**粗锌化学分析方法**

**第8部 分：锡量的测定**

**原子荧光光谱法**

 **编制说明**

1 任务来源

根据工业和信息化部办公厅“关于印发2016年第二批行业标准制修订计划的通知”（工信厅科[2016]58号）及2017年第一批行业标准制修订计划的通知（工信厅科[2017]40号）的会议精神，《粗锌化学分析方法》行业标准由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司负责起草，项目编号：2016-0219T～0226T-YS、2017-0140T～0142T-YS计划于2018～2019年完成。

2016年全国有色金属标准化技术委员会下达了《粗锌化学分析方法》行业标准的起草任务，根据计划2016年7月12日～14日在陕西宝鸡举行了全国有色金属标准化技术委员会任务落实会议，在会上对《粗锌化学分析方法》系列行业标准进行了讨论和任务落实。华南理工、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、对《粗锌化学分析方法》系列行业标准中的第8部分《锡量的测定—原子荧光光谱法》进行共同起草，广东省韶关市质量计量监督检测所为一验单位、北矿检测技术有限公司、北京有色、国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心为二验单位。

2 工作过程

 2016年7月12～14日在在陕西宝鸡召开了标准任务落实会，根据会议纪要的要求，锡量的测定，采用原子荧光光谱法，测定范围定为0.0015%～0.50%。

2017年5月18～20日在广东韶关召开了标准预审会议，参加会议有深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、华南理工、广东省韶关市质量计量监督检测所、湖南有色金属研究院、广东省工业分析检测中心、河南豫光锌业有限公司、湖南有色地质勘查研究院、广西壮族自治区冶金产品质量检验站、北矿检测技术有限公司、国标(北京)检验认有限公司、国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心等多家单位多名代表和与会专家

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

 粗锌是锌金属精炼重要原料，锌金属在工业上用途很广，世界上约有一半以上的锌用于钢铁制品防锈镀锌工业，此外，大量的锌可以用来制造干电池和黄铜、青铜、铸造合金、抗磨合金等多种合金。锡在锌金属材料中是一种有害杂质。因此准确分析样品锡含量尤其重要。目前为止，粗锌的分析检测，国内外没有统一的标准，根据近年来生产、贸易及分析技术发展等要求，很有必要及时制定《粗锌化学分析方法》系列行业标准分析方法，为我国锌冶炼行业粗锌产品检验和质量异议的处理，提供标准方法和技术支持。

我国现行的GB/T 12681.x-2004 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，由于粗锌杂质元素含量复杂，因此该系列标准不能满足粗锌生产和贸易检测需求。

原子荧光光谱法在测定锌中锡有更高灵敏度的优势是锡元素检测常用分析方法，技术上稳定可靠，在国内外被广泛使用，适合作为粗锌中锡量测定的标准方法。同时，国内的原子荧光光谱仪在有色金属行业内普及范围广，易于获得，实用性强。因此，以此制定科学完善的分析标准，在生产、贸易过程中对杂质元素进行规范的检测和有效的质量控制，对锌产业的发展有积极的促进作用和长远的现实意义。

但是，在试验过程中发现原子荧光光谱法测定锡有Zn、As、Sb、Al、Cu、Ni、Fe等多种元素的干扰。干扰程度与不同生产厂家不同型号的仪器有所不同。例如：对于粗锌中锌基体的干扰，吉天AFS-933型Zn>2mg/50mL就有较大负干扰，海光AFS-9700型Zn>5mg/50mL有正干扰，有同行论文显示海光AFS-2201型Zn<100mg/50mL无干扰。因此我们进行了方案1：锌基体匹配法和方案2：在EDTA存在的氨性溶液中，以硫酸铍为载体共沉淀锡，使其与包括锌基在内的大部分杂质分离后再测定的方法和方案3：电感耦合等离子体原子发射光谱法（AFS-AES）三种方法。经过结果比对，得出结论，三种方法锡测定结果一致，但考虑到硫酸铍是强致癌物以及分析流程长，而且对分析操作人员有较高要求而选用锌基体匹配法，其它干扰杂质因为含量较低而采取减少称样量或稀释的办法消除。该方法简便快捷，对操作人员要求不高，适合更多实验室操作的优势。

1. 国内外有关工作情况

原子荧光光谱法分析是20世纪60年代中期发展起来的一种新的痕量元素分析方法。该方法具有灵敏度高，谱线简单、干扰少、重现性好、线性范围宽、仪器装置简单、操作方便、分析速度快等优点。目前已广泛应用于地质、冶金、有色、环保、商检、医学等领域As、Sb、Sn、Bi、Hg、Se、Te等元素的测定。70年代初，生成氢化物的古老方法重新引起了人们的关注。这种方法是利用还原剂将溶液中的待测元素还原为气态氢化物。由于发生氢化物的过程即是一个待测元素的分离富集过程，产生的氢化物又易于分解，这种于原子吸收、原子荧光等检测手段结合起来，能够获得很高的灵敏度和检出限。

我国的科技工作者从70年代开始研制原子荧光的商品仪器至今，30多年来，氢化物——原子荧光的制造技术和应用水平，迄今为止我国仍然居于国际领先地位。在我国得到普及和推广，已经建立了卫生防疫、水质分析等系统的国家标准及一些部标、行标和地方标准。成为实验室常规分析仪器之一。

对于金属或合金中杂质的测定，由于被测组分为微量或痕量，基体对被测组分会产生较大干扰，需要采取一定手段对待测元素分离富集后测定。目前测定锌及锌合金中锡，有电感耦合等离子体发射光谱法和分光光度法。由于这些方法的选择性及灵敏度受到限制，干扰难于消除，因此，研究快速、简便、高灵敏度测定痕量或微量锡的分析方法具有重大意义。虽然在测定锌中锡时，若采用原子荧光光谱法会有更高的灵敏度。但由于锌容易形成氢化物而必须采取一定的措施减少这种干扰。所以我们进行锌基体匹配消除干扰，通过和铍共沉淀法以及ICP法进行结果比对，取得了满意效果。

本法对测定条件和测定方法进行系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成行业标准。

6 标准适用范围

本部分适用于粗锌中锡量的测定。测定范围0.0015%～0.50%。

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

由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司提供了5个水平的样品。

8.2 精密度试验

在精密度试验方面，5个实验室（见表2）对5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2 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 | 广东韶关市质量计量监督检测所 |
| 3 | 华南理工 |
| 4 | 国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心 |
| 5 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 6 | 北矿检测技术有限公司 |

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3数据采用线性内插法求得：

表3 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSn/%* | 0.00151  | 0.0090  | 0.054  | 0.17  | 0.36  |
| *r/%* | 0.00022 | 0.0015 | 0.004 | 0.019 | 0.031 |

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4数据采用线性内插法求得：

表4 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSn/%* | 0.00151  | 0.0090  | 0.054  | 0.17  | 0.36  |
| *R/%* | 0.00022 | 0.0015 | 0.004 | 0.019 | 0.031 |

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8部 分：锡量的测定 原子荧光光谱法》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。

 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

 2018年03月02日

附件1：试验报告

附件2：数据汇总处理表

附件3：意见汇总

附件1：试验报告

**粗锌化学分析方法**

**第8部分：锡量的测定 原子荧光光谱法**

**1 范围**

本部分规定了粗锌中锡的测定方法。

本部分适用于粗锌中锡含量的测定。测定范围:0.0015%-0.50%

**2 方法提要**

试样用盐酸、硝酸分解，于30g/L酒石酸-2%盐酸介质中，以硼氢化钾为还原剂，酒石酸-盐酸为载流液。由载气（氩气）将氢化物带入石英原子化器中原子化。于原子荧光光谱仪上测量试料的荧光强度，以标准曲线法计算锡量。

**3 试剂**

除非另有说明，分析中仅使用确认为分析纯的试剂，所用水均为蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.1金属锡（ω>99.95%)

3.2氢氧化钾(GR)

3.3硼氢化钾(GR)

3.4酒石酸(GR)

3.5盐酸（ρ1.19g/mL）

3.6硝酸（ρ1.42g/mL）

3.7氢氧化钠溶液（500g/L）

3.8 锌基体溶液(10mg/ mL):称取1.0000 g金属锌（ωZn >99.999%,ωSn <0.0001%,），置于250mL烧杯中，加入15mL硝酸（3.6），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，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含10 mg锌。

3.9对硝基酚溶液（1g/L））

3.10还原剂（20g/L硼氢化钾+2g/L氢氧化钾溶液）：称取1.0g氢氧化钾(3.2)置于烧杯中，用少量水溶解：称取10.0g硼氢化钾(3.3)放入氢氧化钾溶液中，溶解后用水稀释至500mL,此溶液用时现配。(还原剂配比可根据仪器的生产厂家和型号不同而进行配制).

3.11酒石酸-盐酸溶液（30g/L酒石酸-2%盐酸）：称取30g酒石酸（3.4）溶解于水中，以对硝基酚溶液（3.9）为指示剂，用氢氧化钠溶液（3.7）调节至溶液刚变黄色，用盐酸（3.5）调至恰变无色后，补加盐酸（3.5）20mL，以水定容至1000mL.

3.12锡标准贮存溶液:准确称取0.2000g金属锡（3.1）,于200mL烧杯中，加入25mL盐酸（3.5）,加盖表面皿（最好放置过夜），待锡溶解完全后再加入50mL盐酸（3.5），将溶液转移至1000mL容量瓶中，以水定容，混匀。此溶液1 mL含200ug锡。

3.13锡标准溶液:移取5.00mL锡标准贮存溶液（3.12）在1000mL容量瓶中，补加10mL盐酸（3.5），水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1ug锡。

3.14锡标准溶液:移取25.00mL锡标准贮存溶液（3.13）在100mL容量瓶中，补加10mL盐酸（3.5），水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含0.25ug锡。

**4 仪器和材料**

原子荧光光谱仪，附锡特种空心阴极灯

氩气（>99.99%）：屏蔽气和载气

**5 试样**

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

**6分析步骤**

6.1试料

用四分法按筛上、筛下比例称取试料量 2.5000g，精确至0.0001g。

6.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

6.3 空白试验

称取2.500g高纯锌（ωZn >99.99%,ωSn <0.0001%,）随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1将试料（6.1）置于300mL烧杯中，吹少量水在试样上,盖上表皿，缓慢加入15mL盐酸（3.5），低温溶解20min左右，加入5mL硝酸(3.6)，于低温处加热使试样溶解至清亮，吹洗表面皿及杯壁，加热煮沸驱除氮氧化物，取下，冷却，用水定容至250mL容量瓶，混匀。按表1分取试液，以酒石酸-盐酸溶液（3.11）定容至刻度，摇匀。

 表1试液分取量及定容体积

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 锡质量分数 /% | 分取体积/mL | 定容体积/mL | 再次分取体积/mL | 再次定容体积/mL | 工作曲线 |
| 0.0015～0.010 | 2 | 50 | / | / | A |
| >0.010～0.05 | 1 | 50 | / | / | B |
| >0.05～0.20 | 10 | 100 | 2 | 50 | C |
| >0.20～0.50 | 2 | 100 |

6.4.2将仪器调整至最佳工作条件，在还原剂（3.10）和载流（3.11）的带动下，在原子荧光光谱仪上测量试液的荧光强度，减去随同试料空白试验溶液的荧光强度，从对应的工作曲线上查出锡的质量。

6.5工作曲线的绘制

6.5.1 工作曲线A：分别准确移取0mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL锡标准工作溶液（3.14）置于一组50mL容量瓶中，分别加入2.0 mL锌基体溶液（3.8），以酒石酸-盐酸溶液（3.11）定容至刻度，摇匀。该标准溶液所对应的锡的浓度为0、5.00μg/L、10.00μg/L、20.00μg/L、30.00μg/L、40.00μg/L。

在与测量试液（6.4.2）相同条件下，测量系列标准溶液的荧光强度，减去“零”浓度溶液的荧光强度，以锡的质量浓度为横坐标，相应的荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线A。

6.5.2 工作曲线B：分别准确移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL锡标准工作溶液（3.13）置于一组50mL容量瓶中，分别加入1.0 mL锌基体溶液（3.8），以酒石酸-盐酸溶液（3.11）定容至刻度，摇匀。该标准溶液所对应的锡的浓度为0、20.00μg/L、40.00μg/L、60.00μg/L、80.00μg/L、100.00μg/L。

在与测量试液（6.4.2）相同条件下，测量系列标准溶液的荧光强度，减去“零”浓度溶液的荧光强度，以锡的质量浓度为横坐标，相应的荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线B。

6.5.3工作曲线C：分别准确移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL锡标准工作溶液（3.13）置于一组50mL容量瓶中，以酒石酸-盐酸溶液（3.11）定容至刻度，摇匀。该标准溶液所对应的锡的浓度为0、20.00μg/L、40.00μg/L、60.00μg/L、80.00μg/L、100.00μg/L。

在与测量试液（6.4.2）相同条件下，测量系列标准溶液的荧光强度，减去“零”浓度溶液的荧光强度，以锡的质量浓度为横坐标，相应的荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线C。

**7. 分析结果的计算**

锡含量以锡的质量分数wSn计，数值以%表示，按公式（1）计算：

 　

………..(1)

*W*Sn（%）=

式中：

*ρ*—— 自工作曲线上查得锡的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ0* ——空白溶液中锡的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V0* ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V1* ——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V3* ——二次分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V2* ——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V4* ——二次定容体积，单位为毫升（mL）；

*m0* ——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位有效数字。

**二结果与讨论**

**1. 仪器测定条件(海光AFS-9700原子荧光光度计)**

**1.1 仪器最佳工作条件的选择**

 在不同的仪器参数条件下，测定系列锡标准溶液的荧光强度，以确定仪器最佳的工作条件。

 分别移取2mL、4mL锡标准溶液（3.13）于两个50mL容量瓶中，以酒石酸-盐酸溶液（3.11）稀释至刻度，混匀。放置30 min，在原子荧光光谱仪上，以氩气为载气和屏蔽气，硼氢化钾溶液为还原剂，按拟定的仪器工作条件，分别测量锡的荧光强度。同时进行空白试验。

通过实验，确定锡的测定的最佳仪器条件，结果见表4。

（注：仪器型号不同，仪器的最佳工作条件不一样，各家可以根据自家仪器选择最佳工作条件）

表4 仪器最佳工作条件

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 仪器条件 | 参数 | 仪器条件 | 参数 |
| 负高压 | 300V | 载气流量 | 400mL/min |
| 灯电流 | 80mA | 屏蔽气流量 | 1000mL/min |
| 原子化器高度 | 10mm | 读数时间 | 7.0s |
| 原子化器温度 | 200℃ | 延迟时间 | 0.5s |

**1.2测定条件的选择**

1.2.1酸的种类和浓度的影响

 因为Sn形成氢化物的酸度范围较窄，要求严格控制标样的介质酸度及消解后的样品酸度。根据资料显示，酒石酸作为掩蔽剂的同时还充当了缓冲剂的作用，是应用范围最广，稳定时间最长的掩蔽剂和缓冲剂。所以本实验在酒石酸浓度(3%)一致的前提下进行了盐酸酸度的实验。同时考虑到样品中可能残余了少量硝酸，试验了硝酸的干扰， 结果如下表5。

 表 5 盐酸浓度试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酒石酸3%+（HCl浓度） | 1%HCl | 1.5% HCl | 1.8% HCl | 2% HCl | 3% HCl | 4% HCl | 5% HCl | 2% HCl +4滴HNO3 |
| 40 ng/mLSn荧光强度 | 11 | 410 | 435 | 429 | 436 | 438 | 445 | 431 |
| 80 ng/mLSn荧光强度 | 80 | 839 | 856 | 873 | 894 | 850 | 865 | 872 |

 以上数据表明,考虑±5%的仪器测定误差,少量残余硝酸不干扰测定。盐酸酸度1.5%~5%之间，Sn荧光强度区别不大, (在吉天AFS-933仪器上，盐酸酸度1.0%~5%之间，Sn荧光强度区别不大)。兼顾不同仪器，本实验选择盐酸酸度为2%。

1.2.2本实验进行了以下三种体系为载流液,数据如下表6

 表6 载流液的比对

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 30g/L酒石酸-2%HCl | 30g/L酒石酸-30g/L硫脲-2%HCl | 30g/L酒石酸-30g/L硫脲-10g/L抗坏血酸-2%HCl |
| 40 ng/mLSn荧光强度 | 420 | 308 | 421 |
| 80 ng/mLSn荧光强度 | 868 | 629 | 844 |
| 1#样—(Sn%) | 0.0015 | 0.0017 | 0.0014 |
| 3#样—(Sn%) | 0.0562 | 0.0547 | 0.0448 |

从上表可以看出这三种，加30g/L酒石酸-30g/L硫脲-2%HCl体系，灵敏度略微降低，同步测定标准溶液，所得结果基本一致；30g/L酒石酸-30g/L硫脲-10g/L抗坏血酸-2%HCl体系，灵敏度相差不大，但是同步测定标准溶液，所得结果偏低，同时考虑到加入抗坏血酸稳定时间短，因此本实验选用30g/L酒石酸-2%HCl体系。

1.2.3还原剂浓度的影响

本实验选择以下几种还原剂浓度进行比对.数据如下表。

 表7 还原剂与稳定剂配比

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 还原剂浓度 | 10g/LKBH4-1g/LKOH | 10g/LKBH4-5g/LKOH | 20g/LKBH4-5g/LKOH |
| 40 ng/mLSn的荧光强度 | 410 | 441 | 522 |
| 80 ng/mLSn的荧光强度 | 826 | 843 | 1068 |

以上数据表明：还原剂为20g/LKBH4-5g/LKOH,此时荧光值趋于稳定且获最高灵敏度,所以本方法采用硼氢化钾浓度为20g/L.氢氧化钾浓度为5g/L。(此还原剂浓度配比可能因为仪器生产厂家和仪器型号的不同而有所不同，可自行调节配比以达到最佳测定状态。)

1.3工作曲线的绘制

兼顾溶液中高低含量不同，绘制3条工作曲线。

1.3.1曲线A：分别准确移取0mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL锡标准工作溶液（3.14）置于一组50mL容量瓶中，分别加入2.0 mL锌基体溶液（3.8），以酒石酸-盐酸溶液（3.11）定容至刻度，摇匀。该标准溶液所对应的锡的浓度为0、5.00μg/L、10.00μg/L、20.00μg/L、30.00μg/L、40.00μg/L。

在与测量试液（6.4.2）相同条件下，测量系列标准溶液的荧光强度，减去“零”浓度溶液的荧光强度，以锡的质量浓度为横坐标，相应的荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线A。

1.3.2曲线B：分别准确移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL锡标准工作溶液（3.13）置于一组50mL容量瓶中，分别加入1.0 mL锌基体溶液（3.8），以载流定容至刻度，摇匀。该标准溶液所对应的锡的浓度为0、20.00μg/L、40.00μg/L、60.00μg/L、80.00μg/L、100.00μg/L。

在与测量试液（6.4.2）相同条件下，测量系列标准溶液的荧光强度，减去“零”浓度溶液的荧光强度，以锡的质量浓度为横坐标，相应的荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线B。

1.3.3曲线C：分别准确移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL锡标准工作溶液（3.13）置于一组50mL容量瓶中，以载流定容至刻度，摇匀。该标准溶液所对应的锡的浓度为0、20.00μg/L、40.00μg/L、60.00μg/L、80.00μg/L、100.00μg/L。

在与测量试液（6.4.2）相同条件下，测量系列标准溶液的荧光强度，减去“零”浓度溶液的荧光强度，以锡的质量浓度为横坐标，相应的荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线C。

 表8工作曲线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 工作曲线A | 工作曲线B | 工作曲线C |
| 锡标准浓度(μg/L） | 荧光值 | 锡标准浓度(μg/L） | 荧光值 | 锡标准浓度(μg/L） | 荧光值 |
| 0 | 41 | 0 | 17 | 0 | 0 |
| 5 | 142 | 20 | 325 | 20 | 302 |
| 10 | 223 | 40 | 664 | 40 | 643 |
| 20 | 376 | 60 | 983 | 60 | 950 |
| 30 | 536 | 80 | 1279 | 80 | 1241 |
| 40 | 692 | 100 | 1602 | 100 | 1576 |
| 相关系数：R² = 0.9992线性方程：y = 16.143x + 50.828 | 相关系数：R² = 0.9997 线性方程：y = 15.866x + 18.381 | 相关系数：R² = 0.9996 线性方程：y = 15.72x - 0.6667 |

由表6可见，锡的三条工作曲线的相关系数R²>0.9990，满足分析的要求。

1.4 元素检出限和定量下限的确定

按1.3.1工作曲线配制的空白溶液，对空白溶液连续测定11次，计算标准偏差，以3倍的标准偏差/斜率为检出限，10倍的标准偏差/斜率为方法的测定下限，结果见表4。数据显示，各元素的检出限均能满足方法中的最低浓度要求。

 表9仪器检出限和方法的检测下限

|  |  |
| --- | --- |
|  元素 | Sn |
|  检出限 | 0.3441ug/L |
|  方法测定下限 | 1.147ug/L |

**2.试样分解方法的选择**

 合金在工业上的用途很广，世界上约有一半以上的锌用于镀锌工业，此外，大量的锌可以用来制造干电池和黄铜、青铜、铸造合金、抗磨合金等多种合金。锡在锌及锌合金材料中是一种有害杂质，因此准确分析样品锡含量很重要。样品的分解是否完全是能否准确测定锡元素的关键。取试样1#、3#、4#、5#，合成样品（高纯锌2.5g+5mg Sn\ As\ Sb\ Ge），试验了以下两种样品处理方案：

方案一：称取2.5g（精确至0.0001g）试样于250mL烧杯中吹少量水，盖上表皿，加入1g左右酒石酸加热，待酒石酸溶解后分次加入15mL硝酸溶至清亮。

试验现象及结果：样品溶解至清亮。加入酒石酸是为了防止锑、锡的水解。

方案二：称取2.5g（精确至0.0001g）试样于250mL烧杯中，盖上表皿，分次加入15mL盐酸低温加热20分钟，再加入5mL硝酸，低温加热溶解至试样清亮。

试验现象及结果：样品清亮。砷、锑、锗在氯化物状态下部分挥发损失，部分减少原子荧光测定锡的测定干扰。结果如表10

 表10样品溶解试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 |  Sn |  As |  Sb |  Ge |
| 硝酸+酒石酸 | 盐酸+硝酸 | 硝酸+酒石酸 | 盐酸+硝酸 | 硝酸+酒石酸 | 盐酸+硝酸 | 硝酸+酒石酸 | 盐酸+硝酸 |
| 1#  | 0.0013 | 0.0014 | 0.024 | 0.0028 | 0.047 | 0.020 | 0.025 | 0.001 |
| 3#  | 0.052 | 0.053 | 0.049 | 0.011 | 0.014 | 0.0048 | 0.001 | 0.001 |
| 4#  | 0.086 | 0.088 | 0.33 | 0.012 | 0.11 | 0.037 | 0.19 | 0.004 |
| 5#  | 0.36 | 0.35 | 0.062 | 0.015 | 0.15 | 0.13 | 0.43 | 0.024 |
| 合成样品（高纯锌1g+5.0mg Sn\ As\ Sb\ Ge） | 5.00mg | 4.98mg | 4.96mg | 1.06 mg | 5.02mg | 4.07mg | 4.92 mg | 0.06 mg |

实验结果表明，锌在电化序中位于比较活泼的位置，易溶于酸。上述两方案都可以使粗锌样品溶解完全。但在盐酸溶解20min后再加硝酸溶解试验中，最大存在量（Sn\ As\ Sb\ Ge）5.0mg试验中，大部分锗已挥发完全，约70%以上的砷已挥发。考虑到原子荧光测定锡时锗、砷都有干扰，尤其砷干扰最大，因此在样品溶解试验中，选择方案二，可以挥发除去部分元素，消除部分干扰影响。

**3基体及共存离子的干扰**

粗锌中主要元素有Zn、Pb、Cu、Fe、Sb、As、Sn、Cd、Al、In、Ge等11种， 下面分别对这11种元素进行干扰实验。

3.1 锌基体对所测元素的影响

按照实验方法，在Sn标准溶液中加入不同含量锌基体溶液，于原子荧光光谱仪测其荧光值，结果看表下表

 表11 锌基体对锡的干扰

|  |  |
| --- | --- |
|  | Zn基体加入量/mg/50mL |
|  | 0 | 2.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 |
| 0 ug/L Sn的荧光强度 | 0 | 6 | 10 | 34 | 46 |
| 5.0 ug/L Sn的荧光强度 | 75 | 76 | 93 | 110 | 148 |
| 10.0 ug/L Sn的荧光强度 | 157 | 161 | 177 | 184 | 209 |
| 20.0 ug/L Sn的荧光强度 | 325 | 318 | 317 | 356 | 358 |
| 40.0 ug/L Sn的荧光强度 | 621 | 625 | 638 | 646 | 646 |
| 60.0 ug/L Sn的荧光强度 | 918 | 937 | 910 | 920 | 936 |

由表11数据可看出，考虑±5%的测定误差，

a）当测定溶液中锡含量<40.0 ug/L时，锌基体≥10mg/50 mL对所测锡有一定的影响。

b）当测定溶液中锡≥40.0 ug/L时，锌基体≤20mg/50 mL,其锌基体的干扰可忽略不计。

但是在吉天AFS-933仪器上:

锡≥40.0 ug/L时， 10mg/50 mL≤锌基体≤20mg/50 mL,其锌基体的干扰比海光9700干扰略大。因此兼顾不同仪器型号，将标准溶液分成3组:

**标准溶液A**: 样品中锡含量<0.010%时，在标准溶液中加入与测定试样溶液等量的锌基体20mg/50 mL，以消除锌基体的干扰；

**标准溶液B**: 样品中0.01%≤锡含量<0.050%时，在标准溶液中加入与测定试样溶液等量的锌基体10mg/50 mL，以消除锌基体的干扰；

**标准溶液C**：样品中锡含量≥0.05%时，测定液中，锌基体≤2mg/50 mL,锌基体的干扰可忽略不计，直接用纯标准溶液。

3.2 共存元素的干扰

粗锌主要杂质成分最高含量为：铅5%、镉2.0%、铜0.5%、锑0. 5%、砷0.5%、铝0. 5%、铁0.5%、锗0.5%、铟0.5%。锗在盐酸介质中绝大部分挥发除去，砷大部分挥发除去，本实验以最大残余0.25%计。

根据资料显示：测定溶液中，大量铜、砷、锑、铝存在，也能形成氢化物，干扰测定。本实验在载流液加入少许酒石酸，消除铝的干扰。将仪器灵敏度提高，尽量稀释样品溶液，以便降低测定液中干扰离子的浓度。

当样品中锡含量<0.010%时，实验了50mL测定溶液中杂质元素可能存在的最大量：

铅1.00mg、镉0.40mg、铜0.10mg、锑0.10mg、砷0.05 mg、铝0.10mg、铁0.10mg、锗0.10mg、铟0.10mg。

 表12 杂质元素对锡的干扰情况

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 杂质元素 | 加入量/mg/50mL | Sn10ng/ mL+Zn20mg/50 mL | Sn40ng/ mL+ Zn 基体20mg/50 mL |
| 荧光值 | 回收率/% | 荧光值 | 回收率/% |
|  | 0 | 208 | 100.0 | 631 | 100.00 |
| As | 0.05 | 199 | 95.7 | 623 | 98.7 |
| Sb | 0.10 | 195 | 93.8 | 646 | 102.4 |
| Fe | 0.10 | 202 | 97.1 | 650 | 103.0 |
| In | 0.10 | 197 | 94.7 | 629 | 99.7 |
| Cu | 0.10 | 215 | 103.3 | 657 | 104.1 |
| Pb | 0.50 | 211 | 101.4 | 643 | 101.9 |
| Pb | 1.00 | 206 | 99.0 | 653 | 103.5 |
| Cd | 0.40 | 203 | 97.6 | 650 | 103.0 |
| Al | 0.10 | 198 | 95.2 | 661 | 104.8 |
| 上述元素混合加入 | 204 | 98.1 | 635 | 100.6 |

 从表12的结果可以看出，通过提高灵敏度，放大稀释倍数，降低测定液中杂质元素的存在量，上述杂质元素可能存在的最大量不干扰测定。

当样品中锡含量>0.010%时，50mL测定液中杂质存在量更低，不干扰测定。

**4 样品分析**

4.1方法精密度

 表13 精密度表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | 1# | 2#（新找的样品） | 3# | 4# | 新4#（4#+2mgSn） | 5# |
| 1 | 0.0015 | 0.0089 | 0.0548 | 0.095 | 0.175  | 0.368 |
| 2 | 0.0014 | 0.0094 | 0.0544 | 0.103 | 0.163  | 0.366 |
| 3 | 0.0017 | 0.009 | 0.0531 | 0.092 | 0.186  | 0.353 |
| 4 | 0.0016 | 0.0095 | 0.0563 | 0.0892 | 0.168  | 0.352 |
| 5 | 0.0014 | 0.0094 | 0.0545 | 0.0945 | 0.183  | 0.365 |
| 6 | 0.0017 | 0.0097 | 0.0531 | 0.0918 | 0.176  | 0.353 |
| 7 | 0.0016 | 0.0108 | 0.0536 | 0.095 | 0.181  | 0.338 |
| 8 | 0.0015 | 0.0098 | 0.0573 | 0.099 | 0.167  | 0.352 |
| 9 | 0.0016 | 0.0089 | 0.0573 | 0.101 | 0.172  | 0.362 |
| 10 | 0.0015 | 0.0094 | 0.0562 | 0.093 | 0.170  | 0.346 |
| 11 | 0.0014 | 0.0087 | 0.0547 | 0.097 | 0.164  | 0.339 |
| 平均值 | 0.00154  | 0.00941  | 0.05503  | 0.09550  | 0.173  | 0.35400  |
| SD | 0.000107  | 0.000553  | 0.001465  | 0.003982  | 0.007371  | 0.009909  |
| RSD | 6.951  | 5.882  | 2.663  | 4.169  | 4.256  | 2.799  |
| ICP结果 | 0.0015 | 0.0091 | 0.0546 | 0.0930 | 0.172 | 0. 359 |

4.2加标回收实验

选取1#、3#、5#试样，加入一定量的标准溶液，按照本标准所规定处理样品，进行加标回收实验，分析结果见表14。

 表14加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Sn含量/ ug | 加入量/ug | 测定量/ug | 回收率/% |
| 1# | 3.75 | 20.00 | 56.21 | 93.55 |
| 40.00 | 74.53 | 92.58 |
| 60.00 | 98.62 | 101.87 |
| 3# | 1375.00 | 500.00 | 1846.06 | 94.21 |
| 1000.00 | 2302.32 | 92.73 |
| 1500.00 | 2902.36 | 101.82 |
| 5# | 8850.00 | 4000.00 | 12694.32 | 96.11 |
| 6000.00 | 15021.36 | 102.86 |
| 8000.00 | 16623.89 | 97.17 |
|  |

由表14可见，加标回收率介于92.58%～102.86%之间，表明该方法的回收效果较好。

**5. 研究结论**

试样用盐酸、硝酸分解，可挥发除去一部分杂质元素，如砷、锗、锑的干扰。通过基体匹配，可消除锌基体对粗锌中低含量锡测定的影响。 通过提高仪器的灵敏度，加大样品稀释倍数，可消除粗锌中其他残余杂质元素的干扰。该方法操作简便、快速、准确.回收率为92.58%～102.86%之间，相对标准偏差（RSD）为2.66%～6.95% 。 用于粗锌产品中0.0015%~0.50%的锡分析，结果满意。

附件2：

**粗锌化学分析方法**

**第8部 分：锡量的测定 原子荧光光谱法**

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8部 分：锡量的测定 原子荧光光谱法》中锡量测定方法的重复性与再现性，6个实验室对6个水平的粗锌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

2.1各实验室提供的锡含量实验数据

表1 各实验室提供的锡含量实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 新水平4 | 水平5 |
| 1中金岭南 | 0.0015 | 0.0089 | 0.0548 | 0.0848 | 0.175  | 0.368 |
| 0.0014 | 0.0094 | 0.0544 | 0.0873 | 0.163  | 0.366 |
| 0.0017 | 0.0083 | 0.0546 | 0.0851 | 0.186  | 0.353 |
| 0.0016 | 0.0105 | 0.0563 | 0.0892 | 0.168  | 0.352 |
| 0.0014 | 0.0094 | 0.0545 | 0.0925 | 0.183  | 0.365 |
| 0.0017 | 0.0097 | 0.0531 | 0.0918 | 0.176  | 0.353 |
| 0.0016 | 0.0082 | 0.0536 | 0.0930 | 0.181  | 0.338 |
| 0.0015 | 0.0091 | 0.0546 | 0.0851 | 0.167  | 0.359 |
| 0.0016 | 0.0090 | 0.0527 | 0.0895 | 0.172  | 0.330 |
| 0.0018 | 0.0105 | 0.0534 | 0.0862 | 0.170  | 0.366 |
| 0.0017 | 0.0101 | 0.0520 | 0.0898 | 0.164  | 0.375 |
| **平均值** | **0.00159** | **0.00937** | **0.05400** | **0.08857** | 0.173  | **0.3568** |
| 2广东省韶关质量计量监督检测所 | 0.0014 | 0.0092 | 0.0556 | 0.0941 | 0.178 | 0.351 |
| 0.0015 | 0.0091 | 0.0549 | 0.0982 | 0.171 | 0.360 |
| 0.0015 | 0.0092 | 0.0545 | 0.0950 | 0.182 | 0.354 |
| 0.0017 | 0.0090 | 0.0541 | 0.0992 | 0.169 | 0.359 |
| 0.0015 | 0.0093 | 0.0566 | 0.0945 | 0.177 | 0.361 |
| 0.0016 | 0.0094 | 0.0561 | 0.0933 | 0.170 | 0.355 |
| 0.0014 | 0.0096 | 0.0546 | 0.0956 | 0.169 | 0.348 |
| 0.0016 | 0.010 | 0.0558 | 0.0999 | 0.181 | 0.350 |
| 0.0015 | 0.0085 | 0.0579 | 0.101 | 0.174 | 0.358 |
| 0.0013 | 0.0099 | 0.0564 | 0.0963 | 0.168 | 0.346 |
| 0.0014 | 0.0088 | 0.0567 | 0.0984 | 0.175 | 0.349 |
| **平均值** | 0.00149 | 0.00927 | 0.05575 | 0.09689 | 0.1740 | 0.3537 |
| 3华南理工 | 0．0014 |  | 0．0528 | 0．093 |  | 0．372 |
| 0．0016 |  | 0．0551 | 0．095 |  | 0．354 |
| 0．0015 |  | 0．0514 | 0．094 |  | 0．363 |
| 0．0014 |  | 0．0544 | 0．098 |  | 0．358 |
| 0．0015 |  | 0．0518 | 0．091 |  | 0．375 |
| 0．0014 |  | 0．0515 | 0．092 |  | 0．356 |
| 0．0013 |  | 0．0542 | 0．096 |  | 0．349 |
| 0．0016 |  | 0．0525 | 0．090 |  | 0．361 |
|  | 0．0013 |  | 0．0531 | 0．089 |  | 0．353 |
| **平均值** |  |  |  |  |  |  |
| 4国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心 | 0.0015 | 0.0082 | 0.0547 |  | 0.174 | 0.379 |
| 0.0013 | 0.0080 | 0.0552 |  | 0.185 | 0.381 |
| 0.0015 | 0.0085 | 0.0538 |  | 0.162 | 0.362 |
| 0.0014 | 0.0088 | 0.0548 |  | 0.171 | 0.371 |
| 0.0012 | 0.0090 | 0.0536 |  | 0.163 | 0.345 |
| 0.0014 | 0.0092 | 0.0578 |  | 0.158 | 0.353 |
| 0.0015 | 0.0094 | 0.0551 |  | 0.166 | 0.376 |
| 0.0014 |  | 0.0549 |  | 0.170 | 0.366 |
| 0.0015 |  | 0.0550 |  | 0.158 | 0.370 |
| **平均值** | **0.00141** | **0.00873** | **0.05499** |  | **0.1674** | **0.3670** |
| 5国标（北京）检验认证有限公司 | 0.0012 | 0.0091 | 0.0552 |  | 0.166 | 0.344 |
| 0.0013 | 0.0090 | 0.0547 |  | 0.172 | 0.352 |
| 0.0012 | 0.0089 | 0.0547 |  | 0.179 | 0.359 |
| 0.0013 | 0.0085 | 0.0559 |  | 0.182 | 0.358 |
| 0.0015 | 0.0088 | 0.0568 |  | 0.173 | 0.345 |
| 0.0012 | 0.0086 | 0.0551 |  | 0.177 | 0.363 |
| 0.0013 | 0.0093 | 0.0578 |  | 0.171 | 0.352 |
| 0.0014 | 0.0087 | 0.0559 |  | 0.174 | 0.351 |
| 0.0012 | 0.0089 | 0.0569 |  | 0.178 | 0.349 |
| **平均值** | **0.0012** | **0.0089** | **0.0559** |  | **0.175** | **0.353** |
| 6北矿检测技术有限公司 | 0.0022 | 0.0087 | 0.0530 | 0.078 | 0.164 | 0.360 |
| 0.0017 | 0.0086 | 0.0529 | 0.078 | 0.169 | 0.373 |
| 0.0021 | 0.0080 | 0.0494 | 0.078 | 0.164 | 0.349 |
| 0.0019 | 0.0087 | 0.0473 | 0.081 | 0.159 | 0.341 |
| 0.0020 | 0.0088 | 0.0541 |  | 0.162 | 0.324 |
| 0.0020 | 0.0090 | 0.0540 |  | 0.154 | 0.332 |
| 0.0016 | 0.0084 | 0.0520 |  | 0.158 | 0.339 |
| 0.0016 |  |  |  | 0.161 | 0.344 |
| **平均值** | **0.0018** | **0.0086** | **0.0518** | **0.079** | **0.161** | **0.345** |

2.2单元平均值的计算

由表1的数据，计算单元平均值如表2

 表2 单元平均值

|  |
| --- |
| 实验室i |
| 1 | 2 | 3 | 新4 | 5 |
| Sn | 1 | 0.001591  | 0.009373  | 0.054000  | 0.173182  | 0.356818  |
| 2 | 0.001491  | 0.009273  | 0.055745  | 0.174000  | 0.353727  |
| 3 | 0.001444  | 0 | 0.052978  | 0 | 0.360111  |
| 4 | 0.001411  | 0.008729  | 0.054989  | 0.167444  | 0.367000  |
| 5 | 0.001289  | 0.008867  | 0.055889  | 0.174667  | 0.352556  |
| 6 | 0.001888  | 0.008600  | 0.051814  | 0.161375  | 0.345250  |

2.3单元离散度的计算

表3 单元标准差

|  |
| --- |
| 实验室i |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 新水平4 | 水平5 |
| Sn | 1 | 0.00013  | 0.00078  | 0.00119  | 0.00773  | 0.01350  |
| 2 | 0.00011  | 0.00045  | 0.00115  | 0.00500  | 0.00526  |
| 3 | 0.00011  | 0 | 0.00134  | 0 | 0.00870  |
| 4 | 0.00011  | 0.00052  | 0.00120  | 0.00866  | 0.01200  |
| 5 | 0.00011  | 0.00025  | 0.00109  | 0.00485  | 0.00639  |
| 6 | 0.00023  | 0.00032  | 0.00254  | 0.00453  | 0.01553  |

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 |
| Smax值 | 5.26786E-08 | 6.1418E-07\* | 6.5E-06\* | 7.503E-05 | 0.000241 |
| ∑S2 | 1.17497E-07 | 1.2472E-06 | 1.4E-05 | 0.0002038 | 0.000711 |
| C | 0.440340656 | 0.49243093 | 0.47599 | 0.3680629 | 0.338944 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | Y | Y | N | N |
| C临界 | 上5%点时为0.445 上1%点时为 0.520 |

柯克伦检验的结果如上表，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 | 0.001519  | 0.007473  | 0.054236  | 0.141778  | 0.355910  |
| 均值的标准差 | 0.000206  | 0.003674  | 0.001617  | 0.069642  | 0.007364  |
| 最大均值 | 0.00189  | 0.00937  | 0.05589  | 0.17467  | 0.36700  |
| 最小均值 | 0.00129  | 0.00860 | 0.05181  | 0.16138 | 0.34525  |
| Gmax | 1.79020  | 0.51698  | 1.02198  | 0.47225  | 1.50600  |
| Gmin | 1.11758  | 2.03428  | 1.49716  | 2.03582  | 1.44771  |
| 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。 |

格拉布斯检验如上表，无歧离值。

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 |
| mj | 0.00151  | 0.0090  | 0.054  | 0.17  | 0.36  |
| Srj2 | 3.476E-08 | 6.368E-08 | 2.126E-06 | 2.113E-05 | 3.16E-05 |
| SRj2 | 5.408E-08 | 3.512E-07 | 4.325E-06 | 6.562E-05 | 0.00015139 |

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 |
| m | 0.00151  | 0.0090  | 0.054  | 0.17  | 0.36  |
| r | 0.00022 | 0.0015 | 0.004 | 0.019 | 0.031 |
| R | 0.0004 | 0.0017 | 0.006 | 0.023 | 0.034 |