



中华人民共和国国家标准

GB/T 8152.10—2006/ISO 12740:1998(E)
代替 GB/T 8152.9~8152.10—1989

铅精矿化学分析方法 银量和金量的测定 铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法

Methods for chemical analysis of lead concentrates—
Determination of silver and gold content—Fire assay and
flame atomic absorption spectrometric method using scorification or cupellation

(ISO 12740:1998E, Lead Sulfide concentrates—
Determination of silver and gold content—Fire assay and flame
atomic absorptionspectrometric method using scorification or cupellation, IDT)

2006-08-24 发布

2007-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

GB/T 8152—2006《铅精矿化学分析方法》共有 10 个部分：

- GB/T 8152.1 铅精矿化学分析方法 铅量的测定 酸溶解 EDTA 滴定法；
- GB/T 8152.2 铅精矿化学分析方法 铅量的测定 硫酸铅沉淀 EDTA 返滴定法；
- GB/T 8152.3 铅精矿化学分析方法 三氧化二铅量的测定 铬天青 S 分光光度法；
- GB/T 8152.4 铅精矿化学分析方法 锌量的测定 EDTA 滴定法；
- GB/T 8152.5 铅精矿化学分析方法 砷量的测定 原子荧光光谱法；
- GB/T 8152.7 铅精矿化学分析方法 铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- GB/T 8152.9 铅精矿化学分析方法 氧化镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- GB/T 8152.10 铅精矿化学分析方法 银量和金量的测定 铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法；
- GB/T 8152.11 铅精矿化学分析方法 汞量的测定 原子荧光光谱法；
- GB/T 8152.12 铅精矿化学分析方法 镉量的测定 火焰原子吸收光谱法。

其中 GB/T 8152.6—1987《铅精矿化学分析方法 极谱法测定铋量》和 GB/T 8152.8—1987《铅精矿化学分析方法 二硫代二安替比林甲烷分光光度法测定铋量》不变。

本部分为第 1 部分。

本部分等同采用 ISO 13545:2000(E)《硫化铅精矿-铅含量的测定-酸溶解 EDTA 滴定法》(英文版)。

本部分等同翻译 ISO 13545:2000(E)。

为便于使用,本部分做了下列编辑性修改：

- a) 用小数点“.”代替在国际标准中作为小数点的逗号“,”；
- b) 用“本部分”代替“本国际标准”；
- c) 按中文习惯改动了标准名称；
- d) 删除了国际标准中封面、目次、前言和引言。

本部分代替 GB/T 8152.1—1987《铅精矿化学分析方法 Na₂EDTA 容量法测定铅量》，因为国际分析技术的发展,原标准已过时。与 GB/T 8152.1—1987 相比,有如下变动：

- a) 本部分由原国家标准仅测定硫酸铅中铅量的基础上,增加了滤液和不溶渣中的铅量的测定,提高了方法的准确性。
- b) 本部分增加了“范围”、“规范性引用文件”等规范性一般要素,并增加了“精密度”、“试验报告”等规范性技术要素,使标准文本更加完善。
- c) 取消了原国家标准中的附录 A《铋量超过铅量十分之一时铅量的测定》。
- d) 增加了附录 A《预干燥试料的制备与质量测定方法》、附录 B《试样分析结果可接受性评价流程图》、附录 C《精密度公式的推导》。

本部分附录 A 和附录 B 为规范性附录,附录 C 为资料性附录。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本部分由株洲冶炼集团有限责任公司负责起草。

本部分主要起草人:向德磊、曾凌云。

GB/T 8152.10—2006/ISO 12740:1998(E)

本部分由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——YB 495—1975；

——GB/T 8152.1—1987。

铅精矿化学分析方法

银量和金量的测定

铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法

1 范围

本部分规定了火试金和火焰原子吸收光谱法测定硫化铅矿中的银量和金量的方法。

本部分适用于铅含量 10%(质量分数)~80%(质量分数)的硫化铅矿中银量和金量的测定。

本部分测定范围:Ag:200 g/t~2000 g/t;Au:0.1 g/t~25 g/t。

2 规范性引用文件

本部分引用下列标准的有关条款。本部分发布时,这些标准均为有效版本。所有标准都会被修订,因此,鼓励依据本部分达成协议的各方尽可能使用这些标准的最新版本。IEC 和 ISO 的成员均持有现行有效的国际标准。

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—规范和试验方法

ISO 4787:1984 实验室玻璃器皿—容量玻璃器皿—使用方法和容量的测试

ISO 9599:1991 硫化铜、铅、锌精矿—分析样品中水分的测定—重量法

3 原理

3.1 铅析法

试料通过火法熔融,造渣。产生的铅扣质量减小到 2 g 至 5 g。

对初熔渣和造渣过程产生的渣进行重处理产生低银含量的铅扣,通过造渣,铅扣质量减少到 2 g 至 5 g。

两种铅扣用硝酸溶解,溶液过滤。溶解滤纸和金,用火焰原子吸收光谱法测定银和金。

3.2 灰吹法

试料通过火法熔融,灰吹,产生金银合粒。

对初熔渣和灰吹灰皿进行重处理产生另一个金银合粒。

两个金银合粒用硝酸溶解,溶液过滤。溶解滤纸和金,用火焰原子吸收光谱法测定银和金。

4 试剂

分析过程中,仅使用经认可的分析纯试剂和符合 ISO 3696 二级水标准的水。用 25% 的氨水溶液洗涤所有玻璃器皿。推荐在无氯环境下操作。

4.1 碳酸钠,无水。

4.2 氧化铅,分析纯,含 Ag<0.2 g/t,含 Au<0.01 g/t。

4.3 二氧化硅。

4.4 硝酸钾或硝酸钠。

4.5 面粉。

4.6 硝酸(ρ_{20} 1.42 g/mL, $\text{Cl} < 0.5 \mu\text{g/mL}$)。

4.7 硝酸洗涤液(5 mL/L)。

往 995 mL 水中小心加入 5 mL 硝酸(4.6)。

4.8 硝酸(250 mL/L)

往 1 500 mL 水中小心加入 500 mL 硝酸(4.6),边加边搅拌,冷却。

4.9 盐酸(ρ_{20} 1.16 g/mL~1.19 g/mL)。

4.10 硼砂,熔融无水四硼酸钠。

4.11 金属银($\text{Ag} \geq 99.99\%$)。

4.12 金属金($\text{Au} \geq 99.99\%$)。

4.13 王水

将 3 份盐酸(4.9)和 1 份硝酸(4.6)混合;用时配制。

4.14 氨水溶液:将 500 mL 氨水(ρ_{20} 0.89 g/mL)加到 500 mL 水中。

4.15 氯化钠

4.16 标准溶液

注:配制标准溶液的环境温度应与实际测定时的环境温度一致。

4.16.1 银标准溶液

4.16.1.1 银标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)。

称取 0.500 0 g 金属银(4.11)于 400 mL 烧杯中,加 100 mL 硝酸(4.8),加盖,微热溶解完全。继续加热除去氮的氧化物,冷却,转移到 500 mL 容量瓶中。用水稀释至刻度,混匀。溶液应储存于棕色瓶中。

4.16.1.2 银标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)

移取 20.00 mL 银标准溶液(4.16.1.1)于 200 mL 容量瓶中,加 40 mL 硝酸(4.8),稀释至刻度,混匀。溶液应储存于棕色瓶中。

4.16.1.3 银标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)

移取 20.00 mL 银标准溶液(4.16.1.2)于 200 mL 容量瓶中,加 40 mL 硝酸(4.8),稀释到刻度,混匀。溶液应现配现用。

4.16.2 金标准溶液

4.16.2.1 金标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$)

称取 0.100 g 金属金(4.12)于一 50 mL 烧杯中,加 5 mL 王水溶液(4.13),加盖,加热溶解完全。冲洗并移去表皿,加 0.1 g 氯化钠(4.15),蒸至近干(不能蒸干,否则金可能沉淀)。冷却,加 10 mL 盐酸(4.9),定量转移到 100 mL 容量瓶中。用水稀释至刻度,塞紧,混匀。溶液储存于棕色瓶中。

4.16.2.2 金标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)

移取 10.00 mL 金标准溶液(4.16.2.1)于 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸(4.9),用水稀释到刻度,塞紧,混匀。

4.16.2.3 金标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$)

移取 20.00 mL 金标准溶液(4.16.2.2)于 200 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(4.9),用水稀释到刻度,塞紧,混匀。溶液应现配现用。

4.17 校准溶液

注:配制校准溶液的环境温度应与实际测定时的环境温度一致。

4.17.1 银校准溶液

用滴定管(5.6)分别移取 0 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、30.00 mL、40.00 mL 银标准溶液(4.16.1.3)到 6 个 100 mL 容量瓶;分别加 20 mL、19 mL、18 mL、16 mL、14 mL、12 mL 硝酸(4.8),用水稀释到刻度,混匀。

这些标准溶液含银分别为: 0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、3.0 $\mu\text{g/mL}$ 、4.0 $\mu\text{g/mL}$, 应现配现用。

4.17.2 金校准溶液 mL

用滴定管(5.6)分别移取 0 mL、10.00 mL、20.00 mL、30.00 mL、40.00 mL、50.00 mL 金标准溶液(4.16.2.3)到 6 个 100 mL 容量瓶; 分别加 20 mL 王水溶液(4.13), 用水稀释到刻度, 混匀。

这些标准溶液含金分别为: 0 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 、2 $\mu\text{g/mL}$ 、3 $\mu\text{g/mL}$ 、4 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$, 应现配现用。

5 仪器

除普通的实验室设备, 还应具备下列仪器设备。

5.1 容量玻璃器皿: 符合 ISO 385-1、ISO 648、ISO 1042 的 A 级标准, 按 ISO 4787 使用。

5.2 常规火试金分析设备

5.2.1 试金坩埚炉, 最高操作温度 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.2 马弗炉, 最大操作温度 1 100 $^{\circ}\text{C}$, 带温度显示, 自动温度控制, 空气流动控制。

5.2.3 坩埚, 用耐火粘土制作, 标称容量 300 mL~500 mL, 应能经受 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时的样品和熔剂对坩埚的腐蚀。坩埚大小以内容物不超过坩埚深度的四分之三为准。

5.2.4 铅析坩埚, 用耐火粘土制作, 直径大约 75 mm, 最好不要太浅。

5.2.5 灰皿, 由氧化镁或骨灰制作, 标称容量应能容纳 50 g 熔融铅, 内部为凹面。

5.2.6 圆锥模, 由铸铁制作, 应能容纳所有的熔融铅和坩埚熔融渣。

5.2.7 粉磨机

5.3 天平

5.3.1 天平, 感量为 1 mg。

5.3.2 分析天平, 感量为 0.1 mg。

5.4 原子吸收光谱仪(AAS), 带背景校正装置, 使用带玻璃撞击球的雾化室而非扰流器。

5.5 过滤装置

5.5.1 薄膜过滤器-硝酸纤维素/乙酸纤维素, 直径 25 mm, 网眼大小 0.45 μm 。

5.5.2 真空瓶, 250 mL, 宽颈布式过滤瓶。

5.5.3 薄膜过滤漏斗, 适合 25 mm 薄膜过滤器使用。

5.6 滴定管, A 级, 50 mL 容量, 能读到 0.1 mL。

6 样品

6.1 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(见附录 A)。

6.2 试料

采用多点多次取样的方式, 从试样中分取试料, 保证其代表性。称取 10g 试料, 精确到 0.1mg。在称取试料的同时, 称取按 ISO 9599 测定水分用的试料。

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。

7 过程

7.1 测定次数

在重复性试验条件下, 每个样品至少重复测定两次。

注: 重复性条件指对同一样品, 用同一种方法, 由同一个人在同一个实验室, 使用同一种试剂和仪器, 在较短的时间间隔内, 进行独立操作得出的分析结果。

7.2 熔融试验

按附录 B 进行熔融试验以保证铅扣质量在 28 g 至 35 g 之间。

注：熔融试验是必须的。

7.3 空白试验

每批样品必须平行进行空白试验，加入的所有试剂量跟样品一致，但不加试料和硝酸钾，应加入足够的面粉(4.5)保证铅扣质量在 28 g 至 35 g 之间，按附录 C 进行空白试验。

注：如果空白溶液(附录 C)金含量超过 0.05 $\mu\text{g/mL}$ ，应检查试剂。否则从结果中扣除空白。

7.4 配料准备

根据熔融试验(附录 B)得出需用硝酸钾的质量，并将其加入熔剂混合物中(见表 1)。

按表 1 指定的熔剂组分和试料完全混合。

表 1 熔剂组分推荐配比

熔剂组分	质量/g
碳酸钠(4.1)	30
氧化铅(4.2)	70
二氧化硅(4.3)	10
硼砂(4.10)	10
硝酸钾(4.4)	—

将混合物放入试金坩埚(5.2.3)

注 1：将试料和熔剂混合物充分混合是非常重要的。所有熔剂混合物应当处于精细分离状态，粒度应小于 0.5 mm。

注 2：混合物中氧化剂的量依试样的还原能力而定。熔融试验(附录 B)将决定产生 28 g 到 35 g 之间的铅扣所需硝酸钾的质量。氧化剂不应包含在混合熔剂中，应单独称量以保证铅扣质量的重现性，如果熔融条件一致性好，铅扣质量误差应在 ± 1 g 以内，因而减少了铅析或灰吹的完成次数的波动。

注 3：如果铅扣质量不是预期值或者重现性不好，使用坩埚盖可能会有所帮助。

7.5 初熔

将坩埚放入预先加热到 900℃ 左右的试金坩埚炉(5.2.1)中。

缓慢升温至 1 100℃。维持该温度直至熔融物平静下来，稳定 10 min 以上。

将熔融物倒入干燥的圆锥模(5.2.6)中，小心防止铅或渣的损失。保留坩埚以备熔融物的重处理。

待熔融物冷却，小心将铅扣和渣分离。如有必要，锤击铅扣以便分离粘附着的小颗粒渣。保留渣待重处理。

称量铅扣质量，如果小于 28g 或者大于 35g，弃去铅扣和渣，使用较少的氧化剂或者增加面粉重复上述过程(见附录 B)。

注 1：如果使用的是油炉或气炉，在炉门打开之前应该关闭燃料开关。

注 2：为减小对坩埚的腐蚀和铅扣中杂质的累积，整个熔融时间不应超过 40 min。

注 3：铅扣质量小于 28 g 则回收率偏低，大于 35 g 说明杂质(如铜)含量太高，同时可能影响铅析后获得的铅量。

7.6 回收过程的选择

可以采用铅析法(见 7.7)或者灰吹法(见 7.8)回收铅扣中的银和金。分析员应根据实际情况选择合适的方法。不管采用什么方法，银和金的原子吸收测定过程是一样的。

7.7 铅析法

7.7.1 总则

加入约 0.5 g 二氧化硅(4.3)于铅析坩埚中，放入马弗炉(5.2.2)中预热至 900℃，再把初熔铅扣(见 7.5)放入坩埚中。

控制马弗炉温度约 900℃，在稳定的空气流动中进行铅析，直至可见的铅熔体直径大约 10 mm(时间因铅扣质量而异，大约 30 min)。

铅析快完成时,将马弗炉温度提高到 950℃,以降低粘度,便于铅熔体干净的倒出。要求铅的质量是 2 g~5 g。

将熔体倒入干燥的圆锥模(5.2.6)中,冷却,分离铅扣并称重。保留渣以便重熔融处理。弃去铅析坩埚。

7.7.2 重熔

将初熔渣(见 7.5)和铅析过程产生的渣(见 7.7.1)放入粉磨机(5.2.7)中,粉碎约 20 s。每磨完一个样品,需磨一个不含银和金的物料,以便完全清洁粉磨机。

将磨好的渣和下列组分的物料完全混合。

- 氧化铅(4.2)50 g;
- 碳酸钠(4.1)50 g;
- 二氧化硅(4.3)50 g;
- 硼砂(4.10)50 g;
- 面粉(4.5)使用的量要保证足够产生 28 g 至 35 g 的铅扣(通常约 4 g)。

将混合物放入初熔时用过的原坩埚(见 7.5)中。

按 7.5 进行熔融处理。

将熔融物倒入干燥的圆锥模(5.2.6)中,小心不要损失铅。弃去坩埚和渣。

7.7.3 铅析

加入约 0.5 g 二氧化硅(4.3)于另一个铅析坩埚中,放入马弗炉(5.2.2)中预热至 950℃,再把重熔铅扣(7.7.2)加到坩埚中。

按 7.7.1 操作。弃去渣和坩埚。

7.8 灰吹法

7.8.1 总则

将灰皿在马弗炉(5.2.2)中于 900℃进行预热,再把初熔铅扣(见 7.5)放入灰皿中。

控制马弗炉温度大约 860℃,在稳定的空气流动中于较低温度处进行灰吹,直至可见的铅熔体直径大约 10 mm(时间因铅扣质量而异,大约 30 min)。

提高马弗炉温度至 900℃完成灰吹。

移出灰皿,冷却,提取金银合粒,用刷子去掉附带的灰皿材料。保留灰皿以便重熔融。

7.8.2 重熔

将初熔渣(见 7.5)和回收过程中的灰皿(7.8.1)放入粉磨机(5.2.7)中,粉碎 20s,磨至小于 150 μm,更长的磨样时间会导致物料结块。

每磨完一个样品,需磨一个不含银和金的物料,以便完全清洁粉磨机。

将磨好的渣和下列组分的物料完全混合。

- 氧化铅(4.2)50 g;
- 碳酸钠(4.1)50 g;
- 二氧化硅(4.3)50 g;
- 硼砂(4.10)50 g;
- 面粉(4.5)使用的量要保证足够产生 28 g 至 35 g 的铅扣(通常用量约 4 g)。

将混合物放入初熔时用过的原坩埚(见 7.5)中。

按 7.5 进行熔融处理。

将熔融物倒入干燥的圆锥模(5.2.6)中,小心不要损失铅。弃去坩埚和渣。

7.8.3 灰吹

将另一个灰皿放入马弗炉(5.2.2)中预热至 900℃,再把重熔铅扣(7.8.2)放入灰皿中。

按 7.8.1 操作。弃去灰皿。

7.9 铅扣或金银合粒的处理

将铅扣(见 7.7.1 和 7.7.3)或金银合粒(见 7.8.1 和 7.8.3)置于 250 mL 烧杯中。

加入 100 mL 硝酸(4.8), 盖上表皿, 加热, 溶解所有的铅或合粒。微沸除去氮的氧化物。

注: 铅或合粒溶解后的任何黑色残留物都是除银外的贵金属。

从电热板上取下烧杯, 稍冷, 洗涤, 移去表皿, 用 25 mm、0.45 μm 的过滤器(5.5.1)进行真空过滤, 滤液进入 250 mL 布氏容量瓶(5.5.2)中。用约 50 mL 热的硝酸(4.7)洗涤烧杯和滤纸, 用 10 mL 热氨水溶液(4.14)洗涤以溶解微量的氯化银, 再用水洗涤一次。

取下过滤器的上半部分, 仔细洗涤其底座, 以便洗下可能粘附的金粒, 洗液进入原 250 mL 烧杯中。

将滤纸移入原 250 mL 烧杯中, 加 2 mL 硝酸(4.6), 低温加热蒸至近干(不要烧干)。保留烧杯用于金的测定。

7.10 火焰原子吸收光谱法测定测试溶液中的银

使用硝酸(4.7)定量转移滤液(见 7.9)到 500 mL 容量瓶中。稀释到刻度并充分混匀。

移取 25 mL 上述溶液到 250 mL 容量瓶中, 加 25 mL 硝酸(4.8)。用水稀释到刻度, 充分混匀。

使用火焰原子吸收光谱法测定银浓度, 校准溶液为 4.17.1。推荐使用下列条件, 但应当优化仪器条件使灵敏度最高, 且吸光度和浓度之间的线性关系好。

- 火焰: 空气-乙炔(氧化性);
- 波长: 328.1 nm;
- 灯电流: 5 mA;
- 背景校正: 无;
- 雾化效率: 优化到最大信号;
- 积分时间: 3 s;
- 积分次数: 5。

对每个标准溶液进行三次平行测定, 计算平均值, 吸光度的差值范围不超过 0.003 时, 保留三位有效数值。如吸光度值的范围超过 0.003 时, 重新进行校正。

在相同的条件下进行测试溶液的测定。绘制吸光度对浓度的校正曲线。

注: 在所有的 FAAS 测定中, 试样溶液和校准溶液应保持相同的温度和相同的酸度。

7.11 火焰原子吸收光谱法测定溶液中的金

往含金的烧杯(见 7.9)中加 5 mL 王水溶液(4.13), 加盖, 微热至金完全溶解。定量转移溶液到 25 mL 容量瓶中。用水稀释到刻度并充分混匀。

对含金量为 10 g/t~25 g/t 的样品, 应加 10 mL 王水溶液(4.13), 稀释到 50 mL 的体积。

使用火焰原子吸收光谱法测定金浓度, 校准溶液为 4.17.2。推荐使用下列条件, 但应当优化仪器条件使灵敏度最高, 且吸光度和浓度之间的线性关系好。

- 火焰: 空气-乙炔(氧化性);
- 波长: 242.8 nm;
- 灯电流: 4 mA;
- 背景校正: 无;
- 雾化效率: 优化到最大信号;
- 积分时间: 3 s;
- 积分次数: 5。

对每个标准溶液进行三次平行测定, 吸光度的差值范围不超过 0.003 时, 计算平均值, 保留三位有效数值。如吸光度值的范围超过 0.003 时, 重新进行校正。

在相同的条件下进行测试溶液的测定。绘制吸光度对浓度的校正曲线。

注: 在所有的 FAAS 测定中, 试样溶液和校准溶液应保持相同的温度和相同的酸度。

8 结果的表示

8.1 银含量

用下式计算试料中的银含量 $w(\text{Ag})(\text{g/t})$:

$$w(\text{Ag}) = \frac{(C_1 - B_1)500 \times 250}{m \times 25} \times \frac{100}{100 - H} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

C_1 ——分析溶液中的银含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

B_1 ——空白溶液中的银含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试料质量,单位为克(g);

H ——水分,单位为质量分数(%) (如果是预先干燥的试料, $H=0$)。

8.2 金含量

用下列公式计算试料中的金含量 $w(\text{Au})(\text{g/t})$:

$$w(\text{Au}) = \frac{(C_2 - B_2)V}{m} \times \frac{100}{100 - H} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

C_2 ——分析溶液中的金含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

B_2 ——空白溶液中的金含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——分析溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料质量,单位为克(g);

H ——水分,单位为质量分数(%) (如果是预先干燥的试料, $H=0$)。

9 精密度

9.1 精密度的表示

该分析方法的精密度用下列公式表示:

9.1.1 银

$$s_r = 0.0036x + 3.2024 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$s_L = 0.0134x + 8.6421 \quad \dots\dots\dots(4)$$

9.1.2 金

$$s_r = 0.0296x + 0.0191 \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$s_L = 0.0456x + 0.1409 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

s_r ——实验室内标准偏差,单位为克每吨(g/t);

s_L ——实验室间标准偏差,单位为克每吨(g/t);

x ——样品中金或银的平均含量,单位为克每吨(g/t);

见附录 E。

9.2 获得最终结果的方法

见附录 D。

按下列公式计算平均值并按附录 D 中的流程图进行处理。

$$\text{平均值} = (X_1 + X_2)/2 \quad \dots\dots\dots(7)$$

实验室内标准偏差:

$$\text{银的测定: } s_r = 0.0036x + 3.2024 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{金的测定: } s_r = 0.029\ 6x + 0.019\ 1 \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{重复性限: } r = 2.8s_r \quad \dots\dots\dots(8)$$

9.3 实验室间精密度

实验室间精密度用来评定两个(或多个)实验室报出结果的一致性。这里假设所有的实验室遵循同样的分析过程。

按下列公式计算平均值:

$$\text{最终结果平均值 } \mu_{1,2} = (\mu_1 + \mu_2)/2 \quad \dots\dots\dots(9)$$

实验室间标准偏差:

$$\text{银的测定: } s_L = 0.013\ 4x + 8.642\ 1 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{金的测定: } s_L = 0.045\ 6x + 0.140\ 9 \quad \dots\dots\dots(6)$$

实验室内标准偏差:

$$\text{银的测定: } s_r = 0.003\ 6x + 3.202\ 4 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{金的测定: } s_r = 0.029\ 6x + 0.019\ 1 \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{允许差 } P = 2.8 \sqrt{(s_L^2 + s_r^2)/2} \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$\text{范围 } E = |\mu_1 - \mu_2| \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

μ_1 ——第一个实验室报出的结果,单位为克每吨(g/t);

μ_2 ——第二个实验室报出的结果,单位为克每吨(g/t);

只要 $E \leq P$, 最终结果就是一致的。

9.4 准确度检查

用该方法分析经过认证的标准样品(CRM),可以检验其准确度。分析过程按第7章进行。当精密度满足要求时,把最终分析结果和该样品的认证值 A_c 相比较。

存在下列两种可能:

$$|\mu_c - A_c| \leq C \quad \dots\dots\dots(12)$$

如果这个条件成立,报告的结果与认证值的差值可以忽略。

$$|\mu_c - A_c| > C \quad \dots\dots\dots(13)$$

如果这个条件成立,报告的结果与认证值的差值不能忽略。

式(12)和式(13)中,各符号代表的意义如下:

μ_c ——最终分析结果,CRM标准样品中金、银含量, g/t;

A_c ——认证值,CRM标准样品中金、银含量, g/t;

C ——金或银的量, g/t,依据标准样品(CRM)的类型而不同。

注:这里使用的标准样品应按ISO指南35的要求进行制备和认证。

在标准样品被多个实验室认证的情况下, C 值按下列公式确定, g/t:

$$C = 2 \sqrt{s_L^2 + (s_r^2/n) + s^2\{A_c\}} \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

$s^2\{A_c\}$ ——认证值的变动;

n ——测定次数。

在标准样品被一个实验室认证的情况下, C 值按下列公式确定, g/t:

$$C = 2 \sqrt{2s_L^2 + (s_r^2/n)} \quad \dots\dots\dots(15)$$

注:应避免推荐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具有无偏差的认证值。

10 测试报告

测定报告应包含下列内容:

- a) 试样的标识;
- b) 该标准方法的编号;
- c) 试样中的银含量, g/t;
- d) 试样中的金含量, g/t;
- e) 分析日期;
- f) 在测定中发生的可能影响分析结果的现象。

附录 A

(规范性附录)

预干燥试料的制备与质量测定方法

A.1 范围

本附录规定了硫化铅精矿分析中预先干燥试料的制备和质量测定方法。

本方法适用于不易氧化的且水份含量为 0.05%~2% 的硫化铅精矿。

A.2 原理

用于分析的试料在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中,于空气中干燥,干燥的试料称重后用于分析,不需要校正水分含量。

A.3 试剂

干燥剂,变色硅胶或无水高氯酸镁。

警告——当处理失效的高氯酸镁时必须小心,一定要用流水冲下水池。

A.4 仪器

普通实验室仪器,还包括

A.4.1 分析天平,感量 0.1 mg。

A.4.2 称量器皿,由玻璃制品、硅制品或耐腐蚀金属制成,有紧密的隔绝空气的密封盖。用于少量试样(小于 3 g)的器皿,质量应尽可能小,例如小于 20 g。

A.4.3 实验室烘箱,能在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 恒温。

A.5 步骤

A.5.1 称量器皿的准备

将称量器皿及密封盖(A.4.2)放入实验室烘箱(A.4.3)中,于 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘 1 h。将称量器皿及密封盖转移至一盛有适当的新鲜干燥剂(A.3.1)的干燥器中,冷却至室温。

A.5.2 试料

称取称量器皿及密封盖(A.4.2),迅速地加入一定量用于分析的试样,这里,不需要精确的试料与密封盖的总量。

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实验室烘箱(A.4.3)中,于 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h,2 h 后,将称量器皿和干燥试料移出烘箱,盖上密封盖,于干燥器中冷却至室温。将盛有干燥试样的称量器皿和密封盖移出干燥器,稍开启器皿盖,并迅速地盖上,称重,质量为 m_1 ,精确至 0.1 mg。将试料转移至合适的分析器皿中,立即称重空的称量器皿及密封盖,记录为 m_2 ,精确至 0.1 mg。

注:对于新的未知性质的精矿,建议在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 重复干燥 2 h,再称取包含试样的称量器皿及密封盖的质量(m'_1),精确至 0.1 mg。如果 m_1 与 m'_1 的差值小于或等于 0.5 mg,则认为试料已恒重。如果达不到,则需重复干燥和称重步骤。

A.6 干试料质量的计算

干试料质量 m_3 (用 g 表示),由下式给出:

$$m_3 = m_1 - m_2 \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

m_1 ——干燥试料和称重器皿及密封盖的质量,单位为克(g);

m_2 ——空称量器皿及密封盖的质量,单位为克(g)。

干燥试料的质量用于干燥试料分析中的结果计算,不需要校正水分。

附 录 B
(规范性附录)
熔 融 试 验

B.1 前言

根据试料的还原能力确定氧化剂硝酸钾或硝酸钠(4.4)量。试验应保证熔融铅扣的质量在 28 g~35 g。

B.2 步骤

将 10 g 试料与表 1 的熔剂组分进行混合。

按照步骤 7.5 方法进行熔融试验。

称量熔融后铅扣的质量,若铅扣质量小于 28 g 或大于 35 g,则使用以下近似情况来调整熔剂组分的氧化/还原特性。

- a) 补加 1 g 硝酸钾,可使铅扣质量减少 4 g。
- b) 补加 1 g 面粉可以从氧化铅中产生将近 10 g 铅。

附 录 C
(规范性附录)
空 白 试 验

C.1 前言

利用空白试验来测定分析试剂(主要是氧化铅)中的金、银含量情况,建议分析时同时进行空白试验。

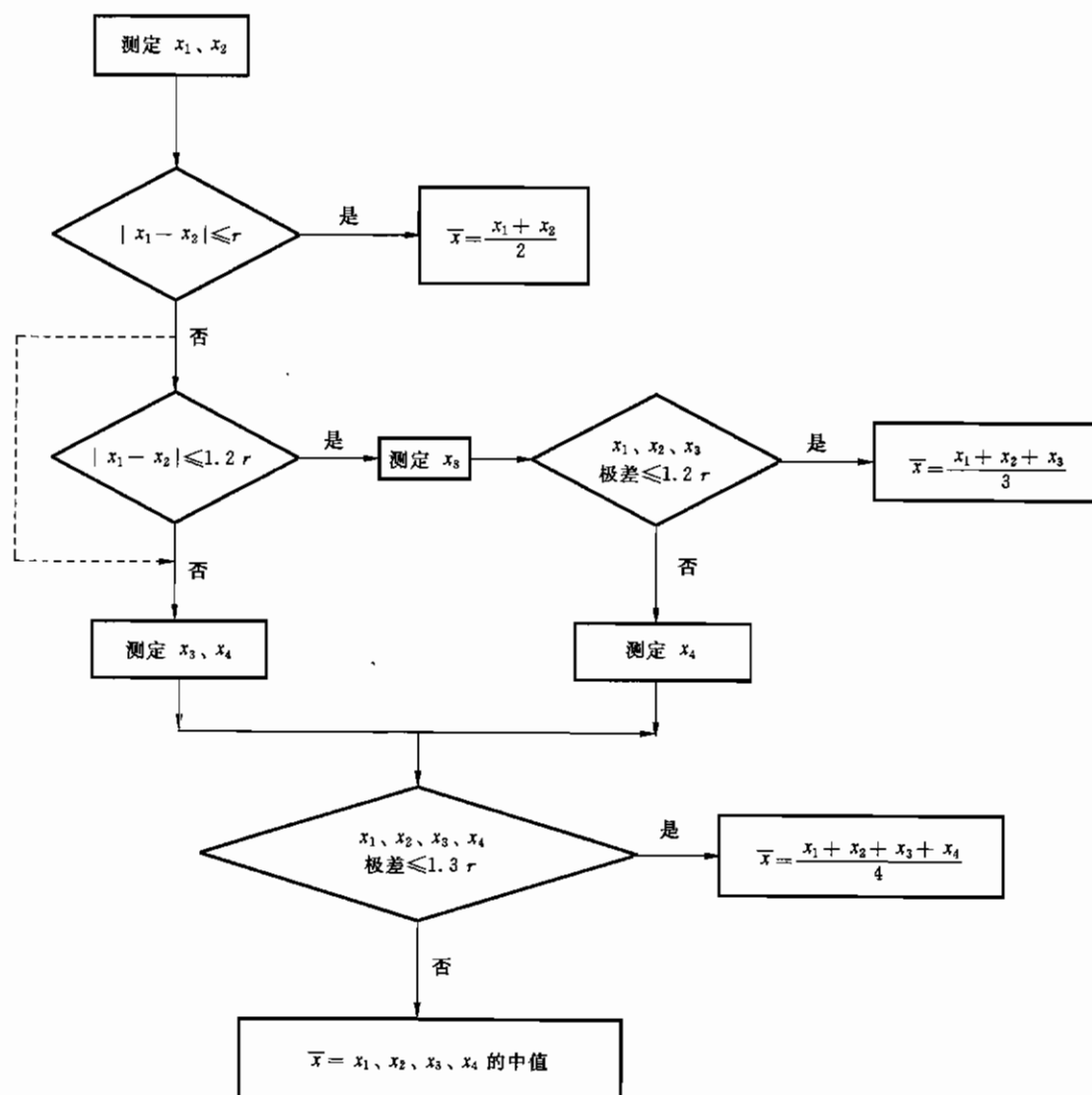
C.2 步骤

按照表1与足够面粉(4.5)(一般在2.5 g~3 g)一起充分混合熔剂组分,使还原剂生成质量为28 g~35 g的铅扣。此过程不加入硝酸钾(4.4)。

按照7.5~7.9方法重复进行空白试验。

按照7.10~7.11方法分别测定空白熔融体中的金、银含量。

附录 D
(规范性附录)
试样分析结果可接受性评价流程图



r 在 9.2 中已定义

附 录 E
(资料性附录)
精密度公式导出

E.1 前言

本部分经过了五个国家和七个实验室的试验,分别测定了六个铅含量为 10%(质量分数)~80%(质量分数)之间的铅精矿样品中的金、银含量。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再现性要求,执行标准为 ISO 5725:1986

E.2 确定试验程序

以能提供最大信息量为目的进行本分析试验程序。每个精矿提供两个(两袋)样品给每个实验室,每个样品分别分析二次。

E.3 试验样品

本试验使用了六个铅精矿样品,其成分情况参见表 E.1。

E.4 统计值的计算

统计值计算过程在图 E.1 中图解说明。统计值计算结果在表 E.2 中进行扼要概述。

与相关试样对应的精密度(s_r , s_L , r , P)评价参见图 E.2。这些样品对应的回归方程式已计算出并在表 E.2 中列出。

表 E.1 铅精矿样品成分

元 素	试 样 数 量					
	91/11	91/12	91/13	91/14	91/15	91/1 ¹⁾
Cu%(质量分数)	2.39	0.89	0.25	0.79	1.82	0.49
Pb%(质量分数)	54.50	71.96	28.23	57.11	49.42	65.50
Zn%(质量分数)	9.78	4.19	7.58	8.60	6.37	3.81
Au g/t	16	1	7	0.2	0.15	22
Ag g/t	1 150	600	650	200	700	240
S%(质量分数)	21.82	17.26	14.41	21.14	23.60	16.68
Fe%(质量分数)	4.63	3.30	5.77	6.12	10.47	4.21
SiO ₂ %(质量分数)	1.45	2.23	10.52	3.59	3.83	5.05
Al ₂ O ₃ %(质量分数)	0.24	0.22	0.97	0.37	0.38	0.33
CaO%(质量分数)	0.00	0.00	1.84	0.00	0.00	0.00
K ₂ O%(质量分数)	0.03	0.00	0.17	0.03	0.10	0.00
MnO%(质量分数)	0.06	0.38	0.46	0.03	0.12	0.08
MgO%(质量分数)	1.09	0.92	1.22	1.59	1.45	1.19
1) Peak(澳大利亚)						

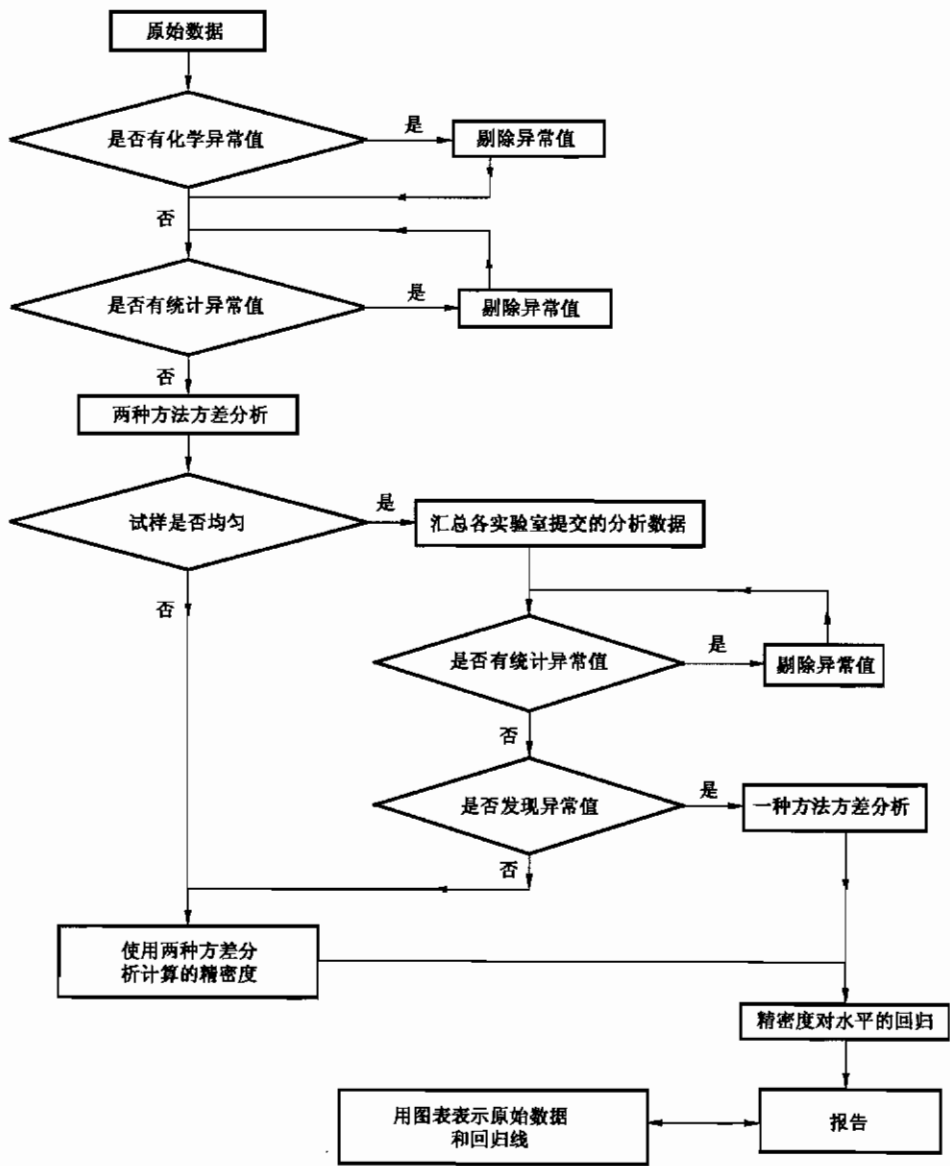


图 E.1 国际间试验分析结果数据统计计算流程图

表 E.2 所有试样银分析结果精密度小结

试样号码 (见表 E.1)	K_0	K	N_0	N	$\bar{x}$	r	P	s_r	s_L	s_r/s_L
91-11	10	10	40	40	1 156.583	25.383 0	66.848 7	8.969 3	23.621 4	2.63
91-12	10	9	40	35	621.915	12.902 9	49.713 4	4.559 3	17.566 6	3.85
91-13	10	10	40	39	647.770	14.918 2	58.029 4	5.271 4	20.505 1	3.89
91-14	10	10	40	40	197.447	10.877 9	29.496 3	3.843 8	10.422 7	2.71
91-15	10	8	40	31	694.235	9.650 5	43.629 9	3.410 1	15.416 9	4.52
92-1	10	10	40	49	238.068	16.785 9	33.534 2	5.931 4	11.849 5	2.00
回归方程式: 相关系数: $r=0.010\ 2\bar{x}+9.062\ 9$ $P=0.037\ 8\bar{x}+24.457$ $s_r=0.003\ 6\bar{x}+3.202\ 4$ $s_L=0.013\ 4\bar{x}+8.642\ 1$ 0.628 0.927 0.628 0.927 K_0:参与实验室的总个数 K:用于精密度计算的实验室个数 N_0:分析结果总个数 N:用于精密度计算的分析结果个数 $\bar{x}$:所有银含量的平均值, g/t r:实验室内部允许的绝对差(重复性), g/t P:实验室之间允许的绝对差, g/t s_r:实验室内部的标准偏差, g/t s_L:实验室之间的标准偏差, g/t $\bar{x}$:银含量的平均值, g/t										

表 E.3 所有试样金分析结果精密度小结

试样号码 (见表 E.1)	K_0	K	N_0	N	$\bar{x}$	r	P	s_r	s_L	s_r/s_L
91-11	10	10	40	62	16.220	1.740 5	3.142	0.615	1.110 3	1.81
91-12	10	10	40	40	0.855	0.195 7	0.385 4	0.069 2	0.136 2	1.97
91-13	10	10	40	64	6.697	0.449 8	1.629 3	0.158 9	0.575 7	3.62
91-14	10	10	40	40	0.189	0.065 2	0.288 4	0.023	0.101 9	4.43
91-15	10	10	40	38	0.143	0.037 7	0.255 8	0.013 3	0.090 4	6.80
92-1	10	8	40	61	21.529	1.663 2	2.580 6	0.587 7	0.911 9	1.55
回归方程式： $r=0.083\ 9\bar{x}+0.054\ 2$$P=0.129\ 1\bar{x}+0.398\ 7$$s_r=0.029\ 6\bar{x}+0.019\ 1$$s_L=0.045\ 6\bar{x}+0.140\ 9$ 相关系数： 0.9710.9380.9710.938										
K_0:参与实验室的总个数 K:用于精密度计算的实验室个数 N_0:分析结果总个数 N:用于精密度计算的分析结果个数 $\bar{x}$:所有金含量的平均值, g/t r:实验室内部金含量允许的绝对差(重复性), g/t P:实验室之间金含量允许的绝对差, g/t s_r:实验室内部金含量的标准偏差, g/t s_L:实验室之间金含量的标准偏差, g/t $\bar{x}$:金含量的平均值, g/t										

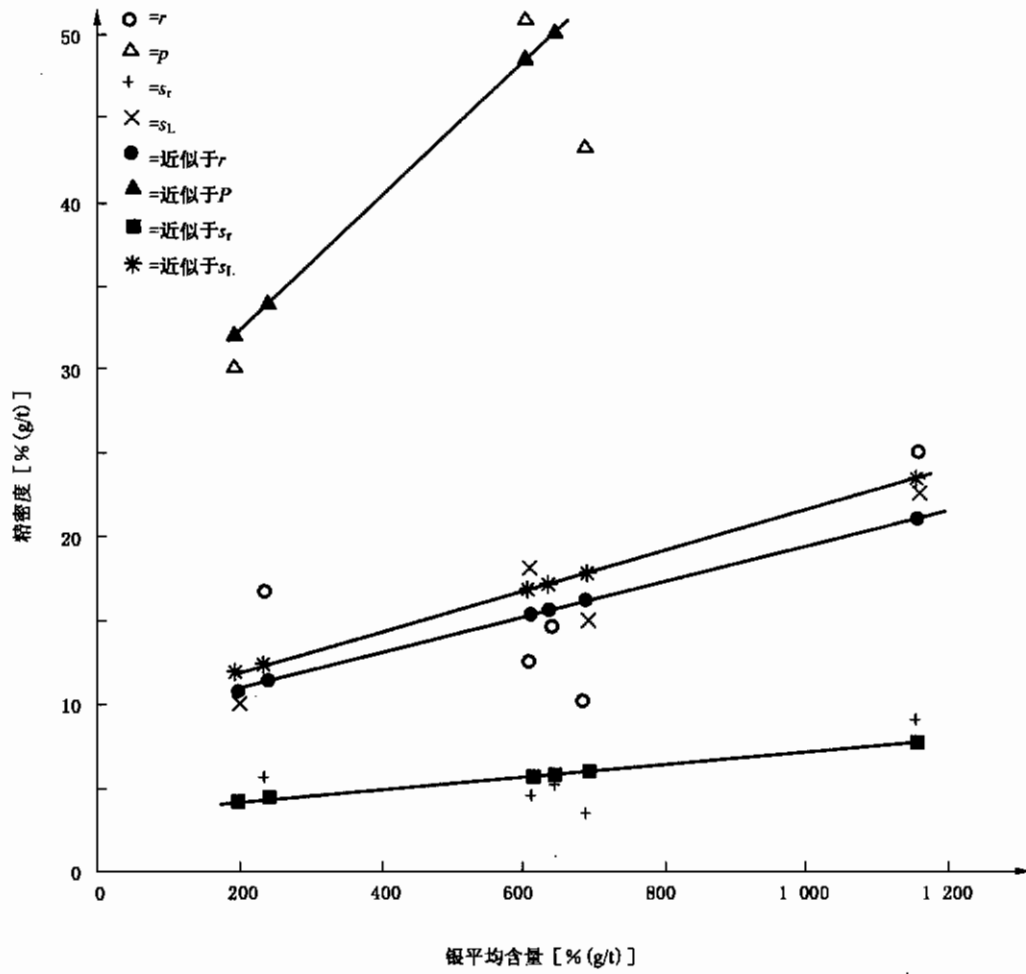


图 E.2 最小二乘法得出的精密度与银平均含量的对应关系

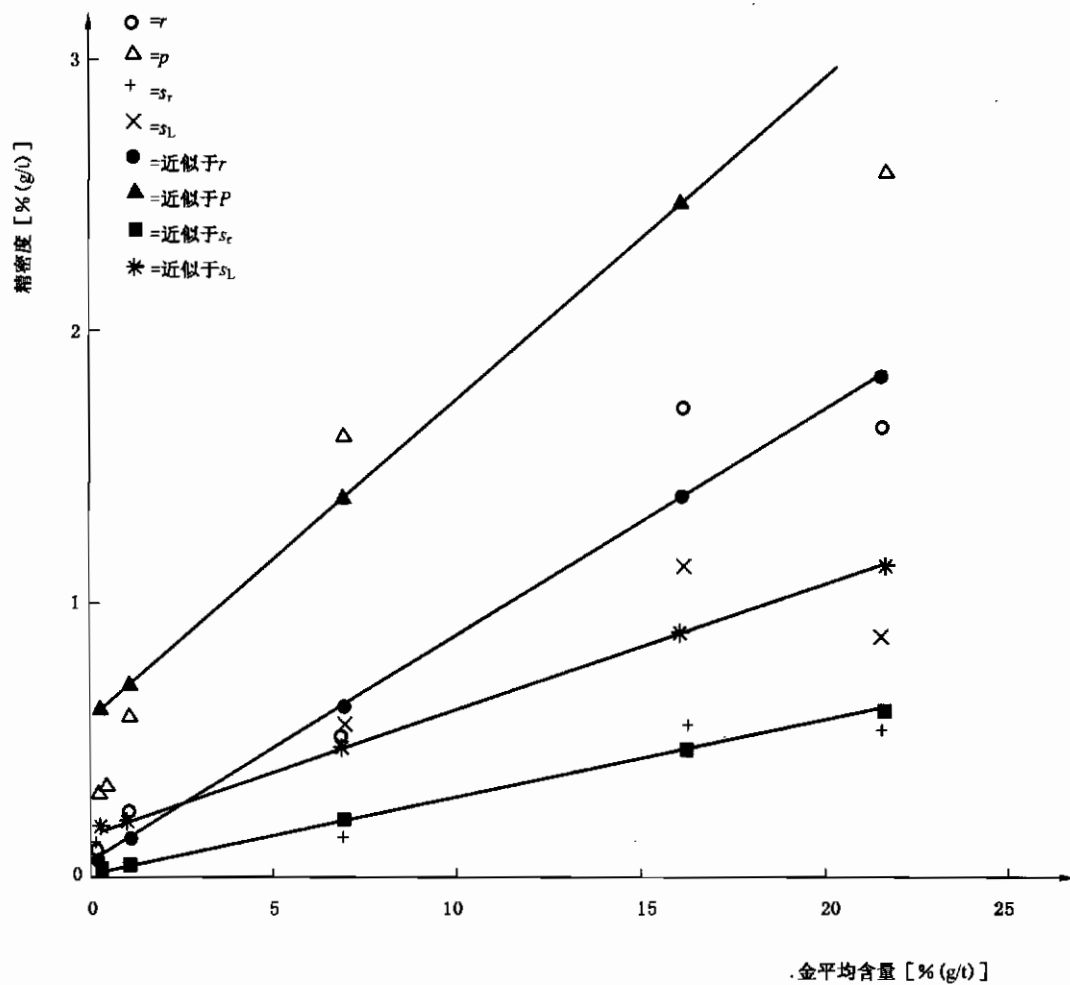


图 E.3 最小二乘法得出的精密度与金平均含量的对应关系

参 考 文 献

- [1] ISO 5725:1986 分析方法的精密度—通过实验室内部测试进行标准分析方法的再现性和再现性确定。
 - [2] ISO Guide 35:1989 辅助材料的校正—一般及统计学原理。
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铅精矿化学分析方法
银量和金量的测定
铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法
GB/T 8152.10—2006/ISO 12740:1998(E)

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.bzchs.com

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

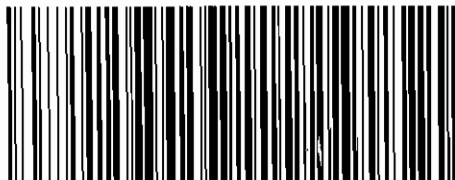
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 39 千字
2006年12月第一版 2006年12月第一次印刷

*

书号: 155066·1-28458 定价 15.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 8152.10-2006