粗锌化学分析方法

第1部分：锌量的测定Na**2**EDTA滴定法

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

1 任务来源

 根据工业和信息化部“关于印发2016年第二批行业标准制修订计划项目的通知”（工信厅科函 [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《粗锌化学分析方法》等26项标准任务落实会会议的通知”（有色标秘[2016]41号）及相关会议纪要的文件精神，《粗锌化学分析方法第1部分：锌量的测定Na2EDTA滴定法》由深圳市中金岭南股份有限公司负责起草，广东省韶关市质量计量监督检测所、华南理工大学、湖南有色金属研究院、北矿检测技术有限公司、国家再生有色金属橡塑检测中心、北京有色金属研究院、大冶有色金属研究设计院、西北有色金属研究院等单位协助起草。项目计划编号：2016-0219T-YS，完成年限2017年。

2 工作过程

 2016年7月12日～14日全国有色金属标准化技术委员会在陕西宝鸡市组织召开了《粗锌化学分析方法》等26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。

 全国有色金属标准化技术委员会将于2017年5月18日~5月20日在广东韶关召开《粗锌化学分析方法》行业标准预审会议。会议将对十一个分标准预审稿、实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

锌是我国有色金属四大品种之一，锌的独特的功能是其他材料无可代替的。粗锌是火法冶炼过程的中间产品，目前国内许多冶炼厂都有这种产品。由于考虑到进一步精炼的成本，或者精炼技术所限制，部分冶炼厂不再精炼，直接卖出粗锌。

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

5 国内外有关工作情况

锌的分析方法主要有滴定法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、火焰原子吸收光谱法、极谱法等。常量锌的测定一般采用Na2EDTA滴定法，现行的测定锌的国家和行业标准主要有：GB/T 8151.1-2012《锌精矿化学分析方法第1部分：锌量的测定Na2EDTA滴定法》锌的测定范围为30.0%~60.0%、《再生锌化学分析方法第1部分：锌量的测定Na2EDTA滴定法》锌的测定范围为10.0%~90.0%。此2个方法可以借鉴，但是粗锌中锌的含量范围为90.0%~99.5%，且一些杂质元素含量时高时低（包括铅、铁、镉、铝、锑、砷、锡、铜、铟、锗等元素），不能完全等同采用锌精矿和再生锌中锌的分析方法。我国现行的GB/T 12681锌及锌合金化学分析方法系列标准是针对锌及锌合金产品的配套检测标准，没有锌的测定方法。

本研究采用硝酸酒石酸溶样，加入氟化铵络合铝等方式，就样品消解方式及共存元素干扰情况进行了深入研究，最终确定了分析步骤。

方法分为2个部分，一部分杂质含量低的样品，采取直接滴定法。另一部分杂质含量高的采取分离滴定。分离杂质滴定法，参照了锌精矿测定锌的方法，在该法的基础上又加以改进，用稀硫酸溶解氢氧化铁沉淀，此法得到铅的沉淀颗粒较大，不易穿滤，不需事先分离铅。

6 标准适用范围

本标准适用于冶金熔炼炉粗锌中锌含量的测定。测定范围：90.00% ～99.50%。

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

由中金岭南、陕西东岭、云南昊龙、云南鹏程等单位提供了6个水平的样品。

8.2 精密度试验

在精密度试验方面，9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 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 2 | 广东省韶关市质量计量监督检测所 |
| 3 | 华南理工大学 |
| 4 | 湖南有色金属研究院 |
| 5 | 北矿检测技术有限公司 |
| 6 | 国家再生有色金属橡塑检测中心 |
| 7 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 8 | 大冶有色金属研究设计院 |
| 9 | 西北有色金属研究院 |

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*Zn /% | 90.424 | 93.946 | 96.496 | 97.985 | 99.013 | 93.402 |
| r/% | 0.38 | 0.31 | 0.28 | 0.25 | 0.22 | 0.30 |

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*Zn /% | 90.424 | 93.946 | 96.496 | 97.985 | 99.013 | 93.402 |
| R/% | 0.40 | 0.351 | 0.33 | 0.31 | 0.28 | 0.35 |

9 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标准水平分析

10.1 标准水平简析

通过文献检索，网上查询，国内没有关于粗锌中锌量检测方法的相关行业标准，在国外标准库中也没有查到欧盟标准或者国际标准，本标准制定了粗锌中锌元素含量测定方法，要求规定细致，能适应中国粗锌发展的需要。根据国内粗锌发展规模和生产水平，及本标准依据的国内、国际先进企业质量水平，确定该标准总体水平应为国际先进水平。

10.2标准创新点

10.2.1本标准初次制定了粗锌中锌元素的分析方法。

10.2.2本版标准提供了直接滴定法测定简单样品，沉淀分离测定复杂样品两个方案，给粗锌分析者提供了更多的指导。

10.3与现行相关法律、法规、规章及相关标准的关系

本标准属于粗锌的化学分析方法标准，领域内没有强制性标准，本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

10.4专利及涉及知识产权

本文件起草过程中没有检索到专利和知识产权问题。

10.5重大意见分歧的处理和结果

无

11标准作为推荐性行业标准的建议

本标准为我国粗锌的化学分析方法标准之一，内容规定了粗锌中锌元素含量的分析方法和要求，通过试验结果表明，方法较简单、快速、实用，具有较好的精密度和准确度，能够满足粗锌产品中锌元素含量测定的要求，适用于用户对粗锌中锌含量进行分析检测要求，具有较好的适用性和科学性。因此，建议《粗锌化学分析方法第1部分锌量的测定 Na2EDTA滴定法》作为推荐性行业标准发布实施。

12 贯彻标准的措施建议

本标准为粗锌的化学分析方法标准之一，为使标准能更好地发挥作用，提高生产粗锌企业的产品质量水平，规范粗锌的国内外生产、使用以及进出口贸易中过程中杂质元素的检测方法。建议针对本标准制定切实可行的贯彻措施，做好宣传培训工作，使各相关单位的质检部门充分掌握标准中所规定的检测方法，并加强示范推广，让标准在粗锌的生产和应用过程中得以广泛推广。同时，对标准执行情况进行跟踪调查，及时发现标准执行中的问题，不断修改完善，提升标准水平，提高标准的科学性、合理性、协调性和可操作性。

13 废止现行有关标准的建议

本标准为新制定标准，不影响其它标准的废止。

14 其它应予说明的事项

无

15 推广应用的预期效果

本标准是粗锌分析方法标准，将对我国粗锌的生产、贸易具有较强的指导作用，对保证行业内粗锌产品质量具有重要的作用。在理论成果方面，将形成完善规范的粗锌的化学分析方法，为粗锌产品质量控制提供技术保障，对提高我国粗锌的产品质量有积极的促进作用。

**附件一：**

**粗化学分析方法**

**第1部分：锌量的测定 Na2EDTA 滴定法**

**（试验报告）**

**1范围**

本部分规定了粗锌中锌量的测定方法。

本部分适用于粗锌中锌含量的测定。测定范围：90.00% ～99.50%。

**2 方法提要**

试料硝酸、酒石酸分解，当铅、铁、铟等杂质含量低时，加入掩蔽剂掩蔽少量干扰元素，调节pH5.5～pH6.0，以二甲酚橙为指示剂，用Na2EDTA测定锌、铅、镉合量，扣除铅、镉合量，即为锌量。

当铅量大于3%或铟大于0.05%时，采用氨水沉淀过滤分离杂质，用Na2EDTA滴定锌、镉合量，扣除镉量，即为锌量。

**3试剂**

除非另有说明，本部分所用试剂均为符合国家标准或行业标准的分析纯试剂，所用水均为蒸馏水。

3.1 抗坏血酸。

3.2 无水乙酸钠。

3.3 氯化铵。

3.4 金属锌（ωZn≥99.99%）。

3.5 盐酸（ρ 1.19ｇ/ｍＬ）。

3.6 硝酸（ρ 1.40ｇ/ｍＬ）

3.7 硫酸（ρ1.84g/ mL）。

3.8 氨水（ρ 0.90ｇ/ｍＬ）。

3.9 溶样酸：100g酒石酸溶于500 mL水中，再加入500 mL硝酸（3.6）.

3.10硫酸（1+1）。

3.11硫酸（1+9）。

3.12 盐酸（1+1）。

3.13 氨水（1+1）。

3.14 硫脲（100g/L）。

3.15 氟化铵（400 g/L），贮于塑料瓶中。

3.16铁贮存溶液（20g/ L）：称取10g九水合硫酸铁溶解于1 00mL硫酸（3.11）中。

3.17过硫酸铵溶液（200 g/L），用时现配。

3.18 六次甲基四胺溶液（200g/L）。

3.19乙酸（ρ1.049g/ mL）。

3.20乙酸—乙酸钠缓冲溶液（pH=5.5）：150g乙酸钠（3.2 ）溶于水中，加入18mL乙酸（3.19 ），用水稀释至1000mL，混匀。

3.21 二甲酚橙指示剂（5g/L），限二周内使用。

3.22 对-硝基苯酚（10g/L）。

3.23 洗涤液：2g氯化铵（3.3）溶于100 mL水中，加入6滴～ 8滴氨水（3.13），混匀。

3.24 锌标准溶液：称取10.0000g金属锌（ωZn≥99.99%）置于400mL烧杯中，在室温下缓慢多次加入100mL溶样酸（3.9），待激烈反应停止后，将烧杯移上电热板，低温溶解完全，煮沸赶尽氮的氧化物，取下冷却，用水移入1000mL容量瓶中并稀至刻度，混匀。此溶液1mL含10mg锌。

3.25乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液〔c（Na2EDTA）≈0.050mol/L〕。

3.25.1配制：称取18.6g Na2EDTA于1000mL烧杯中，加水微热溶解（或加0.1gNaOH助溶），冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。放置三天后标定。

3.25.2 标定：分别移取三份15.00mL锌标准溶液（3.24）于500mL三角烧杯中，随同试样进行标定。当铅量≤3.0%，铁量≤0.50%，铟≤0.０５0%时，按5.4.2步骤进行标定。当铅量＞3.0%或铟＞0.０５0%，按5.4.3～5.4.6步骤进行标定。随同标定进行空白试验。

按式（1）计算Na2EDTA标准滴定溶液的浓度：

……………………………(1)

式中：

C——Na2EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m1——称取金属锌的质量，单位为克（g）；

V1——标定时消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V0——标定时空白溶液所消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

65.39——锌的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

平行标定四份，所得结果保留四位有效数字，其极差值不大于8×10-5mol/L时，取其平均值。否则重新标定。

**4试样**

将试样剪碎至4mm以下，用磁铁除去加工时带人的铁屑，然后过0.450mm筛，筛上筛下分别称重后，备用。

**5 分析步骤**

**5.1试料**

用四分法按筛上、筛下比例称取10.0g试样，精确至0.0001g。

**5.2 测定次数**

独立地进行2次测定，取其平均值。

**5.3 空白试验**

随同试料做空白试验。

**5.4 测定**

5.4.1 将试料（5.1）置于500mL烧杯中，盖上表皿，在室温下缓慢多次加入溶样酸（3.9）100 mL，待激烈反应停止后，将烧杯移上电热板，低温溶解至试液清亮，[如样品中有难溶的渣时，补加10mL溶样酸（3.9），再加5mL氟化铵（3.15）继续溶解至清亮]。用水吹洗表皿及杯壁，继续加热至微沸，驱除氮的氧化物，取下冷却至室温。将溶液移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

当铅量≤3.0%，铁量≤0.50%，铟≤0.０５%时，按5.4.2进行。

当铅量＞3.0%或铟＞0.０５%，按5.4.3～5.4.6步骤进行

5.4.2 移取15.00mL试液（5.4.1）于500mL三角烧杯中，吹水至120mL左右，加入5mL硫脲溶液（3.14） [注：当铁＞0.20％或铝＞0.20%，补加10 mL氟化铵（3.15）]。加入1滴对-硝基苯酚（3.22），用饱和六次甲基四铵（3.18）调至浅黄色出现，用硝酸（1+1）调至浅黄色刚好消失。[调至pH5.5，也可用pH计或pH试纸检查]。每加入一种试剂需摇匀。加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液(3.20)20 mL,加0.1g抗坏血酸（3.1），滴加1滴二甲酚橙指示剂（3.21），用Na2EDTA标准滴定溶液（3.25）滴定至溶液由紫红色变为亮黄色为终点。

5.4.3 移取15.00mL试液（5.4.1）于300mL烧杯中，加入5mL硫酸（3.10），于电热板上加热至冒浓白烟，取下稍冷，沿杯壁缓慢加入1mL硝酸（3.6），继续冒烟，如此重复操作，直至赶尽碳化合物，取下冷却。加入20mL硫酸（3.11），加热溶解盐类。取下稍冷，用水吹洗表皿及杯壁，并稀释体积至60mL左右，加入3g～5g氯化铵（3.3）、5mL过硫酸铵溶液（3.17），[如溶液中含铁较低，适当补加硫酸铁贮存溶液（3.16）使溶液中含铁约20mg]，用氨水（3.13）中和至沉淀完全再过量10mL，加热微沸1min～2min，趁热用快速定性滤纸过滤，用热的洗涤液（3.23）洗涤烧杯和沉淀各2次～3次，滤液保留。

5.4.4将沉淀用热的洗涤液（3.23）洗入于原沉淀的烧杯中，用热水洗净滤纸，加入25mL硫酸（3.11）微热溶解沉淀，加入5mL过硫酸铵溶液（3.17），用氨水（3.13）中和至沉淀完全再过量10mL，加热微沸1min～2min，取下，经原滤纸过滤于保留液(5.4.3)的烧杯中，用热的洗涤液（3.23）洗涤烧杯和沉淀各3次～4次，

5.4.5 将滤液（5.4.4）煮沸并浓缩至体积约100mL，彻底破坏过剩的过硫酸铵，取下放冷，加入4mL盐酸（3.12）酸化。

5.4.6 加0.1g抗坏血酸（3.1），加入1滴对-硝基苯酚（3.22），用氨水（3.13）调至黄色出现，用硫酸（3.10）调至黄色刚好消失。[调至pH5.5，也可用pH计或pH试纸检查]加入20 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液(3.20),5 mL氟化铵溶液（3.15）、5mL硫脲溶液（3.14），滴加1滴二甲酚橙指示剂（3.21），用Na2EDTA标准滴定溶液（3.25）滴定至溶液由紫红色变为亮黄色为终点。

**6 分析结果的计算**

锌含量以锌的质量分数ωZn计，数值以%表示，按式（2）计算：

C×65.39 ×C×65.39 ×( V3-V2)

*w*Zn（%）=

×100 -*w*Cd×0.5816-*w*Pb

………..(2)

m2×15  m2×15

式中：

 C ——Na2EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

 65.39 ——锌的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

m2 ——试料的质量，单位为克（g）；

 V3 ——试液所消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

 V2 ——空白试验消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*w*Cd ——由YS/T.3（？）测得的试料中镉的质量分数；

*w*Pb ——由YS/T.3（？）测得的试料中铅的质量分数；

注：当试料按5.4.3～5.4.6步骤进行，*w*Pb的值取0

0.5816 ——镉量换算成锌量的系数

0.3156 ——铅量换算成锌量的系数。

计算结果表示到小数点后两位。

**二结果及讨论**

**（一）**直接法

2.1单个共存元素的干扰

粗锌中主要成分如表所列。在pH5.5滴定条件下，铅、镉、铁、铟、铝、铜均与EDTA络合，干扰测定。在直接法滴定时，铅、镉等量参与滴定，在滴定总量中扣除。我们主要考虑铁、铜、铝、铟的干扰及消除试验。

表1 共存元素

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 含量/% | 元素 | 含量/% |
| Zn | 90.0~99.5 | In（少量产地含有） | 0.0002~0.5 |
| Pb | 0.001~5.0 | Ge（少量产地含有） | 0.0002~0.5 |
| Fe | 0.0002~0.5 | Cd | 0.0002~2.0 |
| As | 0.0002~0.5 | Cu | 0.0002~0.5 |
| Sb | 0.0002~0.5 | Sn | 0.0002~0.5 |
| Al | 0.0002~0.5 |  |  |

2.1.1铜的干扰试验及影响消除

在粗锌冶炼过程中，铜属于有价值，可回收的金属。大部分粗锌中铜都低于0.2%，极少量含铜0.2%-0.5%。铜在pH5.5滴定条件下，干扰测定，需消除干扰。

按基本试验方法进行，取锌标准溶液150.00mg，改变铜标准溶液加入量，加0.1g抗坏血酸、5mL硫脲溶液（100g/L），试验结果见表2

表2 铜的干扰试验及影响消除

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铜加入量(mg)  | 0 | 0.75 | 1.5 | 3 |
| 0 | 相当于0.5% | 相当于1% | 相当于2% |
| Zn测定值（mg） | 150 | 150.03 | 150.09 | 150.01 |
| 回收率（%） | 100 | 100.02 | 100.06 | 100.00 |

由表2结果可知，5mL硫脲溶液（100g/L）能掩蔽2%以下铜的干扰，过量的硫脲不干扰测定。

2.1.2 铁干扰试验及影响消除。

冶金熔炼炉冶炼出来的粗锌含铁大部分都低于0.2%，极少量不合格品含铁0.2%-0.5%，鲜见含铁超过0.5%的粗锌样品。本实验主要考虑含铁低于0.2%的样品，同时兼顾少量不合格样品的分析。

按基本试验方法进行，取锌标准溶液150mg，改变铁的加入量，加0.1g抗坏血酸、5mL硫脲溶液（100g/L），试验结果见表1

表3 铁干扰试验及影响消除

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铁加入量(mg)  | 0 | 0.15 | 0.30 | 0.45 | 0.6 | 0.75 |
| 0 | 相当于0.1% | 相当于0.2% | 相当于0.3% | 相当于0.4% | 相当于0.5% |
| Zn测定值（mg） | 150.01 | 150.07 | 150.10 | 150.33 | 150.49 | 150.61 |
| 回收率（%） | 100.01 | 100.05 | 100.06 | 100.22 | 100.33 | 100.41 |
| 补加10ml氟化铵 |
| Zn测定值（mg） | —— | —— | —— | 150.02 | 149.98 | 150.05 |
| 回收率（%） | —— | —— | —— | 100.01 | 99.99 | 100.03 |

由表3结果可知，当铁≤0.2%时，0.1g抗坏血酸能掩蔽铁,过量抗坏血酸不干扰测定。当铁含量﹥0.2%时，补加10ml氟化铵,联合掩蔽铁，效果满意，过量氟化铵不干扰测定。

2.1.3 铝干扰试验

冶金熔炼炉冶炼出的粗锌中，大部分含铝低于0.1%，极少量不合格品含铝在0.1%~0.5%。

根据资料显示，铝在pH4.1以上也与EDTA络合，但是络合慢，副反应多。（易水解形成络合物，影响与EDTA的络合比）。本实验研究了铝对锌的干扰。按基本试验方法进行，取锌标准溶液150.00mg，改变铝的加入量，试验结果见表4

表4 铝干扰试验及影响消除

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铝加入量(mg) Zn150.00mg | 0 | 0.15 | 0.30 | 0.45 | 0.6 | 0.75 |
| 0 | 相当于0.1% | 相当于0.2% | 相当于0.3% | 相当于0.4% | 相当于0.5% |
| Zn测定值（mg） | 149.98 | 149.97 | 150.02 | 150.16 | 150.22 | 150.35 |
| 回收率（%） | 99.99 | 99.98 | 100.01 | 100.11 | 100.15 | 100.23 |
| 补加10ml氟化铵 |
|  | —— | —— | —— | 150.01 | 150.03 | 149.97 |
|  | —— | —— | —— | 100.01 | 100.02 | 99.98 |

由表4结果可知，0.2% 以内的铝对测定无影响。当铝≥0.2%，加10ml氟化铵掩蔽铝，效果满意。

2.1.4 铟的干扰试验。

大部分地方的粗锌中不含铟、锗，少部分粗锌产地（如云南），因原料中含铟、锗，富集在粗锌中。铟在pH5.5时，与EDTA络合，干扰测定。

按基本试验方法进行，取锌标准溶液150mg，改变铟的加入量，加0.1g抗坏血酸、5mL硫脲溶液（100g/L），试验结果见表5

表5 铟的干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铟加入量(mg) Zn150mg | 0 | 0.075 | 0.15 | 0.30 | 0.45 | 0.75 |
| 0 | 相当于0.05% | 相当于0.1% | 相当于0.2% | 相当于0.3% | 相当于0.5% |
| Zn测定值（mg） | 149.98 | 150.02 | 150.12 | 150.26不够敏锐 | 150.42终点拖长 | 150.59终点拖长 |
| 回收率（%） | 99.99 | 100.01 | 100.08 | 100.17 | 100.28 | 100.39 |

由表5结果可知，铟在室温下，在pH5.5时，与EDTA缓慢络合。随着铟含量增加，终点明显拖长，结果偏高。所以当试样中铟超过0.05%时，应过滤除去。小于0.05%的铟对测定影响可忽略不计。

2.1.6 铅、铁、铝同时共存时干扰试验

按基本试验方法进行，取锌标准溶液150mg，改变铅、铁、铝的加入量，加10mL氟化铵、0.1g抗坏血酸、5mL硫脲溶液（100g/L），做正交试验，试验结果见表6

表6 铅、铁、铝共存时的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铁铝加入量测得锌量铅加入量 | 0 | 0.15 | 0.30 | 补加10mL氟化铵 |
| 0.45 | 0.60 | 0.75 |
| 0 | 相当于0.10% | 相当于0.20% | 相当于0.30% | 相当于0.40% | 相当于0.50% |
| 3.00mg(相当于2.00%) | 149.99敏锐 | 149.95敏锐 | 150.02敏锐 | 150.02敏锐 | 150.08敏锐 | 150.02敏锐 |
| 3.75mg(相当于2.50%) | 149.99敏锐 | 149.95敏锐 | 150.02敏锐 | 150.02敏锐 | 150.08敏锐 | 150.02敏锐 |
| 4.50mg(相当于3.00%) | 149.99敏锐 | 149.95敏锐 | 150.07敏锐 | 150.07略敏锐 | 150.06略敏锐 | 150.09略敏锐 |
| 6.00mg(相当于4.00%) | 149.99敏锐 | 149.95敏锐 | 150.02敏锐 | 150.12终点拖长 | 150.28终点拖长 | 150.32终点拖长 |

由表6结果及实验现象可知，当溶液中Pb≤3.0% 时，加氟化铵，终点突变较敏锐，结果准确，满足测定要求。

当溶液中且Pb﹥3.0%，原子吸收测铅带入的误差较大；同时，当铁、铝高于0.30%时，需加氟化物联合掩蔽铁、铝，此刻，氟离子会与较多的铅形成氟化铅，导致终点突变不够敏锐，影响测定结果，应过滤除去。

2.1.7共存元素综合干扰试验

按基本试验方法进行，取锌标准溶液150.00mg，Pb4.5mg、Fe0.45mg、Al0.45mg加入其他共存元素最大量的2倍进行综合干扰试验，结果见表7

表7 综合干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 共存元素加入量（mg） | Zn测定值（mg） | 回收率（%） |
| Pb(4.5) Fe(0.45)Al(0.45) Cu(1.50)Sb(1.50)As(1.50)Sn(1.50)Ge(1.50) | 149.91 | 99.94 |

由表7结果可知，当Pb≤3.0% 、Fe≤0.3% 、Al≤0.3% 时，加入2倍其他共存元素，Zn回收率好，结果准确，满足直接测定。

（二）氢氧化铁共沉淀分离法（Pb﹥3.0% 或In≥0.05%）

 2.2.1铁的影响

铁含量高干扰EDTA滴定锌，采用氢氧化物共沉淀消除铁及其他杂质干扰。实际样品中的铁的含量一般为1.0%以下，沉淀不够明显，本实验采取补加铁 20mg，研究了氢氧化铁沉淀对锌的吸附情况。

表8 铁的加入量对锌回收的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铁的加入量/mg | 10 | 20 | 30 | 40 |
| 一次过滤测得锌量/mg | 149.35 | 149.21 | 149.30 | 149.06 |
| 二次过滤测得锌量/mg | 149.95 | 149.97 | 149.98 | 150.03 |

试验证明，一次过滤，氢氧化铁沉淀对锌有一定的吸附，经过二次沉淀分离后，氢氧化铁沉淀对锌的吸附量很少，且本实验采取同步标定锌的滴定度，铁的吸附影响可以忽略不计。

2.2.2 铅的影响

铅在pH5~6时与EDTA 络合稳定，与二甲酚橙也生成稳定络合物，干扰锌的测定。

取锌标准溶液150mg，加入不同量的铅，按共沉淀实验步骤进行测定，结果见表9。

表9 铅对锌测定的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锌量/mg | 铅量/mg | 测得锌量/mg | 滤液中铅量/mg | 铅换算成对锌的正干扰/mg |
| 150.00 | 4.50 | 150.02 | 0.04 | 0.013 |
| 150.00 | 6.00 | 149.96 | 0.05 | 0.016 |
| 150.00 | 7.50 | 149.96 | 0.08 | 0.025 |
| 150.00 | 9.00 | 150.10 | 0.07 | 0.022 |

结果表明，当试样中含铅小于9.0mg（相当于6.0%的铅含量）时，此方法完全可以达到分离的效果。

2.2.3铟对锌测定的影响

粗锌中铟与EDTA络合，干扰测定，可用氢氧化铁共沉淀铟，消除其干扰。按共沉淀分析步骤进行了铟对150.00mg锌的影响实验，同时用盐酸溶解氢氧化铁沉淀，测定其中富集的铟含量，结果见表10。

表10 铟对锌测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铟加入量，mg | 锌测定量，mg | 氢氧化铁沉淀中富集铟量 |
| In | 0.100. 250. 501.001.50 | 150.00150.00150.03149.96150.08 | 0.100.2530.5010.9971.489 |

结果表明，通过测定氢氧化铁中富集的铟，以及锌的测得量可知，用氢氧化铁共沉淀铟，可以消除铟对锌的测定干扰。

2.2.4混合干扰元素对锌测定的影响

本实验也进行了不同含量混合共存元素对150.00mg锌的测定影响，实验结果见表11。

表11 混合干扰试验

|  |  |
| --- | --- |
| 共存元素混合加入量/mg | Pb9.00、Fe1.5、In1.5、Al1.5、Sn1.5、Cu2.00、As1.5、Sb1.5、Ge1.5 |
| 锌测定值/mg | 150.03 | 150.05 |

结果表明，上述共存元素混合基体对锌的测定基本没有影响。

2.3滴定条件的选择

2.3.1氨水用量对锌测定的影响

移取锌标准溶液150.00mg，按照实验步骤进行测定，沉淀完全后氨水过量的体积不同，结果见表12。

表12氨水过量体积对锌测定的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 氨水过量体积/mL | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 锌测定值/mg | 150.00 | 149.96 | 149.95 | 150.03 |

由此可知，氨水过量5mL~20mL对锌的测定均无明显影响，实验选定体积为过量10mL。

2.4一次过滤和二次过滤残渣中锌量

按拟定的分析步骤对样品进行分析（1#、6#）。将一次过滤和二次过滤残留渣用10mL盐酸（1+1）溶于250mL容量瓶中，用水洗净滤纸，稀释至刻度，用ICP-AES法测定残留锌量。

表13过滤残留渣中的锌量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 残留锌量/mg | 1# | 6# | 6# |
| 一次过滤 | 0.75 | 0.88 | 0.66 |
| 二次过滤 | 0.04 | 0.04 | 0.06 |

一次过滤残留锌量大于0.6mg，误差比较大；二次过滤残留锌量小于0.1mg，与标定时二次过滤残留渣残留锌量一致，对测定结果影响可忽略不计。本实验选择二次过滤。

**（三）精密度试验**

分别对不同锌量的粗锌样品进行了11次独立实验，结果见表14。

表14 精密度试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称测定值（%） | 1#（CZ02） | 2#(CZ03) | 3#(CZ05) | 4#(CZ17) | 5#(CZ019) | 6#(CZ21)沉淀分离法 |
| 1 | 90.40 | 93.96 | 96.53 | 97.95 | 98.95 | 93.56 |
| 2 | 90.40 | 93.80 | 96.32 | 97.88 | 99.01 | 93.44 |
| 3 | 90.38 | 93.93 | 96.26 | 97.86 | 99.08 | 93.44 |
| 4 | 90.27 | 93.77 | 96.29 | 97.76 | 99.04 | 93.59 |
| 5 | 90.33 | 94.04 | 96.17 | 97.65 | 98.92 | 93.62 |
| 6 | 90.15 | 94.10 | 96.37 | 97.85 | 98.88 | 93.46 |
| 7 | 90.33 | 94.03 | 96.39 | 97.72 | 98.86 | 93.52 |
| 8 | 90.15 | 94.08 | 96.20 | 97.79 | 98.93 | 93.48 |
| 9 | 90.20 | 93.88 | 96.26 | 97.78 | 99.02 | 93.50 |
| 10 | 90.22 | 93.87 | 96.45 | 97.68 | 98.92 | 93.32 |
| 11 | 90.13 | 93.70 | 96.41 | 97.84 | 99.03 | 93.49 |
| 平均值（%） | 90.27 | 93.92 | 96.33 | 97.80 | 98.97 | 93.49 |
| RSD（%） | 0.12 | 0.14 | 0.11 | 0.093 | 0.073 | 0.088 |

**（四）、结论**

本方法精密度、准确度好，简便快速，适合作为粗锌中锌量测定的行业标准分析方法。

附件2：

粗锌化学分析方法

第1部分：锌量的测定 Na2EDTA滴定法

精密度试验数据处理

1 背景

为了确定《粗锌化学分析方法第1部分：锌量的测定 Na2EDTA滴定法》中锌量测定方法的重复性与再现性，8个实验室对6个水平的粗锌原料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 各实验室提供的实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1中金岭南 | 90.40 | 93.96 | 96.53 | 97.95 | 98.95 | 93.56 |
| 90.40 | 93.80 | 96.32 | 97.88 | 99.01 | 93.44 |
| 90.38 | 93.93 | 96.26 | 97.86 | 99.08 | 93.44 |
| 90.27 | 93.77 | 96.29 | 97.76 | 99.04 | 93.59 |
| 90.33 | 94.04 | 96.17 | 97.65 | 98.92 | 93.62 |
| 90.15 | 94.10 | 96.37 | 97.85 | 98.88 | 93.46 |
| 90.33 | 94.03 | 96.39 | 97.72 | 98.86 | 93.52 |
| 90.15 | 94.08 | 96.20 | 97.79 | 98.93 | 93.48 |
| 90.20 | 93.88 | 96.26 | 97.78 | 99.02 | 93.50 |
| 90.22 | 93.87 | 96.45 | 97.68 | 98.92 | 93.32 |
| 90.13 | 93.70 | 96.41 | 97.84 | 99.03 | 93.49 |
| **平均值** | 90.27 | 93.92 | 96.33 | 97.80 | 98.97 | 93.49 |
| 2广东省韶关市质量计量监督检测所 | 90.25 | 93.95 | 96.15 | 97.92 | 98.96 | 93.51 |
| 90.20 | 93.90 | 96.35 | 97.90 | 99.12 | 93.48 |
| 90.13 | 93.68 | 96.39 | 97.86 | 99.10 | 93.55 |
| 90.41 | 93.99 | 96.45 | 97.81 | 98.95 | 93.62 |
| 90.35 | 94.11 | 96.12 | 97.62 | 98.99 | 93.59 |
| 90.17 | 94.13 | 96.29 | 97.84 | 99.16 | 93.66 |
| 90.30 | 93.85 | 96.36 | 97.66 | 98.92 | 93.53 |
| 90.14 | 94.08 | 96.20 | 97.75 | 99.09 | 93.44 |
| 90.35 | 93.98 | 96.47 | 97.82 | 99.02 | 93.31 |
| 90.14 | 94.12 | 96.41 | 97.79 | 99.01 | 93.52 |
| 90.42 | 94.03 | 96.30 | 97.67 | 98.88 | 93.45 |
| **平均值** | 90.26 | 93.98 | 96.32 | 97.78 | 99.02 | 93.51 |
| 3湖南有色金属研究院 | 90.04 | 94.32 | 96.81 | 98.18 | 98.90 | 92.85 |
| 90.43 | 93.91 | 95.91 | 98.00 | 99.08 | 93.00 |
| 90.61 | 94.14 | 97.00 | 98.45 | 98.80 | 92.95 |
| 90.54 | 94.45 | 96.97 | 98.39 | 99.03 | 92.89 |
| 90.13 | 94.19 | 95.92 | 98.06 | 98.68 | 92.77 |
| 90.27 | 94.28 | 96.59 | 98.26 | 99.04 | 92.79 |
| 90.69 | 94.18 | 96.58 | 98.05 | 98.98 | 93.05 |
| 90.54 | 93.98 | 96.42 | 97.96 | 99.18 | 92.89 |
| 90.22 | 93.68 | 96.82 | 97.85 | 99.04 | 92.95 |
| 90.35 | 94.20 | 96.74 | 98.21 | 98.86 | 92.76 |
| 90.45 | 94.12 | 96.09 | 98.24 | 98.92 | 92.68 |
| **平均值** | 90.39 | 94.13 | 96.53 | 98.15 | 98.96 | 92.87 |
| 4北矿检查技术有限公司 | 90.37 | 93.42 | 96.60 | 98.58 | 99.00 | 93.37 |
| 90.44 | 93.52 | 96.79 | 98.44 | 99.20 | 93.10 |
| 90.46 | 94.20 | 96.79 | 98.46 | 99.06 | 93.93 |
| 90.50 | 94.21 | 96.60 | 98.61 | 99.08 | 93.14 |
| 90.21 | 93.92 | 96.94 | 98.51 | 99.11 | 93.89 |
| 90.48 | 93.36 | 96.81 | 98.49 | 99.13 | 94.05 |
| 90.44 | 93.78 | 96.98 | 98.54 | 99.17 | 93.68 |
| **平均值** | 90.42 | 93.77 | 96.79 | 98.52 | 99.11 | 93.59 |
| 5北京有色金属研究总院 | 91.01 | 93.90 | 96.95 | 98.16 | 99.18 | 93.66 |
| 90.89 | 94.32 | 96.80 | 98.28 | 99.19 | 93.65 |
| 90.81 | 94.07 | 96.67 | 97.79 | 99.10 | 93.20 |
| 90.64 | 93.80 | 96.97 | 98.22 | 98.96 | 93.26 |
| 90.96 | 94.06 | 97.10 | 98.06 | 98.79 | 93.62 |
| 91.20 | 93.98 | 96.55 | 98.23 | 99.24 | 93.72 |
| 90.90 | 93.87 | 96.72 | 98.36 | 98.88 | 93.47 |
| 90.69 | 94.03 | 96.69 | 98.12 | 99.12 | 93.68 |
| 90.77 | 93.88 | 96.89 | 98.07 | 98.91 | 93.34 |
| 90.89 | 93.76 | 97.01 | 98.44 | 99.25 | 93.48 |
| 90.66 | 94.15 | 97.12 | 98.23 | 99.05 | 93.52 |
| **平均值** | 90.86 | 93.99 | 96.86 | 98.18 | 99.03 | 93.51 |
| 6国家再生有色金属橡塑材料质量监督检测中心（安徽） | 90.49 | 94.05 | 96.24 | 98.06 | 99.06 | 93.23 |
| 90.03 | 93.98 | 96.18 | 98.17 | 99.11 | 92.89 |
| 90.23 | 93.47 | 95.78 | 97.95 | 99.17 | 93.57 |
| 90.34 | 93.52 | 95.88 | 97.90 | 99.22 | 92.77 |
| 90.27 | 93.25 | 96.55 | 98.10 | 99.02 | 93.06 |
| 90.31 | 94.37 | 96.45 | 98.20 | 99.15 | 92.92 |
| 90.19 | 93.75 | 95.82 | 97.96 | 99.25 | 93.42 |
| **平均值** | 90.26 | 93.77 | 96.13 | 98.05 | 99.14 | 93.12 |
| 7西北有色金属研究院 | 90.52 | 93.52 | 96.89 | 98.02 | 98.85 | 93.25 |
| 90.13 | 93.86 | 96.23 | 97.85 | 98.99 | 93.22 |
| 90.23 | 93.99 | 96.56 | 97.58 | 98.85 | 93.13 |
| 90.65 | 93.85 | 96.45 | 97.49 | 98.56 | 93.45 |
| 90.35 | 93.82 | 96.25 | 97.66 | 98.77 | 93.52 |
| 90.77 | 93.56 | 96.65 | 97.78 | 98.78 | 93.22 |
| 90.12 | 93.45 | 96.33 | 97.68 | 98.82 | 93.52 |
| **平均值** | 90.40 | 93.72 | 96.48 | 97.72 | 98.80 | 93.33 |
| 8大冶有色设计研究院有限公司分析测试中心 | 90.475 | 94.228 | 97.255 | 98.251 | 99.080 | 93.201 |
| 90.458 | 94.092 | 96.967 | 98.179 | 98.888 | 93.370 |
| 90.500 | 94.135 | 97.183 | 98.274 | 99.009 | 93.233 |
| 90.602 | 94.239 | 97.288 | 98.361 | 99.214 | 93.295 |
| 90.450 | 93.976 | 97.168 | 98.289 | 99.206 | 93.362 |
| 90.491 | 94.043 | 96.928 | 98.122 | 99.154 | 93.187 |
| 90.551 | 94.271 | 97.036 | 98.131 | 98.99 | 93.207 |
| **平均值** | 90.50 | 94.14 | 97.12 | 98.23 | 99.05 | 93.27 |

 表2 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 实验室1 | 90.269  | 93.924  | 96.332  | 97.796  | 98.967  | 93.493  |
| 实验室2 | 90.260  | 93.984  | 96.317  | 97.785  | 99.018  | 93.515  |
| 实验室3 | 90.388  | 94.132  | 96.532  | 98.150  | 98.955  | 92.871  |
| 实验室4 | 90.414  | 93.773  | 96.787  | 98.519  | 99.107  | 93.594  |
| 实验室5 | 90.856  | 93.984  | 96.861  | 98.178  | 99.061  | 93.509  |
| 实验室6 | 90.266  | 93.770  | 96.129  | 98.049  | 99.140  | 93.123  |
| 实验室7 | 90.396  | 93.721  | 96.480  | 97.723  | 98.803  | 93.330  |
| 实验室8 | 90.504  | 94.141  | 97.118  | 98.230  | 99.077  | 93.265  |

表3 单元标准偏差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 实验室1 | 0.10435  | 0.13246  | 0.10953  | 0.09047  | 0.07198  | 0.08223  |
| 实验室2 | 0.11109  | 0.13626  | 0.11808  | 0.09964  | 0.08942  | 0.09606  |
| 实验室3 | 0.20581  | 0.21108  | 0.39867  | 0.18412  | 0.14138  | 0.11309  |
| 实验室4 | 0.09897  | 0.35453  | 0.14784  | 0.06203  | 0.06775  | 0.39076  |
| 实验室5 | 0.16711  | 0.16452  | 0.18791  | 0.17296  | 0.15585  | 0.17813  |
| 实验室6 | 0.14164  | 0.38854  | 0.30943  | 0.11553  | 0.08287  | 0.29539  |
| 实验室7 | 0.25703  | 0.20732  | 0.23882  | 0.17708  | 0.12932  | 0.16186  |
| 实验室8 | 0.05458  | 0.11056  | 0.14143  | 0.08858  | 0.12197  | 0.07735  |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=8，科克伦检验5%临界值为0.360，1%临界值为0.423（科克伦检验没有n=11时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。）

按柯克伦检验统计量计算结果如表4

表4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Smax实验室 | 7 | 6 | 3 | 3 | 5 | 4 |
| Smax值 | 0.25703  | 0.38854  | 0.39867  | 0.18412  | 0.15585  | 0.39076 |
| ∑S2 | 0.192408433 | 0.43959377 | 0.414824874 | 0.138328758 | 0.100512 | 0.33264332 |
| C | 0.343342045 | 0.34342312 | 0.383140871 | 0.245068347 | 0.241653 | 0.459035937 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | Y |
| 歧离值（Y/N） | N | N | Y | N | N | --- |
| C临界 | 5% 0.360 1% 0.423 |  |

柯克伦检验的结果，实验室3的水平3为歧离值，留用。实验室4的水平6为离群值，舍去。

3.2 格拉布斯检验

表5 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 | 90.424 | 93.946 | 96.496 | 97.985 | 99.013 | 93.337 |
| 均值的标准差 | 0.19685 | 0.16241 | 0.32884 | 0.27241 | 0.10752 | 0.24492 |
| 最大均值 | 90.856\* | 94.141 | 97.118\*\* | 98.519\* | 99.077 | 93.594 |
| 最小均值 | 90.260 | 93.721 | 96.129\* | 97.723 | 98.803 | 92.871\*\* |
| Gmax | 2.2210 | 1.3061 | 2.6678 | 2.2265 | 1.1519 | 1.0487 |
| Gmin | 0.80848 | 1.27466 | 1.904064 | 1.21447 | 1.98356 | 2.2875 |
| 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。 |

格拉布斯检验如上表，“\*”为歧离值，留用；“\*\*”为离群值，舍去。

4总平均值和方差

依据表1、2、3中数据进行总平均值和方差

表6 总平均值、方差和标准差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| mj | 90.424  | 93.946  | 96.496  | 97.985  | 99.013  | 93.402 |
| Srj2 | 0.00521772 | 0.01799 | 0.059101 | 0.042105289 | 0.0081025 | 0.019918434 |
| SRj2 | 0.02878828 | 0.06594 | 0.1161127 | 0.062010608 | 0.02111644 | 0.045871188 |

5 重复线限和再现线限

本标准方法的重复线限r和再现性限R见表7

表7重复线限与再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| m | 90.424 | 93.946 | 96.496 | 97.985 | 99.013 | 93.402 |
| r | 0.38 | 0.31 | 0.28 | 0.25 | 0.22 | 0.30 |
| R | 0.40 | 0.351 | 0.33 | 0.31 | 0.28 | 0.35 |