铜阳极泥分银渣化学分析方法

第2部分：铂量和钯量的测定

火试金富集-电感耦合等离子体

原子发射光谱法

编制说明

北矿检测技术有限公司

2017年11月铜阳极泥分银渣化学分析方法

第2部分：铂量和钯量的测定

火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

1 任务来源

根据工业和信息化部“关于印发2016年第一批行业标准制修订计划的通知”（工信厅科[2016]58号）的文件精神，以及全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《铜阳极泥分银渣化学分析方法》等69项标准任务落实会会议的通知”（有色标委[2016]48号）及相关会议纪要的文件精神，《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第2部分：铂量和钯量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法》由北矿检测技术有限公司、浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司共同起草，广东省工业分析检测中心、大冶有色设计研究院有限公司、山东阳谷祥光铜业有限公司、湖南有色金属研究院、中金岭南韶关冶炼厂、徐州北矿金属循环利用研究院、中国检验认证集团广西有限公司、中条山有色金属集团有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、紫金铜业有限公司、江西铜业股份有限公司等单位协助起草。项目计划编号：工信厅科[2016]58号2016-0243T-YS，完成年限2018年。

2 工作过程

 2016年9月21日～23日全国有色金属标准化技术委员会在安徽省蚌埠市组织召开了《铜阳极泥分银渣化学分析方法》等69项标准任务落实会议，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。

2017年8月22日~8月24日全国有色金属标准化技术委员会在山东泰安召开《铜阳极泥分银渣化学分析方法》行业标准讨论会议。会议对八个分标准讨论稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并对此系列标准研究接下来的工作进行安排。

3 准编写原则和编写格式

本标准是根据GB/T1.1-2009 《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》的要求进行编写的。

4 标准编写的目的和意义

分银渣是铜阳极泥提取金银后的一种中间产物，其中含有大量的有价元素，如金、银、铂、钯、铜、铅、锡、硒、碲等。铜分银渣在国内的铜冶炼和银冶炼企业普遍大量存在，随着二次资源的回收利用，其现已作为一种冶炼原料，市场交易量逐渐在增大。建立铜分银渣化学分析方法标准，作为指导生产和服务市场交易，具有十分重要的意义。

经标准查新，目前国内尚无统一的铜阳极泥分银渣化学分析方法，导致贸易时常有争议。因此制定相应的铜阳极泥分银渣化学分析方法，对促进生产和指导贸易具有重要的意义。

1. 国内外有关工作情况

因为矿石样品中铂量和钯量的品味较低，所以在测定时需先用火试金富集，测定的方法有电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、火焰原子吸收法等，现有与铂和钯测定标准有YS/T 4501.3-2017 《镍精矿化学分析方法 第3部分：金、铂、钯含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》 ，YS/T 745.3-2010《铜阳极泥化学分析方法 第3部分：铂量和钯量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体发射光谱法》 ，YS/T 716.7-2016 《黑铜化学分析方法 第7部分：铂量和钯量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体发射光谱法和火焰原子吸收法》 。

6 标准适用范围

本标准适用于铜阳极泥分银渣中铂量和钯量的测定。测定范围：铂1.00 g /t～45.00 g/t，钯1.00 g/t～65.00 g/t。

7 试验报告

试验报告见附件1。

8 协同试验

8.1 样品的准备

由大冶有色设计研究院有限公司、浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司、山东阳谷祥光铜业有限公司、江西铜业股份有限公司等单位提供了6个水平的样品。

8.2 精密度试验

 在精密度试验方面，15个实验室（见表1）对6个水平的样品进行试验，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）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。原始数据及统计结果见附件2。

表1 协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 北矿检测技术有限公司 |
| 2 | 浙江江铜富冶和鼎铜业有限公司 |
| 3 | 广东省工业分析检测中心 |
| 4 | 大冶有色设计研究院有限公司 |
| 5 | 山东阳谷祥光铜业有限公司 |
| 6 | 湖南有色金属研究院 |
| 7 | 中金岭南韶关冶炼厂 |
| 8 | 徐州北矿金属循环利用研究院 |
| 9 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 10 | 中条山有色金属集团有限公司 |
| 11 | 郴州市金贵银业股份有限公司 |
| 12 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |
| 13 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 14 | 紫金铜业有限公司 |
| 15 | 江西铜业股份有限公司 |

8.3 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，在以下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求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Pt /（g/t） | 1.40 | 5.33 | 9.68 | 14.89 | 25.37 | 46.64 |
| r/（g/t） | 0.15 | 0.48 | 0.72 | 0.75 | 1.65 | 2.07 |
| *w*Pd/（g/t） | 1.36 | 3.93 | 9.76 | 15.64 | 28.47 | 63.75 |
| r/（g/t） | 0.16 | 0.27 | 0.61 | 0.73 | 0.87 | 2.72 |

8.4 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，在以下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求得：

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Pt /（g/t） | 1.40 | 5.33 | 9.68 | 14.89 | 25.37 | 46.64 |
| R/（g/t） | 0.27 | 0.57 | 0.79 | 1.11 | 2.07 | 3.98 |
| *w*Pd/（g/t） | 1.36 | 3.93 | 9.76 | 15.64 | 28.47 | 63.75 |
| R/（g/t） | 0.38 | 0.44 | 0.91 | 1.06 | 1.80 | 4.15 |

1. 标准征求意见稿意见汇总与处理

在协同试验和标准预审过程中，征求的意见以及对意见的分析处理，详见意见汇总表。

10 预期效果

经研究、讨论和审定后，所制定的《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第2部分：铂量和钯量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准为推荐性有色金属化学分析方法行业标准，为国内首次制定、发行。

 北矿检测技术有限公司

 2017年11月1日

附件1 分银渣化学分析方法

第2部分：铂量和钯量的测定

火试金富集-电感耦合等离子体

原子发射光谱法

研究报告

1 前言

试料与适量的熔剂熔融，以铅捕集铂、钯形成铅扣。其他杂质与熔剂生成易熔性熔渣，利用铅扣与熔渣的密度不同，使铅扣与熔渣分离，将铅扣灰吹，得到富含铂钯的金银合粒，合粒经王水溶解，用电感耦合等离子体发射光谱法测定其中铂量和钯量。

2 实验部分

2.1试剂

2.1.1 无水碳酸钠，粉状，工业纯。

2.1.2 氧化铅，粉状。

2.1.3 二氧化硅，粉状，工业纯。

2.1.4 硼砂，粉状，工业纯。

2.1.5 氯化钠，粉状，工业纯。

2.1.6 淀粉，粉状。

2.1.7 硝酸(*ρ*1.42g/mL)，优级纯。

2.1.8 硝酸（1＋1）。

2.1.9 硝酸（1＋7）。

2.1.10乙酸（1＋3）。

2.1.11 盐酸（*ρ*1.19g/mL），分析纯。

2.1.12 混合酸：3份盐酸加1份硝酸，混匀。

2.1.13 铂标准贮存溶液：称取0.1000g铂（*w*Pt≥99.99%）置于100mL烧杯中，加入2mL硝酸（2.1.7）、6mL盐酸（2.1.11），加热至完全溶解，蒸发至近干，取下稍冷，加入20mL盐酸（2.1.11），煮沸至驱尽氮的氧化物，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铂。

2.1.14 钯标准贮存溶液：称取0.1000g钯（*w*Pd≥99.99%）置于100mL烧杯中，加入2mL硝酸（2.1.7）、6mL盐酸（2.1.11），加热至完全溶解，蒸发至近干，取下稍冷，加入20mL盐酸（2.1.11），煮沸至驱尽氮的氧化物，取下冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水定容，混匀。此溶液1mL含1mg钯。

2.1.15铂、钯混合标准溶液：分别移取10.00mL铂标准贮存溶液（2.1.13）、10.00mL钯标准贮存溶液（2.1.14）于100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（2.1.11），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL分别含100µg铂和钯。

2.2 仪器和设备

2.2.1 试金电炉：最高加热温度不低于 1350℃。

2.2.2 试金坩埚：材质为耐火粘土。

2.2.3, 灰皿：顶部内径约 35 mm，底部外径约 40 mm，高约 30mm，深约 17 mm。

2.2.4 瓷坩埚：容积为 30 mL。

2.2.5 铸铁模。

2.2.6 电感耦合等离子体发射光谱仪Agilent ICP-OES 725（安捷伦科技公司，美国）。

2.3 实验步骤

2.3.1称样及熔炼

试样粒度应不大于0.096mm。试样应在 105℃±5 ℃烘干 2h，并置于干燥器中冷到室温备用。

称取5.0g试样（精确至0.0001g），加入20g碳酸钠、80g氧化铅、7.5g二氧化硅、10g硼砂、3g淀粉和20mg金属银，置于试金坩埚中，搅拌均匀后，表面覆盖约10mm氯化钠，随同试料做空白试验。将试金坩埚置于已预热至约950℃的试金炉中，升温熔炼，在45min~60min内升温至1100℃，保温5min后出炉。将坩埚平稳地旋转数次，并在铁板上轻轻敲击2~3次，小心将熔融物倒入已预热的铸铁模中。冷却后将铅扣与熔渣分离，将铅扣捶成立方体，称重（保持铅扣25g～40g）。收集熔渣，保留铅扣。

2.3.2灰吹

将铅扣置于已于900℃试金炉中预热20min的灰皿中，关闭炉门lmin～2min，待熔铅脱膜后，半开炉门，同时控制炉温在880℃进行灰吹，当合粒出现光辉点，灰吹即告结束，将灰皿移至炉门处，放置lmin。取出冷却后，用镊子取出合粒置于30mL瓷坩埚中。将熔渣及灰皿粉碎后（粒度＜0.104 mm），进行二次试金。

2.3.3二次试金

将熔渣及灰皿粉碎后（粒度＜0.104 mm），按以下方法配料，进行二次试金。

方法：将熔渣和灰皿（全部）、50g无水碳酸钠（2.1.1）、50g氧化铅（2.1.2）、50g二氧化硅（2.1.3）、40g硼砂（2.1.4）、4g淀粉（2.1.6）置于原试金坩埚中，搅拌均匀后，覆盖约10 mm厚氯化钠（2.1.5），以下按2.3.1～2.3.2进行

2.3.4分金

加入10 mL乙酸（2.1.10）于瓷坩埚（2.2.5）中（含两颗合粒），加热微沸3 min～5 min，洗涤至合粒表面无附着物。用倾泻法倾出溶液，用温水冲洗合粒3次，洗涤液弃去，将瓷坩埚烤干，取下冷却。

将合粒压成薄片，置于瓷坩埚中，加入15 mL～20 mL热硝酸（2.1.9），于低温电热板上加热，保持近沸，使银溶解。待反应停止后继续加热5min～10min，取下，小心倾出溶液,用蒸馏水洗涤坩埚3次，分金溶液和洗涤液置于50mL烧杯中待用。

加入10mL混合酸（2.1.12）于瓷坩埚中，加热保持近沸，溶解硝酸不溶物。至反应停止，瓷坩埚中无固体颗粒后，将溶液转移至含有分金液的50mL烧杯中，并用蒸馏水洗涤两次。

2.3.5 分金溶液处理及测定

将烧杯（2.3.4）置于电热板上，低温加热至体积约3mL，取下，稍冷，加入2mL盐酸（2.1.11），盖上表面皿，加热至微沸，待烧杯中无不溶物后取下，冷却至室温，将溶液与沉淀移入25mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。静置至溶液澄清。

在与工作曲线相同的条件下，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定分金溶液中铂、钯的发射强度。以工作曲线法计算出各元素浓度。

2.4 工作曲线的绘制

分别移取0mL、0.25 mL、1.00mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL混合标准溶液(2.1.15)于一组100mL的容量瓶中，加入7.5mL盐酸（2.1.11）、2.5mL硝酸（2.1.7）用水稀释至刻度，混匀。

在选定的最佳仪器条件下，按选定的各元素的波长，测定铂、钯的发射强度，减去标准溶液中“零”浓度溶液的发射强度，以铂、钯的浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。

2.5 分析结果计算

按下式计算铂、钯的含量，数值以g/t表示：

…………………………………………（1）

…………………………………………（2）

式中：

*ρ*1——分金液中铂的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*ρ*2——分金液中钯的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*ρ*3——空白试验中铂的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*ρ*4——空白试验中钯的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*m*——试料质量，单位为克（g）；

*V*——分金液定容体积，单位为毫升（mL）。

计算结果表示至小数点后2位。

1. 结果与讨论

3.1氧化铅用量的确定

以A9样品为例，加入不同量的氧化铅（2.1.2），按分析步骤进行试验，实验结果如表1所示。

表1 氧化铅用量选择实验（n=5）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化铅量（g） | 80 | 100 | 150 |
| 结果 | *Pt*（g/t） | 19.26 | 19.09 | 19.00 |
| *Pd*（g/t） | 18.28 | 18.26 | 18.20 |

 从表1可知，上述氧化铅加入量对铂和钯的结果没有明显影响，鉴于成本和环保考虑，我们选择加入80g氧化铅。

3.2配料比渣型的确定

火试金的配料是以硅酸度来表示的，采用在不同的硅酸度下的配料来分析试验A9样品的铂、钯含量，以确定硅酸度对分析的影响，按分析步骤2.3进行操作，结果见表2。

表2硅酸度试验（n =3）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硅酸度（*K*） | 配料比 | 分析结果（g/t） |
| 碳酸钠（g） | 氧化铅（g） | 二氧化硅（g） | 硼砂（g） | Pt | Pd |
| 0.75 | 20 | 80 | 5 | 10 | 19.08 | 18.18 |
| 1.00 | 20 | 80 | 7.5 | 10 | 19.28 | 18.38 |
| 1.50 | 20 | 80 | 15 | 10 | 18.99 | 18.28 |
| 1.75 | 20 | 80 | 20 | 10 | 18.95 | 18.23 |

从表2可知，硅酸度在0.75～1.75之间，对测定结果基本无影响，但Ｋ值过小，熔渣对坩埚腐蚀较严重，Ｋ值过大，渣量较多，综合考虑，实验选择硅酸度为1.00。

3.3 熔样温度对分析结果的影响

试样进炉温度以950℃为宜，温度过高，剧烈反应产生的气体会使物料溅出。一般45min~60min升至1100℃，保温5分钟出炉。如果出炉温度过低，不利于造渣。

3.4 灰吹条件试验

灰吹温度过高，造成银的损失较大，使结果偏低。温度过低，容易使铅溶液冻在灰皿里，俗称“冻死”。灰吹温度在灰吹结束后，在灰皿内侧上出现羽毛状铅片为最佳温度，约为880℃。

3.5 ICP-AES仪测定

3.5.1仪器参数的选择

对本试验所用仪器的几个重要参数进行正交试验，综合分析电感耦合等离子体光谱仪的优化程序，考察了射频发生器功率、雾化气流量、辅助气流量、等离子气流量、进液泵速、观测高度对被测元素谱线发射强度的影响，选择了本实验室的最佳仪器测量参数如下表3。

 表3仪器测量参数

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| RF功率/W | 雾化气流量/L/min | 辅助气流量/L/min | 等离子气流量/L/min | 进液泵速*/*rpm | 观测高度/mm |
| 1150 | 0.60 | 1.50 | 15.0 | 60 | 10 |

3.5.2波长的选择

在选定的ICP-AES仪最佳工作条件下，从光谱仪曲线库中，查看各待测元素的分析谱线、谱线干扰和谱线强度信息，进行分析谱线的选择。实验所选择的分析谱线见表4。

表4分析谱线波长

|  |  |
| --- | --- |
| 分析元素 | 波长/nm |
| 铂 | 214.424 |
| 钯 | 340.458 |

3.5.3测定介质及酸度

移取一定量的铂、钯标准溶液于容量瓶中，使铂、钯的浓度分别为5mg/L，改变其介质及其酸度，测定其浓度的变化，考察溶液介质及酸度对其测定的影响，见表5。

表5 测定介质及酸度影响（mg/L）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 介质及酸度 | 铂理论浓度 | 铂测得浓度 | 钯理论浓度 | 钯测得浓度 |
| 硝酸（10%） | 5.00 | 4.98 | 5.00 | 4.97 |
| 硝酸（15%） | 5.00 | 4.93 | 5.00 | 4.92 |
| 硝酸（20%） | 5.00 | 4.90 | 5.00 | 4.89 |
| 盐酸（10%） | 5.00 | 5.01 | 5.00 | 4.99 |
| 盐酸（15%） | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.01 |
| 盐酸（20%） | 5.00 | 5.03 | 5.00 | 5.02 |
| 王水（10%） | 5.00 | 5.03 | 5.00 | 4.99 |
| 王水（15%） | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.01 |
| 王水（20%） | 5.00 | 4.98 | 5.00 | 5.02 |

由表5的数据可以看出硝酸、盐酸、王水3种介质对结果的影响，发现硝酸对钯的测定有影响，较高浓度的硝酸使钯的灵敏度下降，而盐酸和王水对测定结果无影响，但考虑到部分分银渣样品在分金后的金中可能存在少量的铂、钯，所以选择10%的王水介质。

3.5.4测定基体的影响

分金溶液中主要基体为银离子，加入盐酸后，银以氯化银形式沉淀，此沉淀是否对待测元素有吸附作用，可采用加标回收来验证。称取三组质量为0mg，50mg，100mg的金属银。采用合粒分金方法溶解后，加入一定量的铂、钯标准溶液，按照实验方法对其进行氯化银沉淀，定容于25mL容量瓶中，静置沉淀后，测定其浓度，见表6。

表6 氯化银沉淀对结果的影响（mg/L）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Ag加入量 | 铂浓度 | 铂回收率% | 钯浓度 | 钯回收率% |
| 0 | 5.00 | --- | 5.00 | --- |
| 10 | 4.96 | 99.20 | 4.94 | 98.8 |
| 20 | 4.98 | 99.60 | 4.99 | 99.80 |
| 50 | 4.99 | 99.80 | 5.02 | 100.40 |
| 0 | 15.00 | --- | 15.00 | --- |
| 50 | 15.02 | 100.13 | 14.96 | 99.73 |
| 100 | 15.01 | 100.07 | 15.05 | 100.33 |
| 0 | 30.00 | --- | 30.00 | --- |
| 50 | 29.94 | 99.83 | 30.08 | 100.26 |
| 100 | 30.02 | 100.07 | 29.98 | 99.93 |

由表6的数据可以看出，随着氯化银沉淀的增加，对铂、钯的测定基本无影响，回收率在98.8～100.33%之间，表明氯化银沉淀对铂、钯的吸附作用可忽略不计。

3.6共存元素的干扰

分银渣经过火试金富集后大部分金属都能除去，可以忽略大部分贱金属元素对测定的干扰。而合粒中的银经过沉淀后大部分可以除去，因此溶液中可能存在的杂质有金、银、铅、铋等。

配制浓度为5mg/L的铂、钯单元素标准溶液，通过在标准溶液中分别加入一定量的单元素和混合干扰元素进行干扰实验，实验结果见表7。

表7 共存元素干扰（mg/L）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素浓度 | 铂理论浓度 | 铂测得浓度 | 钯理论浓度 | 钯测得浓度 |
| Au（25） | 5.00 | 4.97 | 5.00 | 4.99 |
| Au（50） | 5.00 | 5.01 | 5.00 | 4.97 |
| Au（100） | 5.00 | 4.95 | 5.00 | 4.96 |
| Pb（25） | 5.00 | 4.97 | 5.00 | 4.98 |
| Pb（50） | 5.00 | 5.03 | 5.00 | 4.98 |
| Pb（100） | 5.00 | 5.01 | 5.00 | 5.00 |
| Bi（25）Bi（50）Bi（100） | 5.005.005.00 | 5.005.025.02 | 5.005.005.00 | 5.015.005.02 |
| Ag（25）Ag（50）Ag（100） | 5.005.005.00 | 4.985.015.01 | 5.005.005.00 | 5.045.015.01 |
| Au（25）、Pb（25）、Bi（25）Ag（25） | 5.00 | 5.03 | 5.00 | 4.97 |
| Au（100）、Pb（100）、Bi（100）Ag（100） | 5.00 | 4.99 | 5.00 | 5.01 |

由表7的数据可以看出，上述共存元素对分银渣中铂、钯的测定干扰可以忽略不计。

3.7 二次试金

 按实验方法进行二次试金，结果见表8。

表8 二次试金结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品标号 | 测定元素 | 二次试金结果（g/t） |
| A7 | 铂 | 0.05 |
| A7 | 0.04 |
| A7 | 0.04 |
| C7 | 钯 | 0.03 |
| C7 | 0.04 |
| C7 | 0.05 |

 由表8可以看出，二次试金中含有的铂、钯量残留量很小，可以忽略不计，从环保和流程简化上考虑，可以不做二次试金。

3.8加标回收率试验

按照实验方法称取样品，加入一定量的铂、钯标准，按照分析步骤进行分析，计算铂、钯量和加标回收率，见表9。

表9 加标回收率实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定元素 | 样品中的量（ug） | 加入标准量（ug） | 测得量（ug） | 回收率% |
| A3 | 铂 | 11.00 | 10.00 | 20.96 | 99.80 |
| A3 | 11.00 | 10.00 | 21.38 | 101.81 |
| A3 | 11.00 | 10.00 | 21.02 | 100.10 |
| A10 | 50.38 | 50.00 | 99.58 | 99.20 |
| A10 | 50.38 | 50.00 | 100.01 | 99.63 |
| A10 | 50.38 | 50.00 | 100.25 | 99.87 |
| A4 | 钯 | 7.94 | 8.00 | 15.78 | 99.00 |
| A4 | 7.94 | 8.00 | 15.76 | 98.87 |
| A4 | 7.94 | 8.00 | 15.90 | 99.75 |
| A10 | 57.38 | 55.00 | 111.42 | 99.15 |
| A10 | 57.38 | 55.00 | 113.02 | 100.57 |
| A10 | 57.38 | 55.00 | 110.58 | 98.40 |

由表9可以看出，本试验方法测定分银渣中铂的回收率在99.20%～101.81%之间，测定钯的回收率在98.40%～100.57%之间。完全能够满足分银渣中铂量和钯量测定对准确度的要求。

3.9精密度实验

 按照实验方法，对所有样品进行分析，每个样品平行分析11次，其分析数据如表10，验证该方法的精密度。

表10 精密度实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | A1 | A2 | A4 | A5 | A6 | A8 | A10 | A11 |
| 序号 | Pt | Pd | Pd | Pt | Pt | Pd | Pt | Pd | Pt | Pd | Pt | Pd |
| 1 | 1.47 | 1.38 | 3.92 | 9.51 | 5.21 | 9.91 | 15.14 | 15.76 | 24.42 | 29.06 | 45.37 | 64.59 |
| 2 | 1.35 | 1.44 | 3.87 | 9.92 | 5.46 | 9.79 | 15.11 | 15.85 | 24.87 | 28.67 | 45.38 | 63.11 |
| 3 | 1.38 | 1.36 | 3.78 | 9.86 | 5.25 | 10.00 | 15.06 | 15.92 | 24.89 | 29.67 | 45.99 | 63.00 |
| 4 | 1.39 | 1.44 | 4.09 | 9.34 | 5.30 | 9.10 | 14.82 | 14.97 | 24.75 | 28.67 | 44.96 | 63.06 |
| 5 | 1.29 | 1.43 | 3.94 | 9.99 | 5.37 | 9.51 | 14.92 | 15.30 | 24.88 | 28.29 | 44.92 | 64.00 |
| 6 | 1.40 | 1.44 | 4.04 | 9.91 | 5.54 | 9.13 | 15.04 | 15.77 | 25.24 | 29.12 | 46.40 | 63.13 |
| 7 | 1.28 | 1.29 | 4.02 | 9.41 | 5.44 | 9.29 | 15.00 | 15.89 | 25.06 | 28.278 | 46.14 | 63.58 |
| 8 | 1.42 | 1.44 | 3.91 | 9.56 | 5.46 | 9.69 | 15.02 | 15.76 | 25.68 | 29.17 | 46.18 | 63.75 |
| 9 | 1.45 | 1.34 | 4.05 | 9.58 | 5.38 | 9.96 | 15.00 | 15.63 | 26.94 | 28.23 | 46.43 | 63.63 |
| 10 | 1.39 | 1.39 | 3.99 | 9.56 | 5.40 | 9.91 | 14.98 | 15.55 | 25.66 | 28.39 | 45.91 | 63.54 |
| 11 | 1.43 | 1.39 | 4.04 | 9.43 | 5.28 | 9.63 | 15.10 | 15.89 | 25.68 | 28.10 | 46.11 | 63.28 |
| 平均值 | 1.39 | 1.39 | 3.97 | 9.64 | 5.37 | 9.63 | 15.02 | 15.57 | 25.19 | 28.69 | 45.80 | 63.61 |
| SD | 0.0602 | 0.4650 | 0.0930 | 0.2329 | 0.1020 | 0.3306 | 0.0912 | 0.3626 | 0.6984 | 0.4999 | 0.5479 | 0.5236 |
| RSD% | 4.34 | 3.34 | 2.34 | 2.42 | 1.90 | 3.43 | 0.61 | 2.33 | 2.77 | 1.74 | 1.20 | 0.82 |

由表10可以看出，本实验方法测定实验样品所涵盖的范围内的分银渣中铂的相对标准偏差在0.61%～4.34%之间，测定钯的相对标准偏差在0.82%～3.43%之间。

3.10 实验结论

本方法采用火试金法分离富集分银渣中铂、钯等贵金属，用王水溶解合粒后采用ICP-AES法进行测定。测定铂的相对标准偏差在0.61%～4.34%之间，测定钯的相对标准偏差在0.82%～3.43%之间。铂的加标回收率在99.20%～101.81%之间，钯的回收率在98.40%～100.57%之间。此方法操作简单，分析速度快，稳定性好，精密度好，适用于分银渣中铂、钯的测定。

附件2 铜阳极泥分银渣化学分析方法

第2部分：铂量和钯量的测定

火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法

精密度试验数据处理

**1** 背景

为了确定《铜阳极泥分银渣化学分析方法 第2部分 铂量和钯量的测定 火试富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法法》中铂量和钯量的测定方法的重复性与再现性，15个实验室对6个水平的分银渣样品进行了协同试验。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）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

2 各实验室实验数据

 表1 各平行实验室验证数据（铂量）g/t

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1北矿检测技术有限公司 | 1.47 | 5.21 | 9.51 | 15.14 | 24.42 | 45.37 |
| 1.35 | 5.46 | 9.92 | 15.11 | 24.87 | 45.38 |
| 1.38 | 5.25 | 9.86 | 15.06 | 24.89 | 45.99 |
| 1.39 | 5.30 | 9.34 | 14.82 | 24.75 | 44.96 |
| 1.29 | 5.37 | 9.99 | 14.92 | 24.88 | 44.92 |
| 1.40 | 5.54 | 9.91 | 15.04 | 25.24 | 46.40 |
| 1.28 | 5.44 | 9.41 | 15.00 | 25.06 | 46.14 |
| 1.42 | 5.46 | 9.56 | 15.02 | 25.68 | 46.18 |
| 1.45 | 5.38 | 9.58 | 15.00 | 26.94 | 46.43 |
| 1.39 | 5.40 | 9.56 | 14.98 | 25.66 | 45.91 |
| 1.43 | 5.28 | 9.43 | 15.10 | 25.68 | 46.11 |
| 平均值 | 1.39 | 5.37 | 9.64 | 15.02 | 25.28 | 45.80 |
| 2浙江富冶集团有限公司 | 1.51 | 5.38 | 10.23 | 14.70 | 26.80 | 50.35 |
| 1.55 | 5.42 | 10.25 | 14.84 | 26.86 | 50.25 |
| 1.51 | 5.43 | 9.98 | 15.11 | 26.52 |  |
| 1.48 | 5.45 | 9.94 | 14.65 | 26.65 |  |
| 平均值 | 1.51 | 5.42 | 10.10 | 14.83 | 26.71 | 50.30 |
| 3广东省工业分析检测中心 | 1.30 | 5.20 | 9.80 | 14.70 | 24.20 | 48.40 |
| 1.40 | 5.30 | 9.90 | 14.60 | 27.00 | 48.60 |
| 1.35 | 5.70 | 9.50 | 15.30 | 24.80 | 47.60 |
| 1.38 | 5.90 | 9.30 | 15.20 | 25.04 | 47.50 |
| 平均值 | 1.36 | 5.53 | 9.63 | 14.95 | 25.26 | 48.03 |
| 4大冶有色设计研究院有限公司 | 1.40 | 5.20 | 9.70 | 14.94 | 26.16 | 45.88 |
| 1.50 | 5.32 | 9.90 | 15.20 | 25.62 | 47.74 |
| 1.46 | 5.26 | 9.94 | 15.00 | 25.98 | 48.88 |
| 1.42 | 4.90 | 9.50 | 15.48 | 25.40 | 46.78 |
| 1.40 | 5.28 | 9.66 | 14.66 | 25.96 | 49.13 |
| 平均值 | 1.44 | 5.19 | 9.74 | 15.06 | 25.82 | 47.68 |
| 5山东阳谷祥光铜业有限公司 | 1.43 | 5.25 | 9.87 | 14.91 | 25.94 | 46.42 |
| 1.39 | 5.34 | 9.46 | 14.44 | 25.36 | 47.37 |
| 1.54 | 5.14 | 9.05 | 14.89 | 24.30 | 44.78 |
| 1.49 | 5.34 | 9.71 | 14.72 | 24.43 | 46.27 |
| 平均值 | 1.46 | 5.27 | 9.52 | 14.74 | 25.01 | 46.21 |
| 6湖南有色金属研究院 | 1.34 | 5.26 | 9.48 | 14.71 | 25.02 | 46.94 |
| 1.43 | 5.25 | 9.16 | 13.72 | 25.89 | 46.28 |
| 1.37 | 5.11 | 9.95 | 14.95 | 25.31 | 47.45 |
| 1.41 | 5.32 | 9.91 | 14.16 | 25.08 | 46.67 |
| 1.32 | 5.18 | 9.25 | 14.38 | 25.53 | 47.15 |
| 1.45 | 5.16 | 9.36 | 14.05 | 25.75 | 47.33 |
| 1.47 | 5.35 | 9.79 | 14.58 | 25.69 | 46.98 |
| 平均值 | 1.40 | 5.23 | 9.56 | 14.36 | 25.47 | 46.97 |
| 7中金岭南韶关冶炼厂 | 1.25 | 5.53 | 9.40 | 15.10 | 25.44 | 45.53 |
| 1.21 | 5.73 | 9.43 | 15.18 | 24.82 | 45.22 |
| 1.26 | 5.58 | 9.46 | 15.29 | 25.94 | 45.58 |
| 1.32 | 5.41 | 9.40 | 15.39 | 25.06 | 46.03 |
| 1.24 | 5.66 | 9.61 | 15.41 | 25.47 | 46.29 |
| 1.20 | 5.28 | 9.32 | 15.28 | 25.51 | 45.75 |
| 1.23 | 5.26 | 9.40 | 15.26 | 25.23 | 45.34 |
| 平均值 | 1.24 | 5.49 | 9.43 | 15.27 | 25.35 | 45.68 |
| 8徐州北矿金属循环利用研究院 | 1.56 | 5.49 | 9.81 | 14.54 | 26.53 | 44.98 |
| 1.44 | 4.79 | 10.14 | 15.41 | 25.38 | 45.73 |
| 1.37 | 5.32 | 9.19 | 15.44 | 24.34 | 47.17 |
| 1.19 | 5.01 | 10.38 | 15.41 | 24.77 | 46.10 |
| 1.24 | 5.07 | 9.36 | 14.44 | 23.26 |  |
| 平均值 | 1.36 | 5.14 | 9.78 | 15.05 | 24.86 | 46.00 |
| 9中国检验认证集团广西有限公司 | 1.28 | 5.32 | 9.55 | 15.01 | 24.87 |  |
| 1.44 | 4.94 | 9.69 | 14.48 | 25.86 |  |
| 1.38 | 5.40 | 10.08 | 14.79 | 24.81 |  |
| 1.37 | 5.46 | 10.30 | 14.55 | 25.17 |  |
| 平均值 | 1.37 | 5.28 | 9.91 | 14.71 | 25.18 |  |
| 10中条山有色金属集团有限公司 | 1.58 | 5.47 | 9.85 | 14.96 | 24.47 |  |
| 1.50 | 5.46 | 9.73 | 15.15 | 24.76 |  |
| 1.59 | 5.51 | 9.73 | 14.90 | 24.45 |  |
| 1.49 | 5.52 | 9.87 | 14.98 | 24.58 |  |
| 平均值 | 1.54 | 5.49 | 9.80 | 15.00 | 24.57 |  |
| 11郴州市金贵银业股份有限公司 | 1.29 | 5.39 | 9.74 | 15.11 | 25.24 |  |
| 1.28 | 5.35 | 9.68 | 15.08 | 25.22 |  |
| 1.44 | 5.34 | 9.65 | 14.98 | 25.19 |  |
| 1.35 | 5.36 | 9.66 | 15.02 | 25.18 |  |
| 1.32 | 5.38 | 9.67 | 15.05 | 25.16 |  |
| 1.41 | 5.39 | 9.71 | 15.04 | 25.23 |  |
| 1.43 | 5.37 | 9.72 | 14.97 | 25.26 |  |
| 平均值 | 1.36 | 5.37 | 9.69 | 15.04 | 25.21 |  |
| 12铜陵有色金属集团控股有限公司 | 1.53 | 5.38 | 9.36 | 15.29 | 26.06 |  |
| 1.55 | 5.29 | 9.78 | 14.99 | 25.64 |  |
| 1.60 | 5.39 | 9.44 | 15.47 | 26.19 |  |
| 1.42 | 5.56 | 9.58 | 14.99 | 25.73 |  |
| 平均值 | 1.53 | 5.41 | 9.54 | 15.19 | 25.91 |  |
| 13福建紫金矿冶测试技术有限公司 | 1.37 | 5.09 | 8.40 | 13.87 | 24.46 |  |
| 1.40 | 5.07 | 8.55 | 14.19 | 24.67 |  |
| 1.34 | 4.91 | 8.46 | 14.32 | 24.74 |  |
| 1.32 | 5.07 | 8.48 | 13.87 | 24.42 |  |
| 平均值 | 1.36 | 5.04 | 8.47 | 14.06 | 24.57 |  |
| 14紫金铜业有限公司 | 1.41 | 5.33 | 9.56 | 14.69 | 26.11 |  |
| 1.46 | 5.41 | 9.78 | 14.89 | 25.84 |  |
| 1.46 | 5.44 | 9.92 | 14.60 | 25.73 |  |
| 1.46 | 5.54 | 9.78 | 14.94 | 24.60 |  |
| 平均值 | 1.45 | 5.43 | 9.76 | 14.78 | 25.57 |  |
| 15江西铜业股份有限公司 | 1.71 | 4.94 | 9.44 | 15.53 | 26.43 |  |
| 1.58 | 5.74 | 9.52 | 14.83 | 26.04 |  |
| 1.29 | 5.08 | 10.03 | 15.08 | 25.83 |  |
| 1.38 | 5.50 | 9.86 | 14.58 | 25.71 |  |
| 平均值 | 1.49 | 5.32 | 9.71 | 15.01 | 26.00 |  |

 表2 各平行实验室验证数据（钯量）g/t

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1北矿检测技术有限公司 | 1.38 | 3.92 | 9.91 | 15.76 | 29.06 | 64.59 |
| 1.44 | 3.87 | 9.79 | 15.85 | 28.67 | 63.11 |
| 1.36 | 3.78 | 10.00 | 15.92 | 29.67 | 63.00 |
| 1.44 | 4.09 | 9.10 | 14.97 | 28.67 | 63.06 |
| 1.43 | 3.94 | 9.51 | 15.30 | 28.29 | 64.00 |
| 1.44 | 4.04 | 9.13 | 15.77 | 29.12 | 63.13 |
| 1.29 | 4.02 | 9.29 | 15.89 | 28.28 | 63.58 |
| 1.44 | 3.91 | 9.69 | 15.76 | 29.17 | 63.75 |
| 1.34 | 4.05 | 9.96 | 15.63 | 28.23 | 63.63 |
| 1.39 | 3.99 | 9.91 | 15.55 | 28.39 | 63.54 |
| 1.39 | 4.04 | 9.63 | 15.89 | 28.10 | 63.28 |
| 平均值 | 1.39  | 3.97  | 9.63  | 15.66  | 28.70  | 63.52  |
| 2浙江富冶集团有限公司 | 1.43  | 3.95  | 9.95  | 16.33  | 29.09  | 67.45  |
| 1.33  | 3.98  | 10.32  | 16.34  | 29.01  | 67.05  |
| 1.37  | 4.05  | 10.26  | 16.75  | 28.97  |  |
| 1.31  | 4.06  | 10.25  | 16.07  | 28.90  |  |
| 平均值 | 1.36  | 4.01  | 10.20  | 16.37  | 28.99  | 67.25  |
| 3广东省工业分析检测中心 | 1.48  | 3.95  | 9.75  | 15.75  | 28.50  | 64.38  |
| 1.48  | 4.01  | 10.00  | 15.62  | 28.50  | 63.12  |
| 1.53  | 4.00  | 10.00  | 15.82  | 28.91  | 66.80  |
| 1.45  | 4.02  | 9.74  | 15.79  | 29.10  | 64.40  |
| 平均值 | 1.49  | 4.00  | 9.87  | 15.75  | 28.75  | 64.68  |
| 4大冶有色设计研究院有限公司 | 1.24  | 3.82  | 9.76  | 15.04  | 26.26  | 60.20  |
| 1.40  | 4.20  | 10.08  | 16.38  | 28.98  | 65.46  |
| 1.26  | 3.80  | 9.74  | 14.80  | 28.50  | 65.80  |
| 1.26  | 3.92  | 9.10  | 14.84  | 28.02  | 63.94  |
| 1.34  | 3.80  | 9.96  | 15.78  | 28.88  | 67.22  |
| 平均值 | 1.30  | 3.91  | 9.73  | 15.37  | 28.13  | 64.52  |
| 5山东阳谷祥光铜业有限公司 | 1.13  | 4.00  | 9.30  | 16.20  | 29.33  | 63.50  |
| 1.47  | 3.96  | 9.74  | 15.43  | 28.96  | 63.88  |
| 1.44  | 4.01  | 9.35  | 15.29  | 28.78  | 63.70  |
| 1.38  | 4.05  | 9.68  | 15.31  | 28.28  | 63.17  |
| 平均值 | 1.36  | 4.01  | 9.52  | 15.56  | 28.84  | 63.56  |
| 6湖南有色金属研究院 | 1.13  | 3.78  | 9.15  | 15.35  | 26.76  | 62.19  |
| 1.04  | 3.75  | 9.34  | 14.60  | 27.30  | 61.23  |
| 1.16  | 3.64  | 9.37  | 15.41  | 27.05  | 63.56  |
| 1.25  | 3.85  | 9.45  | 14.93  | 27.28  | 61.42  |
| 1.29  | 3.72  | 9.24  | 14.82  | 27.16  | 61.79  |
| 1.18  | 3.69  | 9.19  | 15.07  | 26.91  | 62.55  |
| 1.07  | 3.80  | 9.40  | 15.29  | 27.39  | 63.17  |
| 平均值 | 1.16  | 3.75  | 9.31  | 15.07  | 27.12  | 62.27  |
| 7中金岭南韶关冶炼厂 | 1.58  | 3.87  | 9.86  | 15.24  | 28.10  | 63.48  |
| 1.51  | 4.00  | 10.22  | 15.49  | 28.75  | 65.97  |
| 1.48  | 3.91  | 9.89  | 15.10  | 28.51  | 62.19  |
| 1.53  | 3.89  | 10.13  | 16.10  | 28.83  | 65.81  |
| 1.54  | 3.94  | 10.18  | 15.64  | 28.16  | 63.77  |
| 1.49  | 4.02  | 9.85  | 15.28  | 28.19  | 65.10  |
| 1.46  | 3.98  | 10.09  | 15.33  | 28.27  | 62.61  |
| 平均值 | 1.51  | 3.94  | 10.03  | 15.45  | 28.40  | 64.13  |
| 8徐州北矿金属循环利用研究院 | 1.35  | 4.03  | 10.09  | 15.34  | 29.19  | 63.15  |
| 1.54  | 4.05  | 9.68  | 16.36  | 28.96  | 63.21  |
| 1.49  | 3.90  | 9.95  | 16.05  | 28.45  | 64.25  |
| 1.45  | 3.84  | 9.78  | 15.81  | 27.98  | 64.49  |
| 1.58  | 4.01  | 10.15  | 15.60  | 26.91  |  |
| 平均值 | 1.48  | 3.97  | 9.93  | 15.83  | 28.30  | 63.78  |
| 9中国检验认证集团广西有限公司 | 1.20  | 3.54  | 10.22  | 15.88  | 28.85  |  |
| 1.14  | 3.78  | 9.45  | 15.94  | 28.90  |  |
| 1.29  | 3.96  | 9.99  | 15.59  | 29.12  |  |
| 1.26  | 3.57  | 10.08  | 15.74  | 28.38  |  |
| 平均值 | 1.22  | 3.71  | 9.94  | 15.79  | 28.81  |  |
| 10中条山有色金属集团有限公司 | 1.52  | 4.12  | 10.10  | 15.81  | 28.92  |  |
| 1.49  | 4.09  | 10.15  | 15.86  | 28.74  |  |
| 1.51  | 4.13  | 10.08  | 15.92  | 28.65  |  |
| 1.52  | 4.19  | 10.10  | 15.85  | 28.75  |  |
| 平均值 | 1.51  | 4.13  | 10.11  | 15.86  | 28.77  |  |
| 11郴州市金贵银业股份有限公司 | 1.35  | 3.89  | 9.65  | 15.64  | 28.76  |  |
| 1.36  | 3.95  | 9.64  | 15.58  | 28.67  |  |
| 1.34  | 3.97  | 9.59  | 15.57  | 28.69  |  |
| 1.35  | 3.96  | 9.58  | 15.54  | 28.80  |  |
| 1.39  | 3.99  | 9.67  | 15.69  | 28.79  |  |
| 1.41  | 3.98  | 9.66  | 15.68  | 28.64  |  |
| 1.42  | 4.02  | 9.69  | 15.66  | 28.65  |  |
| 平均值 | 1.37  | 3.97  | 9.64  | 15.62  | 28.71  |  |
| 12铜陵有色金属集团控股有限公司 | 1.11  | 3.59  | 9.54  | 15.46  | 28.84  |  |
| 1.14  | 3.70  | 9.55  | 15.39  | 28.98  |  |
| 1.19  | 3.64  | 9.44  | 15.77  | 28.31  |  |
| 1.18  | 3.69  | 9.46  | 15.62  | 28.97  |  |
| 平均值 | 1.16  | 3.66  | 9.50  | 15.56  | 28.78  |  |
| 13福建紫金矿冶测试技术有限公司 | 1.31  | 3.89  | 9.78  | 15.67  | 28.57  |  |
| 1.38  | 3.92  | 9.77  | 15.74  | 28.69  |  |
| 1.27  | 3.86  | 9.53  | 15.74  | 28.58  |  |
| 1.27  | 3.91  | 9.73  | 15.60  | 28.37  |  |
| 平均值 | 1.31  | 3.90  | 9.70  | 15.69  | 28.55  |  |
| 14紫金铜业有限公司 | 1.40  | 3.94  | 10.13  | 15.96  | 29.54  |  |
| 1.45  | 4.09  | 10.14  | 15.74  | 28.33  |  |
| 1.36  | 4.30  | 10.06  | 15.76  | 28.61  |  |
| 1.41  | 4.35  | 10.01  | 15.87  | 27.54  |  |
| 平均值 | 1.41  | 4.17  | 10.09  | 15.83  | 28.51  |  |
| 15江西铜业股份有限公司 | 1.39  | 3.87  | 9.44  | 15.77  | 27.67  |  |
| 1.25  | 3.88  | 9.71  | 15.20  | 27.83  |  |
| 1.67  | 3.72  | 9.58  | 15.24  | 27.72  |  |
| 1.18  | 3.93  | 9.96  | 15.23  | 27.80  |  |
| 平均值 | 1.37  | 3.85  | 9.67  | 15.36  | 27.76  |  |

1. 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=4，p=15，科克伦检验5%临界值为0.276，1%临界值为0.332。

对n=4，p=8，科克伦检验5%临界值为0.438，1%临界值为0.521。

对水平1（铂量P=15），江铜的s最大，检验统计量值= 0.380；

对水平1（铂量），江铜的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除江铜的数据后，再进行柯克伦检验，北矿院徐州分所的s最大，检验统计量值=0.381，大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除北京矿冶研究总院（徐州分所）的s最大的数据后。继续进行柯克伦检验，铜陵有色的s最大，检验统计量值=0.158，小于1%临界值。

对水平2（铂量P=15），江铜的s最大，检验统计量值= 0.277；

对水平3（铂量P=15），北矿院徐州分所的s最大，检验统计量值= 0.268；

对水平4（铂量P=15），北矿院徐州分所的s最大，检验统计量值= 0.230；

对水平5（铂量P=15），北矿院徐州分所s最大，检验统计量值= 0.279；

对水平6（铂量P=8），大冶有色的s最大，检验统计量值=0.396；

对水平1（钯量P=15），江铜的s最大，检验统计量值=0.425；

对水平1（钯量），江铜的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除江铜的数据后，再进行柯克伦检验，山东祥光的s最大，检验统计量值=0.376，大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除山东祥光的s最大的数据后。继续进行柯克伦检验，湖南有色的s最大，检验统计量值=0.205，小于1%临界值。

对水平2（钯量P=15），紫金铜业的s最大，检验统计量值=0.259；

对水平3（钯量P=15），大冶有色的s最大，检验统计量值=0.233；

对水平4（钯量P=15），大冶有色的s最大，检验统计量值=0.354；

对水平4（钯量），大冶有色的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除大冶有色的数据后，再进行柯克伦检验，山东祥光的s最大，检验统计量值=0.216，小于于1%临界值。

对水平5（钯量P=15），大冶有色的s最大，检验统计量值=0.338；

对水平5（钯量），大冶有色的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除大冶有色的数据后，再进行柯克伦检验，北矿院徐州分所的s最大，检验统计量值=0.339，大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除北矿院徐州分所的s最大的数据后。继续进行柯克伦检验，紫金铜业的s最大，检验统计量值=0.427，大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除紫金铜业的s最大的数据后。继续进行柯克伦检验，北矿检测的s最大，检验统计量值=0.272，小于1%临界值。

对水平6（钯量P=8），大冶有色的s最大，检验统计量值=0.533；

对水平6（钯量P=8），大冶有色的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除大冶有色的数据后，再进行柯克伦检验，中金岭南的s最大，检验统计量值=0.375，小于1%临界值。

3.2格拉布斯检验

表3 铂实验数据的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 均值的平均值 | 1.415 | 5.331 | 9.618 | 14.870 | 25.384 | 47.082 |
| 均值的标准差 | 0.0832 | 0.1406 | 0.3572 | 0.3139 | 0.5663 | 1.5665 |
| 最大均值 | 1.540 | 5.525 | 10.100 | 15.273 | 26.708 | 50.300 |
| 最小均值 | 1.244 | 5.035 | 8.473 | 14.063 | 24.565 | 45.677 |
| Gmax | 1.502 | 1.381 | 1.349 | 1.284 | 2.337 | 2.054 |
| Gmin | 2.052 | 2.103 | 3.206 | 2.572 | 1.446 | 0.897 |
| G临界值 | 实验室数p=8时，G临界值：上1%点时为2.274；上5%点时为2.126。实验室数p=9时，G临界值：上1%点时为2.387；上5%点时为2.215。实验室数p=10时，G临界值：上1%点时为2.482；上5%点时为2.290。实验室数p=11时，G临界值：上1%点时为2.564；上5%点时为2.355。实验室数p=12时，G临界值：上1%点时为2.636；上5%点时为2.412。实验室数p=13时，G临界值：上1%点时为2.699；上5%点时为2.462。实验室数p=14时，G临界值：上1%点时为2.755；上5%点时为2.507实验室数p=15时，G临界值：上1%点时为2.806；上5%点时为2.549 |

对于水平3,福建紫金矿冶测试的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除福建紫金矿冶测试的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax=2.338，Gmin=1.568，小于（P=14）1%临界值。

表4 钯实验数据的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 均值的平均值 | 1.359 | 3.928 | 9.790 | 15.672 | 28.515 | 64.169 |
| 均值的标准差 | 0.1249 | 0.1423 | 0.2571 | 0.2955 | 0.5404 | 1.5436 |
| 最大均值 | 1.513 | 4.170 | 10.195 | 16.373 | 28.993 | 67.250 |
| 最小均值 | 1.155 | 3.655 | 9.306 | 15.067 | 27.121 | 62.273 |
| Gmax | 1.231 | 1.699 | 1.575 | 2.372 | 0.884 | 1.996 |
| Gmin | 1.635 | 1.920 | 1.883 | 2.045 | 2.578 | 1.228 |
| G临界值 | 实验室数p=8时，G临界值：上1%点时为2.274；上5%点时为2.126。实验室数p=9时，G临界值：上1%点时为2.387；上5%点时为2.215。实验室数p=10时，G临界值：上1%点时为2.482；上5%点时为2.290。实验室数p=11时，G临界值：上1%点时为2.564；上5%点时为2.355。实验室数p=12时，G临界值：上1%点时为2.636；上5%点时为2.412。实验室数p=13时，G临界值：上1%点时为2.699；上5%点时为2.462。实验室数p=14时，G临界值：上1%点时为2.755；上5%点时为2.507实验室数p=15时，G临界值：上1%点时为2.806；上5%点时为2.549 |

对于水平5（p=12）,湖南有色的检验统计量小于1%临界值，大于5%临界值，为统计歧离值，参与后续计算。

4 Sr、SR、R与r的计算

表5 铂的精密度计算

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| T1 | 96.73 | 416.06 | 716.24 | 1161.43 | 1978.76 | 2052.26 |
| T2 | 136.0283183 | 2220.59419 | 6934.227583 | 17300.88087 | 50217.20992 | 95779.404 |
| T3 | 69 | 78 | 74 | 78 | 78 | 44 |
| T4 | 421 | 462 | 446 | 462 | 462 | 296 |
| T5 | 0.164581688 | 1.78081006 | 3.841216753 | 4.397028896 | 21.49107734 | 19.279999 |
| Sr2 | 0.002938959 | 0.02826683 | 0.064020279 | 0.069794109 | 0.341128212 | 0.5355555 |
| SL2 | 0.006181476 | 0.01237208 | 0.014217903 | 0.084106702 | 0.191875553 | 1.4376325 |
| SR2 | 0.009120435 | 0.04063891 | 0.078238182 | 0.153900811 | 0.533003765 | 1.9731881 |
| Sr | 0.054212164 | 0.16812741 | 0.25302229 | 0.264185748 | 0.584061822 | 0.7318166 |
| SR | 0.095500967 | 0.20159094 | 0.27971089 | 0.392301939 | 0.730071068 | 1.4047021 |
| 总平均值 | 1.401884058 | 5.33410256 | 9.678918919 | 14.89012821 | 25.36871795 | 46.642273 |
| r | 0.153420424 | 0.47580057 | 0.716053081 | 0.747645667 | 1.652894956 | 2.071041 |
| R | 0.270267736 | 0.57050236 | 0.791581819 | 1.110214488 | 2.066101124 | 3.975307 |

表6 钯的精密度计算

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| T1 | 95.36 | 306.32 | 761.39 | 1141.51 | 1822.28 | 2486.06 |
| T2 | 130.873083 | 1204.224001 | 7437.029522 | 17855.65727 | 51904.95891 | 158519.183 |
| T3 | 70 | 78 | 78 | 73 | 64 | 39 |
| T4 | 430 | 462 | 462 | 437 | 396 | 271 |
| T5 | 0.18151701 | 0.57559935 | 2.91617805 | 3.97703032 | 4.91969058 | 29.57283344 |
| Sr2 | 0.00318451 | 0.00913650 | 0.04628854 | 0.06740729 | 0.09460943 | 0.92415105 |
| SL2 | 0.01452153 | 0.01557321 | 0.05745705 | 0.07234895 | 0.30982885 | 1.23004860 |
| SR2 | 0.01770604 | 0.02470971 | 0.10374559 | 0.13975624 | 0.40443829 | 2.15419965 |
| Sr | 0.05643145 | 0.09558503 | 0.21514772 | 0.25962915 | 0.30758647 | 0.96132775 |
| SR | 0.13306403 | 0.15719322 | 0.32209562 | 0.37383986 | 0.63595463 | 1.46771920 |
| 总平均值 | 1.36228571 | 3.92717949 | 9.76141026 | 15.63712329 | 28.47312500 | 63.74512821 |
| r | 0.15970101 | 0.27050563 | 0.60886804 | 0.73475048 | 0.87046970 | 2.72055754 |
| R | 0.37657119 | 0.44485682 | 0.91153061 | 1.05796682 | 1.79975160 | 4.15364533 |

附件 3 标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：铜阳极泥分银渣化学分析方法 第2部分 铂量和钯量的测定 火试金富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法

承办人：史博洋 共 1页，第 1 页

标准项目负责起草单位：北矿检测技术有限公司 联系电话：010-59069625 2017年11月7日填

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 6.3.4步骤简化为直接用王水溶合粒 | 广东工业分析检测 | 不采纳 | 金中可能含有铂、钯，若拿王水直接溶解，氯化银可能包裹在金上，使金不能完全溶解。 |
| 2 | 合粒表面不光滑，不用冰醋酸洗合粒 | 大冶 | 不采纳 | 合粒已经加银保护，不会出现不光滑现象，若不洗合粒，合粒上的污垢可能漂浮在分金液中，堵塞ICP仪器。 |
| 3 | 一、加银保护变为20mg，二、6.3.4分金步骤结束后有悬浮颗粒，是否影响结果 | 中金岭南 | 采纳 | 1. 已修改
2. 经验证悬浮颗粒对实验结果无影响。
 |
| 4 |  | 阳谷祥光 |  |  |
| 5 |  | 湖南有色院 |  |  |
| 6 |  | 中金岭南 |  |  |
| 7 |  | 徐州北矿 |  |  |
| 8 |  | 广西中检 |  |  |
| 9 |  | 中条山 |  |  |
| 10 |  | 金贵银业 |  |  |
| 11 |  | 紫金矿业 |  |  |
| 12 |  | 紫金矿冶测试 |  |  |
| 13 |  | 江铜 |  |  |
| 14 |  | 富冶 |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：14

1. 收到《征求意见稿》后，回函的单位数：14

 （3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：4

（4）没有回函的单位数：0