**粗锌化学分析方法**

**第2部分：铅量的测定**

**火焰原子吸收光谱法**

**编制说明**

**（送审稿）**

**广东省韶关市质量计量监督检测所**

**2018.03**

**粗锌化学分析方法**

**第2部分： 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法**

**编制说明（送审稿）**

**1 任务来源**

根据全国有色金属标准委员会“关于转发2016年第二批有色金属国家标准、行业标准制（修）订项目计划的通知”（有色标委 [2016] 31号），以及全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《粗制铜钴原料化学分析方法》等26项标准任务落实会议纪要的通知”（ 有色标秘（2016）41号）的安排，《粗锌化学分析方法 第2部分： 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》由广东省韶关市质量计量监督检测所负责起草，项目计划编号为2016-0220T-YS 。

**2　标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　第一部分：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。

1. **标准编写的目的和意义**

粗锌是铅锌火法冶炼过程中，锌蒸汽经过冷凝、分离得到的粗制金属锌，是火法精炼锌的直接原料。因此，提高火法炼锌产量的途径之一，就是加大粗锌的使用量。市场上粗锌的主要来源，一是只有粗锌生产能力的小冶炼厂，二是由含锌量较高的金属废料重熔生产的再生锌。近年来，在锌矿产能不断下降，精锌冶炼行业不景气的背景下，再生锌的产量与精锌产量仍在稳步增长，这说明再生锌在粗锌中的比重越来越大。粗锌的大规模生产体现了我国有色金属综合回收技术的进步，反映了我国循环经济的蓬勃发展。

但是，相对于粗锌生产能力的迅速提高，一方面国内生产粗锌因工艺、原料来源不同造成产品成份参差不齐，对粗锌的精炼产生了不利影响；另一方面，粗锌化学分析技术的发展相对滞后，尤其是缺乏权威的、统一的标准化学分析方法，在一定程度上制约了锌冶炼行业的健康发展。

铅是一种环境危害性高的重金属元素。近年来铅污染事故缕见报道，尤其是儿童血铅事件频发，危害巨大，触目惊心，社会影响十分恶劣。加强铅锌冶金物料中铅的监测，对于治理铅污染，保护环境就显得十分重要。

另一方面，粗锌中高含量的铅具有回收价值。如果在粗锌精炼工艺中加入富集、回收铅的工序，就能进一步提高企业的经济效益。据测算，每1万吨粗锌中回收1%的铅，年使用10万吨粗锌的冶炼厂就可额外产生1000万元以上的效益。

开发先进的分析检测方法，建立权威的检测标准，不仅有利于粗锌产品在使用过程中的环境污染的监测及有价金属的回收，也有利于粗锌产品在生产、销售过程中质量的判定及贸易争端的顺利解决，促进锌冶炼行业的健康发展。

1. **国内外有关工作情况**

铅是粗锌中的主要杂质元素之一，根据预研普查的结果，其含量范围为0.002%～5%，主要以金属铅的形态存在。

目前，国内外铅的分析检测方法主要有：容量法，分光光度法，极谱法，原子吸收光谱法，氢化物-原子吸收光谱法（HG-AAS），火花源原子发射光谱法，电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES），电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）等。根据粗锌中铅的含量范围，适宜的分析方法主要有：分光光度法，极谱法，火焰原子吸收光谱法，火花源原子发射直读光谱法，电感耦合等离子体发射光谱法。分光光度法试样处理繁琐，流程长，对操作技术要求高，效率低，目前已基本淘汰；极谱法试样处理简单，但是仪器可测定的元素太少，性价比低，目前少有实验室装备，不利于标准方法的普及推广；火焰原子吸收光谱法是目前实验室常用分析技术，能测60多种元素，仪器相对便宜，性价比很高，且试样处理简单，操作简便，最基本的火焰原子吸收光谱仪就能满足从微量到半微量元素的测定，是检测实验室最基本的仪器之一；火花源原子发射直读光谱法可同时进行多元素测定，灵敏度高，但可测定元素及测定的准确度对标准样品的种类依赖较大，大多用于金属样品的检测，可测定非金属样品的仪器较为昂贵，操作复杂；电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法有较高的灵敏度，可同时进行多元素分析，试样处理简便，但仪器昂贵，耗材如氩气、氦气等消耗量大，运行成本较高，目前普及程度不高。综合考虑到这些分析技术的成本、效率、先进性和装备普及程度等因素，选择了火焰原子吸收光谱法作为标准分析方法进行研究。

火焰原子吸收分光光度法分析灵敏度高，选择性好，方法简便，分析速度快，结果稳定、可靠，是目前分析实验室最常用的分析方法之一。过去由于火焰原子吸收光谱仪对铅的灵敏度偏低，直接测定锌及锌合金中0.00X%的铅较为勉强，而且高浓度的锌干扰不易消除，结果的稳定性不理想，难以作为标准分析方法。近年来随着原子吸收光谱仪技术的进步，火焰原子吸收光谱仪对铅的光谱分辨率、灵敏度、检出限及仪器稳定性等指标显著提高，直接测定金属锌中微量铅的条件已经具备，方法成熟。

目前国内火焰原子吸收光谱法测定微量铅的相关标准有：

GB/T 8151.5-2012 《锌精矿化学分析方法 第5部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》

1. **国内外标准的适用性**

未发现知识产权方面的问题

1. **标准适用范围**

本标准适用于冶金熔炼炉粗锌中铅量的测定，测定范围：0.0020%~0.50%

1. **主要工作过程**

2016年7月12日～7月14日在陕西省宝鸡市召开任务落实会，会议决定《粗锌化学分析方法 第2部分： 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》由广东省韶关市质量计量监督检测所负责起草，国标（北京）检验认证有限公司、华南理工大学、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术有限公司、湖南省有色地质测试中心、河南豫光金铅股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、国家再生有色金属橡塑检测中心（安徽）参与起草。

2016年12月收到深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、昆明冶金研究院提供的试样，包括粗冶炼粗锌、再生粗锌、精馏残锌等共6个水平的试样，随后展开了研究试验。

2017年5月18日～5月20日在广东省韶关市召开预审会，会上对广东省韶关市质量计量监督检测所提供的预审稿和试验报告进行了审核、讨论，收集了验证单位的意见和建议并形成了预审会会议纪要。

2017年7月～2018年2月，根据验证单位提出的意见，对分析方法进行了改进和完善，形成新的试验报告和审定稿。

1. **试验报告**

 试验报告见附件1。

8.1 精密度试验

 共有9实验室（见表1）的6个水平的样品试验数据，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，对收到的全部试验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 | 广东省韶关市质量计量监督检测所 |
| 2 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 3 | 华南理工大学 |
| 4 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 5 | 北矿检测技术有限公司 |
| 6 | 湖南省有色地质测试中心 |
| 7 | 河南豫光金铅股份有限公司 |
| 8 | 广东先导稀材股份有限公司 |
| 9 | 国家再生有色金属橡塑检测中心（安徽） |

8.2 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，见表2。

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*Pb*/%* | 0.0026  | 0.021  | 0.661  | 1.207  | 2.600  | 4.378  |
| *r/%* | 0.0004  | 0.0024  | 0.0425  | 0.0902  | 0.147  | 0.3264  |

8.3 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，见表3。

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*Pb*/%* | 0.0026  | 0.021  | 0.661  | 1.207  | 2.600  | 4.378  |
| *R/%* | 0.0005  | 0.0047  | 0.0681  | 0.1314  | 0.239  | 0.374  |

9 标准征求意见稿意见汇总与处理

在验证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，见附件3。

10 预期效果

经研究、讨论和审定，《粗锌分析方法 第2部分 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》标准被推荐为有色金属化学分析方法行业标准，为国内首次制定、发行。

附件1

**粗锌化学分析方法 第2部分：铅量的测定**

**火焰原子吸收光谱法**

**试验报告**

1 **试验部分**

* 1. **方法提要**

试样用硝酸-酒石酸分解，在稀硝酸介质中，于原子吸收光谱仪波长216.7nm或283.3nm处，使用空气-乙炔火焰，采用扣除背景的方式测铅的吸光度，用工作曲线计法算铅量。

* 1. **试剂**

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

1.2.1 硝酸（1+1）

1.2.2 硝酸（1+49）

1.2.3 硝酸-酒石酸溶液：50g酒石酸溶解于500mL硝酸（1.2.1）中。

1.2.4 锌溶液（200g/L）：称取20g金属锌（ωZn≥99.99%，铅＜0.0002%）于400mL烧杯中，加入80mL硝酸（1.2.1），低温加热至溶解完全，煮沸驱除氮的氧化物，取下冷却，移入100mL容量瓶中，用硝酸（1.2.2）稀释至刻度，混匀。

1.2.5 铅标准贮存溶液：称取金属铅（*ω*Pb≥99.99%）1.000克于250ml烧杯中，加入 25ml硝酸（1.2.1），盖上表皿加入至溶解完全，煮沸驱除氮的氧化物，取下冷却至室温。移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1毫升含1000微克铅。

1.2.6 铅标准溶液：准确移取铅标准贮存溶液（1.2.5）25 ml于250ml容量瓶中，加入10ml硝酸（1.2.1） ，用水稀释到刻度，混匀。此溶液1毫升含100微克铅。

**1.3仪器**

原子吸收光谱仪，具备扣背景功能，附铅空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——特征浓度：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，铅的特征质量浓度不大于0.1µg/mL。

——精密度：用最高浓度的标准工作溶液测量10次，其吸光度的标准偏差应不超过其平均吸光度的1.0%；用最低浓度的标准工作溶液（非“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的0.5%。

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分为5段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于0.7。

1.4 试料

试料应剪碎至4mm以下，用磁铁除去加工时带入的铁屑，然后过筛至0.450mm筛，筛上筛下分别称重后，备用。

**1.5分析步骤**

1.5.1试料量

按表1（用四分法按筛上、筛下比例）称取试料量，精确至0.0001g。

表 1试料量、分取体积及补加硝酸-酒石酸溶液量

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铅/% | 试料量/g | 定容体积/mL | 分取体积/mL | 补加硝酸-酒石酸溶液体积（1.2.3）/mL | 分取定容体积/mL | 测定波长/nm |
| ＞0.002~0.04 | 2.50 | 250 | ---------- | ----------- | ----------- | 216.7 |
| ＞0.04~0.12 | 2.50 | 250 | ----------- | ------------ | ------------ | 283.3 |
| ＞0.12~1.2 | 2.50 | 250 | 10 | 10 | 100 | 283.3 |
| ＞1.2~5.0 | 2.50 | 250 | 5 | 25 | 250 | 283.3 |

1.5.2 测定次数

 独立地进行两次测定，取其平均值。

1.5.3空白试验

 随同试料做空白试验。

1.5.4测定

1.5.4.1 将试料（1.5.1）置于300mL烧杯中，缓慢加入40 mL酒石酸-硝酸混酸（1.2.3），盖上表皿；待激烈反应停止后，于电热板低温处继续溶解至溶液清亮；加入5mL水，煮沸溶液1min，取下冷却。将溶液移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。按表1分取试液并补加酒石酸-硝酸混酸（1.2.3），用水稀释至刻度，混匀。

1.5.4.2将溶液（6.4.1）按表1于原子吸收光谱仪推荐波长216.7nm或283.3nm处，用空气-乙炔火焰，以水调零，采用扣除背景的方式测量铅的吸光度，测定试液及空白溶液的吸光度，从标准工作曲线上求得铅的质量浓度。

1.5.5 标准工作曲线的绘制

1.5.5.1工作曲线Ⅰ----铅的质量分数为0.0020%～0.040 %

移取0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL铅标准溶液（1.2.6），于一组100mL容量瓶中，加入10mL酒石酸-硝酸溶液（1.2.3），按表1加入相应含量的锌溶液（1.2.4），以水稀释至刻度，混匀。

1.5.5.2工作曲线Ⅱ----铅的质量分数为>0.040 %～5.00 %

移取0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL铅标准溶液（1.2.6），分别置于一组50mL容量瓶中，加入5mL酒石酸-硝酸溶液（1.2.3），按表1加入相应含量的锌溶液（1.2.4），以水稀释至刻度，混匀。

1.5.5.3使用空气-乙炔火焰，将工作曲线Ⅰ的标准溶液于原子吸收光谱仪推荐波长216.7nm，工作曲线Ⅱ的标准溶液标准溶液于原子吸收光谱仪推荐波长283.3nm处，以水调零，采用扣除背景的方式测量铅的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以铅的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，分别绘制工作曲线。

**1.6分析结果的计算**

 铅量以铅的质量分数*Pb*计，数值以%表示，按下式计算：

 *Pb*/%=

式中：

*ρ*——自工作曲线上求得的测定试液中铅质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ0*——自工作曲线上求得空白溶液中铅质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V*——试液的总体积，单位为毫升（mL）；

*V*1——试液的分取体积，单位为毫升(mL)；

*V*2——测定试液的体积，单位为毫升(mL)；

*m*——试样的质量，单位为克(g) ；

计算结果表示至小数点后二位有效数字。

 2**.结果与讨论**

2.1仪器性能

火焰原子吸收光谱仪，调到最佳状态后，应满足下列性能要求，才适合工作。

综合考虑到到仪器的灵敏度、稳定性和选择性等方面因素，本试验选择铅测定的最佳仪器条件，结果见表2。

 表2 仪器工作条件

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定波长nm | 灯电流mA | 狭缝宽度nm | 燃烧器高度 mm | 乙炔流量 L/min |
| 216.7 | 3.0 | 0.2 | 8 | 1.5 |
| 283.3 | 3.0 | 0.2 | 8 | 1.5 |

2.1.1 检出限及特征浓度考察

在给定的仪器工作条件下，用空白溶液和标准溶液绘制工作曲线，并对空白溶液进行11次测量，计算出标准偏差，方法的检出限按下式计算DL=3×SA/S。其中SA为空白溶液标准偏差，S为工作曲线的斜率。

按公式（2）计算铅的特征质量浓度：

C0=（*ρ*A×0.0044）÷ *x*A ………………………(2)

式中 C0－被测元素的特征质量浓度，μg/mL；

*ρ*A－被测元素标准溶液的质量浓度，μg/mL；

*x*A－被测元素标准溶液吸光度的平均值(n=11)与空白溶液吸光度的平均值(n=11)的差值。

测量数据见表4。

表4 检出限及特征浓度试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长/nm | 试液名称 | 吸光度 | 吸光度平均值（n=11） | 检出限(µg/mL) | 特征浓度(µg/mL) | 说明 |
| 216.7 | 铅标准空白 | 0.002,0.002,0.002,0.002,0.002,0.002,0.002,0.001,0.002,0.002,0.001 | 0.002 | 0.024 | 0.096 | 符合铅含量>0.002%~0.04%特征浓度要求 |
| 铅标准溶液0.50µg/mL | 0.025,0.025,0.025,0.025,0.024,0.025,0.025,0.025,0.025,0.025,0.024 | 0.025 |
| 283.3 | 铅标准空白 | 0.001,0.001,0.002,0.001,0.001,0.001,0.001,0.001,0.001,0.001,0.001 | 0.0011 | 0.033 | 0.16 | 满足铅含量＞0.04%使用要求 |
| 铅标准溶液2.00µg/mL | 0.055,0.056,0.056,0.056,0.056,0.057,0.057,0.056,0.056,0.056,0.056 | 0.056 |

2.1.2 精密度考察

用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高标准溶液平均吸光度的0.5%。测定数据见表5。

表5 精密度实验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长 | 试液名称 | 吸光度 | 平均值 | 标准偏差 | 性能要求值 | 说明 |
| 216.7nm | 最低浓度铅标液0.50µg/m L | 0.026 0.025\*4 0.024\*3 0.027\*2 | 0.025 | 0.0011 | 0.044 | 精密度符合要求 |
| 最高浓度铅标液5.0µg/mL | 0.248\*4 0.249\*2 0.247\*1 0.250\*3 | 0.249 | 0.0011 | 0.0040 |
| 283.3nm | 最低浓度铅标液2.0µg/m L | 0.057\*9 0.056 | 0.057 | 0.00032 | 0.0055 | 精密度符合要求 |
| 最高浓度铅标液12.0µg/mL | 0.331\*2 0.332 0.333\*4 0.334 0.335\*2 | 0.333 | 0.0014 | 0.006 |

2.1.3 工作曲线线性考察

将工作曲线按浓度等分成5段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比不小于0.7。测定数据见表6。

表6 工作曲线试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长nm | 铅标（µg/mL） | 0 | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 比值 | 说明 |
| 216.7 | 吸光度 | 0.001 | 0.026 | 0.051 | 0.098 | 0.151 | 0.202 | 0.248 | 0.92 | 工作曲线符合要求 |
| 工作曲线线性 | Y=0.049x+0.000 R2=0.999 |
| 283.3 | 铅标（µg/mL） | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 比值 | 工作曲线符合要求 |
| 吸光度 | 0 | 0.057 | 0.115 | 0.170 | 0.228 | 0.276 | 0.333 | 0.98 |
| 工作曲线线性 | Y=0.027x+0.002 R2=0.999 |

试验表明，工作曲线在不同分析线下，在相对应的浓度范围内 ，工作曲线线性满足分析要求。

2.2 锌基体对铅测定的影响

配制4.0 ug/ml铅标准溶液（1.2.6），分别含锌1、2.5、5、10、15mg/mL，考察锌基体对铅含量测定结果的影响，结果见表7。

表7 锌基体的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 锌基体浓度（mg/mL） | 0 | 1 | 2.5 | 5 | 10 | 15 |
| 吸光度 | 216.7nm | 0.202 | 0.201 | 0.200 | 0.201 | 0.200 | 0.181 |
| 283.3nm | 0.098 | 0.096 | 0.098 | 0.098 | 0.096 | 0.085 |

 由表7可知，结果表明当基体浓度不大于10g/L时，锌基体对铅的测定影响较小。考虑到不同仪器性能的差异可能产生的基体影响，方法选择在标准工作溶液中加入相应含量的锌。

2.3 酒石酸-硝酸混合酸加入量影响。

配制4.0mL铅标准溶液（1.2.6）于一组100 mL容量瓶，分别加入酒石酸硝酸混酸（1.2.3） 1mL~20mL，其他条件不变，考察酸度对测定的影响，结果见表8。

表8 酒石酸-硝酸对吸光度影响试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  混酸加入量/mL吸光度 | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 吸光度 | 216.7nm | 0.202 | 0.201 | 0.200 | 0.201 | 0.200 | 0.198 | 0.199 |
| 283.3nm | 0.098 | 0.096 | 0.098 | 0.098 | 0.096 | 0.095 | 0.096 |

试验表明，加入 0~20mL酒石酸-硝酸混酸时铅吸光度基本不变。考虑到试液成分波动等因素，为了使试液与标液介质保持基本一致，选择加入10 mL酒石酸-硝酸混酸（1.2.3）。

2.4 共存元素干扰实验

粗锌中的主要共存杂质元素为Pb、Cd、Fe、Cu、Al、As、Sb、Sn及少量的Ge、In等。根据预研普查结果，各元素可能存在的最大浓度为：Cu 50µg/mL、Fe 50µg/mL、Cd 200µg/mL、Sn 50µg/mL、As 50µg/mL、Sb 50µg/mL、Ge 50µg/mL、In 50µg/mL。

配制4.0mL铅标准溶液（1.2.6）于100 mL容量瓶，按上述浓度加入共存元素，其他条件不变，结果见表9。

表9 共存元素对铅测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 杂质元素 | 加入量(mg) | 吸光度 |
| 216.7nm | 283.3nm |
| — | — | 0.202 | 0.098 |
| Cu | 5 | 0.201 | 0.096 |
| Sb  | 5 | 0.200 | 0.098 |
| Cd  | 20 | 0.203 | 0.098 |
| Al | 5 | 0.199 | 0.097 |
| In | 5 | 0.202 | 0.096 |
| Ge | 5 | 0.201 | 0.098 |
| As | 5 | 0.200 | 0.097 |
| Sn | 5 | 0.201 | 0.098 |
| 上述混合杂质元素 | 按以上量加入 | 0.201 | 0.098 |

由于粗锌中杂质元素不超过上表含量，可见用原子吸收光谱法测定铅量，共存元素对测定结果无明显影响。

**3 试样分析**

**3.1 精密度实验**

按照分析步骤对7个粗锌样品按照本方法分别进行了11次试验测定，结果见表10。

表10 样品测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 独立地测定结果%（n=11） | 平均值% | 标准偏差% | 相对标准偏差% |
| Pb1-DY | 0.0029, 0.0027, 0.0031, 0.0030, 0.0029, 0.0028, 0.0026 , 0.0029 , 0.0030, 0.0028, 0.0029 | 0.0029 | 0.00014 | 4.83 |
| CZ06-1 | 0.026, 0.024, 0.022, 0.024, 0.023, 0.025, 0.024, 0.022, 0.025, 0.024, 0.022 | 0.024 | 0.0014 | 5.83 |
| CZ19 | 0.63, 0.65, 0.62, 0.63, 0.62, 0.65, 0.64, 0.67, 0.64, 0.66, 0.67 | 0.64 | 0.018 | 2.81 |
| CZ17 | 1.16, 1.13, 1.14, 1.15, 1.13, 1.14, 1.16, 1.15, 1.18, 1.18, 1.19 | 1.56 | 0.021 | 1.35 |
| B2 | 2.55, 2.52, 2.56, 2.53, 2.60, 2.55, 2.58, 2.61, 2.54, 2.65, 2.63 | 2.57 | 0.043 | 1.67 |
| CZ21 | 4.36, 4.41, 4.38, 4.29, 4.35, 4.47, 4.37, 4.34, 4.32, 4.38, 4.35 | 4.36 | 0.047 | 1.08 |

3.2 标准回收试验

按照1.5.1~1.5.4试验方法对试验的三个样品进行了加标回收实验，测定结果见表11。

表11 回收实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试料中铅量/µg | 加入铅量/µg | 测定溶液中铅浓度/µg/mL | 回收铅量/µg | 回收率/% |
| Pb1-DY | 70 | 50 | 0.49 | 52.5 | 105.0 |
| 100 | 0.69 | 102.5 | 102.5 |
| 200 | 1.09 | 202.5 | 101.3 |
| CZ19 | 17125 | 1500 | 7.43 | 1450 | 96.7 |
| 2000 | 7.63 | 1950 | 97.5 |
| 3000 | 8.04 | 2975 | 99.2 |
| CZ21 | 111046 | 15000 | 10.04 | 14454 | 96.4 |
| 20000 | 10.47 | 19829 | 99.1 |
| 30000 | 11.26 | 29704 | 99.0 |

加标回收率96.4%~105.0%，符合分析要求。

4**. 结论**

本方法具有灵敏高、结果准确、操作简便等特点，该方法适用于粗锌中铅含量的测定，

建议推荐为行业标准分析方法。

附件2：

粗锌化学分析方法

第2部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法

精密度试验数据处理

为了确定《粗锌化学分析方法 第2部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》中铅量测定方法的重复性与再现性，9个实验室对6个水平的粗锌样品进行了验证试验。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。

1. 各实验室实验数据

表1 各实验室提供的试验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1广东省韶关市质量计量监督检测所 | 0.0029  | 0.026  | 0.63  | 1.16  | 2.55  | 4.36  |
| 0.0027 | 0.024 | 0.65  | 1.13  | 2.52  | 4.41 |
| 0.0031 | 0.022 | 0.62  | 1.14  | 2.56  | 4.38  |
| 0.0030 | 0.024 | 0.63  | 1.15  | 2.53  | 4.29 |
| 0.0029 | 0.023 | 0.62  | 1.13  | 2.60  | 4.35 |
| 0.0028 | 0.025 | 0.65  | 1.14 | 2.55 | 4.47  |
| 0.0026 | 0.024 | 0.64  | 1.16  | 2.58  | 4.37 |
| 0.0029 | 0.022 | 0.67 | 1.15  | 2.61  | 4.34  |
| 0.0030 | 0.025 | 0.64 | 1.18  | 2.54 | 4.32 |
| 0.0028 | 0.024 | 0.66  | 1.18  | 2.65 | 4.38  |
| 0.0029 | 0.022 | 0.67 | 1.19 | 2.63 | 4.35 |
| **平均值** | 0.0029 | 0.024 | 0.64 | 1.56 | 2.57 | 4.36 |
| 2国标（北京）检验认证有限公司 | 0.0023 | 0.020 | 0.66 | 1.26 | 2.68 | 4.37 |
| 0.0022 | 0.019 | 0.66 | 1.23 | 2.71 | 4.32 |
| 0.0023 | 0.020 | 0.67 | 1.23 | 2.69 | 4.41 |
| 0.0023 | 0.021 | 0.68 | 1.24 | 2.76 | 4.30 |
| 0.0022 | 0.019 | 0.69 | 1.25 | 2.80 | 4.42 |
| 0.0026 | 0.019 | 0.68 | 1.24 | 2.79 | 4.40 |
| 0.0022 | 0.018 | 0.67 | 1.27 | 2.68 | 4.38 |
| 0.0022 | 0.021 | 0.67 | 1.23 | 2.75 | 4.32 |
| 0.0024 | 0.020 | 0.69 | 1.24 | 2.67 | 4.45 |
| 0.0022 | 0.021 | 0.69 | 1.23 | 2.74 | 4.36 |
| 0.0024 | 0.020 | 0.68 | 1.25 | 2.75 | 4.35 |
| **平均值** | 0.0023 | 0.0198 | 0.676 | 1.242 | 2.729 | 4.371 |
| 3华南理工大学 | 0.0018 | 0.024 | 0.70 | 1.24 | 2.68 | ----- |
| 0.0019 | 0.025 | 0.69 | 1.25 | 2.65 | ----- |
| 0.0019 | 0.024 | 0.69 | 1.25 | 2.66 | ----- |
| 0.0020 | 0.025 | 0.68 | 1.26 | 2.67 | ----- |
| 0.0018 | 0.024 | 0.71 | 1.23 | 2.64 | ----- |
| 0.0019 | 0.025 | 0.70 | 1.24 | 2.65 | ----- |
| 0.0020 | 0.024 | 0.70 | 1.25 | 2.66 | ----- |
| 0.0019 | 0.025 | 0.69 | 1.24 | 2.67 | ----- |
| 0.0018 | 0.023 | 0.68 | 1.25 | 2.68 | ----- |
| 0.0020 | 0.026 | 0.70 | 1.26 | 2.67 | ----- |
| 0.0019 | 0.025 | 0.71 | 1.23 | 2.64 | ----- |
| **平均值** | 0.0019 | 0.025 | 0.70 | 1.25 | 2.66 | ----- |
| 4深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 0.0031  | 0.025  | 0.61  | 1.15  | 2.57  | 4.36  |
| 0.0028 | 0.022 | 0.65 | 1.16 | 2.52 | 4.41 |
| 0.0027 | 0.021 | 0.63 | 1.15 | 2.54 | 4.28 |
| 0.0032 | 0.022 | 0.64 | 1.13 | 2.57 | 4.32 |
| 0.0029 | 0.025 | 0.65 | 1.14 | 2.59 | 4.34 |
| 0.0026 | 0.024 | 0.66 | 1.15 | 2.54 | 4.44 |
| 0.0027 | 0.022 | 0.66 | 1.14 | 2.60 | 4.32 |
| 0.0027 | 0.021 | 0.65 | 1.16 | 2.63 | 4.34 |
| 0.0028 | 0.022 | 0.66 | 1.17 | 2.52 | 4.25 |
| 0.0031 | 0.023 | 0.66 | 1.20 | 2.55 | 4.37 |
| 0.0029 | 0.025 | 0.68 | 1.18 | 2.62 | 4.27 |
| **平均值** | 0.0029 | 0.023 | 0.65 | 1.16 | 2.57 | 4.34 |
| 5北矿检测技术有限公司 | 0.0033 | 0.022 | 0.65 | 1.25 | 2.60 | 4.38 |
| 0.0034 | 0.019 | 0.65 | 1.19 | 2.59 | 4.47 |
| 0.0023 | 0.021 | 0.67 | 1.25 | 2.60 | 3.99 |
| 0.0033 | 0.021 | 0.66 | 1.25 | 2.60 | 4.50 |
| 0.0027 | 0.023 | 0.69 | 1.18 | 2.52 | 4.06 |
| 0.0022 | 0.022 | 0.68 | 1.19 | 2.53 | 4.03 |
| 0.0028 | 0.018 | 0.66 | 1.15 | 2.56 | 4.37 |
| **平均值** | 0.00287 | 0.021 | 0.66 | 1.21 | 2.57 | 4.26 |
| 6湖南省有色地质测试中心 | 0.0021  | 0.0198  | 0.664  | 1.201  | 2.669  | 4.593  |
| 0.0019 | 0.0209 | 0.665 | 1.234 | 2.619 | 4.560 |
| 0.0027 | 0.0207 | 0.656 | 1.220 | 2.637 | 4.591 |
| 0.0020 | 0.0211 | 0.663 | 1.155 | 2.664 | 4.457 |
| 0.0026 | 0.0203 | 0.658 | 1.170 | 2.610 | 4.645 |
| 0.0023 | 0.0180 | 0.654 | 1.297 | 2.637 | 4.406 |
| 0.0026 | 0.0174 | 0.661 | 1.178 | 2.651 | 4.351 |
| **平均值** | 0.0023 | 0.0197 | 0.660 | 1.208 | 2.641 | 4.515 |
| 7河南豫光金铅股份有限公司 | 0.0029  | 0.0199  | 0.660  | 1.18 | 2.53  | 4.27  |
| 0.0031  | 0.0194  | 0.657  | 1.20 | 2.55  | 4.65  |
| 0.0030  | 0.0193  | 0.657  | 1.17 | 2.53  | 4.17  |
| 0.0030  | 0.0197  | 0.652  | 1.17  | 2.54  | 4.63  |
| 0.0030  | 0.0198  | 0.668  | 1.18 | 2.60  | 4.18  |
| 0.0031  | 0.0199  | 0.669  | 1.20 | 2.58  | 4.18  |
| 0.0029  | 0.0195  | 0.673  | 1.17 | 2.53  | 4.33  |
| **平均值** | 0.00300 | 0.01960 | 0.6623 | 1.181 | 2.551 | 4.344 |
| 8广东先导稀材股份有限公司 | 0.0024 | 0.018 | 0.65 | 1.3 | 2.42 | 4.23 |
| 0.0021 | 0.019 | 0.63 | 1.23 | 2.53 | 4.41 |
| 0.0026 | 0.016 | 0.65 | 1.19 | 2.51 | 4.44 |
| 0.0023 | 0.015 | 0.66 | 1.2 | 2.42 | 4.38 |
| 0.0027 | 0.017 | 0.63 | 1.19 | 2.6 | 4.27 |
| 0.0021 | 0.017 | 0.62 | 1.24 | 2.38 | 4.49 |
| **平均值** | 0.0023 | 0.017 | 0.64 | 1.23 | 2.48 | 4.37 |
| **9.** 国家再生有色金属橡塑检测中心（安徽） | 0.0023  | 0.019  | 0.61  | 1.24  | 2.51  | 4.43  |
| 0.0021 | 0.019 | 0.62 | 1.25 | 2.65 | 4.56 |
| 0.0032 | 0.018 | 0.65 | 1.24 | 2.52 | 4.52 |
| 0.0022 | 0.020 | 0.68 | 1.24 | 2.52 | 4.51 |
| 0.0031 | 0.019 | 0.63 | 1.26 | 2.53 | 4.51 |
| 0.0024 | 0.018 | 0.62 | 1.28 | 2.51 | 4.41 |
| 0.0021 | 0.019 | 0.66 | 1.28 | 2.52 | 4.55 |
| **平均值** | 0.0025 | 0.019 | 0.64 | 1.26 | 2.54 | 4.50 |

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 | 0.00287  | 0.02373  | 0.6436  | 1.1555  | 2.5745  | 4.3655  |
| 实验室2 | 0.00230  | 0.01982  | 0.6764  | 1.2427  | 2.7291  | 4.3709  |
| 实验室3 | 0.00190  | 0.02455  | 0.6955  | 1.2455  | 2.6609  | 　 |
| 实验室4 | 0.00286  | 0.02291  | 0.6500  | 1.1573  | 2.5682  | 4.3364  |
| 实验室5 | 0.00286  | 0.02086  | 0.6657  | 1.2086  | 2.5714  | 4.2571  |
| 实验室6 | 0.00231  | 0.01974  | 0.6601  | 1.2079  | 2.6410  | 4.5147  |
| 实验室7 | 0.00300  | 0.01964  | 0.6623  | 1.1814  | 2.5514  | 4.3443  |
| 实验室8 | 0.00237  | 0.01700  | 0.6400  | 1.2250  | 2.4767  | 4.3700  |
| 实验室9 | 0.00249  | 0.01886  | 0.6386  | 1.2557  | 2.5371  | 4.4986  |

表3 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 实验室1 | 0.000142  | 0.001348  | 0.018040  | 0.02067  | 0.04275  | 0.04719  |
| 实验室2 | 0.000126  | 0.000982  | 0.011201  | 0.01348  | 0.04571  | 0.04679  |
| 实验室3 | 0.000077  | 0.000820  | 0.010357  | 0.01036  | 0.01446  | 0.04679  |
| 实验室4 | 0.000196  | 0.001578  | 0.018439  | 0.02005  | 0.03816  | 0.05784  |
| 实验室5 | 0.000493  | 0.001773  | 0.015119  | 0.04100  | 0.03485  | 0.22134  |
| 实验室6 | 0.000324  | 0.001468  | 0.004220  | 0.04821  | 0.02195  | 0.11025  |
| 实验室7 | 0.000082  | 0.000244  | 0.007740  | 0.01345  | 0.02795  | 0.21023  |
| 实验室8 | 0.000250  | 0.001414  | 0.015492  | 0.04231  | 0.08359  | 0.10060  |
| 实验室9 | 0.000467  | 0.000690  | 0.025448  | 0.01813  | 0.05024  | 0.05728  |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=9，科克伦检验5%临界值为0.329，1%临界值为0.387（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2

 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值 | 0.0004928 | 0.0017728 | 0.02544836 | 0.048205908 | 0.083586283 | 0.221337923 |
| ∑S2 | 7.158E-07 | 1.378E-05 | 0.002092087 | 0.007422468 | 0.017569199 | 0.128691814 |
| C | 0.33929  | 0.22807  | 0.30956  | 0.31308  | 0.39767  | 0.38068  |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| C临界 | 科克伦检验5%临界值为0.329，1%临界值为0.387 |

 柯克伦检验的结果，无离群值。

3.2 格拉布斯检验

表3 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 | 0.00255  | 0.02079  | 0.65913  | 1.20883  | 2.59004  | 4.38218  |
| 均值的标准差 | 0.000367 | 0.0024669 | 0.0186508 | 0.0374315 | 0.075134 | 0.08522 |
| 最大均值 | 0.003 | 0.0245  | 0.6955  | 1.25571429 | 2.7291  | 4.514714 |
| 最小均值 | 0.00190\*\*  | 0.017 | 0.63857143 | 1.1555  | 2.47667 | 4.257143 |
| Gmax | 1.22300  | 1.52282  | 1.94762  | 1.25250  | 1.85065  | 1.55520  |
| Gmin | 1.77408  | 1.53592  | 1.10228  | 1.42598  | 1.50899  | 1.46723  |
| G临界值 | 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。 |

格拉布斯检验显示，实验室3的水平1为离群值，舍去不用。

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4 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 | 0.0026  | 0.021  | 0.661  | 1.207  | 2.600  | 4.378  |
| Srj2 | 0.00000014  | 0.000006  | 0.000360  | 0.00151718  | 0.005540  | 3.067214  |
| SRj2 | 0.00000021  | 0.000007  | 0.000591  | 0.00220150  | 0.007290  | 3.080804  |

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5

 表5 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 | 0.0026  | 0.021  | 0.661  | 1.207  | 2.600  | 4.378  |
| r | 0.0004  | 0.0024  | 0.0425  | 0.0902  | 0.147  | 0.3264  |
|  |
| m | 0.0026  | 0.021  | 0.661  | 1.207  | 2.600  | 4.378  |
| R | 0.0005  | 0.0047  | 0.0681  | 0.1314  | 0.239  | 0.374  |