**粗锌化学分析方法**

**第7部分：锑量的测定**

**原子荧光光谱法**

**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7部分：锑量的测定 原子荧光光谱法**

**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] 58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7部分 锑量的测定 原子荧光光谱法》由广东省韶关市质量计量监督检测所、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司共同负责起草，项目计划编号为2016-0225T-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。

锑是一种常见的重金属元素，虽然在锌冶炼过程中对环境污染较小，但其含量的高低对火法精炼的工艺参数调整有明显的影响，是影响产品质量的重要因素。开发先进的分析检测方法，建立权威的检测标准，首要目的就是为了准确掌握粗锌产品中的锑含量，正确地指导精锌的生产，保证产品质量优良、稳定；其次，标准检测方法的建立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。

此外，粗锌中高含量的锑还具有回收价值，可在粗锌精炼工艺中加入富集、回收锑的工序，进一步提高企业的盈利能力。

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**

根据预研普查的结果，粗锌中锑的含量范围为0.0002%～0.2%，主要以金属锑的形态存在。

目前，国内外0.0002%～0.2% 锑的分析方法主要有：分光光度法，原子吸收光谱法，原子荧光光谱法（AFS），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。根据粗锌的化学性质及主要元素含量分布，合适的分析方法主要有分光光度法、原子荧光光谱法及电感耦合等离子体质谱法。分光光度法试样处理繁琐，流程长，强挥发性萃取剂危害操作者人身健康，目前已基本淘汰；原子荧光光谱法是目前实验室常用分析技术，对砷、汞、锑、锡、硒、碲、锗、锌、镉、铬、铅、铋等元素有较高的灵敏度，较好的重现性，而且仪器相对便宜，一般都带有自动进样器，试样处理简便高效，能满足从痕量到半微量元素的分析，是日益普及的先进分析技术之一；电感耦合等离子体质谱法有极高的灵敏度，可同时进行多元素分析，试样处理相对简便，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。

综合考虑上述分析方法的成本、效率、技术先进性和装备普及率等因素，我们选择了原子荧光光谱法作为标准分析方法进行研究。

目前国内原子荧光光谱法测定微量锑的相关标准有：

GB/T 8151.11-2012 《锌精矿化学分析方法 第11部分： 锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》

GB/T 12689.9-2004《锌及锌合金化学分析方法 锑量的测定 原子荧光光谱法和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**

本标准适用于粗锌中锑量的测定，测定范围：0.0002%～0.2%。

**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7部分： 锑量的测定 原子荧光光谱法》由广东省韶关市质量计量监督检测所、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司共同负责起草，国标（北京）检验认证有限公司、华南理工大学、北矿检测技术有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、昆明冶金研究院、大冶有色设计研究院有限公司、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，共5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 3 月大冶有色设计研究院有限公司因仪器设备原因退出协同验证。

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8实验室（见表1）的5个水平的样品协同试验数据，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 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 3 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 4 | 北矿检测技术有限公司 |
| 5 | 昆明冶金研究院 |
| 6 | 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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wSb*/% | 0.00134 | 0.0151 | 0.057 | 0.157 | 0.455 |
| *r*/% | 0.0002 | 0.0015 | 0.004 | 0.010 | 0.0134 |

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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wSb*/% | 0.00134 | 0.0151 | 0.057 | 0.157 | 0.455 |
| *R*/% | 0.0003 | 0.0031 | 0.008 | 0.0205 | 0.027 |

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7部分 锑量的测定 原子荧光光谱法》标准被推荐为有色金属化学分析方法行业标准，该标准为国内首次制定、发行。

附件1

**粗锌化学分析方法**

**第7部分：锑量的测定 原子荧光光谱法**

**试验报告**

**一、试验部分**

**1. 试剂**

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

1.1盐酸（GR）。

1.2 盐酸（1+4）：用盐酸（1.1）。

1.3盐酸（1+19）：用盐酸（1.1）。

1.4 硝酸（1+1）。

1.5 酒石酸-硝酸混合酸:称取50g酒石酸（L型），溶于1000mL 硝酸（1.4）中。

1.6硫脲-抗坏血酸溶液（50g/L-50g/L）：称取5g硫脲，5g抗坏血酸溶于100mL水，当天配制。

1.7硼氢化钾溶液（10g/L）：称取5.0g硼氢化钾溶解于500mL氢氧化钾溶液（2.5g/L）中，当天配制。

1.8硝酸锰溶液（50g/L）：称取5.0g硝酸锰溶解于100mL水中。

1.9 高锰酸钾溶液（10g/L）：称取1.0g高锰酸钾溶解于100mL水中。

1.10 氨水

1.11过氧化氢（300g/L）：市售。

1.12锑标准贮存溶液：称取金属锑（ωSb≥99.9%）0.1000g于250ml烧杯中，加入 20ml硝酸溶液（1.2），低温加热至溶解完全，继续加热至体积约10mL时取下，加入50mL盐酸（1.1），煮沸2min；取下冷却，用盐酸（1.3）稀释至500mL，混匀。此溶液1mL含200ug锑。

1.13 锑标准溶液：准确移取锑标准贮存溶液（1.11）5.00 ml于1000ml容量瓶中，用盐酸(1.3)稀释到刻度，混匀。此溶液1mL含1ug锑。

1.14 高纯氩气 （≥99.99%）

**2．仪器**

2.1海光AFS-9700原子荧光光谱仪，附锑空心阴极灯。

2.2仪器工作条件

锑空心阴极灯；灯电流：50mA；负高压：230V；载气流量：300 mL /min；屏蔽气流量：800 mL /min；原子化器高度：8 mm；加热温度：800℃；延迟时间：4s；读数时间：16秒。

3.试验方法

移取5mL锑标准溶液（1.12）于100mL容量瓶中，加入5mL盐酸（1.1），5mL硫脲-抗坏血酸溶液（1.5），以水稀释至刻度，混匀，此溶液含锑0.1ug/mL；以硼氢化钾溶液（1.6）为还原剂，以全过程空白测量值为零点，于原子荧光光谱仪测定锑的荧光强度值。

按上述方法配制含锑0.01、0.05、0.10、0.15、0.2ug/mL标准工作曲线溶液，测定荧光强度值，绘制标准曲线，从曲线上查出试液中的锑浓度。

**二、结果与讨论**

**1.盐酸和硝酸浓度的影响**

按试验方法加入不同量的盐酸（1.1）和硝酸（1.4），其余条件相同，结果见表2

表2盐酸和硝酸浓度的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 盐酸加入量/mL | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 荧光强度值 | 17 | 1975 | 2451 | 2597 | 2579 | 2584 | 2409 |
| 硝酸加入量/mL | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 荧光强度值 | 28 | 1462 | 2144 | 1548 | 1243 | 876 | 825 |

由表2可见，加入5-15mL盐酸（1.1）可产生稳定的氢化还原效果，而硝酸由于有较强的氧化性，加入5mL 以上的硝酸（1.4）对氢化还原产生明显的抑制作用，故应在试样处理过程中尽量降低硝酸含量。

**2. 硼氢化钾溶液浓度和试液盐酸加入量**

硼氢化钾必须用酸中和并过量1mol/L以上的H+浓度时才能产生足够的活化氢气，因此考察了硼氢化钾溶液浓度和试液盐酸浓度的比例和浓度范围对测定的影响。

按试验方法,锑标准溶液浓度为0.1ug/mL，配制不同浓度的硼氢化钾溶液（1.7）和试液加盐酸（1.1）的量，氢氧化钾浓度仍为2.5g/L以保持硼氢化钾溶液的稳定，其余条件相同，结果见表3。

表3硼氢化钾溶液浓度和试液盐酸加入量

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| KBH4浓度（g/L） | 5 | | | 10 | | | 15 | | |
| 盐酸加入量（mL） | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 |
| 荧光强度值 | 1124 | 1491 | 1542 | 2585 | 2594 | 2600 | 2594 | 2613 | 2608 |
| KBH4浓度（g/L） | 20 | | | 25 | | | ---------- | | |
| 盐酸加入量（mL） | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 |
| 荧光强度值 | 2622 | 2618 | 2606 | 2531 | 2514 | 2527 |

由表3可见，在盐酸加入量5-15mL，硼氢化钾浓度10-20 g/L时，硼氢化钾浓度（g/L）与盐酸加入量（mL）比值在2:3-4:1范围内，锑的荧光强度基本稳定在最大值2600附近，因此应在此范围内选择硼氢化钾溶液浓度和试液盐酸加入量。

**3.预还原剂用量的选择**

按试验方法，锑标准溶液浓度为0.1ug/mL，加入不同量的硫脲-抗坏血酸溶液（1.6），其余条件相同，结果见表4。

表4预还原剂用量

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入量/mL | 0 | 1 | 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 荧光强度值 | 1969 | 2485 | 2591 | 2587 | 2594 | 2576 | 2580 |

由表4可见，加入2.5-20mL硫脲-抗坏血酸溶液可使溶液中锑（Ⅴ）充分还原为锑（Ⅲ），可保证试液中的锑能充分转化为氢化物。考虑到试样共存杂质元素有可能会消耗一部分预还原剂，选择加入5mL与还原剂。

**4.共存元素的干扰及消除**

**4.1单个杂质元素对测定的干扰**

根据表1粗锌杂质元素含量范围，按试验方法，锑标准溶液浓度为0.1ug/mL，加入不同量的杂质元素溶液（介质均为水或不超过100g/L盐酸，含硝酸含量微），其余条件相同，结果见表5

表5单个杂质元素对测定的干扰

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Zn | Pb | Cu | Fe | Cd | Bi |
| 杂质元素加入量（mg）/实测浓度(ug/mL) | 100/  0.096 | 1/  0.102 | 1/  0.100 | 1/  0.101 | 1/  0.101 | 0.001/  0.103 |
| 200/  0.101 | 5/  0.100 | 2/  0.100 | 2/  0.101 | 5/  0.098 | 0.002/  0.101 |
| 500/  0.100 | 10/  0.101 | 5/  0.101 | 5/  0.100 | 10/  0.100 | 0.005/  0.102 |
| 1000/  0.115 | 50/  0.091 | 10/  0.105 | 10/  0.102 | 20/  0.096 | 0.015/  0.101 |
| 1500/  0.142 | 100/  0.068 | 15/  0.119 | 15/  0.108 | 50/  0.074 | 0.025/  0.105 |
| 元素 | Ge | As | Sn | Al | In | Mn |
| 杂质元素加入量（mg）/实测浓度(ug/mL) | 0.005/  0.101 | 0.001/  0.033 | 0.0005/  0.099 | 1/  0.101 | 1/  0.100 | 5/  0.100 |
| 0.05/  0.103 | 0.002/  0.039 | 0.005/  0.102 | 2/  0.098 | 2/  0.098 | 10/  0.100 |
| 0.2/  0.114 | 0.005/  0.134 | 0.05/  0.114 | 5/  0.100 | 5/  0.099 | 20/  0.101 |
| 0.5/  0.126 | 0.015/  0.135 | 0.1/  0.125 | 10/  0.97 | 10/  0.097 | 50/  0.104 |
| 1/  0.148 | 0.025/  0.133 | 0.15/  0.157 | 15/  0.98 | 15/  0.092 | 100/  0.138 |

由表5可见，100mL溶液中共存元素不超过以下量不干扰测定：锌500mg、铅10mg、铜5mg、铁10mg、镉10mg、锗5ug、锡5ug、铝15mg、铟10mg、铋25ug、锰50mg；砷的干扰在不同含量段分别出现负干扰和正干扰，可能是在不同浓度段砷与氢分别产生不同的化学反应，呈现出复杂的干扰情况。此外，锡和锗对测定干扰也较大，干扰限较低。

**4.2 砷的干扰限量**

砷对锑的干扰较为复杂，因此按试验方法单独测定了砷在100mL溶液中对0.1ug/mL锑标准溶液的干扰限量，结果见表6。

表 6 砷的干扰限量

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 砷加入量（ug） | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
| 锑浓度(ug/mL) | 0.105 | 0.097 | 0.099 | 0.092 | 0.068 | 0.035 | 0.036 | 0.042 |

由表6可见，砷的干扰较为严重，砷浓度在0.6ug/100mL以上的干扰明显。

**4.3混合杂质元素对测定的干扰**

根据表5，按试验方法，锑标准溶液浓度为0.1ug/mL，加入各杂质元素最大量，其余条件同4.1。

结果表明，锑的实测浓度0.147 ug/mL -0.149 ug/mL，干扰严重。

**4.4杂质元素干扰的消除**

原子荧光光谱法消除杂质元素干扰的方法一般有：

a.调整石英炉加热温度，利用不同元素氢化物分解温度的差异提高测量的选择性。

b.调整硼氢化钾溶液浓度和试液盐酸加入量，利用不同元素氢化物最佳生成条件的差异来抑制干扰。

c.选择适当的掩蔽剂，阻碍干扰元素的氢化还原反应。

d.通过试样化学预处理分离干扰元素。

由于本试验所用仪器型号无炉温调节功能，目前也未见原子荧光测定锑使用掩蔽剂消除干扰的文献，故重点试验了氢化还原条件和试样的分离预处理。

**4.4.1硼氢化钾溶液浓度和试液盐酸加入量的选择**

按试验方法，锑标准溶液浓度为0.1ug/mL，配制不同浓度的硼氢化钾溶液，改变盐酸加入量，其余条件同4.1，结果见表7。

表7硼氢化钾溶液浓度和试液盐酸加入量

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| KBH4浓度（g/L） | 5 | | | 10 | | | 15 | | |
| 盐酸加入量（mL） | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 |
| 实测浓度(ug/mL) | 0.142 | 0.137 | 0.125 | 0.117 | 0.129 | 0.126 | 0.131 | 0.156 | 0.177 |

由表7可见，选择硼氢化钾溶液浓度为10 g/L，盐酸加入量为5mL时，混合杂质元素对锑的干扰最小，标准回收率117%，干扰仍未降至可接受的程度。

**4.4.2分离共存元素的预处理方法**

锑的分离预处理方法有：铜试剂-甲基异丁酮萃取-氯化铜反萃取法，二氧化锰共沉淀法，三氧化二铁共沉淀法等。考虑到分离预处理方法的选择性、分离后的介质匹配性、操作安全环保等因素，选择了二氧化锰共沉淀法。

方法提要：加热含有少量硝酸和一定量硝酸锰的溶液，加入一定量的高锰酸钾溶液，生成的二氧化锰可定量共沉淀锑和铋，与锌基体及砷、锗、铜、铁、铅、镉等干扰元素分离，反应式：2KMnO4+3Mn2+ +2H2O =5MnO2+2K+ +4H+；锡在硝酸介质中生成水合二氧化锡（β-锡酸）而析出，且不溶于硝酸、水、稀盐酸；沉淀溶于稀盐酸-过氧化氢溶液并过滤，水合二氧化锡不溶物被分离；加热去除残留的过氧化氢后，加入预还原剂，用原子荧光光谱仪测定锑。

**4.4.3硝酸锰和高锰酸钾加入量的选择**

按试验方法，锑标准溶液浓度为0.1ug/mL，在锑标准溶液中加入各杂质元素最大量，加入40mL酒石酸-硝酸混合酸（1.5）加热煮沸至基本无棕色烟冒出时取下冷却，加水至约100mL，其余操作同试样分析2（分析步骤），结果见表8。

表8硝酸锰和高锰酸钾加入量

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸锰溶液（mL） | 5 | | | 10 | | | 15 | | |
| 高锰酸钾溶液（mL） | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 | 5 | 10 | 15 |
| 实测浓度(ug/mL) | 0.091 | 0.0.090 | 0.046 | 0.94 | 0.101 | 0.101 | 0.101 | 0.106 | 0.113 |

由表8 可见，硝酸锰加入量过少则共沉淀不完全，加入量过多则共沉淀生成量过大，夹杂的杂质过多而干扰测定；高锰酸钾加入量过多则可能与某些共存成分发生反应而干扰测定，故选择加入硝酸锰溶液（1.8）10mL，高锰酸钾溶液(1.9)10mL。

**4.4.4二氧化锰共沉淀pH值的选择**

由二氧化锰生成反应式可知，反应发生后酸度升高，pH值下降。按试验方法，锑标准溶液浓度为0.1ug/mL，加入各杂质元素最大量，加入硝酸锰溶液（1.8）10mL，高锰酸钾溶液(1.9)10mL其余条件同4.3.3，观察与测定不同pH条件下的标准回收情况，结果见表9。

表9二氧化锰共沉淀pH值的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH | 0.5-1.0 | 1.0-1.5 | 1.5-2.0 | 2.0-2.5 | 2.5-3.0 |
| 试验现象 | 沉淀生成缓慢，沉淀颗粒较细，呈黑褐色，杯壁附着沉淀多 | 沉淀生成稍慢，沉淀颗粒稍大，呈棕褐色，杯壁附着沉淀少 | 沉淀生成快，沉淀颗粒粗，呈肉黄色，杯壁附着沉淀少 | 沉淀生成快，沉淀颗粒粗，呈棕黄色，杯壁附着沉淀很少 | 沉淀生成快，沉淀颗粒粗，呈棕黄色，杯壁附着沉淀很少 |
| 实测浓度(ug/mL) | 0.086 | 0.098 | 0.101 | 0.071 | 0.047 |

由表9可见，pH在＜1.0时，不利于二氧化锰沉淀的生成；pH在1.0-2.0范围内二氧化锰沉淀能正常生成，锑回收率较好；pH在＞2.0时锑（Ⅲ）开始水解先行沉淀，回收率逐步下降，因此选择二氧化锰共沉淀pH值为1.0-2.0。

**4.4.5 锑标准回收率及杂质元素残留量**

根据标准曲线锑的浓度范围,于200mL烧杯中加入锑标准溶液(1.12)0、1.00mL、10.00mL、20.00mL，按试验方法，加入各杂质元素最大量（不加锰）；加入20mL酒石酸-硝酸混合酸（1.5），加热煮沸水至体积约50mL时取下冷却；按试样2（分析步骤）用二氧化锰共沉淀锑，沉淀溶解后加入5mL硫脲-抗坏血酸溶液（1.6），以水定容至100mL，以0标准为空白溶液，测定锑含量；用ICP-AES法测定同一试液中共存元素残留量，结果见表10。

表10 锑标准回收率及杂质元素残留量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 干扰限量/100mL | 加入量ug/100mL | 回收量ug/100mL | 回收率/% |
| Sb | ---- | 1/10/20 | 0.94/10.6/20.1 | 94/106/100.5 |
| Zn | 500mg | 1500mg | 18mg | 1.2 |
| Pb | 10mg | 100mg | 7mg | 7 |
| Cu | 5mg | 15mg | 0.4mg | 2.7 |
| Fe | 10mg | 15mg | 3mg | 20 |
| Cd | 10mg | 50mg | 1mg | 2 |
| Bi | 25ug | 25ug | 24ug | 96 |
| Ge | 5ug | 1mg | 19ug | 1.9 |
| As | 0.6ug | 25ug | ＜2 ug | ＜8 |
| Sn | 5ug | 150ug | 17ug | 11.3 |
| Al | 15mg | 15mg | 6mg | 40 |
| In | 10mg | 15mg | 2mg | 13.3 |
| Mn | 50mg | ------ | 54mg | ----- |

由表10可见，除锰、砷、锡、锗残留量高于限量外，其余共存元素均低于干扰限量，锰、砷、锡、锗残留量均不超过干扰限量的5倍。由于试样溶液在分析时最少要稀释5倍，因此可以在试样溶液分取后再进行共沉淀操作，从而避免砷、锡、锗的干扰；锰的残留量略高于干扰限量，可以通过扣除试剂空白消除干扰；锑的标准回收率94%～106%，测定样品时标准曲线溶液可不经二氧化锰共沉淀分离直接配制。

**三、试样分析**

**1. 试样**

试样应破碎至1mm以下，用磁铁除去加工时带入的铁屑，然后过筛至0.44mm筛，筛上筛下分别称重后，备用。

称取试料1.50g，精确至0.0001g。

表11定容、分取体积及补加试剂的量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锑含量  *ω*/% | 补加硝酸量/mL | 定容体积  *V1*/mL | 分取体积  *V2*/mL | 补加硝酸量/mL |
| 0.0010～0.0050 | ----- | 100 | 20 | 20 |
| ＞0.0050～0.050 | ----- | 100 | 2 | 30 |
| ＞0.050～0.50 | 100 | 500 | 1 | 30 |

**2. 分析步骤**

**2.1 测定**

将试料置于200mL烧杯中，分几次缓慢加入40mL酒石酸-硝酸混合酸（1.5），待反应缓和后盖上表皿，于电热板低温处溶解并煮沸2min，取下冷却；按表11补加酒石酸-硝酸混合酸（1.5），以水定容，混匀；按表11分取溶液于200mL烧杯，补加酒石酸-硝酸混合酸（1.5），加水至约100mL，加入15mL氨水（1.9），边搅拌边用氨水和酒石酸-硝酸混合酸（1.5）中和至pH1-2（用精密pH试纸检验）；加入10mL硝酸锰溶液（1.8），加热煮沸2min，将烧杯移至电热板边缘处，在溶液近沸状态下边搅拌边用10mL移液管逐滴加入10mL高锰酸钾溶液（1.9），盖上表皿，保温5min后取下，放置5min。

趁热用中速定性滤纸过滤，用热水洗沉淀3-4次，弃去滤液和洗液；漏斗中加入15mL加热的盐酸溶液（1.2），滴加几滴过氧化氢（1.11），轻轻摇动漏斗溶解沉淀，将滤液洗脱至原烧杯；分两次加入30mL加热的盐酸溶液（1.2）洗涤滤纸，然后用少量热水洗涤滤纸2次，合并滤液与洗液于原烧杯。轻轻转动原烧杯里的溶液，将杯壁和玻棒上附着的沉淀溶入溶液，用少量水吹洗杯壁，加热煮沸溶液至大气泡冒出时取下冷却。按表11将溶液转移至100mL容量瓶，加入5mL硫脲-抗坏血酸溶液（1.6），以水定容，混匀。以盐酸（1.3）为载流，硼氢化钾溶液（1.7）为还原剂，于原子荧光光谱仪上测量其荧光强度，从工作曲线上查得相应的锑浓度。

随同试料做空白试验。

**2.2 工作曲线的绘制**

移取0、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00mL锑标准溶液（1.13）移入100mL容量瓶，加入5mL盐酸（1.1），5mL硫脲-抗坏血酸溶液（1.6），以水定容，混匀。

在与测定试料溶液相同的条件下，以盐酸（1.3）为载流，硼氢化钾溶液（1.7）为还原剂，以零浓度标准溶液为参比，测量标准溶液荧光强度，以锑浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线。

**2.3 分析结果的计算与表述**

按下式计算锑的百分含量：

Sb（%）=

式中：c－自工作曲线上查的的锑浓度，ug/mL；

V1－试液体积；mL;

V2－试液分取体积；mL；

m－试料的质量，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。

**3. 精密度、回收率**

按试样分析方法溶解试样，加入锑标准溶液，按分析步骤测定试样，结果见表12。

表12 精密度、回收率

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 锑含量  (%) | 平均值（%） | RSD  （%） | 加入量(ug） | 总量（ug） | 回收率（%） |
| Sb1-CZ09 | 0.00119,0.00136,0.00140,  0.00133,0.00145,0.00137,  0.00134,0.00125,  0.00138,0.00126,0.00132 | 0.00133 | 5.26 | 10 | 30 | 97.5 |
| 20 | 39.9 | 98.2 |
| Sb2-CZ005B | 0.0151,0.0158,0.0162,0.0155,  0.0154,0.0159,0.0157,0.0155,0.0158,0.0154,0.0160 | 0.0157 | 2.04 | 200 | 438.1 | 101.3 |
| 400 | 634.7 | 99.8 |
| Sb3-B13 | 0.0525,0.0536,0.0551,0.0543,  0.0539,0.0521,0.0542,0.0527,  0.0533,0.0532,0.0541 | 0.0534 | 1.66 | 200 | 1238 | 98.5 |
| 400 | 1454 | 103.2 |
| Sb4-B1 | 0.160,0.162,0.166,0.164,0.165,0.168,0.161,0.165,0.162,  0.166,0.163 | 0.164 | 1.49 | 1000 | 3437 | 97.7 |
| 2000 | 4476 | 100.8 |
| Sb5-CZ00\* | 0.455,0.452,0.453,0.454,0.450,0.456,0.453,0.456,0.451,  0.457,0.455 | 0.454 | 0.49 | 3000 | 9783 | 99.6 |
| 6000 | 13125 | 105.5 |

注：Sb5-CZ00为含加标合成样，试样含锑0.05%-0.055%，试样溶解后加入锑标准溶液（1.12）

30mL。

由表12可见，原子荧光光谱法相对标准偏差＜6%，标准回收率97.5%～105.5%，表明本法测定结果较为可靠。

**四、结论**

二氧化锰共沉淀-原子荧光光谱法测定粗锌中的锑方法可靠，能满足铅锌冶金粗锌检验锑的要求，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7部分：锑量的测定 原子荧光光谱法

精密度试验数据处理

为了确定《粗锌化学分析方法 第7部分：锑量的测定 原子荧光光谱法》中锑量测定方法的重复性与再现性，6个实验室对5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 |
| 1广东省韶关市质量计量监督检测所 | 0.00119 | 0.0151 | 0.0525 | 0.160 | 0.455 |
| 0.00136 | 0.0158 | 0.0536 | 0.162 | 0.452 |
| 0.00140 | 0.0162 | 0.0551 | 0.166 | 0.453 |
| 0.00133 | 0.0155 | 0.0543 | 0.164 | 0.454 |
| 0.00145 | 0.0154 | 0.0539 | 0.165 | 0.450 |
| 0.00137 | 0.0159 | 0.0521 | 0.168 | 0.456 |
| 0.00134 | 0.0157 | 0.0542 | 0.161 | 0.453 |
| 0.00125 | 0.0155 | 0.0527 | 0.165 | 0.456 |
| 0.00138 | 0.0158 | 0.0533 | 0.162 | 0.451 |
| 0.00126 | 0.0154 | 0.0532 | 0.166 | 0.457 |
| 0.00132 | 0.0160 | 0.0541 | 0.163 | 0.455 |
| 平均值 | 0.00133 | 0.0157 | 0.0534 | 0.164 | 0.454 |
| 2深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 0.00122 | 0.0155 | 0.0533 | 0.158 | 0.459 |
| 0.00129 | 0.0151 | 0.0526 | 0.162 | 0.450 |
| 0.00142 | 0.0164 | 0.0524 | 0.161 | 0.463 |
| 0.00137 | 0.0158 | 0.0554 | 0.165 | 0.458 |
| 0.00135 | 0.0159 | 0.0531 | 0.167 | 0.460 |
| 0.00139 | 0.0150 | 0.0538 | 0.162 | 0.464 |
| 0.00140 | 0.0161 | 0.0546 | 0.169 | 0.458 |
| 0.00131 | 0.0153 | 0.0529 | 0.159 | 0.466 |
| 0.00135 | 0.0157 | 0.0523 | 0.165 | 0.452 |
| 0.00139 | 0.0152 | 0.0535 | 0.166 | 0.463 |
| 0.00130 | 0.0159 | 0.0526 | 0.163 | 0.457 |
| 平均值 | 0.00134 | 0.0156 | 0.0533 | 0.163 | 0.459 |
| 3国标（北京）检验认证有限公司 | 0.00143 | 0.0147 | 0.0544 | 0.160 | 0.450 |
| 0.00137 | 0.0152 | 0.0543 | 0.163 | 0.451 |
| 0.00145 | 0.0164 | 0.0543 | 0.155 | 0.454 |
| 0.00151 | 0.0162 | 0.0524 | 0.159 | 0.447 |
| 0.00132 | 0.0153 | 0.0541 | 0.162 | 0.449 |
| 0.00133 | 0.0149 | 0.0528 | 0.164 | 0.452 |
| 0.00144 | 0.0158 | 0.0543 | 0.155 | 0.451 |
| 平均值 | 0.00141 | 0.0155 | 0.0538 | 0.160 | 0.451 |
| 4北矿检测技术有限公司 | 0.00131 | 0.0134 | 0.0579 | 0.151 | 0.475 |
| 0.00130 | 0.0127 | 0.0577 | 0.153 | 0.463 |
| 0.00124 | 0.0120 | 0.0605 | 0.148 | 0.446 |
| 0.00140 | 0.0134 | 0.0540 | 0.138 | 0.460 |
| 0.00120 | 0.0145 | 0.0564 | 0.146 | 0.469 |
| 0.00132 | 0.0120 | 0.0558 | 0.150 | 0.460 |
| 0.00131 | 0.0132 | 0.0602 | 0.143 | 0.456 |
| 平均值 | 0.00130 | 0.0130 | 0.0575 | 0.147 | 0.461 |
| 5昆明冶金研究院 | 0.00120 | 0.0148 | 0.0585 | 0.145 | 0.451 |
| 0.00131 | 0.0152 | 0.0590 | 0.150 | 0.452 |
| 0.00132 | 0.0145 | 0.0601 | 0.148 | 0.455 |
| 0.00150 | 0.0155 | 0.0605 | 0.148 | 0.449 |
| 0.00138 | 0.0140 | 0.0610 | 0.152 | 0.448 |
| 0.00148 | 0.0155 | 0.0599 | 0.147 | 0.453 |
| 0.00146 | 0.0142 | 0.0603 | 0.153 | 0.449 |
| 平均值 | 0.00135 | 0.0148 | 0.0599 | 0.149 | 0.451 |
| 6国家再生有色金属橡塑检测中心（安徽） | 0.00129 | 0.0147 | 0.0649 | 0.145 | 0.455 |
| 0.00132 | 0.0153 | 0.0668 | 0.148 | 0.461 |
| 0.00121 | 0.0155 | 0.0653 | 0.150 | 0.456 |
| 0.00135 | 0.0151 | 0.0642 | 0.155 | 0.451 |
| 0.00133 | 0.0149 | 0.0655 | 0.148 | 0.446 |
| 0.00126 | 0.0155 | 0.0660 | 0.152 | 0.459 |
| 0.00128 | 0.0150 | 0.0650 | 0.154 | 0.456 |
| 平均值 | 0.00129 | 0.0151 | 0.0654 | 0.150 | 0.454 |

表2 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 实验室1 | 0.00133 | 0.0157 | 0.0535 | 0.1638 | 0.4538 |
| 实验室2 | 0.00134 | 0.0156 | 0.0533 | 0.1634 | 0.4591 |
| 实验室3 | 0.00141 | 0.0155 | 0.0538 | 0.1597 | 0.4506 |
| 实验室4 | 0.00130 | 0.0130 | 0.0575 | 0.1470 | 0.4613 |
| 实验室5 | 0.00138 | 0.0148 | 0.0599 | 0.1490 | 0.4510 |
| 实验室6 | 0.00129 | 0.0151 | 0.0654 | 0.1503 | 0.4549 |

表3 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 实验室1 | 0.000074 | 0.000317 | 0.000890 | 0.002442 | 0.002228 |
| 实验室2 | 0.000059 | 0.000445 | 0.000968 | 0.003384 | 0.004929 |
| 实验室3 | 0.000069 | 0.000648 | 0.000833 | 0.003638 | 0.002225 |
| 实验室4 | 0.000063 | 0.000885 | 0.002340 | 0.005164 | 0.009268 |
| 实验室5 | 0.000109 | 0.000609 | 0.000870 | 0.002828 | 0.002517 |
| 实验室6 | 0.000047 | 0.000305 | 0.000836 | 0.003592 | 0.005014 |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=6，科克伦检验5%临界值为0.445，1%临界值为0.520（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 |
| Smax值 | 0.000109305 | 0.00088452 | 0.002339516\*\*\* | 0.00516398 | 0.009268482 |
| ∑S2 | 0.000000032 | 0.000001965 | 0.000009352 | 0.000078228 | 0.000151588 |
| C | 0.37212 | 0.39808 | 0.58527 | 0.34089 | 0.51670 |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | Y |
| C临界 | 5%临界值为0.445，1%临界值为0.520 | | | | |

柯克伦检验的结果，实验室4的水平3为离群值，舍去不用；水平5为歧离值，留用。

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 |
| 均值的平均值 | 0.00134 | 0.01496 | 0.05724 | 0.15553 | 0.45510 |
| 均值的标准差 | 4.53E-05 | 0.0010017 | 0.0047825 | 0.007622 | 0.004317646 |
| 最大均值 | 0.00141 | 0.0157 | 0.0654 | 0.1638 | 0.4613 |
| 最小均值 | 0.00129 | 0.0130 | 0.0533 | 0.1470 | 0.4506 |
| Gmax | 1.4429952 | 0.6996776 | 1.7029208 | 1.0873665 | 1.431756704 |
| Gmin | 1.111393 | 1.93092 | 0.8203673 | 1.1191725 | 1.04975439 |
| G临界值 | 实验室数p=6时，G临界值：上1%点时为1.973；上5%点时为1.887。 | | | | |

格拉布斯检验显示，无离群值。

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 |
| mj | 0.0013412 | 0.015072 | 0.056632 | 0.15682 | 0.455226891 |
| Srj2 | 1.12085E-09 | 8.918E-07 | 2.161E-05 | 5.84163E-05 | 1.49066E-05 |
| SRj2 | 6.32298E-09 | 1.187E-06 | 2.304E-05 | 7.06671E-05 | 3.78288E-05 |

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 |
| m | 0.00134 | 0.0151 | 0.057 | 0.157 | 0.455 |
| r | 0.0002 | 0.0015 | 0.004 | 0.010 | 0.0134 |
|  | | | | | |
| m | 0.00134 | 0.0151 | 0.057 | 0.157 | 0.455 |
| R | 0.0003 | 0.0031 | 0.008 | 0.0205 | 0.027 |