标准制修订编制说明

（征求意见稿）

文件名称：黄金行业氰渣化学分析方法 硫氰酸盐
含量的测定 分光光度法

文件编号：T/CGA XXXX—202X

文件类别：团体标准

制定或修订：制定

计划号：2019-T-120304

起止时间：2019年12月—2021年12月

牵头起草单位：长春黄金研究院有限公司

**一、工作简况**

**1.1 任务来源**

2019年12月3日，中国黄金协会下达2019年第三批团体标准制修订计划，立项《黄金行业氰渣化学分析方法 硫氰酸盐含量的测定 分光光度法》团体标准项目，计划号2019-T-120304。

**1.2 任务分工**

2019年12月，全国黄金标准化技术委员会组织长春黄金研究院有限公司牵头成立了《黄金行业氰渣化学分析方法 硫氰酸盐含量的测定 分光光度法》团体标准项目起草工作组，工作组对项目工作进行计划安排。起草单位、主要起草人及主要工作见表1：

表1 任务安排

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 单位名称 | 主要起草人 | 主要工作 |
| 牵头起草单位 | 长春黄金研究院有限公司 | 陈永红、王菊、李哲浩、葛仲义、张灵芝、贾国宁、迟崇哲 | 负责标准验证单位的协调、标准方案的审定，与标委会的沟通 |
| 负责试验方案的设计、文本的编写、审核 |
| 负责试验工作、报告编写、数理统计、标准文本的编制 |
| 第一验证单位 | 长春国检（济源）检测科技有限公司 | 钟英楠、穆岩 | 负责标准第一验证工作、一验报告的编写 |
| 第二验证单位 | 深圳市金质金银珠宝检验研究中心有限公司、辽宁天利金业有限责任公司、辽宁排山楼黄金矿业有限责任公司、山东黄金冶炼有限公司 | 杜媛媛、苑兴伟、姜志佳、封玉新、周发军 | 负责精密度试验的验证工作、提交试验报告及精密度结果 |

**1.3 工作过程**

**1.3.1 起草阶段**

**1.3.1.1 国内外相关标准、文****献资料的查阅**

2020年1月～3月，工作组检索和收集国内外相关标准和文献资料，并进行了整理分析，调研了硫氰酸盐在黄金行业氰渣中的含量和共存离子，最终确定本标准中硫氰酸盐的测定方法。

**1.3.1.2 前期试验工作**

2020年4月～7月，工作组开展了相关试验的探索，包括对硫氰酸盐测试条件的摸索与优化，干扰元素的排除方法，并对实验室自制的样品进行加标回收率试验。基于以上工作，工作组确立了新标准的指导思想，并制定了建立新标准的技术路线和试验方案。完成部分方法探索试验，形成了试验方案和标准草案。

**1.3.1.3 后期试验工作**

2020年8月～10月，根据标准制定的技术路线，完成前处理条件试验及仪器参数的优化，确定最佳试验条件，并进行了方法精密度和回收率的试验，最终确定了本方法分析流程及各项参数指标。

**1.3.1.4 方法验证**

2020年11月～2021年4月，组织了6家实验室进行方法验证，于2021年4月收回了全部的验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，编写完成《黄金行业氰渣化学分析方法 硫氰酸盐含量的测定 分光光度法》验证汇总报告。

**1.3.1.5 数据统计**

2021年5月～6月，完成数据统计工作，形成了标准初稿和编制说明报送全国黄金标准化技术委员会秘书处初审，根据返回的意见和建议对初稿进行修改完善，形成标准征求意见稿。

**1.3.2 征求意见阶段**

2021年9月，全国黄金标准化技术委员会发送标准征求意见稿草案和征求意见稿编制说明至行业相关单位征求意见，公示期30天。

**二、标准编制原则和主要内容**

**2.1 标准编制原则**

按照GB/T 1.1—2020和GB/T 20001.4—2015的规定开展本标准的制定工作，本标准制定过程遵循以下基本原则。

1） 本标准的编制既参考国外最新和应用最广的技术方法，又考虑国内现有检测机构的检测能力和实际情况，方法的检出限和测定范围满足黄金行业对硫氰酸盐测定的工作要求；

2） 制定的方法准确可靠，标准的制修订过程中一切结论的获得均有充分的科学论据给予支持；

3） 方法具有一定普遍适用性，所用试剂价格合理，相关仪器设备国内运用较广泛，验证仪器覆盖市面上主流仪器设备，易于推广使用。

**2.2 标准制定的主要内容**

本项目是新制定标准，主要根据国内黄金氰化企业对氰渣中氰硫酸盐的检测要求，结合我国仪器设备现状和监测能力现状，起草《黄金行业氰渣化学分析方法 硫氰酸盐的测定 分光光度法》。

目前国内外均无氰渣或固体废物中硫氰酸盐的测定方法，在水质监测标准中，国内外标准测定硫氰酸盐的相关标准方法有GB/T 13897—1992《水质硫氰酸盐的测定 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法》，ASTM D4193-08（2020）e1废水中硫氰酸盐的测定，主要采用硝酸铁为显色剂，分光光度法测定硫氰酸盐。

国内外在测定硫氰酸盐时均采用了分光光度法，本标准借鉴了ASTM标准的测定原理，研究了以氯化铁为显色剂，加入稳定剂乙醇解决了铁盐比色法不稳定的问题。氰渣中硫氰酸盐主要为浸金液中铜、铅、汞、银与硫氰酸盐结合形成沉淀而残留在氰渣中。硫氰酸盐的沉淀易溶于碱，采用稀氢氧化钠溶液进行浸出，即可将氰渣中的硫氰酸盐浸出完全。

**2.3 方法研究报告**

**2.3.1 方法研究的目标**

通过本标准的制定，使标准方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等满足黄金行业对硫氰酸盐的测定要求。

本标准制定对硫氰酸盐含量在68.8 mg/kg～2 492 mg/kg浓度范围的样品进行测定，满足高含量和低含量都能准确测定的要求，介绍了浸出方法、试验仪器、仪器分析条件等情况，阐述了分析测定程序以及结果计算公式。

**2.3.2 方法原理**

试料经氢氧化钠溶液浸取，分离残渣，调节滤液酸度使pH至1～2，硫氰酸盐与加入的三价铁离子作用，生成棕红色的络合物，在460 nm波长测定其吸光度值，在一定浓度范围，其吸光度与硫氰酸盐浓度成正比。

**2.3.3 分析步骤**

**2.3.3.1 试液的制备**

将试料置于250 mL烧杯中，加入50 mL氢氧化钠溶液（在1～2之间8 g/L），盖上表面皿，超声提取5 min，取下，置于电热板上，于180 ℃加热1 h，每隔10 min摇匀一次。取下冷却至室温，转移至100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，静置澄清。

用定量滤纸将试液干过滤至100 mL烧杯中，弃去初滤液，若过滤后仍浑浊或有色度，分取适量试液滴加盐酸（1+1）至pH在2～6间，加入0.1 g硫酸亚铁，用氢氧化钠（8 g/L）调节至pH在7～9之间，加入0.1 g硫酸锌，将试液置于电热板上加热煮沸10 min，取下，冷却，转移至50 mL容量瓶，以水稀释至刻度，混匀，静置澄清或干过滤。

移取适量试液于50 mL棕色比色管中，加入1滴酚酞，滴加盐酸（1+1）至酚酞褪色后过量2滴，以水稀释至刻度，混匀。加入1 mL无水乙醇，3 mL氯化铁溶液（100 g/L），混匀，于暗处静置15 min。

于460 nm波长处，用10 mm比色皿，以水为参比，分别测量所得试液及随同空白试液的吸光度，在所得标准曲线上查出相应硫氰酸盐的质量浓度。

**2.3.3.2 标准曲线的绘制**

标准曲线I：移取0.00 mL、0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL硫氰酸盐标准溶液（100 mg/L），分别置于一组50 mL棕色比色管中，加入2滴盐酸（1+1），以水稀释至刻度，混匀，加入1 mL无水乙醇，3 mL氯化铁溶液（100 g/L），混匀，于暗处静置15 min。与试液相同条件下测量标准溶液的吸光度，以硫氰酸盐浓度为横坐标、吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

标准曲线II：移取0.00 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL硫氰酸盐标准溶液（100 mg/L），分别置于一组50 mL棕色比色管中，加入2滴盐酸（1+1），以水稀释至刻度，混匀，加入1 mL无水乙醇，3 mL氯化铁溶液，混匀，于暗处静置15 min。与试液相同条件下测量标准溶液的吸光度，以硫氰酸盐浓度为横坐标、吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

**2.3.4 试验方案设计及条件试验**

黄金行业氰渣中硫氰酸盐是氰化工艺的产物，主要是氰化提金过程中一部分氰化物转化为硫氰酸盐，而与浸金液中铜、铅、汞、银与硫氰酸盐结合形成沉淀残留在氰渣中，一般从几毫克每千克到几千毫克每千克，本标准拟采用铁盐比色法测定硫氰酸盐含量。

本标准选用6个梯度样品作为测试样品，具体含量见表2。

表2 样品表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 含量/（mg/kg） | 68.8 | 164 | 240 | 600 | 1 220 | 2 492 |

**2.3.4.1 显色剂的选择实验**

**（1）显色剂种类选择**

硫氰酸盐比色法的测定原理为硫氰酸盐与三价铁离子反应生成红色络合物，在460 nm波长处测定吸光度，项目组根据测定原理分别选择硝酸铁、硫酸铁和氯化铁作为显色剂。配制硫氰酸盐标准系列，加入不同显色剂进行试验，实验结果见表3。

表3 不同三价铁盐显色剂与硫氰酸盐反应生成络合物的吸光度实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| SCN-浓度（mg/L） | 0 | 0.2 | 0.5 | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 8.00 | 10.0 |
| 硝酸铁（100 g/L） | 0.006 | 0.016 | 0.031 | 0.058 | 0.110 | 0.272 | 0.433 | 0.540 |
| 硫酸铁（100 g/L） | 0.004 | 0.009 | 0.017 | 0.030 | 0.057 | 0.139 | 0.220 | 0.274 |
| 氯化铁（100 g/L） | 0.012 | 0.030 | 0.051 | 0.080 | 0.138 | 0.302 | 0.480 | 0.601 |

由表3可知，硫酸铁为显色剂时吸光度值过低，硝酸铁和氯化铁为显色剂时吸光度值无显著性差异，但由于硝酸根具有氧化性，因此在显色反应过程中有可能会和样品中某些物质发生氧化还原反应而影响结果，综合考虑选择使用氯化铁作为显色剂。

**（2）显色剂稀释溶剂的选择**

由于氯化铁作为显色剂本身具有颜色，且随着配置酸度的不同溶液颜色也不同，因此分别考察配置时盐酸浓度为1%、3%、5%、10%和15%时空白和0.20 mg/L的吸光度值，选择合适的配置酸度，测定结果见表4。

表4 显色剂酸度实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 盐酸% | 吸光度值 | 净吸光度值 |
| 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 0.085 | 0.096 | 0.096 | 0.096 | 0.096 | 0.011 |
| 3 | 0.045 | 0.057 | 0.057 | 0.057 | 0.057 | 0.010 |
| 5 | 0.035 | 0.047 | 0.047 | 0.047 | 0.047 | 0.012 |
| 10 | 0.015 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | 0.012 |
| 15 | 0.012 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.012 |

由表4可知，随着盐酸浓度的增加，显色反应的吸光度值逐渐减小，当盐酸浓度为10%时，空白吸光度值趋于稳定，因此选择使用10%盐酸配置氯化铁显色剂。

**2.3.4.2 测定波长的选择**

配制5.00 mg/L硫氰酸盐溶液，与显色剂进行络合反应，用分光光度计在可见光区（400 nm～800 nm）扫描反应溶液的吸光度，确定最大吸收波长，同时测定试剂空白吸光度在可见光区（400 nm～800 nm）的吸光度，通过扫描，最大吸收波长为450.50 nm，由于在此波长处，空白溶液也略有吸光度，因此选择460 nm为测定波长，既能保证吸光度相对较大，又能减小空白溶液的吸光度值。

**2.3.4.3 显色剂用量实验**

配制10 mg/L硫氰酸盐溶液，取40 mL溶液若干份于比色管中，滴加2滴盐酸（1+1），分别加入1.5 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL、3.5 mL氯化铁显色剂，1 mL乙醇，定容至50 mL同时测定空白样品。考察显色剂用量对测定结果的影响，实验结果见表5。

表5 显色剂用量实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 显色剂用量mL | 吸光度值 | 净吸光度值 |
| 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1.5 | 0.012 | 0.684 | 0.684 | 0.684 | 0.684 | 0.672 |
| 2.0 | 0.014 | 0.705 | 0.705 | 0.705 | 0.705 | 0.691 |
| 2.5 | 0.015 | 0.735 | 0.735 | 0.735 | 0.736 | 0.720 |
| 3.0 | 0.013 | 0.745 | 0.745 | 0.745 | 0.745 | 0.732 |
| 3.5 | 0.008 | 0.726 | 0.726 | 0.726 | 0.726 | 0.718 |



图1 显色剂用量与吸光度关系

由表5和图1可知随着显色剂加入量的增加，吸光度值逐渐增大，当显色剂加入量为3 mL时，吸光度值最大，再继续增大显色剂用量，吸光度值反而降低，因此选择显色剂氯化铁的加入量为3 mL。

**2.3.4.4 显色反应影响因素实验**

**（1）pH对显色反应的影响**

硫氰酸盐与三价铁的显色反应是在酸性条件下进行的，然而酸度对显色反应也存在一定的影响，因此配制1.00 mg/L硫氰酸盐溶液，在中性条件下，分别加入盐酸（1+1）0.00 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL，0.60 mL、0.70 mL、0.80 mL、0.90 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL调节溶液pH，定容至50 mL，加入3 mL显色剂和1 mL乙醇，静置15 min后，测定溶液吸光度值和相应空白吸光度值，结果见表6。

表6 pH对显色反应影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 酸加入量 | 空白吸光度 | 吸光度值 | 净吸光度值 |
| 0 | 0.018 | 0.065 | 0.047 |
| 0.20 | 0.010 | 0.057 | 0.047 |
| 0.30 | 0.010 | 0.057 | 0.047 |
| 0.40 | 0.010 | 0.056 | 0.046 |
| 0.50 | 0.011 | 0.057 | 0.046 |
| 0.60 | 0.010 | 0.054 | 0.044 |
| 0.70 | 0.012 | 0.057 | 0.045 |
| 0.80 | 0.013 | 0.055 | 0.042 |
| 0.90 | 0.013 | 0.056 | 0.043 |
| 1.00 | 0.012 | 0.053 | 0.041 |
| 1.50 | 0.013 | 0.053 | 0.040 |
| 2.00 | 0.013 | 0.053 | 0.040 |
| 3.00 | 0.015 | 0.053 | 0.038 |
| 4.00 | 0.019 | 0.054 | 0.035 |
| 5.00 | 0.022 | 0.055 | 0.033 |
| 6.00 | 0.027 | 0.058 | 0.031 |

由表6可知，盐酸加入量为0 mL-0.30 mL时净吸光度值相同，随着盐酸加入量的增大，吸光度值呈下降趋势，因此在测定时选择样品调节至酚酞变色后过量2滴后直接加入显色剂测定。

**（2）稳定剂的选择及加入量试验**

由于硫氰酸盐和铁显色在水中的稳定性相对较差，因此分别取四组5 mg/L硫氰酸盐溶液，在显色时分别加入1 mL乙醇、1 mL丙酮和1 mL N,N-二甲基甲酰胺三种有机溶液和1 mL实验用水，测定显色反应的稳定性，结果见表7。

表7 稳定剂加入试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间/min | 实验用水 | 乙醇 | 丙酮 | N,N-二甲基甲酰胺 |
| 0 | 4.94 | 5.00 | 4.96 | 5.00 |
| 10 | 4.79 | 4.98 | 4.82 | 4.98 |
| 20 | 4.61 | 4.97 | 4.68 | 4.98 |
| 30 | 4.44 | 4.99 | 4.56 | 4.99 |
| 40 | 4.34 | 4.98 | 4.49 | 4.99 |
| 50 | 4.26 | 4.99 | 4.37 | 4.99 |
| 60 | 4.17 | 4.98 | 4.25 | 4.98 |

由表7可见显色时加入乙醇和N,N-二甲基甲酰胺均能改善硫氰酸铁的稳定性，由于N,N-二甲基甲酰胺为致癌物质，因此选择乙醇作为显色反应的稳定剂。

**（3）乙醇加入量试验**

配制5 mg/L硫氰酸盐溶液，分别取40 mL该溶液若干份，分别加入0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL和1.5 mL乙醇，用水定容至50 mL，分别加3 mL三氯化铁显色剂，测定不同时间内硫氰酸盐的质量浓度，结果见表8。

表8 乙醇加入量试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间/min | 乙醇（0.20 mL） | 乙醇（0.50 mL） | 乙醇（1.00 mL） | 乙醇（1.50 mL） |
| 0 | 4.94 | 4.95 | 4.98 | 5.04 |
| 10 | 4.93 | 4.94 | 4.98 | 5.04 |
| 20 | 4.92 | 4.93 | 4.98 | 5.03 |
| 30 | 4.92 | 4.92 | 4.97 | 5.03 |
| 40 | 4.91 | 4.91 | 4.97 | 5.02 |
| 50 | 4.90 | 4.90 | 4.96 | 5.02 |
| 60 | 4.89 | 4.89 | 4.96 | 5.02 |

由表8可知，随着乙醇加入量的增加，显色反应的稳定性增加，且反应的颜色强度增加，乙醇加入量在1.00 mL和1.5 mL时稳定性的降低趋势无显著性差异，因此选择乙醇加入量为1.00 mL。

**（4）显色反应光照及时间的影响试验**

分别配制1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L的三种浓度的溶液，分别取上述溶液，一组置于白色比色管、两组置于棕色比色管中，加入显色剂后，其中一组棕色比色管避光存放，其他两组于正常光照下存放，分别测定不同时间间隔内硫氰酸盐的质量浓度值，测定结果见表9。

表9 显色反应光照及时间的试验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 光照情况 | 显色时间/min | 测定结果 |
| 1.00 mg/L | 5.00 mg/L | 10.0 mg/L |
| 透明比色管 | 0 | 1.00 | 5.00 | 10.00 |
| 10 | 0.94 | 4.78 | 9.85 |
| 20 | 0.84 | 4.60 | 9.69 |
| 30 | 0.79 | 4.46 | 9.53 |
| 40 | 0.75 | 4.37 | 9.45 |
| 50 | 0.70 | 4.28 | 9.35 |
| 60 | 0.66 | 4.19 | 9.29 |
| 棕色比色管 | 0 | 1.00 | 5.00 | 10.00 |
| 10 | 0.99 | 4.95 | 9.90 |
| 20 | 0.98 | 4.91 | 9.83 |
| 30 | 0.97 | 4.86 | 9.73 |
| 40 | 0.97 | 4.86 | 9.67 |
| 50 | 0.96 | 4.81 | 9.61 |
| 60 | 0.95 | 4.75 | 9.51 |
| 棕色管避光 | 0 | 1.00 | 5.00 | 10.00 |
| 10 | 0.99 | 4.98 | 9.98 |
| 20 | 0.99 | 4.97 | 9.98 |
| 30 | 0.99 | 4.99 | 9.98 |
| 40 | 1.00 | 4.98 | 9.99 |
| 50 | 0.99 | 4.99 | 9.99 |
| 60 | 0.99 | 4.98 | 9.98 |

由表9可知，硫氰酸盐与三价铁显色，显色稳定性受光照影响较大，因此选显色剂时用棕色比色管避光保存，60 min内测定。

**2.3.4.5 线性范围的确定及校准曲线的建立**

取10只50 mL具塞比色管，分别加入适量浓度为100 mg/L的硫氰酸盐标准使用液，配制成含SCN-质量浓度分别为0 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、12.0 mg/L、15.0 mg/L的标准系列，加入3 mL显色剂和1 mL乙醇，摇匀，用10 mm比色皿，于分光光度计460 nm波长下，以实验用水为参比，由低含量至高含量测量各标准系列溶液的吸光度，观察吸光度及线性关系，见表10。

表10 SCN-含量与对应吸光度数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| SCN-/（mg/L） | 0 | 0.2 | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 8 | 10 | 12 | 15 |
| 吸光度值 | 0.012 | 0.030 | 0.051 | 0.080 | 0.138 | 0.302 | 0.480 | 0.601 | 0.716 | 0.894 |
| 线性关系 | Y=0.056 95x+0.034 9 |

硫氰酸盐浓度超过12 mg/L时，吸光度值超过0.8，此时超出分光光度计灵敏度范围，因此选标准曲线线性范围为0 mg/L～12 mg/L。根据空白值11测定结果的标准偏差计算硫氰酸盐的检出限为17.6 mg/kg、测定下限为70.4 mg/kg。

**2.3.4.6 浸提剂的选择**

由于氰渣中硫氰酸盐大多数以硫氰化亚铜形式存在，硫氰化亚铜易溶于碱性溶液，因此，选择使用10%碳酸钠、4%氢氧化钠、浓氨水三种碱性溶液50 mL进行浸提，选择6#样品作为试验样品，称样量为1.00 g（精确至0.1 mg），测定结果见表11。

表11 浸提剂选择实验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 浸提方式 | 测定结果/（mg/kg） | 平均值（mg/kg） | 标准偏差% |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 碳酸钠 | 2501 | 2476 | 2512 | 2502 | 2498 | 0.62 |
| 氢氧化钠 | 2516 | 2491 | 2495 | 2496 | 2500 | 0.45 |
| 氨水 | 2456 | 2495 | 2468 | 2481 | 2475 | 0.68 |

由表11可知,采用氨水浸取测定结果较氢氧化钠和碳酸钠结果略微偏低，且浸提后溶液中存在大量金属离子，需进行掩蔽；采用碳酸钠和氢氧化钠浸取，测定结果无显著性差异。由于测定硫氰酸盐时需要调节至弱酸性，用碳酸钠浸取后溶液中含有大量碳酸根，调节酸度时产生大量二氧化碳气体，若二氧化碳不消除彻底溶液摇匀时易迸溅，因此选择氢氧化钠为浸提剂。

**2.3.4.7 氢氧化钠浓度的选择**

称取5#样品1.00 g（精确至0.1 mg），分别采用0.4%、0.8%、2%和4%氢氧化钠50 mL浸取，测定结果见表12。

表12 氢氧化钠浓度试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| NaOH浓度% | 测定结果/（mg/kg） | 平均值 | 标准偏差/% |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 0.4 | 2 465 | 2 473 | 2 469 | 2 436 | 2 461 | 0.68 |
| 0.8 | 2 501 | 2 493 | 2 488 | 2 494 | 2 494 | 0.21 |
| 2 | 2 503 | 2 494 | 2 489 | 2 506 | 2 498 | 0.32 |
| 4 | 2 516 | 2 491 | 2 495 | 2 496 | 2 500 | 0.45 |

由12可知，氢氧化钠浓度为0.4%时，硫氰酸盐测定结果偏低，氢氧化钠浓度为0.8%～4%之间时测定结果无显著性差异，因此选择浸提剂为0.8%的氢氧化钠，加入体积为50 mL。

**2.3.4.8 浸提方式试验**

称取5#样品1.00 g（精确至0.1 mg），分别考察以下三种提取方式：（1）超声10 min，（2）超声5 min后，电热板180 ℃加热1 h，（3）超声5 min后，沸水浴加热1 h，测定结果见表13。

表13 浸提方式结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 浸提方式 | 测定结果/（mg/kg） | 平均值（mg/kg） | 标准偏差/% |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| （1） | 2272 | 2283 | 2264 | 2250 | 2267 | 0.61 |
| （2） | 2501 | 2493 | 2488 | 2494 | 2494 | 0.21 |
| （3） | 2495 | 2478 | 2491 | 2482 | 2487 | 0.32 |

由表13可知，直接采用超声的情况下，硫氰酸盐可浸出约90%，超声后采用电热板和水浴加热浸出，硫氰酸盐结果无显著性差异，为了方便样品的批量测定，选择采用超声提取5 min后电热板加热浸提氰渣中硫氰酸盐。

**2.3.4.9 浸提温度试验**

称取5#样品1.00 g（精确至0.1 mg），分别考察电热板温度为150 ℃、180 ℃、200 ℃和220 ℃时硫氰酸盐的浸出结果，浸出时间为1 h，测定结果见表14。

表14 浸提温度试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 温度℃ | 测定结果/（mg/kg） | 平均值（mg/kg） | 标准偏差% |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 150 | 2 450 | 2 459 | 2 465 | 2 471 | 2 461 | 0.36 |
| 180 | 2 501 | 2 493 | 2 488 | 2 494 | 2 494 | 0.21 |
| 200 | 2 489 | 2 498 | 2 501 | 2 487 | 2 494 | 0.27 |
| 220 | 2 496 | 2 488 | 2 505 | 2 501 | 2 498 | 0.29 |

由表14可知，当电热板温度为150 ℃时，硫氰酸盐测定结果略微偏低，当温度在180 ℃～220 ℃之间时测定结果无显著性差异，因此选择浸提时电热板温度为180 ℃（此时实际水温为90 ℃）。

**2.3.4.10 浸提时间试验**

称取5#样品1.00 g（精确至0.1 mg），电热板180 ℃浸提，分别考察超声5 min后，电热板浸提时间为0.5 h、1 h、1.5 h和2 h时硫氰酸盐的提取结果，测定结果见表15。

表15 浸提时间试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 时间/h | 测定结果/（mg/kg） | 平均值（mg/kg） | 标准偏差% |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 0.5 | 2 498 | 2 486 | 2 501 | 2 495 | 2 495 | 0.26 |
| 1 | 2 501 | 2 493 | 2 488 | 2 494 | 2 494 | 0.21 |
| 1.5 | 2 506 | 2 496 | 2 487 | 2 491 | 2 495 | 0.33 |
| 2 | 2 501 | 2 507 | 2 485 | 2 496 | 2 497 | 0.37 |

由表15可知，浸提时间在0.5 h～2 h之间，测定结果无显著性差异，考虑到使难浸出样品浸取完全，选择浸取时间为1 h。

**2.3.4.11 干扰排除方法**

由于样品采取低浓度氢氧化钠浸出，因此在浸出过程中大多数金属离子均被沉淀去除掉，但影响硫氰酸盐测定的六价铬、铁氰化物、硫化物等均会留在溶液中干扰测定，本部分根据三种干扰元素的性质，逐一试验，首先六价铬对硫氰酸盐的干扰见图2。



图2 六价铬干扰

由图2可知六价铬对硫氰酸盐的干扰属于正干扰，其干扰是由六价铬本身的颜色带来的，并不与硫氰酸盐反应，因此只需要掩蔽掉六价铬即可。

根据硫酸亚铁在酸性条件下可将六价铬还原为三价铬，三价铬和过量的硫酸亚铁可在碱性条件下沉淀的原理，另外加入硫酸锌产生共沉淀效应，使沉淀更加完全。配制硫氰酸盐溶液10 mg/L，加入六价铬使其含量为50 mg/L，取100 mL样品，调节至酸性，加入硫酸亚铁，调至碱性加入硫酸锌，溶液于电热板上加热煮沸0 min、5 min、10 min、15 min，定容至100 mL容量瓶中，干过滤沉淀，测定滤液中硫氰酸盐的含量，实验结果见表16-17。

表16 加热条件试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加热时间min | 测定结果/（mg/L） | 平均值（mg/L） | 回收率% |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 0 | 8.87 | 8.86 | 8.82 | 8.79 | 8.84 | 88.35 |
| 5 | 9.95 | 9.87 | 9.90 | 9.86 | 9.90 | 98.95 |
| 10 | 9.94 | 9.96 | 9.92 | 9.90 | 9.93 | 99.30 |
| 15 | 9.95 | 9.93 | 9.91 | 9.92 | 9.93 | 99.28 |



图3 加热时间与回收率的关系

表17 六价铬去除试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH | FeSO4g | pH | ZnSO4g | 测定结果/（mg/L） | 平均值（mg/L） | 回收率/% |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 2 | 0.1 | 8 | 0.1 | 9.95 | 9.87 | 9.90 | 9.86 | 9.90 | 98.95 |
| 3 | 0.1 | 8 | 0.1 | 9.98 | 9.94 | 9.89 | 9.94 | 9.94 | 99.38 |
| 4 | 0.1 | 8 | 0.1 | 9.92 | 9.90 | 9.93 | 9.95 | 9.93 | 99.25 |
| 5 | 0.1 | 8 | 0.1 | 9.94 | 9.92 | 9.87 | 9.88 | 9.90 | 99.03 |
| 6 | 0.1 | 8 | 0.1 | 9.91 | 9.93 | 9.90 | 9.90 | 9.91 | 99.10 |
| 5 | 0.05 | 8 | 0.1 | 6.25 | 6.18 | 6.27 | 6.38 | 6.27 | 62.70 |
| 5 | 0.080 | 8 | 0.1 | 9.90 | 9.87 | 9.90 | 9.89 | 9.89 | 98.90 |
| 5 | 0.15 | 8 | 0.1 | 9.93 | 9.89 | 9.91 | 9.90 | 9.91 | 99.08 |
| 5 | 0.2 | 8 | 0.1 | 9.91 | 9.92 | 9.94 | 9.88 | 9.91 | 99.13 |
| 5 | 0.1 | 7 | 0.1 | 9.92 | 9.91 | 9.89 | 9.94 | 9.92 | 99.15 |
| 5 | 0.1 | 8 | 0.1 | 9.94 | 9.92 | 9.87 | 9.88 | 9.90 | 99.03 |
| 5 | 0.1 | 9 | 0.1 | 9.91 | 9.94 | 9.89 | 9.90 | 9.91 | 99.10 |
| 5 | 0.1 | 10 | 0.1 | 9.90 | 9.92 | 9.90 | 9.88 | 9.90 | 99.00 |
| 5 | 0.1 | 8 | 0.1 | 9.91 | 9.93 | 9.87 | 9.89 | 9.90 | 99.00 |
| 5 | 0.1 | 8 | 0.2 | 9.94 | 9.92 | 9.89 | 9.94 | 9.92 | 99.23 |
| 5 | 0.1 | 8 | 0.3 | 9.93 | 9.90 | 9.92 | 9.96 | 9.93 | 99.28 |
| 5 | 0.1 | 8 | 0.4 | 9.89 | 9.91 | 9.91 | 9.86 | 9.89 | 98.93 |

由表16～17可知，首先将溶液调节酸度至pH为2～6，硫酸亚铁可将六价铬还原为3价铬，硫酸亚铁还原剂的量与六价铬的质量比按理论反应量即可将六价铬还原完全，沉淀酸度在pH为7～9结果无显著性差异，硫酸锌作为共沉淀剂，加入0.1 g即能满足要求，因此，选择调节酸度为pH=5，加入硫酸亚铁0.1 g，沉淀酸度为pH=8，硫酸锌加入量为0.1 g，加热煮沸时间为10 min。

在确定的最佳条件下测定10 mg/L硫氰酸盐溶液，分别添加干扰物质，使其浓度分别为（1）含六价铬50 mg/L；（2）含铁氰化钾溶液50 mg/L（以氰计）；（3）含硫化物各50 mg/L。测定个混合溶液的回收率，测定结果见表18。

表18 干扰去除试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 干扰物 | 测定结果/（mg/L） | 平均值（mg/L） | 回收率% |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 六价铬 | 9.91 | 9.93 | 9.87 | 9.89 | 9.90 | 99.00 |
| 2 | 铁氰 | 9.98 | 9.94 | 9.89 | 9.94 | 9.94 | 99.38 |
| 3 | 硫化物 | 9.89 | 9.91 | 9.92 | 9.93 | 9.91 | 99.12 |

由表18可知，对于氰渣中影响硫氰酸盐测定的六价铬、铁氰化物和硫化物均可通过溶液调节酸度至pH为2～6，加入硫酸亚铁0.1 g，调节溶液至pH为7～9，加入0.1 g硫酸锌，加热煮沸10 min，即可将三种干扰全部去除。

**2.3.4.12 精密度试验**

选择6个实际样品进行精密度试验，称样量1.00 g（精确至0.1 mg），加入0.8%氢氧化钠50 mL，超声5 min后，于电热板上180 ℃加热1 h，定容至100 mL，干过滤后分取适量试液测定硫氰酸盐含量，平行测定4次，取其平均值，计算标准偏差，测定结果见表19。

表19 精密度试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/（mg/kg） | 平均值（mg/kg） | RSD% |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1# | 70.8 | 70.4 | 70.5 | 71.2 | 70.7 | 0.59 |
| 2# | 162 | 159 | 160 | 162 | 161 | 0.93 |
| 3# | 237 | 237 | 236 | 238 | 237 | 0.34 |
| 4# | 595 | 589 | 590 | 594 | 592 | 0.50 |
| 5# | 1 215 | 1 214 | 1 214 | 1 217 | 1 215 | 0.12 |
| 6# | 2 516 | 2 481 | 2 495 | 2 505 | 2 499 | 0.60 |

由表19可知，该方法精密度良好。

**2.3.4.13 加入标准回收率试验**

对上述6个实际样品进行加入标准物质回收率试验，试验结果见表20。

表20 加入标准物质回收率试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 加标量μg | 测定结果/（mg/kg） | 回收率% |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1# | 60 | 130 | 128 | 128 | 125 | 95.50 |
| 2# | 150 | 306 | 307 | 311 | 308 | 98.00 |
| 3# | 200 | 432 | 436 | 435 | 430 | 98.12 |
| 4# | 600 | 1 195 | 1 192 | 1 190 | 1 197 | 100.2 |
| 5# | 1 200 | 2 405 | 2 403 | 2 409 | 2 410 | 99.31 |
| 6# | 2 500 | 5 012 | 5 010 | 5 015 | 5 008 | 100.5 |

由表20可知，该方法加标回收率在95.50%～100.5%之间，准确度良好。

**2.3.4.14 试验数据处理**

按公式（1）计算氰渣中硫氰酸盐的含量：

 （1）

式中：

*ω*SCN ——氰渣中硫氰酸盐的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

*c*1 ——自标准曲线上查得试液中硫氰酸盐的浓度，单位为微克每毫升（mg/L）；

*c*0 ——自标准曲线上查得空白试液中硫氰酸盐的浓度，单位为微克每毫升（mg/L）；

*V1* ——试液的定容体积，单位为毫升（mL）；

*V*2 ——比色时分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3 ——比色时定容体积，单位为毫升（mL）；

*m* ——样品的质量，g。

测定结果保留三位有效数字。

**三、主要试验（或验证）情况分析**

验证数据统计分析如下：

**3.1 原始数据**

所有起草单位的测定结果列于表21。

表21 原始数据

单位为毫克每升

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室 | 水平*j* |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 实验室1 | 70.8 | 162 | 237 | 595 | 1 215 | 2 516 |
| 70.4 | 159 | 237 | 589 | 1 214 | 2 481 |
| 70.5 | 160 | 236 | 590 | 1 214 | 2 495 |
| 71.2 | 162 | 238 | 594 | 1 217 | 2 505 |
| 实验室2 | 62.6 | 159 | 246 | 604 | 1 235 | 2 450 |
| 70.3 | 167 | 235 | 612 | 1 235 | 2 446 |
| 69.9 | 155 | 240 | 598 | 1 193 | 2 557 |
| 67.3 | 167 | 233 | 591 | 1 184 | 2 557 |
| 实验室3 | 71.5 | 159 | 245 | 599 | 1 310 | 2 530 |
| 73.2 | 163 | 239 | 600 | 1 225 | 2 460 |
| 70.0 | 177 | 253 | 588 | 1 229 | 2 520 |
| 70.9 | 165 | 231 | 588 | 1 300 | 2 481 |
| 实验室4 | 71.5 | 168 | 255 | 635 | 1 223 | 2 416 |
| 66.6 | 168 | 246 | 607 | 1 180 | 2 434 |
| 66.0 | 168 | 239 | 598 | 1 197 | 2 527 |
| 65.0 | 165 | 233 | 642 | 1 203 | 2 433 |
| 实验室5 | 68.8 | 155 | 237 | 595 | 1 200 | 2 516 |
| 72.4 | 165 | 231 | 603 | 1 215 | 2 481 |
| 68.5 | 163 | 246 | 615 | 1 235 | 2 495 |
| 66.2 | 159 | 242 | 590 | 1 220 | 2 505 |
| 实验室6 | 71.8 | 161 | 235 | 595 | 1 204 | 2 506 |
| 63.2 | 164 | 248 | 585 | 1 198 | 2 478 |
| 68.3 | 170 | 240 | 582 | 1 223 | 2 496 |
| 64.7 | 168 | 249 | 594 | 1 217 | 2 520 |

**3.2 单元平均值的计算**

单元平均值列于表22中，*n*ij=4。

表22 单元平均值

单位为毫克每升

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室 | 水平*j* |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 实验室1 | 70.7 | 161 | 237 | 592 | 1 215 | 2 499 |
| 实验室2 | 67.5 | 162 | 239 | 601 | 1 212 | 2 503 |
| 实验室3 | 71.4 | 166 | 242 | 594 | 1 266 | 2 498 |
| 实验室4 | 67.3 | 167 | 243 | 621 | 1 201 | 2 453 |
| 实验室5 | 69.0 | 161 | 239 | 601 | 1 218 | 2 499 |
| 实验室6 | 67.0 | 166 | 243 | 589 | 1 211 | 2 500 |

**3.3 单元内标准偏差sij的计算**

单元内标准偏差列于表23中，*n*ij=4。

表23 单元标准偏差

单位为毫克每升

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室 | 水平*j* |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 实验室1 | 0.359 4 | 1.500 | 0.816 5 | 2.943 | 1.414 | 14.89 |
| 实验室2 | 3.543 | 5.701 | 5.673 | 9.082 | 27.10 | 62.959 |
| 实验室3 | 1.349 | 7.746 | 9.310 | 6.652 | 45.25 | 32.87 |
| 实验室4 | 2.893 | 1.500 | 9.465 | 21.30 | 17.75 | 50.35 |
| 实验室5 | 2.562 | 4.435 | 6.481 | 10.90 | 14.43 | 14.89 |
| 实验室6 | 3.850 | 4.031 | 6.683 | 6.480 | 11.509 | 17.669 |

**3.4 测定结果的一致性和离群值的检查**

**（1）曼德尔的*h*和*K*检验**

当*n*=4，*p*=6，曼德尔*h*检验5％临界值为1.66；1％临界值为1.87，*k*检验的5％临界值1.54；1％临界值为1.77。

统计图见图4～图5。

 

图4 测定结果*h*统计



图5 测定结果*k*统计

由图4～图5可知，实验室4和实验室5的水平4至水平8无论在与其他实验室的结果比较中还是在本实验室的重复测试结果之间的差异上，与其他实验室比略高，但从原始数据看，结果无明显差异，因此保留数据进行后续计算。

**（2）柯克伦检验**

*n*=4，*p*=6，柯克伦检验5％临界值为0.532；1％临界值为0.626。

柯克伦检验结果见表24。

表24 柯克伦检验结果表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1统计值 | 水平2统计值 | 水平3统计值 | 水平4统计值 | 水平5统计值 | 水平6统计值 |
| 0.335 | 0.451 | 0.303 | 0.605\* | 0.595\* | 0.476 |
| \* 统计岐离值。\*\* 统计离群值。 |

由表24可知，水平4和水平5的一个单位为岐离值，无离群值，查看原始数据，测定结果无太大差异，因此保留这两组离群值和岐离值，继续参与后续计算。

**（3）格拉布斯检验**

格拉布斯检验结果见表25。

表25 格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 单个低值 | 单个高值 | 两个低值 | 两个高值 | 检验类型 |
| 1 | 1.374 | 0.966 | 1.391 | 0.132 | 格拉布斯检验统计量 |
| 2 | 1.196 | 1.068 | 1.178 | 0.399 |
| 3 | 1.062 | 1.316 | 1.167 | 0.382 |
| 4 | 1.844 | 0.929 | 1.257 | 0.116 |
| 5 | 1.978\*\* | 0.842 | 1.230 | 0.042 |
| 6 | 0.551 | 2.034\*\* | 0.369 | 0.857 |
| 歧离值离群值 | 1.8871.973 | 1.8871.973 | 0.034 90.011 6 | 0.034 90.011 6 | 格拉布斯检验临界值 |
| \* 统计岐离值。\*\* 统计离群值。 |

单个低值和单个高值中，水平5的单个低值和水平6的单个高值为离群值。两个低值检验和两个高值检验没有歧离值和离群值，经讨论离群值予以保留。

**（4）重复性限*r*和再现性限*R*的计算**

重复性限*r*和再现性限*R*计算结果见表26。

表26 复性限*r*和再现性限*R*计算结果表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平*j* | *p*j | *m*j | *s*rj | *r* | *s*Rj | *R* |
| 1 | 6 | 68.8 | 2.716 | 7.6 | 3.011 | 8.4 |
| 2 | 6 | 164 | 4.707 | 13 | 5.050 | 14 |
| 3 | 6 | 240 | 7.021 | 20 | 6.624 | 22 |
| 4 | 6 | 600 | 11.18 | 31 | 14.93 | 42 |
| 5 | 6 | 1 220 | 23.94 | 67 | 31.07 | 77 |
| 6 | 6 | 2 492 | 37.27 | 104 | 37.63 | 120 |

**四、标准涉及专利说明**

本标准不涉及专利。

**五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况**

在项目调研初期，工作组得到大量行业企业反馈，对于硫氰酸盐的测定方法的需求非常迫切，在验证阶段也得到了企业的大力支持，本标准化文件的实施将结束黄金行业硫氰酸盐无测定方法标准的现状，解决企业的应用难题，同时也为企业工艺的优化提供技术支持。

**六、采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析或与测试的国外样品、样机的相关数据对比情况**

本标准在制定过程中对国际、国内标准进行了广泛的查阅，通过检索，国内外目前没有测定氰渣中硫氰酸盐的标准，本标准化文件技术内容科学合理、切实可行，标准的总体技术水平属国际先进水平。

**七、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准与相关法律、法规、规章及相关标准协调一致，没有冲突。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

本标准在制定过程中未出现重大分歧意见。

**九、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）**

建议本标准在批准发布6个月后实施。

本标准发布后，应向黄金行业企业宣贯。

**十、废止现行有关标准的建议**

该标准化文件为新制定标准，无需废止现行标准。

**十一、其他应予说明的事项**

无。