体积mL | 加盐酸(4.2.2)体积mL |
| 10.0～20.0 | 0.50 | 50 | 5 |
| ≥20.0～500.0 | 0.50 | 100 | 10 |

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](2.5.4.1) 将试料(4.5.1)置于250 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入少量水润湿，加入15 mL硝酸(4.2.1)，放在电热板上低温加热溶解，溶至体积约10 mL，取下稍冷。加入5 mL氢氟酸（4.2.3），继续加热溶解并不时摇动，溶至小体积，取下稍冷。加入5 mL高氯酸(4.2.4)，盖上聚四氟乙烯表面皿，加热溶解直至杯底无黑渣，取下稍冷。用水吹洗表面皿和杯壁，加入5 mL盐酸（4.2.2）继续加热至高氯酸冒白烟，蒸至近干，取下冷却。

4.5.4.2 按表1加入盐酸(4.2.2)，用水吹洗表皿和杯壁，加热使盐类溶解，取下冷却至室温。将溶液移入相应体积容量瓶中（见表1中的测定体积），用水稀至刻度，混匀，静置(或干过滤)。

[4.5.4.3](2.5.4.3) 使用空气-乙炔火焰，于原子吸收收光谱仪波长328.1 nm处，以随同试料的空白试验溶液调零，测量试液的吸光度，自工作曲线上查出相应的银质量浓度。

4.5.5 工作曲线的绘制

[4.5.5.1](2.5.5.1) 移取0 mL 、0.20 mL、1.00 mL 、2.00 mL 、3.00 mL 、4.00 mL 、5.00 mL银标准溶液(4.2.6)，分别置于一组100 mL容量瓶中（当银的质量分数为10.0 g/t～20.0 g/t，需加入与试样相应的铜和铁基体溶液)，加入10.0 mL 盐酸(4.2.1)，用水稀释至刻度，混匀。

[4.5.5.2](2.5.5.2) 在与测量试料溶液相同的条件下，以“零”浓度溶液调零，于波长328.1 nm处，测量银标准溶液的吸光度，以银浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

银的含量以质量分数*w*Ag 计，数值以g/t表示，按式(1)计算：

…………………………………… （1）

式中：

*c—* 自工作曲线上查得的银元素浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*c*0*—* 自工作曲线上查得空白实验溶液的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*V —* 试液的总体积，单位为毫升（mL）；

*m*0 *—* 试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后一位。

4.7 精密度

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的测定值，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采用线性内插法或外延法获得。

表2 方法1重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Ag /（g/t） | 15.7 | 49.1 | 113.3 | 222.4 | 480.4 |
| *r*Ag /（g/t） | 1.8 | 2.7 | 4.4 | 7.6 | 12.0 |

**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，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或外延法求得。

表3 方法1再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Ag /（g/t） | 15.7 | 49.1 | 113.3 | 222.4 | 480.4 |
| *R*Ag /（g/t） | 4.8 | 7.9 | 13.1 | 23.4 | 36.2 |

5 方法2 火试金法

5.1 原理

试料经配料，高温熔融，融态的金属铅捕集试料中的贵金属形成铅扣，试料中的其他物质与熔剂生成易熔性熔渣。将铅扣灰吹，得金银合粒，清除合粒表面粘附杂质，经硝酸分金，用滴定法测定银量，重量法或火焰原子吸收光谱法测定金量。

5.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

5.2.1 无水碳酸钠，工业纯，粉状。

5.2.2 氧化铅，工业纯，粉状 (*w*Au ≤ 0. 01 g/t； *w*Ag ≤ 0.5 g/t)。

5.2.3 硼砂，工业纯，粉状。

5.2.4 二氧化硅，工业纯，粉状。

5.2.5 淀粉，工业纯，粉状。

5.2.6 硝酸钾，分析纯。

5.2.7 氯化钠，工业纯，粉状。

5.2.8 银(*w*Ag≥99.99%)。

5.2.9 硝酸(*ρ*=1.42g/mL)，不含氯离子。

5.2.10 硝酸(1+1),不含氯离子。

5.2.11 硝酸(1+7),不含氯离子。

5.2.12 混合酸：3份盐酸+1份硝酸（5.2.9），现用现配。

5.2.13 硫酸铁铵溶液：取1份体积硫酸铁铵饱和溶液加入3份体积硝酸(1+3)，混匀。

5.2.14 硫氰酸钾标准滴定溶液，按如下步骤进行配制和标定：

 a）配制：称取0.5 g 硫氰酸钾，置于100 mL 烧杯中，加水溶解，移入1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。静置一周后过滤，备用。

b）标定：称取三份 10.00 mg～15.00 mg 银(5.2.8)分别置于瓷坩埚(5.3.7)中，加入10 mL～15 mL硝酸(5.2.10)，微热溶解并蒸至约 1 mL～2 mL，加入少量水和 0.5 mL 硫酸铁铵溶液(5.2.13)，滴定至浅红色即为终点。

按式(2)计算硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度。

…………………………………………………………（2）

*с*—— 硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔(mol/L)；

*m*1—— 称取银的质量，单位为毫克(mg)；

*V*1—— 滴定银所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫(mL)；

*V*₀—— 滴定空白试液所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

107.868—— 银的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)，[*M*Ag=107.868]。

三份标定结果的极差值不大于4×10-5 mol/L 时，取三份标定结果的平均值，否则重新标定。

5.2.19 金标准贮存溶液：称取0.1000g金(*w*Au≥99.99%) 于100 mL 烧杯中，加入10 mL 混合酸 (5.2.12)，盖上表面皿，在水浴上蒸发至近干，取下稍冷，加入20 mL 盐酸(1+1)，用少量水冲洗杯壁及 表面皿，将溶液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL 含 1 mg 金。

5.2.20 金标准溶液：移取10.00 mL 金标准贮存溶液(5.2.19)于100 mL 容量瓶中，加入20 mL 盐酸 (1+1)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 金。

5.3 仪器和设备

5.3.1 超微量天平：感量0.000 1 mg。

5.3.2 试金炉：最高加热温度1200 ℃。

5.3.3 耐火黏土坩埚：容积为350 mL 左右。

5.3.4 灰皿。

5.3.5 试样粉碎机。

5.3.6 瓷坩埚：容积为30 mL。

5.3.7 瓷坩埚：容积为100 mL。

5.3.8 原子吸收光谱仪，附金空心阴极灯。

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：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，金的特征浓度应不大于0.08μg/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5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0.8。

5.4 样品

5.4.1 样品粒度应不大于100 µm。

5.4.2 样品应在100℃~105℃烘干1 h 后置于干燥器中，冷至室温。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

称取15 g~25 g样品，精确至0.001 g，（当样品中铜含量超过30%，宜称取10g或15g样品；样品中铋、镉含量高时，宜称取5 g~15 g样品）。

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

称取40 g 无水碳酸钠(5.2.1)，200 g 氧化铅(5.2.2)，7g 硼砂(5.2.3)，15 g 二氧化硅(5.2.4)，4g 淀粉 (5.2.5)，混匀，覆盖约10 mm 厚氯化钠(5.2.7)，以下按5.5.4.2～5.5.4.4进行。

5.5.3.1 随同试样做空白试验(平行测定三份，取其平均值)。

5.5.4 测定

[5.5.4.1](3.5.4.1) 配料

根据试料的化学组成及试料量，按下列原则于黏土坩埚中进行配料并混匀，覆盖约10 mm 厚的氯化钠（5.2.7）。

无水碳酸钠(5.2.1)：40 g。

氧化铅(5.2.2)：30倍于铜量或20倍于硫量(按较高量氧化铅加入)加上35 g铅扣量(若含铁、砷、 锑、镍等高时，适当增加其用量)。

硼砂（5.2.3）：7 g。

二氧化硅（5.2.4）：加入量按等于0.75硅酸度的渣型计算所需量。

淀粉（5.2.5）、硝酸钾（5.2.6）：按试样中硫的含量计算淀粉或硝酸钾加入量，使铅扣重量在35 g～45 g之间，如果铅扣重量小于35 g或者大于45 g，调整淀粉或硝酸钾加入量，重新进行测试。

5.5.4.2 熔融

将配好料的黏土坩埚(5.3.3)置于950 ℃的试金炉(5.3.2)中，升温30 min 到1100 ℃（试样中含Cr高时，适当提高熔样温度），保温 20 min出炉，将熔融物倒入已预热过的铸铁模中，保留坩埚以备再熔融处理。冷却后，铅扣与熔渣分离，保留熔渣，以备再处理。将铅扣锤成立方体。适宜的铅扣应为表面光亮。把熔渣去掉覆盖剂后收回原黏土坩埚中。

[5.5.4.3](3.5.4.3) 灰吹

将铅扣放入已在950 ℃试金炉(5.3.2)内预热30 min 的灰皿(5.3.4)中，关闭炉门1 min ~ 2 min，待铅液表面黑色膜脱去后，稍开炉门使炉温降至合适温度进行灰吹（骨粉水泥灰皿灰吹温度840 ℃；镁砂灰皿灰吹温度870 ℃），当合粒出现闪光后，灰吹结束。将灰皿移至炉门口，稍冷后放入灰皿盘中，保留灰皿残渣以备再处理。

[5.5.4.4](3.5.4.2) 补正

5.5.4.4.1 金和银量的补正-灰皿、渣熔融法

将保留的熔渣和灰皿用试样粉碎机(5.3.5)粉碎后（颗度<0.104 mm）若熔渣量大可更换为大体积试金坩埚和铸铁模；试样中含Cr高时，骨灰水泥灰皿配料方案中，需加入50 g 无水碳酸钠(5.2.1)，50 g 氧化铅(5.2.2)，其他试剂不变。按如下方法配料，进行补正。

骨灰水泥灰皿配料方案：40 g 无水碳酸钠(5.2.1)、20 g 硼砂(5.2.3)、15 g 二氧化硅(5.2.4)和4 g 淀粉 (5.2.5)置于原耐火黏土坩埚中，混匀，表面覆盖10 mm 厚的氯化钠(5.2.7)，以下操作按[5.5.4.2](2.5.4.3)、[5.5.4.3](2.5.4.4)进行。

镁砂灰皿配料方案：50 g无水碳酸钠(5.2.1)、50 g 氧化铅(5.2.2)、40g 硼砂(5.2.3)、50 g 二氧化硅 (5.2.4)和4 g 淀粉(5.2.5)置于原耐火黏土坩埚中，混匀，覆盖约10mm 厚的氯化钠(5.2.7)，以下操作按 [5.5.4.2](2.5.4.3)、[5.5.4.3](2.5.4.4)进行。

5.5.4.4.2 银量的补正-全流程系数补正法

称取2份与试料含银量相近的银(5.2.8)，精确到0.001 mg。分别放入混好料的黏土坩埚中[无水碳酸钠(5.2.1)、 氧化铅(5.2.2)、硼砂(5.2.3)、二氧化硅(5.2.4)加入量与试料保持一致，4g淀粉 (5.2.5)]，混匀，放在试料的两侧，按5.5.4.2、5.5.4.3、5.5.4.5、5.5.4.7步骤进行，按公式（6）计算银的回收率*k*，按公式（7）计算银的补正系数‾*k*，按公式（8）计算银量，采用全流程系数补正法的灰皿为镁砂灰皿。

[5.5.4.5](3.5.4.4) 分金

用镊子取出金银合粒，刷去粘附的杂质，锤成薄片，置于30 mL 瓷坩埚(5.3.6)中（采用灰皿、渣熔融法包含两个合粒，一次试金合粒和二次试金的合粒；银量采用全流程系数补正法，只有一次试金合粒)，加入 10 mL热硝酸(5.2.11)，低温加热，使银溶解，蒸发至约2 mL， 取下稍冷，再加入10 mL 热硝酸 (5.2.10)，低温加热，蒸至约2 mL，取下冷却。用热水洗涤坩埚壁，用倾泻法将溶液移入100 mL 瓷坩埚(5.3.7) 中，用热水洗涤坩埚壁三次。（当试料中银和金的比例小于3：1时，样品中的银量用方法1火焰原子吸收光谱法测定；样品中的金量应在配料时加入适量的纯银，使银和金的比例达到4:1，按[5.5.4.1](3.5.4.3)～[5.5.4.5](3.5.4.4)进行测定。）

[5.5.4.6](2.5.4.8) 金量的测定

5.5.4.6.1 重量法

将盛有金粒的原瓷坩埚(5.3.6)高温烘烤5 min，取下冷却至室温，称量，得金粒质量*m*₂(精确至 0.000 1 mg)，金的含量按公式(4)计算。

5.5.4.6.2 原子吸收光谱法(金粒不成型或金粒不黄时采用)

5.5.4.6.2.1 将金粒用慢速定量滤纸过滤后置于瓷坩埚(5.3.6)中，于600℃灰化完全，取出冷却，加入 5 mL 混合酸(5.2.12)，盖上表面皿，在水浴上加热至完全溶解，蒸至体积为2 mL，取下冷却，用少量水冲洗杯壁及表面皿，加入20 mL 盐酸(5.2.12)，将溶液移入100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置，用原子吸收光谱仪测定金量。

5.5.4.6.2.2 分别移取0 mL 、0.5 mL 、1.00 mL 、2.00 mL 、3.00 mL 、4.00 mL金标准溶液(5.2.20)于一组 100 mL 的容量瓶中，加入10 mL 混合酸(5.2.12)，用水稀释至刻度，混匀。在选定的最佳仪器条件下，绘制工作曲线。

5.5.4.6.2.3 在与工作曲线相同的仪器条件下，用原子吸收光谱仪测定溶液中金的吸光度。以工作曲线法计算出浓度。根据公式(3)可计算出金粒重量*m*2。

$m\_{2}=\left(c−c\_{0}\right)∗V\_{2}×10^{−3}$ …………………………… ………（3）

式中：

*c* — 自工作曲线上查得的金元素浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*c0* — 自工作曲线上查得空白实验溶液的浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*V2 —* 试液的总体积，单位为毫升*（mL）；*

计算结果金粒质量表示至小数点后4位。

[5.5.4.7](2.5.4.7) 银量的测定

在盛有分金液的瓷坩埚（5.3.7）中加入1 mL硫酸铁铵溶液(5.2.13)，用硫氰酸钾标准滴定溶液(5.2.14)滴定至溶液呈浅红色即为终点，记录滴定时消耗硫氰酸钾标准溶液体积*V*3，银含量按公式(5)计算。

5.6 试验数据处理

5.6.1 金含量以金的质量分数*w*Au计，数值以g/t表示，按公式(4)计算；

 ………………………………………………(4)

式中：

*m₂*—金粒的质量(包括一次试金和补正)，单位为毫(mg)；

*m3* —空白试验中测得的金的质量，单位为毫克；

*m0* —试料的质量，单位为克（g）。

计算结果金表示至小数点后二位。

5.6.2 银含量以银的质量分数*w*Ag和*w*Ag1计，数值以g/t表示，按5.6.2.1或5.6.2.1计算。

5.6.2.1采用灰皿、渣熔融法补正时，*w*Ag按公式(5)计算；

$ω\_{Ag}=\frac{c∗V\_{3}×107.868−\left(M\_{3}−m\_{3}\right)}{m\_{0}}$ ×103 …………………………………(5)

式中：

*c*  —硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

*V*3—滴定分金液所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*M*₃—空白试验中测得的合粒的质量，单位为毫(mg)；

*m*3—空白试验中测得的金的质量，单位为毫克(mg)；

*m*0 —试料的质量，单位为克(g)；

107.868—银的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

5.6.2.2采用全流程系数补正法，*w*Ag1按公式(8)计算：

 …………………………（6）

 ‾*k =（k1+k2）÷2*…………………………………………（7）

 ……………………………（8）

式中：

*c*  —硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

*V*4—滴定系数补正纯银所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*M*₃—空白试验中测得的合粒的质量，单位为毫(mg)；

*m*3—空白试验中测得的金的质量，单位为毫克(mg)；

*m*4 —系数补正纯银的质量，单位为克(g)；

*kx*=1,2 — 银的回收率，%，保留小数点后三位。

*‾ k* —银量的补正系数，%，保留小数点后两位；

*V*3—滴定分金液所消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*m*0 —试料的质量，单位为克(g)。

银的计算结果表示至小数点后一位。

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，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 5 方法2重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Ag /（g/t） | 50.8 | 115.9 | 217.0 | 479.0 | 673.1 | 909.8 | 1409.3 | 2020.3 | 2556.0 |  |
| *rAg*/（g/t） | 5.2 | 9.0 | 10.9 | 17.3 | 22.1 | 25.2 | 38.6 | 44.1 | 47.3 |  |
| *wAu/*（g/t） | 0.54 | 1.07 | 1.59 | 5.41 | 11.37 | 15.06 | 21.25 | 32.99 | 41.85 | 54.91 |
| *rAu/*（g/t） | 0.13 | 0.20 | 0.25 | 0.57 | 1.04 | 0.71 | 1.18 | 1.32 | 1.72 | 1.84 |

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，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 方法2再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Ag /（g/t） | 50.8 | 115.9 | 217.0 | 479.0 | 673.1 | 909.8 | 1409.3 | 2020.3 | 2556.0 |  |
| *R*Ag /（g/t） | 8.7 | 21.2 | 14.5 | 19.7 | 29.6 | 38.1 | 73.7 | 45.7 | 51.5 |  |
| *w*Au/（g/t） | 0.54 | 1.07 | 1.59 | 5.41 | 11.37 | 15.06 | 21.25 | 32.99 | 41.85 | 54.91 |
| *R*Au/（g/t） | 0.23 | 0.32 | 0.33 | 0.60 | 1.76 | 1.27 | 2.54 | 2.64 | 3.94 | 3.21 |

6方法3：硫化铜精矿中金、银含量的测定方法—火试金重量法和火焰原子吸收光谱法

6.1原理

6.1.1概况

火试金法测定金和银含量包括一系列试验步骤。首先从其他伴生金属中分离贵金属，然后从富集到的贵金属合粒中分离金。6.1.2至6.1.6介绍了各个阶段的具体工作。

6.1.2熔融

试料与氧化铅等配料混合，在还原条件下，于试金炉中熔融，铅捕集试料中的贵金属形成铅扣。

6.1.3灰吹

熔化并氧化使铅扣中的贱金属与贵金属分离，从而形成含有少量其他金属的金银合粒。

6.1.4分金

以硝酸溶解金银合粒，从合粒中分离出金，称重。如果金粒质量小于50 μg，则用混合酸（6.2.13）溶解金粒，用原子吸收光谱法（AAS）测定金量和分金后溶液中银量。

6.1.5补正（再处理）

为最大限度回收金和银，将所有残渣再处理。

6.1.6空白的校正

试剂中金银空白通过熔融不含试料的试剂来校正。

6.2试剂

除非另有说明外，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

6.2.1 无水碳酸钠。

6.2.2 氧化铅（PbO）：*w*Au<0.01 g/t，*w*Ag<0.2 g/t。

6.2.3 二氧化硅，固体，粉状。

6.2.4 硝酸钾或硝酸钠。

注：如果使用硝酸钠，与规定硝酸钾的质量按下式换算：

 质量（KNO3）=质量（NaNO3）

6.2.5 淀粉。

6.2.6 硼砂，硼砂玻璃粉末。

6.2.7 硝酸（*ρ*20*=*1.42 g/mL），不含氯离子。

6.2.8 硝酸（1＋1）：边搅拌边缓慢加500 mL硝酸（6.2.7）至500 mL水中。

6.2.9 铅箔，*w*Au<0.01 g/t，*w*Ag<0.2 g/t。

6.2.10 银（*w*Ag≥99.99%）。

6.2.11 盐酸（*ρ*20：1.16～1.19 *g/*mL）。

6.2.12 硫脲溶液（10 g/L）：加1 g硫脲至100 mL水中。

6.2.13 混合酸：将3份盐酸（6.2.11）与1份硝酸（6.2.7）混合，用时现配。

6.2.14 标准贮存溶液，其配制宜与测定时具有同样的环境温度。

6.2.14.1 银标准贮存溶液A (500 μg/mL)：称取0.5000 g银（6.2.10），精确至0.1 mg，置于100 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（6.2.8），加热溶解，取下冷却。再加入20 mL硝酸（6.2.7）。移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷却至室温，用水稀释至刻度，再混匀。

6.2.14.2 银标准溶液B (50 μg/mL)：移取10.00 mL银标准贮存溶液A（6.2.14.1）至100 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷却至室温，用水稀释至刻度，再混匀。用时现配。

6.2.14.3金标准溶液 (1000 μg/mL)：称取1.000 g纯金（*w*Au≥99.99%），精确至0.1 mg，置于200mL烧杯中，加入25 mL混合酸（6.2.13），盖上表面皿。温热溶解，取下冷却。移至1000 mL容量瓶中，再加入75 mL盐酸（6.2.11），用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温，用水稀释至刻度，再混匀。

6.2.14.4 金和银标准溶液(Au：100 μg /mL+Ag：50 μg /mL)：移取10.00mL银标准贮存溶液A（6.2.14.1）至100 mL容量瓶中，加入40 mL盐酸（6.2.11），移取10.00 mL金标准溶液（6.2.14.3）至同一容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温，用水稀释至刻度，再混匀。

6.2.15 工作标准溶液，其配制宜与测定时具有同样的环境温度。

6.2.15.1 金、银工作标准溶液：移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL和10.00 mL金和银标准溶液（6.2.14.4）于一组100 mL容量瓶中。向每个容量瓶中加入40 mL盐酸（6.2.11），用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温，用水稀释至刻度，再混匀。该系列溶液中分别含有0 μg/mL、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、5.00 μg/mL和10.00 μg/mL金和0 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL、2.50 μg/mL和5.00 μg/mL银。用时现配。

6.2.15.2 银工作标准溶液：移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL和10.00 mL银标准溶液B（6.2.14.2）于一组100 mL容量瓶中，加入10 mL硝酸（6.2.7），用水稀释近刻度，混匀冷至室温，用水稀释至刻度，混匀。该系列溶液中分别含有0 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、3.00 μg/mL、4.00 μg/mL和5.0 μg/mL银。用时现配。

试剂中的金银空白通过熔融不含试料的试剂来校正。

6.3仪器

6.3.1 试金炉，最高温度1200 ℃

6.3.2 马弗炉，最高温度1100 ℃。具有温度显示器，自动控温，能自动控制空气流量更好。

6.3.3 坩埚，材质为耐火粘土，容积为200 mL～600 mL。在1100 ℃时不熔化并不受样品和熔剂的腐蚀。坩埚尺寸大小要保证放置试料时不超过其深度的3/4。

6.3.4 灰皿，由氧化镁或骨灰制成，灰皿底部呈凹面，通常能盛装50 g铅。

6.3.5 锥形铸模，由铸铁制成，具有足够容积，能盛装所有熔铅和熔渣。

6.3.6 分析天平，感量1 mg。

6.3.7 微量分析天平，感量1μg或更低。

6.3.8 一般实验室玻璃器皿，洗至无氯根。

6.3.9 容量玻璃器皿，符合ISO 385、ISO 648和ISO 1042中A级要求，按ISO 4787操作使用。

6.3.10 原子吸收光谱仪（AAS），带背景校正，附空心阴极灯。

6.3.11 电感藕合等离子体原子发射光谱仪（ICP）。

6.3.12 粉碎机。

6.3.13 电热板。

6.4 样品

6.4.1试样

按ISO 9599要求制备试样。

注：如果用预干试料（见附录A），则不需要制备试样。

6.4.2试料

采用多点多次取样的方式从试样中称取试料，称取10 g～20 g有代表性试料，精确至1 mg。同时，按ISO 9599测定吸湿水分。也可以选择附录A规定的方法直接从试验室样品中制备预干试料。如果试样中砷质量分数大于2%，宜先根据附录J的方法除去，否则将影响灰吹过程。

注1：批量金含量的测定精度为采样精度和分析精度之和。精矿中颗粒金的存在会导致总精度中分析部分的不精确。当确定精矿中颗粒金的存在会导致不可接受的不精确度时，建议采用以下混合和取样方法。

a）按照ISO 12743:2006所述的下列首选混合方法之一混合样品：

——15.3.2 c)，条状混合；

——15.3.2 e)，膛线或旋转分料机。

不建议使用ISO 12743:2006的15.3.2中a)、b)和d)项中的混合方法。

b)从试样中提取试料部分，使用ISO 12743:2006中描述的下列方法中的任何一种：

——15.4.1 a)，旋转分样；

——15.4.1 f)，色带分法。

不建议使用ISO 12743:2006的15.4.1中b) 、e)和g)项的方法。

注2：如果试样中铜含量超过30%，宜称取10g或15g样品(见6.5.4注)。

6.5 试验步骤

6.5.1 平行试验

在重复性试验条件下，每个试样至少重复测定两次。

注1：重复性条件是指用同样的方法，同样的试验材料、在同样实验室，由同一个人使用同样仪器设备在短时间内测得的独立结果。

注2：如果银金比例不超过2.5:1，按照6.5.10中步骤测定银，此步骤金银分开测定(见附录D)， 四份测试样，两份用来测定金，两份用来测定银。

注3：该方法的流程图见附录I。

6.5.2 预熔融

按附录B进行预熔融，保证铅扣质量在30 g～45 g。

6.5.3 空白试验

分析测试时按附录C平行进行试剂空白试验，加入与试料同量的试剂和足量的淀粉（6.2.5），不加试料和硝酸钾，以得到30 g～45 g铅扣。空白试验结果宜是金不大于5 μg，银不大于100 μg。

6.5.4配料|

根据预熔情况（见附录B）决定配料硝酸钾（6.2.4）和淀粉(6.2.5)的用量，其他熔剂配料见表7。

熔剂和试料的充分混合非常重要。所有熔剂组分尺寸宜处于较细的状态，首选粒径小于 0.5 mm。

表7 配料中熔剂组分的质量

|  |  |
| --- | --- |
| 熔剂组分 | 质量g |
| 碳酸钠（6.2.1） | 30 |
| 氧化铅（6.2.2） | 210 |
| 二氧化硅（6.2.3） | 25 |
| 硝酸钾（6.2.4） | － |
| 淀粉(6.2.5) | － |
| 试料 | 20 |

如果铜含量大于30%时，氧化铅质量宜是铜量的30倍，再加上35 g氧化铅。也可以选择只使用10 g或15 g试料，从而继续保持表7的助熔剂组分。如果试验中熔化有困难，建议表7中二氧化硅质量减至19 g，而增加6 g硼砂。

 将混合物置于坩埚（6.3.3）中。

6.5.5 熔融

将坩埚置于约900 ℃的试金炉（6.3.1）中（如果使用燃油炉或燃气炉，开炉前宜切断燃料），缓慢提高炉温至1000 ℃～1050 ℃，保持温度稳定，熔融至少10 min。

最佳的炉温设置取决于炉体结构和热电偶所放位置，如果坩埚底部有未熔试剂，炉温设置就宜提高而且重新熔融。

为了使坩埚腐蚀降至最低限度和降低铅扣中杂质，总熔融时间宜不超过40 min。然而，如果熔融需要较长时间才能稳定，熔融时间也可以超过40 min。

建议用坩埚盖或约12 mm厚的硼砂或食盐覆盖，防止飞溅或沸腾造成物料损失。如果用硼砂覆盖，熔剂中量就可以相应减少。如果熔渣中有粒状铅，建议保留额外的硼砂量。

将熔融物倒入干燥的锥形铸模（6.3.5）中，防止铅或熔渣损失。保留坩埚以备再熔融处理。冷却熔体，从熔渣中分离出铅扣。锤铅扣以除去粘附的残渣粒子。保留熔渣以备再处理。

称量铅扣，如果铅扣质量小于30 g或大于45 g，则废弃铅扣和熔渣，重新调整氧化剂的量配料，重新试金（见附录B）。

注：铅扣低于30 g可能表明捕收效率低，而大于45 g则表明可能含有较多的铜和其他贱金属。

6.5.6灰吹

将灰皿（6.3.4）在马弗炉（6.3.2）中预热至900 ℃，然后将铅扣（6.5.5）置于灰皿中，在马弗炉最低温度约860 ℃下进行灰吹，马弗炉有恒定的空气流量。

依据熔炉条件和灰皿类型，例如骨灰皿灰吹温度通常在820 ℃。

高温灰吹会引起银损失更大，低温灰吹会引起合金粒“冻结”，不能完全灰吹。灰吹过程中银的损失率取决于灰吹条件，建议根据附录E测定银的损失率。取出灰皿冷却，小心取出合粒，并刷去粘附的杂质。将合金粒轻轻地锤成薄片，置于30 mL瓷坩埚中。

注1：如果只测定金，在铅只剩下直径约10 mm（大约80%铅吸收）后，炉温可以升至900 ℃完成灰吹。

注2：可以用试管代替瓷坩埚。

注3：如果合粒中银金的比例大于2.5：1，银可用重量法测定。重量法即为：在微量天平上称合粒，精确到1 μg（*m*0）,然后按6.5.8步骤进行分金，并且根据附录G测定分金液和洗液中的杂质。

注4：如果合粒太小，在熔融前加1 mg钯，在这种情况下，钯粒中金银按6.5.9步骤进行溶解及测定。

6.5.7灰皿、熔渣再处理

用粉碎机（6.3.13）破碎灰皿和熔渣约20 s，使物料粒度均在150 μm以下。

如果使用镁砂灰皿，建议灰皿与渣分别处理。

注1：研磨时间长会引起物料结块和磨机发热。

注2：研磨不同试样时，可以用碎玻璃或石英砂清洗粉碎机。

充分混合磨碎的残余物与熔剂，熔剂的典型用量见表8。

表8 残余物再处理熔剂的用量

|  |  |
| --- | --- |
| 熔剂组分 | 质量g |
| 氧化镁灰皿 | 骨灰皿 |
| 碳酸钠（6.2.1） | 50～60 | 40 |
| 氧化铅（6.2.2） | 50～60 | 45 |
| 二氧化硅（6.2.3） | 50～60 | 20 |
| 淀粉（6.2.5） | 4 | 2～3 |
| 硼砂（6.2.6） | 30～50 | 15 |
| 碳酸钠（6.2.1） | 50～60 | 40 |

淀粉的典型质量依据表8，其加入量宜能使铅扣在30 g～50 g之间。混合灰皿和熔渣，按表8入加熔剂，其总质量可能超过火试金坩埚的容量或者再融合反应可能非常剧烈，以至于融合可能会起泡，此情况下，允许均分熔渣分别在两个坩埚熔融。所获铅扣宜分别灰吹或一起熔化，一起灰吹。

将混合料置于原试金坩埚中。按6.5.5步骤进行熔融，弃去坩埚和渣。按6.5.6步骤进行灰吹，得到二次试金合粒，弃去灰皿。

6.5.8合粒中金的测定

加入10 mL硝酸（6.2.8）至盛有合粒的瓷坩埚中，在电热板上低温加热20 min或直到反应停止。

当用热稀硝酸处理合粒时，如果合粒中银与金的比例超过2.5:1时，银将要开始溶解。随着合粒中银含量增加，溶解速率还会更快。宜通过进一步稀释硝酸和缓慢加热来阻止合粒的剧烈反应，避免金的碎裂。如果银与金的比例小于2.5:1 ，则表示热稀硝酸分金失败。合粒将重新分金（见附录D）。

在分金操作中，如果金粒有破碎的可能，建议用硫酸分金（见附录F）。

用倾泻法小心将溶液倒入200 mL烧杯中，再加入15 mL热硝酸（6.2.8）至瓷坩埚中，继续低温加热至分金完全，宜用约25 min。小心将溶液倒至上述200 mL烧杯中，以倾泻法用热水冲洗坩埚和金4次，每次15 mL。收集所有冲洗溶液至同一200 mL烧杯中。保留溶液，按6.5.10规定测定银。在电热板上烤干瓷坩埚中的金。置坩埚于马弗炉（6.3.2）中使金退火至暗红色，约5 min。冷却，称金，用 μg表示，精确至1 μg(*m*1)。

如果金质量小于50 μg，建议金的溶解和测定按6.5.9进行，也可选择重复熔融和灰吹，然后不用分金直接按6.5.9测定合粒中的金和银量，这两种方法在分金时，金易碎裂，特别是当银量大于7500 μg时，不能使用。

保留合粒，溶解并测定其中的银。按6.5.9条进行，也可通过合并几个试样得到的合粒来测定银量。

注1：分金过程中不含氯离子非常必要，否则一些金将会溶解。

注2：判断在分金后的冲洗溶液中是否存在金粒子，可以通过缓慢蒸发溶液至2 mL～3 mL，然后按6.5.9规定来测定。

注3：如果微量天平精度为0.1 μg，重量法的范围可延伸至5μg，称金精确到0.1μg（m1）。

分金过程中硝酸会除去合粒中的铂和钯，如果要测定合粒中这些元素的含量，按一定比例在标准溶液中增加铂、钯，按6.5.9规定进行测定；如果单个合粒中元素含量很低，用AAS或ICP无法测定时，宜通过合并几个同样试样的合粒进行测定。

6.5.9二次合粒和空白中金、银及金粒中银的测定

如果金质量小于50 μg，首次和二次合粒宜合并处理，将合粒或金粒移至瓷坩埚中，加入2 mL硝酸（6.2.7），在电热板或约98 ℃的砂浴中温热，加入6 mL盐酸（6.2.11），继续加热溶解金。如果需要，还可以再加入2 mL硝酸（6.2.7）。将以上溶液或按附录C制备加热至近干。溶液不宜蒸干，否则金会固化。取下，冷却，加入10 mL盐酸（6.2.11），混匀或搅拌使盐类溶解。移入50 mL容量瓶中，加10 mL盐酸（6.2.11），用水稀释至刻度，混匀。

根据银的质量分数（见附录K），稀释银的浓度到标准曲线（6.2.15.1）范围内，宜保持盐酸（6.2.11）酸度为40%。于原子吸收光谱仪测量试液和金、银标准溶液吸光度，测定条件见表9，仪器宜优化消除干扰以便获得最大的灵敏度，使吸光度和浓度尽可能满足线性关系。

表9 原子吸收光谱仪推荐条件

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 参数 | 金 | 银 |
| 火焰 | 空气/乙炔（氧化性火焰） |
| 波长 | 242.8 nm | 328.1 nm |
| 灯电流 | 4 mA | 5 mA |
| 背景校正 | 开 | 关 |
| 提升量 | 以获得最大吸光度为最佳 |
| 积分时间 | 3 s |
| 积分次数 | 5 |
| 5μg/mL标准溶液吸光度 | 0.17 | 0.55 |

测定试液和标准溶液三次，计算精确到三位有效数，吸光度的波动不超过0.003。否则，重新测定。为了清洁喷雾系统，在两次测量之间建议吸入洗液。洗液配制：在400 mL的水中小心加入500 mL盐酸（6.2.11）和100 mL硝酸（6.2.7）。

根据标准溶液中金和银含量来绘制标准溶液吸光度与浓度工作曲线。然后根据工作曲线查出试液中相应的金和银的含量，以μg /mL表示。用公式（9）计算：

*m*a=*ρ*×TDF …………………………（9）

式中：

*ρ*—金和银的质量浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

TDF—总稀释倍数。

 也可用ICP（6.3.11）测定金和银，在波长242.8 nm处测金，在波长328.1 nm处测定银。仪器宜优化消除干扰以便获得最大的灵敏度，使吸光度和浓度尽可能满足线性关系。为了提高精度，建议同时用内标校正，通常用钇作内标。

在AAS或ICP测定过程中，试液和标准溶液宜具有同样的温度和酸度。

6.5.10 分金溶液中银量的测定

注1：适用于银与金比率大于2.5:1和按6.5.8步骤从金中分离的银。

注2：也可采用重量法测定银量，用本法时分金液和洗液中杂质的测定见附录G。

加热6.5.8保留的分金溶液和洗液，蒸发至约20 mL，冷却，加入2 mL硝酸（6.2.8）。移至100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。如果溶液混浊，逐滴加入硫脲溶液（6.2.12），摇动直至溶液清亮，并过量2 mL，稀释至刻度。

根据银的质量分数（见附录K），稀释银的浓度到标准曲线范围内，宜保持硝酸（6.2.7）酸度为10%，于原子吸收光谱仪测量试液和银标准溶液（6.2.15.2）吸光度，作为指导，测定条件建议使用表9，但仪器宜优化消除干扰以便获得最大的灵敏度，使吸光度和浓度尽可能满足线性关系。

测定试液和标准溶液三次，计算精确到三位有效数字，吸光度的波动不超过0.003。否则，重新测定。

以浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制工作曲线。然后根据工作曲线查出试液中相应的银浓度，以μg /mL表示。按公式（9）计算*m*a（单位：μg）。

也可用ICP（6.3.11）在波长328.1 nm处测定银。仪器宜优化消除干扰以便获得最大的灵敏度，使吸光度和浓度尽可能满足线性关系。为了提高精度，建议同时用内标校正，通常用钇作内标。

在AAS或ICP测定过程中，试液和标准溶液宜具有同样的温度和酸度。

6.6试验数据处理

6.6.1金的质量分数

试料中金的质量分数（*w*Au），以g/t表示，按公式（10）计算。

  ………………（10）
式中：

*m*1—合粒中的金的质量（重量法或原子吸收光谱法测定），单位为微克（μg）；

*m*2—第二次合粒中回收的金的质量，单位为微克（μg）；

*m*B＋*m*BR—空白试验和补正空白试验中金质量之和，单位为微克（μg）；

*m*5—金粒中保留银的质量（在使用AAS得出*m*1 的情况下，*m*5*=*0），单位为微克（μg）；

*m*W—分金液和洗液中金的质量，单位为微克（μg）；

*m*—试料的质量，单位为克（g）；

*H*—试料的吸湿水分，以占试料量的百分数表示（在试料预干燥情况下，*H*＝0）。

6.6.2银的质量分数

试料中银的质量分数（*w*Ag），以g/t表示，按公式（11）计算。

： ………………（11）

式中：

*m*3—分金液和洗液中银的质量，单位为微克（μg）；

*m*4—残余物中回收银的质量，单位为微克（μg）；

*m*B＋*m*BR—空白试验和补正空白试验中银质量之和，单位为微克（μg）；

*m*5—金粒中保留的银的质量，单位为微克（μg）；

*m*—试料的质量，单位为克（g）；

*H*—试料的吸湿水分，以占试料量的百分数表示（在试料预干燥情况下，*H*＝0）。

如果灰吹过程中银回收不完全，试料中银的含量需要校正(见附录E)。

如果银的测定不是按照6.5.10的过程，而是由重量法计算，试料中银的质量分数（*w*Ag），以g/t表示，按公式（12）计算：

 …………………（12）

式中：

*m*0—合粒的质量，单位为微克（μg）；

*m*1—合粒中金的质量（重量法或原子吸收光谱法测定），单位为微克（μg）；

*m*4—残余物中银的质量, 单位为微克（μg）；

*m*B＋*m*BR—空白试验和补正空白试验中银质量之和，单位为微克（μg）；

*m*5—金粒中银的质量，单位为微克（μg）；

*m*imp —分金液和洗液中杂质的质量（见附录G），单位为微克（μg）；

*m*—试料的质量，单位为克（g）；

*H*—试料的吸湿水分，以占试料量的百分数表示（在试料预干燥情况下，*H*＝0）。

如果灰吹过程中银回收不完全，试料中银的含量需要校正（见附录E）。

6.7精密度|

6.7.1精密度的表示

分析方法的精密度以下式表示：

金：

 ………………………（13）

 ………………………（14）

银：

 ………………………（15）

 ………………………（16）

式中：

‾*x*—试料中金或银量平均值，单位为克每吨（g/t）；

*S*r—金或银实验室内标准偏差，单位为克每吨（g/t）；

*S*L—金或银实验室间标准偏差，单位为克每吨（g/t）。

注：附加信息见附录L。

6.7.2获取最终结果的方法（见附录H）

按附录H流程图，从平行结果*x*1和*x*2中求出下列结果：

两组结果的平均值 ‾*x* ＝（x1+x2）/2 …………………………（17）

实验室内标准偏差

金的测定*S*r＝0.0044‾*x*＋0.2422 ……………………………（18）

银的测定*S*r＝0.0075‾*x*＋0.9688 ……………………………（19）

重复性极限*r=2.8Sr* ……………………………（20）

6.7.3实验室间的精密度

实验室间精密度是假定所有实验室采取同样步骤的前提下，用来确定两个或两个以上实验室报告结果的一致性。按下式计算：

最终结果的平均值μ1,2＝（μ1＋μ2）/2 …………………………（21）

实验室间标准偏差

金的测定*S*L＝0.0084μ1,2＋0.2651 ……………………………（22）

银的测定*S*L＝0.0109μ1,2＋2.1558 ………………………………（23）

实验室内标准偏差

金的测定*S*r＝0.0044μ1,2＋0.2422 ………………………………（24）

银的测定*S*r＝0.0075μ1,2＋0.9688 ………………………………（25）

允许差  ……………………………（26）

范围*E*＝∣*μ*1+*μ*2∣ ………………………………（27）

式中：

*μ*1—实验室1报告的金或银的最终结果，单位为克每吨（g/t）；

*μ*2—实验室2报告的金或银的最终结果，单位为克每吨（g/t）。

如果E≤P，则最终结果一致、有效。

6.7.4准确性检查

6.7.4.1 通则

标准样品（CRM）可以用来校核分析方法的准确度。方法步骤与本文件的6.5相同，当精密度确认后，最终试验结果可与标准值Ac对比，有下列两种可能：

∣*μ*c－*A*c∣≤*C* ………………………………（28）

此情况表示报告结果与标准值无显著性差异。

∣*μ*c－*A*c∣＞*C* ………………………………（29）

此情况表示报告结果与标准值有显著性差异。

式中：

*μ*c—标准样品中金或银的测试结果，单位为克每吨（g/t）；

*A*c—标准样品金或银的含量标准值，单位为克每吨（g/t）；

*C*—依据9.4.2规定的标准样品类型确定的金或银的质量分数常数值，单位为克每吨（g/t）。

6.7.4.2 CRM或RM标准样品

宜根据ISO 35（指南）来制备和定值标准样品。

6.7.4.2.1多个实验室定值标准样品

金或银常数*C*（见6.7.4.1），以g/t表示，按公式（30）计算：

  ………………………………（30）

式中：

*S*2｛*A*C｝—定值方差；

*n* —重复测定次数。

6.7.4.2.2单个实验室定值标准样品

金或银常数*C*（见6.7.4.1），以g/t表示，按公式（31）计算：

  ………………………………（31）

注：建议不使用该种标准样品，除非CRM标准样品是一个无偏差定值。

7 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；

—— 测定中观察的异常现象；

—— 试验日期。

附录A

（规范性）

预干试料的制备和质量测定方法

A.1 通则

本附录规定了硫化铜精矿分析中预干试料的制备和质量测定方法。

本附录适用于吸湿水分范围为0.05 %～2 %的不易氧化的硫化铜精矿。

A.2 原理

试料在105 ℃±5 ℃的烘箱中干燥，然后称量和用于分析，这样就不需要校正吸湿水分。

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和所有其他实验室化学品时，必须遵循国家法律法规，应寻求专家的建议，确定适当，有效，职业健康，安全和环保的处置方式。

A.4 仪器

A.4.1 分析天平，感量0.1 mg。

A.4.2 称量皿：由玻璃或硅或其他耐腐蚀金属制成，具有密封盖。对于质量较小的试料（质量小于3 g）时，称量皿质量总和也应小（即小于20 g）。

A.4.3 烘箱，能保持温度105 ℃±5 ℃。

A.5 试验步骤

A.5.1 称量皿的准备

将称量皿及其盖子（A.4.2）放入烘箱（A.4.3）中，在105 ℃±5 ℃烘1 h，使其干燥。然后将称量皿和盖移至干

燥器中，冷却至室温。

A.5.2 试料

 称重干燥的称量皿和盖（A.5.1），立即加入适量的试样。这里不需要确定试料和称量皿的准确总质量。

A.5.3 干试料质量的测定

将盛有试料的称量皿和密封盖移至烘箱（A.4.3）中，在105 ℃±5 ℃烘2 h。2 h后，从烘箱中取出称量皿并盖上密封盖，置于干燥器中冷至室温。取出称量皿和密封盖，轻轻开盖后，立即关上，然后称重，精确至0.1 mg，质量为*m*6。将试料置于合适的分析容器中，立即称重空的称量皿和密封盖，记录为*m*7，精确至0.1 mg。对于未知特性的硫化铜精矿，建议在105 ℃±5 ℃再次烘干2 h，称量称量皿、试料和密封盖，质量为*m*ˊ6，精确至0.1 mg。如果*m*6－*m*ˊ6的差值不大于0.5 mg，则表示试料质量不变。否则干燥和称重再次重复进行。

A.6 干试料质量的计算

干试料质量*m*8，单位为g，按公式（A.1）计算：

*m*8*＝m*6*－m*7 （A.1）

式中：

*m*6—称量皿、试料和密封盖的总质量，单位为克（g）；

*m*7—称量皿和密封盖的总质量，单位为克（g）；

干试料质量用来计算干试样中元素含量时，不需要进行吸湿水分修正。

附录B

（规范性）

预熔融

B.1 通则

依据试样的还原能力，决定配料中硝酸钠或硝酸钾等氧化剂的用量。进行预熔融是为了保证试验熔化完成后铅扣质量在30 g～45 g之间。

B.2 步骤

将试料与熔剂组分混合（典型熔剂组分见表X），按6.5.5规定进行熔融，熔融后称重铅扣质量。如果铅扣小于30g或大于45g，可以通过下列途径来调节熔融物氧化或还原性。

a）增加1 g硝酸钾可以减少4 g铅扣质量；

b）试料质量变化会影响铅扣大小，通常试料中1g硫会增加近19 g铅扣质量；

c）对焙烧样或其他不够30g铅扣的样品，可以通过加入淀粉以增加配料中还原剂。淀粉应与配料中的其他组分充分混合（一般，1 g淀粉约增加近10 g～12 g铅扣质量）。

附录C

（规范性）

空白测定

C.1 通则

空白试验是测定分析试剂尤其氧化铅中金和银含量的方法。建议空白试验与分析测试平行进行（测定2次）。

C.2 步骤

将淀粉与熔剂充分混匀（典型熔剂组分见表X），其中硝酸钾（6.2.4）宜不加，淀粉通常为3 g~4 g以获得30 g ~40g 的铅扣。

按6.5.5～6.5.7进行空白测定，合并空白合粒和第二次合粒，按6.5.9测定空白溶液中金和银的质量浓度。

附录D

（规范性）

加银分金

D.1 通则

为了保证合粒分金完全，银与金的比例应超过2.5:1。合粒中银、金比率如达不到要求，或者是当金含量超过30%时不易分离。如果用AAS或ICP测定银，银应该在分金前测定。所以金银有必要分开测定。金宜根据此附录分金的步骤进行，银根据6.5.9中溶解方法测定。

如果用重量法测定银，要在分金前对贵金属合粒称重。按照此附录进行分金，按照6.5.8中步骤分离，按照附录G冲洗金粒，在收集分离后的溶液中测定杂质含量。

注1：如果已知银与金比率不到2.5:1，则可以在初熔化前加入适量银以保证银、金比率4：1。

注2：如果金的质量小于50 μg，合粒不需要分离就能溶解，金银含量可以按7.9步骤测定。此种情况下，不需要分金。

如果试料中银的质量小于7500 μg，那么银宜根据6.5.9测定，也不需要分离。因此20 g的试料对测银是过量的，因为银的含量超过325 g/t。

D.2 步骤

分金前称重合粒（*m*0）。

加入足量银（6.2.10），以使银与金比例达到4:1。

用0.5 g铅箔（X.X）把贵金属粒和银包裹在一起，按6.5.6步骤灰吹获得富银合粒。取出合金粒，清除粘附杂质，轻轻压扁，按6.5.8步骤测定金含量。

附录E

（规范性）

在灰吹过程中银挥发损失的测定

E.1 通则

灰吹过程中银的损失取决于马弗炉的条件（详见6.5.6）。建议先测定灰吹过程中银的损失，再决定马弗炉的测试条件。

如果不知道总的回收率，需要校正试样中银的质量分数。

E.2 步骤

称取和试料中相同量的银（6.2.10），用40 g铅箔（6.2.9）包裹起来，按照6.5.6步骤进行灰吹得到银的合粒，按照6.5.7步骤处理灰皿，得到二次合粒，将合粒与二次合粒合并在瓷坩埚中。

加入10 mL硝酸（6.2.8）于瓷坩埚中，在电热板（6.3.13）中缓慢加热20 min，直到反应停止。

按照6.5.10步骤测定溶液中银的浓度。

E.3 灰吹过程中银损失的计算

灰吹过程中银损失以*L*Ag计，数值以%表示，按公式(E.1)计算：

 ………………………………………(E.1)

式中：

 *m*1—溶液中银的质量，单位为微克（μg）；

  *m*—称取的银的质量，单位为微克（μg）。

E.4 试料中银含量的校正

如果灰吹过程中银没有获得足够的回收率，那么银的含量需用下式校正，试料中银的质量分数(*w*′Ag)以g/t表示：

 ……………………………………………(E.2)

式中：

 *w*Ag—公式（12）计算出来的银的质量分数，单位为克每吨（g/t）；

 *L*Ag—公式（E.1）计算得到的银损失系数，%。

附录F

（规范性）

硫酸分金

F.1 通则

在分金操作中，如果金粒有破碎的可能，建议用硫酸分金。

F.2 试剂

F.2.1 硫酸（*ρ*20 =1.84 g/mL），氯离子含量＜0.5 μg/mL。

F.2.2 硫酸（1+5）：边搅拌边缓慢加200 mL硫酸（F.2.1）至1000 mL水中。

F.3 仪器

分金烧瓶 （60 mL）。

F.4 试验步骤

将6.5.6得到的合粒置于分金烧瓶中，加入5mL～20 mL的硫酸（F.2.1）。缓慢加热5 min～10 min溶解银。

注1：确保在分金过程中不引入氯离子，否则，部分金会溶解。

当用热硫酸处理合粒时，银开始溶解。如果合粒中银金比例超过2.5:1，合粒银的溶解速率会随银的含量增加而加快。宜采用进一步稀释硫酸和缓慢加热以防止合粒的剧烈反应和金粒的破碎。如果合粒中银金比例小于2.5:1，热硫酸分金就会失败，合粒宜加银分金（见附录D）。

冷却后，用倾注法小心将溶液倒入200 mL烧杯中，防止损失。

用10 mL～20 mL的硫酸（F.2.2）洗涤分金烧瓶和金粒，再用10 mL～20 mL的热水洗涤，收集所有洗液于同一个200mL烧杯中。

保留溶液，用步骤6.5.10测定银。

按6.5.10测定银时，其校准溶液和试液有同样的硫酸浓度。

注2：如果在分金溶液和洗液中含有金颗粒，可以将溶液蒸至2 mL～3 mL，再按6.5.9步骤测定金。

用水装满分金烧瓶，瓶口处盖上30 mL的瓷坩埚。将烧瓶倒置，使金沉入坩埚中。移走烧瓶，小心弃去坩埚中的水。在电热板上加热瓷坩埚，将金粒烘干。将坩埚置于马弗炉（6.3.2）退火约5 min，使金变至暗红色。冷却称重，精确至1μg（*m*1）。如果金质量小于50 μg，建议按照步骤6.5.9将金溶解测定。或选择重新熔融和灰吹，然后溶解合粒，不分金而按照6.5.9步骤直接测定金和银的含量。然而，此方法不适用于试料中银含量大于7500 μg的情况。

如果天平的灵敏度可以达到0.1 μg，那么重量法的应用范围可以扩至测定5 μg金量。此情况下，称重金粒，精确至0.1 μg（*m*1）。

集中保留同一样品的所有称重过的金粒来测定其中的银含量，按照6.5.9步骤溶解和测定银的质量浓度。

用硝酸分金时，铂和钯与金粒分离，如果需要测定其中铂钯的含量，按照6.5.9中的步骤增加标准溶液中相应的铂、钯含量来测定。如果单个金粒中铂钯的含量不能达到AAS或者ICP的检出限，宜通过合并几个同样试样的合粒进行测定。

附录G

（规范性）

分金溶液和洗液中杂质的测定

G.1 通则

如果样品中银的含量较高，建议用重量法可以精确测定银。用此方法测定时，有必要使用本附录的方法测定分金溶液和洗液中杂质含量。

G.2 试剂

G.2.1 盐酸(1+1)：边搅拌边缓慢加500 mL的盐酸(4.11)至500 mL水中。

G.2.2 纯铋（*w*Bi≥99.99%）。

G.2.3 纯铅（*w*Pb≥99.99%）。

G.2.4 纯钯（*w*Pd≥99.99%）。

G.2.5 纯铂（*w*Pt≥99.99%）。

G.2.6 氧化镁（*w*MgO≥99%）。

G.2.7 碳酸钙（*w*CaCO3≥99.99%）。

G.2.8 标准溶液：在测定时，标准溶液的配制应该与试液具有相同的环境温度。

G.2.8.1 铋标准贮存溶液A：称取0.5000 g纯铋（G.2.2）于100 mL烧杯中，精确至0.1mg。加入20 mL的硝酸（6.2.8），加热溶解。冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含500μg铋。

G.2.8.2 铋标准溶液B：移取10.00mL铋标准贮存溶液A（G.2.8.1）至250 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含20 μg铋。

G.2.8.3 铅标准贮存溶液A：称取0.5000 g纯铅（G.2.3）于100mL烧杯中，精确至0.1 mg。加入20mL的硝酸（6.2.8），加热溶解。冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含500μg铅。

G.2.8.4 铅标准溶液B：移取10.00 mL铅标准贮存溶液A（G.2.8.3）至500 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含10 μg铅。

G.2.8.5 钯标准贮存溶液A：称取0.1000 g纯钯（G.2.4）到100 mL烧杯中，精确至0.1 mg。加入10 mL混合酸（6.2.13），加热溶解。冷却，移入500 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含200 μg钯。

G.2.8.6 钯标准溶液B：移取10.00 mL钯标准贮存溶液A（G.2.8.5）至200 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含10 μg钯。

G.2.8.7 铂标准贮存溶液A：称取0.1000 g纯铂（G.2.5）于100mL烧杯中，精确至0.1 mg。加入10 mL的混合酸（6.2.13），加热溶解。冷却，移入100 mL容量瓶中，加水至近刻度，混匀，冷至室温；加水至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含1000 μg铂。

G.2.8.8 铂标准溶液B

移取10.00 mL铂标准贮存溶液A（G.2.8.7）至200 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含50 μg铂。

G.2.8.9 镁标准贮存溶液A：称取0.829 g氧化镁（G.2.6）于100 mL烧杯中，精确至0.1 mg。加入20 mL的盐酸（G.2.1），加热溶解。冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含500 μg镁。

G.2.8.10镁标准溶液B：移取10.00 ml镁标准贮存溶液A（G.2.8.9）至1000 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含5 μg镁。

G.2.8.11 钙标准贮存溶液A：称取1.249 0 g碳酸钙（G.2.7）于100 mL烧杯中，精确至0.1 mg。加入20 mL的盐酸（G.2,1），加热溶解。冷却，移1000 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含500 μg钙。

G.2.8.12 钙标准溶液B：移取10.00ml钙标准贮存溶液A（G.2.8.11）至250 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。此溶液1 mL含20 μg钙。

G.2.9 铋、铅、钯、铂、镁、钙混合标准溶液：在测定时，标准溶液的配制应该与试液具有相同的环境温度。

移取0 mL，1.00 mL，2.00 mL，3.00 mL和5.00 mL的铋标准溶液（G.2.8.2），铅标铋标准溶液（G.2.8.4），钯标准溶液（G.2.8.6），铂标准溶液（G.2.8.8），镁标准溶液（G.2.8.10）和钙标准溶液（G.2.8.12）至一系列的50 mL单刻度容量瓶中。加5 mL的混合酸（6.2.13），用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。

此系列标准含Bi、Pb、Pd、Pt、Mg、Ca的浓度见表G.1，用时现配。

 表G.1系列标准溶液的浓度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准号元素 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Bi、Ca（μg/mL） | 0.0 | 0.40 | 0.80 | 1.20 | 2.00 |
| Pb、Pd（μg/mL） | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 1.00 |
| Pt（μg/mL） | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 5.00 |
| Mg（μg/mL） | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.50 |

G.3 试验步骤

将6.5.8中保留的分金溶液和洗液蒸发至干，加5mL混合酸（6.2.13），加热溶解。冷却，移入50 mL容量瓶中，用水稀释至近刻度，混匀，冷至室温；用水稀释至刻度，再次混匀。

吸取试液和铋、铅、钯、铂、镁、钙混合标准溶液（G.2.9），用原子吸收光谱仪（6.3.10）测定。仪器条件见表G.2，仪器宜优化消除干扰以便获得最大的灵敏度，使吸光度和浓度尽可能满足线性关系。

表G.2 原子吸收参数设定

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 参数 | 铋 | 铅 | 钯 | 铂 | 镁 | 钙 |
| 火焰 | 空气/乙炔（氧化焰） | N20/乙炔 |
| 波长 | 223.1 nm | 283.3 nm | 244.8 nm | 265.9 nm | 285.2 nm | 422.7 nm |
| 灯电流 | 10 mA | 5 mA | 5 mA | 10 mA | 4 mA | 10 mA |
| 背景校正 | 开 | 开 | 开 | 开 | 开 | 开 |
| 提升量 | 以获得最大吸光度为最佳 |
| 积分时间 | 3s |
| 积分次数 | 5 |
| 1μg/mL标准溶液的吸光度 | 0.02 | 0.04 | 0.05 | 0.003 | 0.15（0.1μgMg/mL） | 0.25 |

注1 ：分金液和洗液中这些元素如含量很低可以忽略。

注2 ：如果有氯化银沉淀，取上层清夜测定。

建议用清洗溶液[500 mLHCl（6.2.11）+100 mL硝酸（6.2.7）+400 mL水]在测定样品间隙清洗雾化系统。

绘制吸光度与浓度的校准曲线图，测定试液中铋、铅、钯、铂、镁和钙的浓度（μg/mL）。按公式（G.1）计算金属的量，以μg表示：

 *m*a=ρ×50………………………………………………………（G.1）

式中：

*ρ*—每种金属的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）。

将所有元素的测定值相加来计算分金溶液和洗液中总杂质的含量（*m*imp）。

也可以采用等离子体原子发射光谱仪（6.3.11）在相应的波长下来测定铋、铅、钯、铂、镁和钙的质量浓度，其特征波长分别为：铋223.06 nm，铅220.35 nm，钯340.46 nm，铂：214.42 nm，镁：279.55 nm，钙：393.37 nm。仪器宜优化消除干扰以便获得最大的灵敏度，使吸光度和浓度尽可能满足线性关系。

在用AAS或者ICP测定时，标准溶液的配制宜与试样溶液具有相同的酸度和环境温度条件。

附录H

（规范性）

接受试样分析值流程图（见6.7.2）

否

是

否

是

测定X1,X2

|X1,X2|≤r



是

是

X1,X2,X3公差≤1.2r

|X1,X2|≤1.2r



测定X3

测定X3,X4

测定X4

X1,X2,X3,X4公差≤1.3r



是

否

= X1,X2,X3,X4平均数

附录I

（资料性）

方法流程图

Au粒

否/是

6.5.8 金粒称重

否/是

Au＜50 μg

6.5.8 金粒称重

6.5.9 溶解金粒

按6.5.9 用AAS/ICP测定Au、Ag、Pd、Pt

.9 金粒分解

Au＜50 μg

Au粒

是是

AAS或ICP法

6.5.10 AAS/ICP测定银

6.5.8 分金

如果Ag＜7500μg，测定银

是

附录D 加银分金-测定金

是

Ag/Au＞2.5

6.5.8 分金

Ag/Au＞2.5

合并

是或者加1mgPd的情况

初次金属合粒

灰皿

熔渣

铅扣

Ag测定方法

否/是

加银分金

加1 mg铂

加银

金属合粒太小，不易获得

6.5.4 配料准备

6.5.5 初熔

6.5.6 灰吹

Au＜50 μg

Ag＜7500 μg

6.5.7残余物再处理

二次金属合粒

6.5.6重量法合粒称重

6.5.9 溶解合粒

否

不加银分金

6.5.9 AAS/ICP测定Au、Ag

按照附录G测定杂质含量

初始合粒

Ag溶液

否

附录J

（资料性）

焙烧方法

F.1 通则

如果试料中砷含量大于2%，将影响灰吹。下列焙烧过程会将砷与硫一起挥发。

F.2 步骤

至烘烤盘中，首先将焙烧皿用氧化铅涂层以防粘附，然后称取试料（6.4.2），并将试料均匀的铺在涂层上。

置焙烧皿于马弗炉（6.3.2），在450℃下保持2h，逐步将马弗炉的温度升至600 ℃，再加热近2 h，在焙烧过程中，每30 min搅拌一次试料。

从马弗炉中取出焙烧皿，冷却。在氧化铅涂层上，将试料与表7所列助熔剂充分混合。

确定配料中淀粉量后，按6.5.5步骤熔融。

附录K

（资料性）

测定分金溶液和残渣中测定银量的稀释指南

测定分金溶液和残渣中测定银量的稀释指南见表K.1和K.2。

表K.1 6.5.9测试溶液中金和银

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试料中金的质量μg | 试料中银的质量μg | 原体积mL | 分取的体积ml | 最后体积mL | 总稀释系数 |
| ＜50 | ＜250 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| — | 250～500 | 50 | 20 | 50 | 125 |
| — | 500～1200 | 50 | 10 | 50 | 250 |
| — | 1200～2400 | 50 | 10 | 100 | 500 |
| — | 2400～4800 | 50 | 10 | 200 | 1000 |
| — | 4800～7500 | 50 | 10 | 500 | 2500 |

表K.2 6.5.10测试溶液中的银

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试料中银的质量μg | 原体积mL | 分取的体积mL | 最后体积mL | 总稀释系数 |
| ＜500 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 500～1000 | 100 | 20 | 50 | 250 |
| 1000～2000 | 100 | 20 | 100 | 500 |
| 2000～4000 | 100 | 10 | 100 | 1000 |
| 4000～8000 | 100 | 10 | 200 | 2000 |
| 8000～20000 | 100 | 10 | 500 | 5000 |
| 20000～40000 | 100 | 10 | 1000 | 10000 |

注：试料中金和银的质量是根椐试料的质量和金和银的含量计算得出。

附录L

（资料性）

精密度方程的推导

L.1 引言

本方法（原国际标准）有5个国家的16个实验室参与试验工作，有5个铜精矿样品用于金或银含量测定，金含量范围0.3 g/t～200 g/t,银含量范围60 g/t～680g/t。按ISO5725-2：1994《试验方法的精密度－多个实验室测定标准方法的重复性和再现性》标准要求来设计试验方案测定重复性和实验室内、实验室间再现性。

L.2 试验方案的设计

设计试验方案以最大限度获取信息。每个实验室选择两个样品，而每个样品独立分析两次。

L.3 试验样

方案选择5个铜精矿，这些样品的化学成分见表L.1。

L.4 统计计算

统计计算如图L.1所示。统计计算主要结果见表L.2和表L.3。精密度估算值（*S*r 、*S*L 、*r*和*p*）与相应样品的平均值对应关系曲线见图L.2中（金测定）和图L.3（银测定）。这些精密度回归方程与相应样品的平均值对应关系计算见表L.2和L.3。

表L.1 铜精矿样品化学成分

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 样品编号 |
| 2001-Cu-1 | 2001-Cu -2 | 2001-Cu -3 | 2001-Cu -4 | 2001-Cu -5 |
| Cu %(m/m) | 33 | 24 | 37 | 26 | 37 |
| Pb %( m/m) | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 4 | 0.02 |
| Zn %( m/m) | 0.2 | 0.06 | 0.1 | 4 | 0.08 |
| Au g/t | 54 | 53 | 0.9 | 0.4 | 200 |
| Ag g/t | 69 | 62 | 120 | 670 | 590 |
| S %( m/m) | 27 | 27 | 27 | 32 | 21 |
| As %( m/m) | ＜0.02 | 0.04 | 0.08 | ＜0.02 | 0.1 |
| Sb %( m/m) | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 | 0.1 | ＜0.02 |
| Sn %( m/m) | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 |
| Bi %( m/m) | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 |
| Fe %( m/m) | 22 | 23 | 20 | 28 | 16 |
| SiO2 %( m/m) | 10 | 16 | 9 | 2 | 11 |
| Al2O3 %( m/m) | 2 | 4 | 2 | 0.4 | 1 |
| CaO %( m/m) | 0.6 | 1 | 0.7 | 0.09 | 9 |
| MgO %( m/m) | 0.5 | 0.6 | 0.1 | 0.09 | 1 |
| Cd %( m/m) | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 |
| Ni %( m/m) | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 |
| Co %( m/m) | ＜0.02 | ＜0.02 | ＜0.02 | 0.02 | 0.02 |

给出原始数据和回归线图

报告

使用两种方差分析计算的精密度

在一定水平下精密度回归

两种方法方差分析

试样均匀性？

汇总每个实验室提交的结果

统计分析离群值

？

剔除离群值群值

发现离群值

？

一种方法方差分析

原始数据

化学分析离群值？

剔除离群值

统计分析离群值

？

剔除离群值

　　　　　　　　　　　　 是

否

 是

 否

 是

 否 是

否

 是

 否

 图L.1国际试验中分析数据统计计算流程图

表L.2 铜精矿样品精密度主要值－金

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样号 | *k0* | *k* | *no* | *n* |  | *r* | *p* | *Sr* | *SL* | *SL/Sr* |
| 2001-Cu-12001-Cu-22001-Cu-32001-Cu-42001-Cu-5 | 1111111111 | 118111011 | 4332433941 | 4335433941 | 53.80053.6180.8220.298198.371 | 2.1781.9320.2070.1162.734 | 3.3992.5800.4310.2375.436 | 0.7790.6900.0740.0410.976 | 1.0820.7820.1450.0791.814 | 1.3911.1331.9571.9161.858 |
| 回归方程： 相关系数*r*＝0.0123 ‾*x* ＋0.6781 0.8331*p*＝0.0250 ‾*x* ＋0.8791 0.9365*Sr*＝0.0044 ‾*x* ＋0.2422 0.8331*SL*＝0.0084 ‾*x* ＋0.2651 0.9494k0参加实验室的总数；*K* 用于精密度计算参加实验室的数量；*n0* 分析结果的总数；用于精密度计算分析结果的数量； 样品中金的质量分数的总平均值，单位为克每吨（g/t）；*r* 实验室内允许偏差（重复性），单位为克每吨（g/t）；*P* 实验室间允许偏差，单位为克每吨（g/t）；*Sr* 实验室内标准偏差，单位为克每吨（g/t）；*SL* 实验室间标准偏差，单位为克每吨（g/t）；‾*x*样品中金的质量分数平均值，单位为克每吨（g/t）。 |

表L.3:铜精矿样品精密度主要值－银

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *k0* | *k* | *no* | *n* |  | *r* | *p* | *Sr* | *SL* | *SL/Sr* |
| 2001-Cu-12001-Cu-22001-Cu-32001-Cu-42001-Cu-5 | 1111111111 | 109101010 | 4343434241 | 3936393839 | 70.2564.34127.33681.97581.95 | 4.1393.0596.51916.75915.056 | 6.9716.98513.82527.24928.164 | 1.4781.0932.3285.9865.377 | 2.2602.3724.6558.7639.312 | 1.5292.1712.0001.4641.732 |
|  回归方程： 相关系数*r*＝0.0210 ‾*x* ＋2.7127 0.9926*p*＝0.0338 ‾*x* ＋6.3231 0.9715*sr*＝0.0075 ‾*x* ＋0. 9688 0.9926*sL*＝0.0109 ‾*x* ＋2.1558 0.9642*k0* 参加实验室的总数；*K* 用于精密度计算参加实验室的数量；*n0* 分析结果的总数；*n* 用于精密度计算分析结果的数量； 样品中银的质量分数的总平均值；*r*  实验室内允许偏差（重复性），单位为克每吨（g/t）；*P* 实验室间允许偏差，单位为克每吨（g/t）；*Sr* 实验室内标准偏差，单位为克每吨（g/t）；*SL* 实验室间标准偏差，单位为克每吨（g/t）；‾*x* 样品中银的质量分数平均值，单位为克每吨（g/t）。 |



标引说明：

X—金质量分数的平均值（g/t）；

Y—精密度（g/t）。

图L.2 最小二乘法得出的金精密度与金平均含量的对应关系



标引说明：

X—银质量分数的平均值（g/t）；

Y—精密度（g/t）。

图L.3 最小二乘法得出的银精密度与银平均含量的对应关系