

标准制修订编制说明

(征求意见稿)

文件名称：金精矿化学分析方法 第9部分：碳量
的测定

文件编号：GB/T 7739.9—202×

文件类别：推荐性国家标准

制定或修订：修订

计划号：20233661-T-469

起止时间：2023年12月—2024年11月

牵头单位：长春黄金研究院有限公司

一、工作简况

1.1 任务来源及分工

2022年2月18日，国家标准委下达《国家标准化管理委员会关于开展推荐性国家标准复审工作的通知》（国标委发〔2022〕10号）文件，GB/T 7739.9—2007《金精矿化学分析方法 第9部分：碳量的测定》位列其中，经技术归口全国黄金标准化技术委员会组织，该标准牵头单位长春黄金研究院有限公司提出修订的复审建议意见，并提交修订标准草案与项目建议书，由TC 379按流程发起并通过委员表决后于2022年5月21日报国家标准委审核。

2023年12月28日，国家标准化管理委员会关于下达2023年国家标准的复审修订计划的通知（国标委发〔2023〕64号），立项《金精矿化学分析方法 第9部分：碳量的测定》推荐性国家标准修订项目，计划号20233661-T-469，技术归口全国黄金标准化技术委员会。

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《金精矿化学分析方法 第9部分：碳量的测定》国家标准项目修订工作组，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
牵头单位	长春黄金研究院有限公司	陈永红、杨星、关国军、张越、洪博、王菊、李延吉	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	紫金矿业集团股份有限公司	杨页好、罗秀芬	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、长春国检（济源）检测科技有限公司、国投金城冶金有限责任公司、山东金都冶炼股份有限公司、河南黄金产业技术研究院有限公司、湖南中南黄金冶炼有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、江西三和金业有限公司、河南省西北永宗检测科技有限公司、招金矿业股份有限公司金翅岭金矿	杜媛媛、钟英楠、任晓松、刘霞、郭晓、杨运光、陈晓科、余国尉、黄勇、倪平、邵道臣	负责精密度试验的验证工作、提交试验报告及精密度结果

1.2 工作过程

1.2.1 预阶段（2022年5月）

工作组结合 GB/T 7739.9—2007 实施过程中行业反馈意见，检索和收集国内外相关标准和文献资料，并进行整理分析，确定本标准的修订方案。

1.2.2 起草阶段（2024年1月—2024年7月）

1.2.2.1 前期试验工作

2024年1月~3月，工作组开展了相关试验的探索，包括对碳测定条件的摸索与优化，干扰元素的排除方法。基于以上工作，工作组完成部分方法探索试验，形成了试验方案和标准草案。

1.2.2.2 后期试验工作

2024年4月~5月，根据标准修订的技术路线，完成条件试验及仪器测定条件的优化，确定最佳试验条件，并进行了方法精密度和准确度的试验，最终，确定了本方法分析流程及各项参数指标。

1.2.2.3 方法验证

2024年5月，组织了12家有资质的实验室进行方法验证，于2024年6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，并编写完成《金精矿化学分析方法 第9部分：碳量的测定》验证汇总报告。

1.2.2.4 数据统计

2024年6月，完成数据统计工作，并完成标准初稿和编制说明。

1.2.2.5 标准初审

2024年6月26日，在重庆市召开的标准审查会上，对本标准进行了初审，工作组汇总审查组提出的意见并分析后对标准进行了修改，形成征求意见稿，提交黄金标委会秘书处审核。

1.2.3 征求意见阶段（2024年8月—2024年10月）

2024年8月19日，全国黄金标准化技术委员会对标准公开进行

意见征求，并发送征求意见材料至 60 家相关单位，公示期 60 天。

二、标准编制原则和标准主要工作内容的确定

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修订工作，本标准修订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碳测定的工作要求。

2) 修订的方法准确可靠，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 新旧国家标准水平的对比

《金精矿化学分析方法 第 9 部分：碳量的测定》国家标准各部分相关条款的主要技术内容作如下说明。

本部分与 GB/T 7739.9—2007 相比，除结构性调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了非水滴定法干扰情况介绍及消除方式（见 4.5.3.1）；
- b) 增加了高频燃烧红外吸收法（见第 5 章）。

本项目是修订标准，主要根据国内外黄金企业对金精矿中碳量的检测要求，结合我国仪器设备现状和检测能力现状，起草黄金行业金精矿化学分析方法碳量测定的非水滴定法和红外碳硫仪法。

目前金精矿检测标准中，国内标准测定碳的标准方法采用非水滴定法的 GB/T 7739.9—2007《金精矿化学分析方法 第9部分：碳量的测定》，该方法测定范围 0.10%~5.00%，而黄金行业金精矿中碳的实际含量远远大于该方法的测定范围，红外碳硫仪法测碳的使用也越来越广泛，本次修订针对黄金行业金精矿的特点，研究了对碳的测定有干扰的影响因素，并一一排除，最后确定了准确测定碳的方法。

2.3 方法研究报告

2.3.1 方法研究的目标

通过本标准的修订，使标准方法的测定下限、精密度、准确度等满足黄金行业对碳的测定要求。

本修订标准对碳含量在 0.50%~10%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，介绍了试验仪器、试验试剂和溶液、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

方法 1：试料在 1 200 °C~1 250 °C 高温氧气流中燃烧，使碳转化成二氧化碳，以百里酚酞为指示剂，用乙醇-乙醇胺-氢氧化钾溶液吸收并滴定二氧化碳。

方法 2：试样于高频感应炉的氧气流中加热燃烧，生成的二氧化

碳由氧气载至红外线分析器的测量室，二氧化碳吸收某特定波长的红外能，其吸收能与其浓度成正比，根据检测器接受能量的变化可测得碳的含量。

2.3.3 分析步骤

2.3.3.1 试料的制备

- 1) 试样粒度不大于 0.074 mm。
- 2) 试样应在 100 °C~105 °C 烘干 1 h 后，置于干燥器中，冷却至室温。

2.3.3.2 试验方案设计及条件试验

目前行业内对矿石中碳的检测主要有非水滴定法、高频燃烧红外吸收法，不同品位的碳适合不同的检测方法，本次修订将两种方法的测定范围细化，并通过试验说明两种方法的测定范围。非水滴定法中硫对碳的影响较大，本次修订拟消除硫对碳测定的影响。

本标准选用 8 个梯度样品作为试验样品，具体含量见表 2。

表 2 样品表

编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
含量 (%)	0.02	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00	8.00	10.00

2.3.4 高温燃烧-非水滴定法条件试验

2.3.4.1 标定

标定是容量法中重要的一部分，决定着检测结果的准确性。非水

滴定法存在滴定终点突变不明显的，人员之间标定结果差异大的问题，为解决这一问题，采用准确称取标准物质的方式，使检测人员在临近终点时能够集中注意力，更好地判断终点的颜色变化。

(1) 标定物质的称样量的确定

标定对象选择性质稳定的碳酸钙基准物质，分别准确称取 0.0100 g \pm 0.0005 g、0.0500 g \pm 0.0005 g、0.1000 g \pm 0.0005 g 碳酸钙基准物质，按样品检测步骤进行标定。

测定条件：氧气流量为 0.15 L/min \sim 0.20 L/min，温度为 1 250 $^{\circ}$ C，氧化铜量为 0.2 g \sim 0.3 g，前端洗瓶：高锰酸钾-氢氧化钠溶液，浓硫酸洗液，变色硅胶，后端无洗瓶，瓷管瓷舟均在 1 000 $^{\circ}$ C 的高温中灼烧 2 h。标定结果见下表。

氢氧化钾标准滴定溶液 [$c(\text{KOH}) \approx 0.05 \text{ mol/L}$]。本试验准确称取不同的碳酸钙基准物质进行标定。具体标定结果见下表。

表 3 不同碳酸钙基准物质标定结果

称样量/g	滴定度/(g/mL)				平均值/(g/mL)	RSD/%
	1	2	3	4		
0.0100	0.04993	0.04953	0.04922	0.04933	0.04993	0.63
0.0500	0.04961	0.04954	0.04938	0.04965	0.04955	0.24
0.1000	0.04951	0.04953	0.04949	0.04951	0.04951	0.03

结论：由上表可以看出，碳酸两种称样质量为 0.010 0 g 时（原标准）标定对象的标定结果波动大，0.050 0 g 和 0.100 0 g 的平均值无显著差异，但 0.100 0 g 时 RSD 小，结果最稳定，所以为了避免由于天平精度带来的误差，采用准确称取 0.100 0 g 碳酸钙基准物质

的标定方式。

(2) 百里香酚酞指示剂浓度的确定

在测定碳的过程中终点颜色判断不准可能与标准吸收滴定溶液中百里香酚酞指示剂的浓度有关，若指示剂太少，一滴两滴引起的颜色变化不足以引起视觉观察范围内的突变，那么需要考虑增加滴指示剂的量。

试验操作方法：将配置好的滴定溶液（含 75 mg 百里香酚酞指示剂）分为三份，向其中两份滴定液中分别补加 75 mg、225 mg 百里香酚酞指示剂，混匀后备用。准确取称取 0.1000 g 碳酸钙基准物质，按照按样品检测步骤进行标定。具体标定结果见下表。

表 4 不同百里香酚酞指示剂标定结果

百里香酚酞量/mg	滴定度/(g/mL)				平均值/(g/mL)	RSD/%	备注
	1	2	3	4			
75	0.04986	0.04908	0.04933	0.04877	0.04926	0.94	灵敏度不太好
150	0.04951	0.04953	0.04949	0.04951	0.04951	0.03	突变明显
300	0.04991	0.04899	0.04933	0.04960	0.04946	0.79	有点浑浊感，不太亮

结论：当百里香酚酞指示剂含量为 75 mg/L 时，终点不易观察，灵敏度不好，造成标定结果偏低；指示剂含量为 300 mg/L 时，由于颜色太深会有浑浊感，颜色不太亮，重点不好判断，标定结果精密度不好；当指示剂含量为 150 mg/L 时，可以很好的解决上述问题。综上所述，百里香酚酞指示剂含量为 150 mg/L。

2.3.4.2 称样量

(1) 最大称样量的考察

考察最大称样质量为多少，以碳含量最小的样品为试验对象，分别采取不同的称样量试验，观察试验结果，以此确定最大称样量。具体试验结果见下表。

表 5 最大称样量试验

试样编号	称样量 (g)	$w(C) \%$					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
金精矿 2#-C	0.2000	0.55	0.53	0.48	0.52	0.52	7.76
	0.3000	0.53	0.54	0.52	0.54	0.53	1.80
	0.5000	0.49	0.51	0.54	0.48	0.54	5.24
	1.0000	0.47	0.43	0.52	0.46	0.47	7.96

结论：最大称样量为 0.3000 g 时，RSD 最小，如果继续提高称样量，硫干扰也会增加，且样品铺满整个瓷舟可能造成燃烧不完全，结果偏低，造成 RSD 偏大，因此确定最大称样量为 0.3000 g。

(2) 最小称样量的考察

考察最小称样质量为多少，以碳含量最高的样品为试验对象，分别采取不同的称样量试验，观察试验结果，以此确定最小称样量。具体试验结果见下表。

表 6 最小称样量试验

试样编号	称样量 (g)	$w(C) \%$					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
金精矿 6#-C	0.0500	9.86	10.26	10.14	9.87	10.03	1.99
	0.1000	9.90	9.92	9.90	9.92	9.91	0.12
	0.2000	9.86	9.99	9.92	9.89	9.92	0.56
	0.3000	9.88	9.86	9.90	9.88	9.88	0.17

结论：确定称样量为 0.1000 g 时，RSD 最小，在此含量下，如

果继续提高称样量，会将加长反应时间，增大滴定体积，增加人眼对颜色判断的疲劳，造成 RSD 偏大；若减少称样量，则也会造成 RSD 偏大，因此确定最小称样量为 0.1000 g。

根据滴定度和称样量、含量的关系，确定称样量。

表 7 称样量的确定

碳的质量分数 /%	试料量 /g
>0.50~1.00	0.3000
>1.00~5.00	0.2000
>5.00~10.00	0.1000

2.3.4.3 测定条件的确定

本方案依然采用 GB/T 7739.9—2007 方法中高温氧气流中燃烧的方式，对灼烧温度、氧气流量、氧化铜的加入量进行验证，以确定最佳的试验条件。

(1) 氧化铜的加入量

氧化铜在样品燃烧过程中起到助溶的作用，本试验对氧化铜的加入量，加入与否做了研究，试验对象为金精矿 5#。

测定条件：氧气流量为 0.15 L/min~0.20 L/min，温度为 1250 °C，前端洗瓶：高锰酸钾-氢氧化钠溶液，浓硫酸洗液，变色硅胶，后端一级吸收瓶为 30%过氧化氢，二级吸收瓶为活性二氧化锰（固液比 1:1）。

表 8 氧化铜加入量研究

试样编号	氧化铜加	$w(C)$ %	RSD/%
------	------	----------	-------

	入量/g	测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值	
金精矿 5#	0.00	2.99	2.89	3.05	2.98	2.98	2.22
	0.20	3.14	3.12	3.17	3.18	3.15	0.87
	0.50	3.04	3.15	3.06	3.20	3.11	2.42
	1.00	2.97	3.26	2.94	2.95	3.03	5.08

结论：氧化铜加入量在 0.2 g 左右时结果精密度良好，不加时反应缓慢，加入量过高或过低均会引起结果偏低，选择加入量为 0.2 g 左右最佳。

(2) 氧气流量的确定

碳在充足的氧气流中燃烧才能生成二氧化碳，本试验对加入量进行研究，试验对象为金精矿 5#。

测定条件：温度为 1250 °C，氧化铜量为 0.2 g~0.3 g，前端洗瓶：高锰酸钾-氢氧化钠溶液，浓硫酸洗液，变色硅胶，后端一级吸收瓶为 30%过氧化氢，二级吸收瓶为活性二氧化锰（固液比 1:1）。

表 9 氧气加入量研究

试样编号	氧气流量 /L/min	$w(C) \%$					RSD/%	现象
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值		
金精矿 5#	0.1	2.97	3.05	3.12	2.98	3.03	2.30	微冒泡，反应迟缓，反应时间长，对颜色的判断不敏锐
	0.15	3.08	3.09	3.14	3.16	3.12	1.24	连续冒泡，颜色变化易观察
	0.2	3.15	3.12	3.15	3.09	3.13	0.92	连续冒泡，反应灵敏
	0.5	2.81	2.92	2.98	2.90	2.90	2.43	气流过大，反应过快

结论：气流过小，反应迟缓，颜色不敏锐，气流过大，反应过快，气流量为 0.15~0.2 时，结果精密度良好，但氧气流量为 0.2 L/min 时，变色灵敏，因此氧气流量选择 0.2 L/min。

(3) 燃烧温度的确定

温度太低可能导致样品燃烧不完全，试验对象为金精矿 5#，试验结果见表。

测定条件：氧气流量为 0.15 L/min~0.20 L/min，氧化铜量为 0.2 g~0.3 g，前端洗瓶：高锰酸钾-氢氧化钠溶液，浓硫酸洗液，变色硅胶，后端一级吸收瓶为 30%过氧化氢，二级吸收瓶为活性二氧化锰（固液比 1:1）。

表 10 燃烧温度研究

试样编号	燃烧温度 (°C)	w (C) %					RSD/%
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值	
金精矿 5#	1000	3.09	2.84	2.59	2.84	2.84	7.19
	1100	2.96	2.95	2.87	2.93	2.93	1.38
	1200	3.08	3.16	3.12	3.06	3.11	1.43
	1250	3.09	3.12	3.14	3.16	3.13	0.95
	1300	3.04	3.03	3.13	2.99	3.04	2.10

结论：温度低于 1100 °C 时，可能造成燃烧不完全，结果偏低，温度太高结果精密度不好，温度为 1200 °C~1250 °C 时结果精密度良好，因此选择温度为 1200 °C~1250 °C。

2.3.4.4 干扰试验

(1) 硫干扰的消除

大多数金精矿样品中均含有硫，且硫属于正干扰，使结果偏高。本次试验采用二级吸收的方式消除硫干扰，一级吸收瓶为 30%的过氧化氢，二级吸收为活性二氧化锰（固液比 1:1），用金精矿 6#号样

品为试验对象，其中 6#号样品硫含量在 26%左右。对比吸收前后结果的差异，以及两种吸收方式吸收效果，具体结果见下表。

具体操作：将盛有试样的瓷舟送入燃烧管温度最高处后试样开始分解，释放二氧化碳气体，标准吸收溶液开始褪色，待标准吸收溶液蓝色退去后，立即滴定碳标准吸收滴定溶液，由于反应时间较长，约 10 分钟，当反应至出现与滴定前一致的稳定蓝色，且该蓝色至少保持一分钟不褪色即为终点。具体结果见下表。

表 11 吸收方式研究

试样编号	吸收方式/g	w (C) %					RSD/%	现象
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均值		
金精矿 6#-C	无吸收	7.87	9.52	8.5	6.1	8.00	17.96	溶液浑浊， 无终点
	活性二氧化锰 二级吸收	4.94	4.86	4.71	4.90	4.85	2.07	溶液澄清， 反应慢
	过氧化氢-活性 二氧化锰二级 吸收	4.97	5.06	4.91	4.95	4.97	1.28	溶液澄清

结论：可以看出，在不加硫吸收剂时，非水滴定吸收剂中会出现浑浊的现象，结果偏高，没有终点，采用活性二氧化锰二级吸收时反应时间比过氧化氢-活性二氧化锰二级吸收长，而采用过氧化氢-活性二氧化锰二级吸收方式对硫有很好的吸收效果，结果的精密度良好，所以选择一级 30%过氧化氢，二级活性二氧化锰的吸收方式除去硫干扰。

(2) 特殊样品

特殊样品 5#、7#为不含硫样品，燃烧出口处可不加洗气瓶对比。

结果见下表。

表 12 不含硫样品吸收方式研究

试样编号	吸收方式/g	w (C) %					RSD/%
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	平均 值	
特殊样品 5#-C	无吸收	1.93	1.95	1.96	2.00	1.96	1.50
	过氧化氢-活性二氧化 锰二级吸收	1.90	1.95	1.98	1.93	1.94	1.74
特殊样品 7#-C	无吸收	4.77	4.86	4.84	4.82	4.82	0.80
	过氧化氢-活性二氧化 锰二级吸收	4.77	4.89	4.74	4.72	4.78	1.59

2.3.4.5 精密度试验

确定最佳测定条件，将制备的各品位样品平行测定 11 次，考察方法的精密度。具体试验结果见表 13。

表 13 精密度试验

序号	试样编号	测定值 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
1	金精矿 2#	0.53	0.54	0.53	0.55	0.54	0.53	0.53	2.79
		0.52	0.51	0.54	0.52	0.50	—		
2	金精矿 3#	0.96	0.98	0.96	1.01	1.04	1.00	0.99	2.63
		0.99	1.02	1.00	0.98	0.98	—		
3	金精矿 4#	2.05	2.08	2.00	2.03	1.98	1.99	2.02	1.74
		2.04	2.06	1.97	2.05	2.02	—		
4	金精矿 5#	3.15	3.18	3.05	3.13	2.98	3.11	3.08	2.20
		3.04	3.06	2.97	3.05	3.12	—		
5	金精矿 6#	4.90	4.95	4.91	4.95	4.95	4.91	4.93	0.44
		4.93	4.93	4.95	4.95	4.90	—		
6	金精矿 7#	7.85	7.88	7.95	7.77	7.80	7.76	7.83	0.96
		7.87	7.88	7.78	7.89	7.69	—		
7	金精矿 8#	10.05	9.966	10.05	10.07	9.78	9.86	9.94	1.04
		9.97	9.78	9.88	9.97	9.99	—		

2.3.4.6 准确度试验

确定最佳测定条件后，用标准样品确定方法的准确度。具体试验结果见表 14。

表 14 准确度试验

标样编号	测定值 1 (%)	测定值 2 (%)	测定值 3 (%)	测定值 4 (%)	平均值 (%)	RSD(%)	参考值 (%)
GBW01205	0.43	0.45	0.45	0.47	0.44	0.45	0.45
GBW01118	2.91	2.92	2.78	2.88	3.01	2.90	2.88
GSB(ZGJI-2012-1)	7.37	7.15	7.18	7.12	7.13	7.19	7.37

2.3.4.7 试验数据处理

按式 (2) 计算碳的质量分数 w_c ：

$$w_c = \frac{c \cdot (V_3 - V_2) \cdot M_2}{m_0 \cdot 1000} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中：

w_c ——碳的质量分数，用百分数 (%) 表示；

c ——氢氧化钾标准滴定溶液的物质的量浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V_3 ——滴定试料溶液消耗标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_2 ——滴定空白溶液消耗标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

M_2 ——碳的摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)，($M=12.01$)。

m_0 ——试料的质量，单位为克 (g)。

计算结果表示至小数点后两位。

2.3.5 高频燃烧红外吸收法条件试验

2.3.5.1 标准曲线的建立

标定曲线的绘制是仪器法中重要的一部分，决定着检测结果的准确性，采用性质稳定钢铁标样进行标准曲线的绘制，选择 7 个不同品位的标准物质建立标准曲线，其参考值在最好能含盖所得样品的范围，金精矿 1#~8#样品范围为 0.03%~10%之间。

标准曲线 1（通道 1）：在经过热处理后的空白坩埚内依次加入 0.05 g 标准物质，0.6 g 左右的纯铁屑助熔剂，再覆盖一层 2 g 左右的纯钨助熔剂。将坩埚置于高频红外碳硫仪的坩埚托上，按步骤进行测定。测定完成后，由仪器自动绘制校准曲线并存储数据。

2.3.5.2 称样量

样品称样量最好与用于校准的标准物质称样量一致。

(1) 最大称样量的考察

考察最大称样质量为多少，以碳含量最小的样品为试验对象，分别采取不同的称样量试验，观察试验结果，以此确定最大称样量。具体试验结果见下表。

表 15 最大称样量研究

试样编号	称样量 (g)	w (C) %					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
金精矿 1#-C	0.0100	0.17	0.30	0.17	0.20	0.21	29.35
	0.0500	0.054	0.058	0.060	0.057	0.057	4.37
	0.1000	0.039	0.0428	0.0404	0.038	0.040	5.20
	0.2000	0.029	0.032	0.028	0.03	0.030	5.74
	0.3000	0.026	0.025	0.025	0.025	0.025	1.98
	0.4000	0.027	0.023	0.025	0.025	0.025	6.53
	0.5000	0.023	0.024	0.023	0.023	0.023	2.15

结论：当称样量太少时，谱图中峰形曲折不平缓，分析误差大，随着称样量增大，谱图曲线逐渐平缓，且结果趋于稳定，当称样量在 0.3000 g 时，结果精密度最好，此时样品称样量与校准样品称样量相同。因此确定最大称样量为 0.3000 g。

(2) 最小称样量的考察

考察最大称样质量为多少，以碳含量最高的 8# 样品为试验对象，分别采取不同的称样量试验，观察试验结果，以此确定最大称样量。具体试验结果见下表。

表 16 最小称样量研究

试样编号	称样量 (g)	$w(C)$ / %					RSD / %
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
金精矿 8#-C	0.0100	9.90	9.80	9.91	10.00	9.90	0.83
	0.0500	10.02	10.08	10.01	9.98	10.02	0.42
	0.1000	9.96	9.91	10.01	9.97	9.96	0.41
	0.2000	9.65	9.62	9.68	9.59	9.64	0.40

结论：随着称样量的增加，结果先增后减，当称样量为 0.05 时，结果最高，且精密度最好，此时与校准称样量相同，所以最大称样量定为 0.0500 g。

根据标准曲线、校正标样最佳称样量、样品含量的关系，确定称样量。

表 17 称样量确定试验

碳的质量分数 / %	试料量 / g
>0.02~0.50	0.3000
>0.50~2.00	0.2000
>2.00~5.00	0.1000
>5.00~10.00	0.0500

2.3.5.3 仪器参数选择

根据试验过程统计碳含量最高的样品 10% 的金精矿样品，且称样量为 0.2 g 时，在第 5 s 开始出峰，25 s 内峰值达到最低点且趋于平缓，所以在 20 s 内就能完成检测；对于最低含量 0.03% 的金精矿样品，称 0.3 g 样品时，在第 5 s 开始出峰，35 s 时峰值达到最低点且趋于平缓，所以在 30 s 内就能完成检测，所以碳硫仪的样品分析时间一般在 20 s-30 s 范围内，故设置仪器分析时间为 40 s。其余参数分别为：冲洗时间 30 s、延迟时间 2 s、燃烧时间 15 s、分析时间 40 s、吹氧流量 2000 mL/min、分析流量 3600 mL/min。

2.3.5.4 坩埚的处理

坩埚在 1000 °C 马弗炉里灼烧 2 h 后取出，冷却到室温待用。对比灼烧和未灼烧过的坩埚，结果见下表。

表 18 坩埚是否灼烧对比研究

试样编号	处理与否	$w(C) \%$					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
坩埚	灼烧	0.000405	0.000431	0.000388	0.000477	0.000425	9.05
	未灼烧	0.000508	0.000391	0.000460	0.000517	0.000469	12.32

结论：未经前处理的坩埚，空白值有小有大，很不稳定。而灼烧过的坩埚，测定值均小于 0.0005%，因此试验证明再在测低含量的碳样品时，坩埚要在马弗炉中至少灼烧 2 h，以最大程度降低坩埚空白对分析结果稳定性的影响。

2.3.5.5 助溶剂加入量考察

在碳分析中，助熔剂是必不可少的。加入一定量的助熔剂，一方面可降低样品的熔点，使样品易于燃烧；另一方面助熔剂在燃烧过程中，有氧化放热作用，有助于样品燃烧温度的提高。

(1) 助溶剂铁屑的加入量考察

称取 0.1g 金精矿 5#样品进行试验，分别用定量勺加入 0.3 g、0.6 g、0.9 g、1.2 g 纯铁，考察纯铁屑的加入量对试验结果的影响，结果见下表。

表 19 纯铁屑加入量研究

试样编号	称样量 (g)	w (C) %					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
金精矿 5#-C	0.3	3.13	3.09	3.10	3.12	3.11	0.59
	0.6	3.11	3.12	3.13	3.14	3.13	0.41
	0.9	3.09	3.08	3.10	3.11	3.10	0.42
	1.2	3.05	3.07	3.09	3.08	3.07	0.56

结论：试验结果发现，当纯铁加入量为 0.6 g，结果最高，RSD 最小，因此选择助溶剂铁的加入量为 0.6 g。

(2) 助溶剂纯钨粒的加入量考察

称取 0.1g 金精矿 5#样品进行试验，采用定量勺加钨粒，试验中发现在多加钨时，坩埚壁面干净，几乎无迸溅的现象，考察纯钨粒的加入量对试验结果的影响。

表 20 纯钨粒加入量研究

试样编号	称样量 (g)	w (C) %					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
金精矿 5#-C	1	3.09	3.08	3.13	3.10	3.10	0.70
	2	3.12	3.13	3.10	3.11	3.12	0.41

	4	3.08	3.01	3.04	3.04	3.04	0.94
--	---	------	------	------	------	------	------

结论：根据试验结果发现，纯钨粒加入量为 2g 时，结果最高，RSD 最小。因此测定过程中选择钨的加入量为 2g。

2.3.5.6 试样和助溶剂的叠放顺序

考察试样、纯铁屑、纯钨粒的叠放顺序。金精矿 5#样品作为试验对象，考察样品叠放顺序，结果见下表。

表 21 样品叠放顺序研究

试样编号	叠加顺序	$w(C) \%$					RSD/%
		测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
金精矿 5#-C	试样+纯铁屑+ 纯钨粒	3.12	3.13	3.10	3.11	3.12	0.41
	纯铁屑+试样+ 纯钨粒	3.05	3.07	3.09	3.07	3.07	0.53
	纯钨粒+试样+ 纯铁屑	3.08	3.10	3.10	3.04	3.09	0.92

结论：根据试验发现，当叠加顺序为试样+纯铁屑+纯钨粒时，结果最高，RSD 最小，样品与直接接触时结果均有偏低趋势，因此叠加顺序为试样+纯铁屑+纯钨粒。

2.3.5.7 精密度试验

确定最佳测定条件，将制备的各品位样品平行测定 11 次，考察方法的精密度。具体试验结果见下表。

表 22 精密度试验

序号	试样编号	测定值 (%)						平均值 (%)	RSD (%)
1	金精矿 1#	0.025	0.026	0.025	0.025	0.024	0.025	0.025	4.64
		0.026	0.028	0.025	0.024	0.024	—		
1	金精矿 2#	0.53	0.52	0.49	0.52	0.54	0.52	0.52	2.66
		0.51	0.52	0.52	0.5	0.52	—		
2	金精矿 3#	1.04	0.99	1.02	1.01	1.04	1.00	1.01	2.30
		1.02	1.02	1.00	0.98	0.98	—		
3	金精矿 4#	2.05	2.04	2.04	2.06	2.06	2.05	2.04	1.28
		2.04	2.06	1.97	2.05	2.02	—		
4	金精矿 5#	3.13	3.10	3.09	3.08	3.13	3.16	3.11	0.78
		3.10	3.12	3.08	3.10	3.11	—		
5	金精矿 6#	4.95	4.95	4.89	4.87	4.92	4.96	4.93	0.62
		4.96	4.95	4.92	4.96	4.95	—		
6	金精矿 7#	7.73	7.70	7.67	7.81	7.81	7.76	7.76	0.78
		7.87	7.78	7.78	7.79	7.69	—		
7	金精矿 8#	9.91	9.91	10.00	10.08	10.01	9.98	9.97	0.52
		9.91	10.01	9.97	9.97	9.96	—		

2.3.5.8 准确度试验

确定最佳测定条件后，用标准样品确定方法的准确度。具体试验结果见下表。

表 23 准确度试验

标样编号	测定值	测定值	测定值	测定值	平均值 (%)	RSD%	参考值 (%)
	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)			
GSBH40108-1996	0.153	0.152	0.154	0.153	0.153	0.53	0.153
GBW01205	0.44	0.45	0.45	0.46	0.45	1.81	0.45
GBW01118	2.85	2.87	2.88	2.88	2.87	0.49	2.88
GSB(ZGJI-2012-1)	7.37	7.36	7.35	7.34	7.36	0.18	7.37

2.3.5.9 试验数据处理

根据吸收能与碳的浓度关系，从工作曲线上得出碳的含量。

当碳含量小于 0.10%时，计算结果表示到小数点后三位；当碳含量大于等于 0.10%时，计算结果表示至小数点后两位。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

3.1 方法 1：非水滴定法验证数据统计分析

3.1.1 原始数据

所有起草单位的测定结果列于表 24。

表 24 原始数据表

单位为%

实验室	水平 <i>j</i>						
	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
实验室 1	0.50	0.96	2.05	3.03	4.92	7.93	9.84
	0.50	0.96	2.08	3.16	5.01	7.87	9.98
	0.55	1.04	2.00	3.10	4.85	7.82	9.77
	0.51	1.00	2.06	3.08	4.87	7.67	9.69
实验室 2	0.49	1.03	2.03	2.93	4.97	7.68	9.78
	0.50	0.96	1.95	3.01	4.97	7.85	9.83
	0.48	1.01	2.00	3.12	4.91	7.78	9.86
	0.47	0.97	2.06	3.08	5.08	7.74	10.02
实验室 3	0.53	0.98	2.04	3.17	4.93	7.94	9.97
	0.52	0.95	2.08	3.05	4.95	7.77	9.78
	0.53	1.01	1.96	3.13	4.96	7.80	9.88
	0.55	1.04	2.05	2.98	4.90	7.76	9.98
实验室 4	0.56	1.05	1.84	2.99	4.90	7.92	9.90
	0.50	1.04	2.09	2.97	4.98	7.99	9.95
	0.54	1.09	2.15	3.01	4.89	7.98	9.82
	0.51	1.07	1.82	2.94	4.94	7.97	9.85
实验室 5	0.50	1.05	2.09	3.13	4.92	7.79	9.97
	0.55	1.02	2.00	3.17	4.93	7.85	9.99
	0.51	0.99	1.99	2.98	4.95	7.89	9.87
	0.53	0.99	2.02	2.99	4.91	7.80	9.88
实验室 6	0.53	0.98	2.04	3.17	4.93	7.94	9.97

	0.52	0.95	2.08	3.05	4.95	7.77	9.78
	0.53	1.01	1.96	3.13	4.96	7.80	9.88
	0.55	1.04	2.05	2.98	4.90	7.76	9.98
实验室 7	0.57	1.05	1.92	3.17	5.11	8.21	10.39
	0.61	1.10	2.12	2.88	5.23	7.89	9.91
	0.54	0.93	2.08	3.12	4.89	8.14	10.06
	0.55	1.07	2.16	3.20	5.07	8.18	10.14

3.1.2 单元平均值的计算

单元平均值列于表 25 中， $n_{ij}=4$ 。

表 25 单元平均值

单位为%

实验室	水平 j						
	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
实验室 1	0.52	0.99	2.05	3.09	4.91	7.82	9.82
实验室 2	0.49	0.99	2.01	3.04	4.98	7.76	9.87
实验室 3	0.53	1.00	2.03	3.08	4.94	7.82	9.90
实验室 4	0.53	1.06	1.98	2.98	4.93	7.97	9.88
实验室 5	0.53	1.01	2.02	3.07	4.93	7.83	9.93
实验室 6	0.53	1.00	2.03	3.08	4.94	7.82	9.90
实验室 7	0.57	1.04	2.07	3.09	5.08	8.11	10.13

3.1.3 单元内标准偏差 s_{ij} 的计算

单元内标准偏差列于表 26 中， $n_{ij}=4$ 。

表 26 单元标准偏差

单位为%

实验室	水平 j						
	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
实验室 1	0.0206	0.0332	0.0295	0.0466	0.0618	0.0963	0.1065
实验室 2	0.0112	0.0286	0.0406	0.0723	0.0614	0.0618	0.0898
实验室 3	0.0109	0.0335	0.0444	0.0733	0.0229	0.0722	0.0807

实验室 4	0.0238	0.0192	0.1467	0.0259	0.0356	0.0269	0.0495
实验室 5	0.0187	0.0275	0.0405	0.0863	0.0150	0.0377	0.0552
实验室 6	0.0109	0.0335	0.0444	0.0733	0.0229	0.0722	0.0807
实验室 7	0.0268	0.0646	0.0911	0.1260	0.1220	0.1266	0.1739

3.1.4 测定结果的一致性和离群值的检查

(1) 柯克伦检验

$n=4$, $p=7$, 柯克伦检验 5% 临界值为 0.48; 1% 临界值为 0.568。

柯克伦检验结果见表 27。

表 27 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	水平 7 统计 值
0.296	0.441	*0.568	0.377	*0.565	0.384	0.443
*统计歧离值。 ** 统计离群值。						

由表 27 可知, 水平 3 和水平 5 的各有一个歧离值, 无离群值, 经研究保留所有数据进入下一步计算中。

(2) 格拉布斯检验

$n=4$, $p=7$, 格拉布斯检验最大值 5% 临界值为 2.020; 1% 临界值为 2.139。最小值 5% 临界值为 2.215; 1% 临界值为 2.387。

格拉布斯检验结果见表 28。

表 28 格拉布斯检验结果

水平	单个低值	单个高值	检验类型
1	1.69	1.67	格拉布斯检验统计量
2	0.80	1.81	

3	1.76	1.43	
4	1.995	0.743	
5	0.78	2.09	
6	0.94	1.94	
7	1.016	2.125	
*统计歧离值。			
** 统计离群值。			

格拉布斯检验无离群值。

(3) 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 29。

表 29 复性限 r 和再现性限 R 计算结果表

水平 j	m_j	r	R
1	0.50	0.06	0.12
2	1.00	0.1	0.15
3	2.04	0.13	0.19
4	3.09	0.16	0.23
5	4.92	0.2	0.25
6	7.78	0.25	0.35
7	9.94	0.28	0.39

3.2 方法 2: 红外碳硫法验证数据统计分析

3.2.1 原始数据

所有起草单位的测定结果列于表 30。

表 30 原始数据表

单位为%

实验室	水平 j							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
实验室 1	0.025	0.53	1.04	2.05	3.13	4.95	7.73	9.91
	0.026	0.52	0.99	2.04	3.10	4.95	7.70	9.91

	0.025	0.49	1.02	2.04	3.09	4.89	7.67	10.00
	0.025	0.52	1.01	2.06	3.08	4.87	7.81	10.08
实验室 2	0.024	0.51	0.99	2.10	3.14	4.96	7.78	9.76
	0.023	0.48	0.98	2.08	3.11	4.94	7.76	9.82
	0.023	0.47	0.99	2.08	3.10	4.94	7.74	9.81
	0.024	0.50	1.00	2.11	3.12	4.93	7.78	9.75
实验室 3	0.025	0.49	1.03	2.04	3.12	4.89	7.78	9.95
	0.025	0.53	1.00	2.06	3.09	4.87	7.76	10.00
	0.025	0.54	0.98	2.05	3.08	4.91	7.79	10.08
	0.024	0.52	0.98	2.05	3.13	4.96	7.69	10.01
实验室 4	0.026	0.49	0.98	1.98	2.97	4.85	7.650	9.82
	0.028	0.50	0.97	2.07	3.09	4.89	7.670	9.84
	0.027	0.48	0.99	1.97	3.02	4.92	7.660	9.80
	0.028	0.49	0.97	1.99	2.99	4.87	7.630	9.67
实验室 5	0.025	0.53	1.04	2.05	3.13	4.95	7.82	10.01
	0.026	0.53	1.00	2.04	3.12	4.92	7.78	9.97
	0.024	0.52	1.02	2.04	3.11	4.96	7.78	9.97
	0.026	0.54	1.02	2.03	3.14	4.90	7.80	10.00
实验室 6	0.025	0.54	0.98	2.02	3.13	5.00	7.86	10.05
	0.022	0.54	1.01	2.04	3.11	4.91	7.83	10.04
	0.022	0.50	1.04	2.05	3.10	4.89	7.71	9.95
	0.023	0.49	1.02	2.01	3.11	4.95	7.85	9.87
实验室 7	0.034	0.48	0.95	2.01	3.08	4.94	7.96	9.92
	0.035	0.47	0.96	2.02	3.06	4.92	7.96	9.96
	0.033	0.46	0.96	2.04	3.10	4.94	7.94	10.20
	0.033	0.47	0.97	2.03	3.03	4.92	7.90	10.20

3.2.2 单元平均值的计算

单元平均值列于表 31 中， $n_{ij}=4$ 。

表 31 单元平均值

单位为%

实验室	水平 j						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
实验室 1	0.025	0.52	1.02	2.05	3.10	4.92	7.73
实验室 2	0.024	0.49	0.99	2.09	3.12	4.94	7.77
实验室 3	0.025	0.52	1.00	2.05	3.11	4.91	7.76
实验室 4	0.027	0.49	0.98	2.00	3.02	4.88	7.65

实验室 5	0.025	0.53	1.02	2.04	3.12	4.93	7.80
实验室 6	0.023	0.52	1.01	2.03	3.11	4.94	7.81
实验室 7	0.034	0.47	0.96	2.03	3.07	4.93	7.94

3.2.3 单元内标准偏差 s_{ij} 的计算

单元内标准偏差列于表 32 中， $n_{ij}=4$ 。

表 32 单元标准偏差

单位为%

实验室	水平 j						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
实验室 1	0.0004	0.0150	0.0180	0.0083	0.0187	0.0357	0.0521
实验室 2	0.0005	0.0158	0.0071	0.0130	0.0148	0.0109	0.0166
实验室 3	0.0004	0.0187	0.0205	0.0071	0.0206	0.0334	0.0391
实验室 4	0.0008	0.0071	0.0083	0.0396	0.0455	0.0259	0.0148
实验室 5	0.0008	0.0087	0.0161	0.0096	0.0120	0.0250	0.0167
实验室 6	0.0012	0.0228	0.0217	0.0158	0.0109	0.0421	0.0602
实验室 7	0.0008	0.0071	0.0071	0.0112	0.0259	0.0100	0.0245

3.2.4 测定结果的一致性和离群值的检查

(1) 柯克伦检验

$n=4$, $p=7$, 柯克伦检验 5% 临界值为 0.48; 1% 临界值为 0.568。

柯克伦检验结果见表 33。

表 33 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	水平 7 统计值	水平 8 统计值
0.358	0.341	0.286	0.565	0.518	0.312	0.392	0.484
*统计歧离值。 ** 统计离群值。							

由表 33 可知，水平 3 和水平 5 的各有一个歧离值，无离群值，经研究保留所有数据进入下一步计算中。

(2) 格拉布斯检验

$n=4$, $p=7$, 格拉布斯检验最大值 5% 临界值为 2.020; 1% 临界值为 2.139。最小值 5% 临界值为 2.215; 1% 临界值为 2.387。

格拉布斯检验结果见表 34。

表 34 格拉布斯检验结果

水平	单个低值	单个高值	检验类型
1	0.85	2.10	格拉布斯检验统计量
2	1.62	1.13	
3	1.65	1.08	
4	1.39	1.85	
5	1.98	0.85	
6	1.84	1.02	
7	1.43	1.83	
*统计歧离值。 ** 统计离群值。			

格拉布斯检验无离群值。

(3) 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 35。

表 35 复性限 r 和再现性限 R 计算结果表

水平 j	m_j	r	R
1	0.026	0.003	0.01
2	0.083	0.009	0.015
3	0.50	0.04	0.05
4	1.00	0.05	0.07

5	3.09	0.08	0.12
6	7.78	0.12	0.24
7	9.94	0.20	0.30

四、标准涉及专利说明

本标准不涉及专利。

五、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

目前金精矿检测标准中，国内标准测定碳的标准方法采用非水滴定法的 GB/T 7739.9—2007《金精矿化学分析方法 第9部分：碳量的测定》，该方法测定范围 0.10%~5.00%，而黄金行业金精矿中碳含量远远大于该方法的测定范围，高频燃烧红外吸收法测碳的使用也越来越广泛，本标准针对黄金行业金精矿的特点，研究了对碳的测定有干扰的影响因素，并一一排除，最后确定了准确测定碳的方法。

六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准与有关现行法律、法规、规章及相关标准协调一致，没有冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在修订过程中未出现重大分歧意见。

八、作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议本标准作为推荐性国家标准发布实施。

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。

本文件发布后，应向黄金行业生产单位进行宣贯，向所有从事黄金检测工作的相关人员推荐执行本文件。

十、废止现行有关标准的建议

本标准化文件代替现行版本 GB/T 7739.9—2007《金精矿化学分析方法 第 9 部分：碳量的测定》。

十一、其他应予说明的事项

无。