粗锌化学分析方法

第4部分：镉量的测定

火焰原子吸收光谱法

 **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4部分：锌量的测定 火焰原子吸收光谱法》由北矿检测技术有限公司和昆明冶金研究院共同起草，韶关质量计量监督检测所、广州有色金属研究院、湖南有色金属研究院、河南豫光金铅股份有限公司、中金岭南韶关冶炼厂、国家再生有色金属橡塑检测中心、西北有色金属研究院等单位协助起草。项目计划编号：2016-0222T-YS，完成年限2018年。

2 工作过程

 全国有色金属标准化技术委员会于2016年7月12日～14日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。

全国有色金属标准化技术委员会将于2018年3月13日~3月15日在云南曲靖召开《粗锌化学分析方法》行业标准审定会议。会议将对十一个分标准审定稿进行详细分析和讨论，完成文本格式及文字部分的修改，并将对此系列标准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

 镉和锌一同存在于自然界中，镉主要用于钢、铁、铜、[黄铜](http://baike.baidu.com/item/%E9%BB%84%E9%93%9C)和其他金属的[电镀](http://baike.baidu.com/item/%E7%94%B5%E9%95%80)，对[碱性物质](http://baike.baidu.com/item/%E7%A2%B1%E6%80%A7%E7%89%A9%E8%B4%A8)的防腐蚀能力强。镉的化合物还大量用于生产颜料和[荧光粉](http://baike.baidu.com/item/%E8%8D%A7%E5%85%89%E7%B2%89)。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

镉的分析方法主要有火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、极谱法等。现行的测定锌的国家和行业标准主要有：GB/T 12689.3-2004《锌及锌合金化学分析方法 第3部分：镉量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 8151.8-2012《锌精矿化学分析方法 第8部分：镉量的测定 火焰原子吸收光谱法》、GB/T 8151.20-2012《锌精矿化学分析方法 第20部分：铜、铅、铁、砷、 镉、锑、钙、镁量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》、《再生锌化学分析方法 第9部分：镉量的测定 火焰原子吸收光谱法》、YS/T461.7-2013《混合铅锌精矿化学分析方法 第7部分：镉量的测定 火焰原子吸收光谱法》等。国家标准GB/T12689.3-2004中规定了锌及锌合金中镉量的测定，采用的是火焰原子吸收光谱法，测定范围为0.0005%~0.500%，此方法可以借鉴，但粗锌中镉的含量范围更加广泛，成分更加复杂，采用GB/T12689.3-2004不能完全满足粗锌中镉的分析要求，如样品消解方式、共存元素干扰情况，都不能等同采用，本研究采用火焰原子吸收光谱法，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。

6 标准适用范围

本标准适用于冶金熔炼炉粗锌中镉含量的测定。测定范围：0.0010% ～2.00%。

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、昆明冶金研究院、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 | 北矿检测技术有限公司 |
| 2 | 昆明冶金研究院 |
| 3 | 韶关市质量计量监督检测所 |
| 4 | 广州有色金属研究研 |
| 5 | 湖南有色金属研究院 |
| 6 | 河南豫光金铅股份有限公司 |
| 7 | 中金岭南 |
| 8 | 国家再生有色金属橡塑检测中心 |
| 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

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCd*/ % | 0.0010 | 0.022 | 0.13 | 0.58 | 0.98 | 1.89 |
| *r*/ % | 0.0003 | 0.003 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.06 |

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

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCd*/ % | 0.0010 | 0.022 | 0.13 | 0.58 | 0.98 | 1.89 |
| *R*/% | 0.0003 | 0.007 | 0.03 | 0.09 | 0.10 | 0.21 |

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 预期效果

经研究、讨论和审定后，所制定的《粗锌化学分析方法 第4部分：镉量的测定火焰原子吸收光谱法》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10月22日

附件1：

粗锌化学分析方法

第4部分：镉量的测定

火焰原子吸收光谱法

试 验 报 告

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

原子吸收光谱仪（GBC Savant AA型原子吸收光谱仪），附镉空心阴极灯。

除非另有说明，分析中仅使用确认为优级纯的试剂和二级水。

1.1.1 盐酸（ρ1.19g/mL）。

1.1.2 硝酸（ρ1.42g/mL）。

1.1.3 盐酸（1+1）。

1.1.4 硝酸（1+1）。

1.1.5 王水（1+1）。

1.1.6 镉标准贮存溶液：称取1.0000g金属镉（*w*Cd≥99.995%）置于400mL烧杯中，加入50mL硝酸（1.1.4）加热至溶解完全，取下冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，补加50mL硝酸（1.1.4），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1 mg镉。

1.1.7 镉标准溶液1：移取5.00mL镉标准贮存溶液（1.1.6）置于250mL容量瓶中，加入12.5mL硝酸（1.1.2），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含20μg镉。

1.1.8 镉标准溶液2：移取10.00mL镉标准贮存溶液（1.1.6）置于100mL容量瓶中，加入5mL硝酸（1.1.2），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含100μg镉。

1.1.9 锌标准溶液：200mg/mL。

1.1.10 铅标准溶液，10mg/mL；铁、铜标准溶液，5mg/mL；砷、锑、锡、锗、铟标准溶液，1mg/mL。

1.2 实验方法

1.2.1 试样的分解及测定

 按表1称取适量样品（精确至0.0001g），于250mL烧杯中，加入20mL硝酸（1.1.4），低温加热至样品完全溶解（若样品浑浊或有不溶渣，加15mL盐酸（1.1.1）），用水冲洗杯壁，取下冷至室温，移入100mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。按表1分取试液并补加硝酸（1.1.4）于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。前三个梯度用曲线1，后两个梯度用曲线2。 随同试料做空白试验。

表1 试料量、分取体积及补加盐酸量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Cd/% | 试料量/g | 分取体积/mL | 补加硝酸体积/mL |
| 0.0010~0.010 | 1.00 | - | - |
| >0.010~0.050 | 1.00 | 20.00 | 8.0 |
| >0.050~0.20 | 0.50 | 10.00 | 9.0 |
| >0.20~1.00 | 0.50 | 10.00 | 9.0 |
| >1.00~2.00 | 0.50 | 5.00 | 9.5 |

于原子吸收光谱仪波长228.8nm处，用空气-乙炔火焰，以水调零，采用扣除背景方式测量试液及随同试料空白溶液的吸光度。从工作曲线上查得相应的镉的质量浓度。

1.2.2 工作曲线的配制

 由于镉的灵敏度比较高，且粗锌中镉的含量范围跨度比较大，在保证稳定性和线性前提下，根据仪器的性能，通过转角30°实现较高含量镉的测定，以减小稀释误差。

曲线1：移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL镉标准溶液1（1.1.7）于一组100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（1.1.4），用水稀释至刻度，混匀。

曲线2：移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL镉标准溶液2（1.1.8）于一组100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（1.1.4），用水稀释至刻度，混匀。

 使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长228.8nm处，以水调零。采用氘灯扣除背景方式测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零浓度”溶液的吸光度，以镉的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

1.2.3分析结果的计算

镉量以镉的质量分数*w*Cd计，数值以%表示，按公式（1）计算：

 ………………………………（1）

式中：

*ρ*——自工作曲线上查得的测定试液中镉的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ*0——自工作曲线上查得的空白溶液中镉的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*1——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V*2——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）；

计算结果表示到小数点后两位；小于0.10%时，表示到小数点后三位；小于0.010%时，表示到小数点后四位。

2 实验结果及讨论

2.1 原子吸收光谱仪工作条件的选择

 分取一定量的镉标准溶液于100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（1+1），以水定容。于原子吸收光谱仪波长228.8nm处，在空气-乙炔火焰中，以水调零，测量其吸光度。

2.1.1灯电流的选择

 固定狭缝宽度0.20nm、乙炔流量1.300L/min，燃烧头高度5mm，改变灯电流，测量吸光度，结果见表2。

表2 灯电流的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 灯电流，mA | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 |
| 0.600μg/mL锌吸光度，A | 0.239 | 0.209 | 0.181 | 0.153 | 0.136 | 0.123 |
| RSD，% | 0.95 | 0.80 | 0.21 | 0.54 | 1.06 | 0.62 |

从表2可知，灯电流越小，吸光度越高，这是因为灯电流小，灯发射的谱线的多普勒变宽和自吸收效应减小，元素灯发射线半宽变窄，吸收灵敏度增高。但是灯电流太小，元素灯放电不稳，当使用较低的灯电流时，为了保证必要的信号输出，则需增加负高压，这将引起噪声增加，使信噪比变坏，读数不稳定，测定精密度变差。从三次平行测定的结果看，灯电流为2.0mA时，读数比较稳定，所以选择灯电流为2.0mA。

2.1.2狭缝宽度的选择

固定灯电流2.0mA、乙炔流量1.300L/min，燃烧头高度5mm，改变狭缝宽度，测量吸光值，结果见表3。

表3 狭缝宽度的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 狭缝宽度，mm | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.50 |
| 0.600μg/mL镉吸光度，A | 0.184 | 0.183 | 0.180 | 0.180 | 0.182 |

 由表3可以看出：狭缝宽度为0.10~0.50nm时，吸光度变化不大，实验选择狭缝宽度为0.2nm。

2.1.3乙炔流量的选择

 固定灯电流为2.0mA，狭缝为0.20nm，工作头高度5mm，改变乙炔流量，测量吸光值，结果见表4。

表4 乙炔流量的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 乙炔流量，L/min | 1.100 | 1.200 | 1.300 | 1.400 | 1.500 |
| 0.600μg/mL镉吸光度，A | 0.185 | 0.182 | 0.183 | 0.175 | 0.169 |
| RSD，% | 0.58 | 0.49 | 0.23 | 0.99 | 0.40 |

 由表4可以看出，乙炔流量为1.100~1.300L/min时，吸光度变化不大，乙炔流量为1.300L/min时，读数比较稳定，选择乙炔流量为1.300L/min。

2.1.4燃烧头高度选择

 固定狭缝宽度0.20nm，乙炔流量1.300L/min，灯电流为2.0mA，改变燃烧头高度，结果见表5。

表5 燃烧头高度的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 燃烧头高度，mm | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 0.600μg/mL锌吸光度，A | 0.182 | 0.181 | 0.183 | 0.181 | 0.183 |
| RSD，% | 0.80 | 1.11 | 0.32 | 0.72 | 1.12 |

由表5可以看出：燃烧头高度选择3~7mm，对吸光度影响不大，燃烧头高度为5mm时，读数比较稳定，实验选择燃烧头高度为5mm。

2.1.5 综合选择

 通过上述实验，确定镉测定的最佳仪器条件，结果见表6。

表6 最佳仪器条件

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长（nm） | 灯电流（mA） | 乙炔流量(L/min) | 狭缝宽度（nm） | 燃烧头高度（mm） |
| Cd | 228.8 | 2.0 | 1.300 | 0.20 | 5 |

2.2 仪器的综合性能

 在选定的最佳工作条件下，测定系列镉标准溶液的吸光度，结果见表7。

表7 工作曲线测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cd，μg/mL | 0.000 | 0.200 | 0.400 | 0.600 | 0.800 | 1.000 |
| 吸光度，A | 0.001×40.002×6 | 0.062×20.063×8 | 0.123×30.124×7 | 0.182×20.183×40.184×4 | 0.240×10.241×70.242×2 | 0.297×20.298×50.299×3 |
| 平均吸光度， | 0.002 | 0.063 | 0.124 | 0.183 | 0.241 | 0.298 |
| 标准偏差S | 0.00052 | 0.00042 | 0.00048 | 0.00079 | 0.00057 | 0.00074 |
| Cd，μg/mL | 0.000 | 1.000 | 2.000 | 3.000 | 4.000 | 5.000 |
| 吸光度，A | 0.000×30.001×7 | 0.042×80.043×2 | 0.084×60.085×4 | 0.125×30.126×7 | 0.163×20.164×60.165×2 | 0.201×20.202×60.203×2 |
| 平均吸光度， | 0.001 | 0.042 | 0.084 | 0.126 | 0.164 | 0.202 |
| 标准偏差S | 0.00048 | 0.00042 | 0.00052 | 0.00048 | 0.00067 | 0.00067 |

根据表7计算仪器的性能如下：

2.2.1 工作曲线线性





工作曲线1线性方程式为：y=3.3186x；线性相关系数：R2=0.9994

工作曲线2线性方程式为：y=24.395x；线性相关系数：R2=0.9992

2.2.2 方法的特征浓度

在最佳工作条件下，曲线1镉的特征浓度：=0.015μg/mL/1%Abs。标准曲线按浓度等分成五段，最高浓度标准溶液（1.0μg/mL）与次高浓度标准溶液（0.8μg/mL）吸光度的差值为0.057等于次低浓度标准溶液（0.2μg/mL）与最低浓度标准溶液（0.0μg/mL）吸光度差值0.061的0.93倍。

在最佳工作条件下，曲线2镉的特征浓度：=0.11μg/mL/1%Abs。标准曲线按浓度等分成五段，最高浓度标准溶液（5.0μg/mL）与次高浓度标准溶液（4.0μg/mL）吸光度的差值为0.038等于次低浓度标准溶液（1.0μg/mL）与最低浓度标准溶液（0.0μg/mL）吸光度差值0.041的0.93倍。

2.2.3 最小稳定性

曲线1：最高浓度标准溶液与最低浓度标准溶液各测量10次吸光度，其标准偏差相对于最高浓度标准溶液平均吸光度的0.25%和0.14%。

曲线2：最高浓度标准溶液与最低浓度标准溶液各测量10次吸光度，其标准偏差相对于最高浓度标准溶液平均吸光度的0.33%和0.21%。

2.2.4 方法的检出限（曲线1）

对样品空白试液测定11次，其测定浓度值分别为：0.009、0.009、0.009、0.004、0.002、0.004、0.004、0.006、0.005、0.003、0.003，计算得σ为0.0026μg/mL。

检出限D.L=3σ=0.0078μg/mL

检测下限 LQD=10σ=0.026μg/mL

2.3 溶样方法的选择

对粗锌样品1-6号，加入不同的酸进行溶解，按照实验方法测定镉的含量。

表8 溶样方式对结果的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 溶样方式 | 1-5号 | 6号 |
| 反应情况 | 反应情况 |
| 20mL盐酸（1+1） | 反应速度较慢，溶解完全 | 反应速度较慢，少量不溶渣  |
| 20mL硝酸（1+1） | 反应速度较快，溶解完全  | 反应速度较快，样品浑浊  |
| 20mL王水（1+1） | 反应速度剧烈，溶解完全 | 反应速度剧烈，样品清亮  |
| 先加20mL硝酸（1+1），再加15mL盐酸 | 反应速速较快，溶解完全 | 反应速度较快，样品清亮  |

结果表明，四种溶样方式对镉的测定基本无影响。样品6在溶样的过程中有浑浊的现象，加15mL盐酸能使样品清亮。实验选择使用硝酸（1+1）溶样，若样品有浑浊或溶解不完全的情况，加15mL盐酸进行溶样。（注：样品1-5号测定的酸度不分取的大概是5%的硝酸介质，分取的按表1进行补加酸，最后测定的介质大概也是5%的硝酸介质。样品6在分取之前的酸度大概是20%的王水介质，分取后按表1补加酸，最后测定的介质大概是5%硝酸+0.75%盐酸介质。）

2.4 介质和酸度的选择

移取镉标准溶液1（1.1.7）1.00、5.00mL、取镉标准溶液2（1.1.8）5.00mL于一系列100mL容量瓶中，分别加入不同体积的盐酸、硝酸、王水，稀释至刻度，摇匀。在选定的仪器工作条件测定镉的吸光度，结果见表9。

表9 介质和酸度对测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cd测定吸光度 | 0.2μg/mL | 1.0μg/mL | 5.0μg/mL |
| 盐酸 | 2% | 0.064 | 0.297 | 0.204 |
| 5% | 0.064 | 0.298 | 0.201 |
| 10% | 0.062 | 0.298 | 0.203 |
| 15% | 0.063 | 0.297 | 0.203 |
| 硝酸 | 2% | 0.062 | 0.299 | 0.203 |
| 5% | 0.063 | 0.298 | 0.202 |
| 10% | 0.064 | 0.299 | 0.204 |
| 15% | 0.062 | 0.297 | 0.202 |
| 王水 | 2% | 0.064 | 0.297 | 0.202 |
| 5% | 0.063 | 0.298 | 0.201 |
| 10% | 0.062 | 0.299 | 0.203 |
| 15% | 0.063 | 0.298 | 0.201 |
| 20% | 0.064 | 0.297 | 0.202 |

由表9试验结果表明：在盐酸、硝酸介质中，2~15%的酸度范围内，在王水介质中，2%~20%的酸度范围内，测定镉结果基本一致，本实验采用溶样的硝酸介质，测定酸度为5%。

2.5 共存元素干扰实验

2.5.1 基体元素干扰及消除

在不同浓度的镉标准溶液中加入基体元素Zn（1.1.9）5mL，选择氘灯扣除背景及不扣背景的条件下进行测定，测定结果如下：

表10 基体干扰及消除

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 浓度/μg/mL | 0.100 | 0.200 | 0.600 | 1.000 | 2.000 |
| 扣除背景/μg/mL | 0.106 | 0.196 | 0.599 | 1.002 | 2.010 |
| 不扣背景/μg/mL | 0.118 | 0.214 | 0.602 | 1.010 | 1.990 |

 结果表明，不扣除背景会对低浓度镉的测定造成影响，实验选择氘灯扣除背景。

分别移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL镉标准溶液1（1.1.7）于两组100mL容量瓶中，加入10mL硝酸（1.1.4），其中一组加入锌标准溶液5mL（1.1.9），用水稀释至刻度，混匀。使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长228.8nm处，以水调零。采用氘灯扣除背景方式和不扣背景的方式分别测量系列标准溶液的吸光度。结果表明，加入锌基体以后，选择氘灯扣背景的吸光度值和不加锌基体氘灯扣背景的吸光度值基本一致，不扣背景的整体吸光度值变低，实验选择标准曲线不加锌基体扣背景。

表11 基体对标准曲线的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  Cd，μg/mL | 0.000 | 0.200 | 0.400 | 0.600 | 0.800 | 1.000 |
| 不加锌基扣背景吸光度，A | 0.002 | 0.063 | 0.124 | 0.183 | 0.241 | 0.298 |
| 加锌基扣背景吸光度，A | 0.003 | 0.062 | 0.122 | 0.180 | 0.240 | 0.295 |
| 加锌基不扣背景吸光度，A | 0.003 | 0.049 | 0.095 | 0.138 | 0.184 | 0.227 |

2.5.2 其它共存元素干扰

粗锌中除了锌的含量在90%以上，还含有铅、铁、铜、砷、锑、锡、锗和铟等元素，为了准确测定粗锌中的镉，本实验按照其它元素的测定范围加入了最大量的共存元素，对0.10μg/mL、0.60μg/mL、2.00μg/mL的镉标准溶液进行测定，实验结果见表12。

表12 各共存元素对镉的干扰

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 无 | Pb | Cu | Fe | As | Sb | Sn | Ge | In |
| 共存元素加入量，mg | 0 | 50 | 10 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Cd测定量，μg/mL | 0.102 | 0.097 | 0.104 | 0.104 | 0.095 | 0.105 | 0.104 | 0.094 | 0.104 |
| 0.603 | 0.602 | 0.609 | 0.604 | 0.598 | 0.610 | 0.603 | 0.610 | 0.598 |
| 1.995 | 2.003 | 2.002 | 1.998 | 2.010 | 2.002 | 2.003 | 1.998 | 2.003 |

结果表明，上述共存元素对镉的测定基本没有影响。

2.5.3 混合干扰

本实验也进行了不同浓度共存元素混合基体对0.100μg/mL、0.600μg/mL、2.000μg/mL的镉标准溶液的测定影响，实验结果见表13。

表13 混合干扰试验

|  |  |
| --- | --- |
| 共存元素混合加入量，mg | 测定值，μg/mL |
| 0 | 0.102 | 0.603 | 1.995 |
| Zn1000、Pb50、Cu10、Fe10、As5、Sb5、Sn5、Ge5、In5 | 0.106 | 0.601 | 1.995 |

结果表明，上述共存元素混合基体对镉的测定基本没有影响。

2.6 精密度实验

 分别对不同镉量的粗锌样品进行了11次独立实验，结果见表14。

表14 精密度实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 镉的质量分数/% | 平均值，% | 标准偏差，% | RSD，% |
| 1 | 0.00095、0.00097、0.00091、0.00093、0.00098、0.00089、0.00102、0.00110、0.00094、0.00104、0.00095 | 0.00097 | 0.000061 | 6.32 |
| 2 | 0.0220、0.0221、0.0213、0.0213、0.0245、0.0239、0.0220、0.0224、0.0217、0.0216、0.0241 | 0.0224 | 0.00116 | 5.17 |
| 3 | 0.120、0.123、0.117、0.119、0.128、0.127、0.112、0.121、0.127、0.122、0.122 | 0.122 | 0.00474 | 3.90 |
| 4 | 0.572、0.577、0.571、0.590、0.586、0.588、0.588、0.587、0.578、0.604、0.580 | 0.584 | 0.00946 | 1.62 |
| 5 | 0.992、0.997、0.984、0.971、0.989、0.970、1.019、0.999、1.019、1.015、0.986 | 0.995 | 0.01737 | 1.75 |
| 6 | 1.950、1.975、1.938、1.946、1.955、1.961、1.940、1.934、1.913、1.916、1.955 | 1.943 | 0.01852 | 0.95 |

对上述样品数据进行分析，采用格拉布斯检验方法，当n=11，α=0.05时临界值为2.355，其中,，分析结果见表15。结果表明本方法不同水平11次分析数据无异常值，方法重复性好。

表15 试样测定结果异常值分析

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | G1/% | Gn/% | 舍弃界限值/n=11,α=0.05 | 结论 |
| 1 | 1.318 | 2.103 | 2.355 | 无异常值 |
| 2 | 0,986 | 1.769 | 无异常值 |
| 3 | 2.034 | 1.343 | 无异常值 |
| 4 | 1.346 | 2.144 | 无异常值 |
| 5 | 1.418 | 1.402 | 无异常值 |
| 6 | 1.669 | 1.679 | 无异常值 |

2.7 准确度实验

2.7.1 加标回收实验

在样品3和4中分别加入不同量的镉标准溶液进行加标回收实验，见表16。

表16 加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品含镉量/µg | 加入镉量/µg | 测得镉量/µg | 回收率/% |
| 3 | 620 | 500 | 1110 | 98.0 |
| 612 | 1000 | 1620 | 100.8 |
| 4 | 2939 | 2000 | 4960 | 101.0 |
| 2928 | 3000 | 5980 | 101.7 |

从表16中可以看出，方法的回收率在98％~102％之间，能满足测定要求。

2.7.2 AAS与ICP-AES法测定结果的对照

 与拟定的样品前处理步骤一致处理样品成溶液，然后在ICP-AES仪上测定镉量，测定结果与原子吸收仪上测定结果对照，结果如表17所示。

表17 AAS与ICP-AES对照表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | AAS测定结果，% | ICP-AES测定结果，% | 差值，% |
| 1 | 0.00097 | 0.00094 | +0.00003 |
| 2 | 0.0224 | 0.0228 | -0.0004 |
| 3 | 0.122 | 0.128 | -0.006 |
| 4 | 0.584 | 0.581 | +0.003 |
| 5 | 0.995 | 0.990 | +0.005 |
| 6 | 1.944 | 1.950 | -0.006 |

3结论

 试验结果表明：本方法测定粗锌中的镉，共存元素均不干扰测定。方法简便、快捷，加标回收率在98%~102%之间，适用于粗锌中0.0010%~2.00%镉含量的测定，可作为行业标准进行推广。

附件2：

粗锌化学分析方法

第4部分：镉量的测定 火焰原子吸收光谱法

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4部分 镉量的测定 火焰原子吸收光谱法》中镉量测定方法的重复性与再现性，9个实验室对6个水平的再生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北矿检测 | 0.00095 | 0.0217 | 0.120 | 0.572 | 0.992 | 1.950 |
| 0.00110 | 0.0220 | 0.117 | 0.577 | 0.997 | 1.975 |
| 0.00097 | 0.0221 | 0.123 | 0.571 | 1.015 | 1.938 |
| 0.00091 | 0.0213 | 0.119 | 0.590 | 0.984 | 1.946 |
| 0.00093 | 0.0241 | 0.128 | 0.586 | 0.971 | 1.955 |
| 0.00089 | 0.0213 | 0.112 | 0.588 | 0.989 | 1.961 |
| 0.00098 | 0.0245 | 0.127 | 0.588 | 0.970 | 1.940 |
| 0.00102 | 0.0239 | 0.121 | 0.587 | 1.019 | 1.934 |
| 0.00095 | 0.0220 | 0.127 | 0.578 | 0.986 | 1.913 |
| 0.00094 | 0.0224 | 0.122 | 0.580 | 0.999 | 1.916 |
| 0.00104 | 0.0216 | 0.122 | 0.604 | 1.019 | 1.955 |
| **平均值** | **0.00097** | **0.0224** | **0.122** | **0.584** | **0.995** | **1.944** |
| 2昆明冶金 | 0.00099 | 0.0242 | 0.118 | 0.540 | 0.965 | 1.855 |
| 0.00102 | 0.0240 | 0.119 | 0.539 | 0.950 | 1.812 |
| 0.00099 | 0.0240 | 0.120 | 0.537 | 0.948 | 1.834 |
| 0.00099 | 0.0238 | 0.119 | 0.542 | 0.938 | 1.819 |
| 0.00105 | 0.0236 | 0.121 | 0.544 | 0.955 | 1.847 |
| 0.00109 | 0.0245 | 0.122 | 0.541 | 0.962 | 1.833 |
| 0.00108 | 0.0241 | 0.123 | 0.535 | 0.945 | 1.820 |
| 0.00098 | 0.0235 | 0.117 | 0.543 | 0.938 | 1.877 |
| 0.00098 | 0.0239 | 0.119 | 0.544 | 0.967 | 1.832 |
| 0.00102 | 0.0242 | 0.121 | 0.546 | 0.970 | 1.809 |
| 0.00103 | 0.0244 | 0.121 | 0.541 | 0.954 | 1.841 |
| **平均值** | **0.00102** | **0.0240** | **0.120** | **0.541** | **0.954** | **1.834** |
| 3韶关质检所 | 0.0011 | 0.026 | 0.12 | 0.59 | 1.05 | 1.90 |
| 0.0009 | 0.026 | 0.12 | 0.6 | 1.05 | 1.90 |
| 0.0009 | 0.025 | 0.12 | 0.6 | 1.05 | 1.91 |
| 0.0009 | 0.025 | 0.11 | 0.6 | 1.03 | 1.91 |
| 0.0010 | 0.025 | 0.11 | 0.6 | 1.03 | 1.86 |
| 0.0010 | 0.025 | 0.11 | 0.61 | 1.01 | 1.86 |
| 0.0010 | 0.027 | 0.11 | 0.61 | 1.01 | 1.88 |
| **平均值** | **0.00097** | **0.0256** | **0.114** | **0.601** | **1.03** | **1.89** |
| 4广州有色 | 0.00093 | 0.0238 | 0.118 | 0.591 | 1.019 | 1.959 |
| 0.000985 | 0.0224 | 0.130 | 0.592 | 0.988 | 1.929 |
| 0.00120 | 0.0230 | 0.126 | 0.582 | 1.007 | 1.971 |
| 0.00116 | 0.0237 | 0.131 | 0.580 | 0.994 | 1.990 |
| 0.000922 | 0.0221 | 0.129 | 0.600 | 0.990 | 1.972 |
| 0.000985 | 0.0219 | 0.120 | 0.596 | 0.997 | 1.984 |
| 0.000922 | 0.0213 | 0.126 | 0.590 | 1.015 | 2.050 |
| 0.00112 | 0.0217 | 0.131 | 0.590 | 0.974 | 1.990 |
| 0.00104 | 0.0239 | 0.125 | 0.591 | 0.971 | 1.955 |
| 0.00100 | 0.0212 | 0.135 | 0.582 | 0.968 | 1.984 |
| 0.00103 | 0.0225 | 0.134 | 0.595 | 1.011 | 1.987 |
| **平均值** | **0.00103** | **0.0225** | **0.128** | **0.590** | **0.994** | **1.979** |
| 5湖南有色 | 0.00095 | 0.0201 | 0.127 | 0.574 | 0.961 | 1.839 |
| 0.00102 | 0.0219 | 0.126 | 0.559 | 0.963 | 1.852 |
| 0.00096 | 0.0197 | 0.132 | 0.581 | 0.964 | 1.861 |
| 0.00094 | 0.0222 | 0.128 | 0.573 | 0.973 | 1.876 |
| 0.00103 | 0.0216 | 0.131 | 0.576 | 0.958 | 1.854 |
| 0.00095 | 0.0205 | 0.129 | 0.580 | 0.962 | 1.865 |
| 0.00084 | 0.0193 | 0.124 | 0.567 | 0.959 | 1.867 |
| 0.00106 | 0.0215 | 0.135 | 0.572 | 0.967 | 1.884 |
| 0.00092 | 0.0226 | 0.121 | 0.574 | 0.978 | 1.869 |
| 0.00080 | 0.0213 | 0.132 | 0.576 | 0.952 | 1.858 |
| 0.00118 | 0.0207 | 0.128 | 0.571 | 0.958 | 1.842 |
| **平均值** | **0.00097** | **0.0210** | **0.128** | **0.573** | **0.963** | **1.861** |
| 6豫光金铅 | 0.00093 | 0.0216 | 0.132 | 0.581 | 0.939 | 1.840 |
| 0.00100 | 0.0195 | 0.131 | 0.576 | 0.963 | 1.823 |
| 0.00067 | 0.0192 | 0.138 | 0.578 | 0.936 | 1.837 |
| 0.00080 | 0.0220 | 0.129 | 0.582 | 0.948 | 1.802 |
| 0.00095 | 0.0210 | 0.137 | 0.581 | 0.955 | 1.860 |
| 0.00079 | 0.0206 | 0.139 | 0.584 | 0.952 | 1.841 |
| 0.00070 | 0.0227 | 0.129 | 0.582 | 0.948 | 1.850 |
| **平均值** | **0.00083** | **0.0209** | **0.134** | **0.581** | **0.949** | **1.836** |
| 7韶关冶炼厂 | 0.0009 | 0.025 | 0.12 | 0.56 | 0.94 | 1.79 |
| 0.0008 | 0.026 | 0.13 | 0.57 | 0.93 | 1.80 |
| 0.0009 | 0.023 | 0.12 | 0.56 | 0.96 | 1.79 |
| 0.0011 | 0.022 | 0.13 | 0.55 | 0.97 | 1.81 |
| 0.0009 | 0.025 | 0.12 | 0.57 | 0.95 | 1.78 |
| 0.0010 | 0.024 | 0.13 | 0.58 | 0.96 | 1.83 |
| 0.0011 | 0.022 | 0.14 | 0.56 | 0.96 | 1.80 |
| **平均值** | **0.0010** | **0.024** | **0.13** | **0.56** | **0.95** | **1.80** |
| 8国家再生有色金属 | 0.0011 | 0.022 | 0.14 | 0.67 | 0.99 | 1.92 |
| 0.0010 | 0.022 | 0.14 | 0.67 | 0.99 | 1.90 |
| 0.0010 | 0.022 | 0.14 | 0.66 | 0.99 | 1.94 |
| 0.0010 | 0.024 | 0.13 | 0.63 | 0.99 | 1.91 |
| 0.0009 | 0.024 | 0.14 | 0.62 | 1.01 | 1.93 |
| 0.0009 | 0.024 | 0.14 | 0.62 | 1.03 | 1.91 |
| 0.0010 | 0.024 | 0.13 | 0.62 | 1.04 | 1.92 |
| **平均值** | **0.0010** | **0.023** | **0.14** | **0.64** | **1.01** | **1.92** |
| 9西北有色院 | 0.0006 | 0.0181 | 0.129 | 0.541 | 0.947 | 1.776 |
| 0.0006 | 0.0182 | 0.136 | 0.527 | 0.929 | 1.779 |
| 0.0005 | 0.0180 | 0.126 | 0.532 | 0.933 | 1.778 |
| 0.0006 | 0.0183 | 0.130 | 0.529 | 0.941 | 1.781 |
| 0.0006 | 0.0184 | 0.133 | 0.536 | 0.936 | 1.779 |
| 0.0007 | 0.0182 | 0.127 | 0.535 | 0.935 | 1.782 |
| 0.0006 | 0.0180 | 0.129 | 0.536 | 0.940 | 1.780 |
| **平均值** | **0.0006** | **0.0182** | **0.130** | **0.534** | **0.937** | **1.779** |

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=7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。）

对水平1，豫光金铅的s最大，检验统计量值=0.239；

对水平2，韶关冶炼厂的s最大，检验统计量值=0.262；

对水平3，韶关冶炼厂的s最大，检验统计量值=0.271；

对水平4，韶关冶炼厂的s最大，检验统计量值=0.105；

对水平5，国家再生有色金属的s最大，检验统计量值=0.243；

对水平6，广州院的s最大，检验统计量值=0.289；

柯克伦检验显示，无离群值。

3.2 格拉布斯检验

表2 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 | 0.00092 | 0.0224 | 0.127 | 0.579 | 0.975 | 1.871 |
| 均值的标准差 | 0.0001326 | 0.002156 | 0.007037 | 0.03233 | 0.03240 | 0.06707 |
| 最大均值 | 0.00103 | 0.0256 | 0.137 | 0.641 | 1.033 | 1.979 |
| 最小均值 | 0.00060 | 0.0182 | 0.114 | 0.534 | 0.937 | 1.779 |
| Gmax | 0.801  | 1.486  | 1.469  | 1.926  | 1.775  | 1.609  |
| Gmin | 2.442  | 1.947  | 1.799  | 1.384  | 1.188  | 1.373  |
| 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。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=7时，G临界值：上1%点时为2.139；上5%点时为2.020。 |

对于水平1,西北有色院的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。剔除西北有色院的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax=1.096，Gmin=2.283，豫光金铅的水平1为统计离群值，不参与后续计算。剔除豫光金铅的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax=1.849，Gmin=1.085。

4 Sr、SR、R与r的计算

表3 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均值 | 0.0010 | 0.022 | 0.13 | 0.58 | 0.98 | 1.89 |
| r | 0.00025 | 0.0030 | 0.014 | 0.028 | 0.042 | 0.054 |
| R | 0.00025 | 0.0064 | 0.023 | 0.083 | 0.095 | 0.204 |