有色金属行业标准

高镍锍化学分析方法

第6部分 铅、锌、砷量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法》

编制说明

标准编制组

2018年8月13日

**一、任务来源**

根据工信厅科[2017]40号下达的有色行业标准标准项目计划，经全国有色金属标准化技术委员会在2017年10月24日～27日在浙江杭州召开任务落实和讨论会议，并对标准计划项目的分工和进度进行了安排。确定由金川集团股份有限公司负责国家标准《高镍硫镍化学分析方法 第6部分 铅、锌、砷量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》 的起草，北矿检测技术有限公司、广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、辽宁检验检疫局、广西冶金质检站、兰州金川新材料科技股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、贵州省分析测试研究院、中国检验认证集团广西有限公司、峨眉山市峨半高纯材料有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、浙江亚通焊材有限公司参加协同试验，计划号为2017-0159T-YS，项目计划完成时间为2019年。

**二、 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。

按照GB/T 6379.2-2004 《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法 》确定方法的重现性和再现性。

**三、标准编写的目的和意义**

高镍锍是镍冶炼过程中产生的很重要的一种富含镍、铜、铁、钴、铅、锌、砷及金、银、铂、钯等元素的中间产品，现行有色行业系列标准《高镍锍分析方法》中没有铅、锌、砷等元素的分析方法，在生产企业内部金属平衡和外部贸易结算时没有可以依照的分析标准。目前，电感耦合等离子发射光谱分析已成为全国各实验室进行微量及常量检测项目分析的主流手段，该设备具有检测效率高，抗干扰能力强，检出限低等优势，建立电感耦合等离子发射光谱法测定高镍锍中杂质元素的方法，为高镍锍生产、贸易提供数据结算的依据，填补了有色行业标准没有铅、锌、砷分析标准的空白。

**四、国内外有关情况**

《高镍锍化学分析方法》国家标准目前包含5个部分，分别是镍重量法、铁磺基水杨酸光度法、钴火焰原子吸收光谱法、铜硫代硫酸钠滴定法及硫燃烧中和滴定法。国内外并没有高镍锍中铅、锌、砷的相关分析标准，新研究建立的电感耦合等离子发射光谱法测定高镍锍中杂质元素的标准方法检测效率高、检出下限低，更能满足产品生产和贸易需求，技术手段处于国内领先水平。

没有发现有知识产权的问题。

**五、主要工作过程（包括工作分工、各阶段工作过程、征求意见单位等）**

**1、工作分工**

依据2017年10月22日～24日在浙江杭州召开召开的任务落实会议纪要安排，由金川集团股份有限公司负责起草；北矿检测技术有限公司、广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、辽宁检验检疫局、广西冶金质检站为一验单位；兰州金川新材料科技股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、贵州省分析测试研究院、中国检验认证集团广西有限公司、峨眉山市峨半高纯材料有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、浙江亚通焊材有限公司为二验单位。

金川集团股份有限公司负责提供样品。

**2、标准起草过程**

2.1依据任务落实会议中各参会单位的讨论，确定高镍锍中各元素测定范围为铅0.02%~0.5%；锌0.01%~0.5%；砷0.02%~1.0%。

2.2起草单位金川集团股份有限公司展开了所负责方法的研究工作，包括文献查询、实验方案的确定，根据实验方案，开展该标准方法的分析条件优化选择试验、样品溶解试验、共存元素的干扰考察及消除试验、方法的准确度、精密度试验等一系列工作，对于样品的消解刚开始采用酸+溴的方法，但在溶解过程中发现如果加盐酸低温消除硫的干扰的同时砷会有损失；加硝酸会使样品中硫氧化成硫酸导致铅含量测定数据不准确，经过试验最终确定样品采用盐酸+硝酸+高氯酸的溶解方法。

2.3各项实验内容完成后，于2018年6月底形成实验报告和标准预审稿，随即将验证样品、实验报告和标准讨论稿交与各参加起草单位开展验证工作。

2.4 各实验室先后于2018年8月初全部完成验证工作，负责起草单位金川集团股份有限公司对验证数据开展统计整理。

2.5 2018年8月，在宁夏银川召开标准评审会议，对其标准讨论稿进行讨论及征求意见。

2.6 2018年？月，在？？？、召开标准审定会议。

**3、主要实验内容**

开展了待测元素谱线选择和仪器工作条件的优化，同时对样品前处理进行了试验，考察了镍、铜、铁、钴等元素对待测元素测定的影响，确定了样品的溶解方式及仪器的测定条件，并进行了方法检出限试验，样品的精密度实验、标准样品分析和加标回收实验，方法的加标回收率、相对标准偏差、精密度、准确度都得到了满意的结果，可作为高镍锍中铅、锌、砷量的行业标准测定方法进行推广。具体实验内容详见《高镍锍化学分析方法第6部分 铅、锌、砷量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》实验报告。

**4、协同实验**

4.1各实验室的统计结果见表1~3。

表1 各实验室ICP-AES法测定高镍锍中铅的平均值和标准偏差（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | *i* No. | 次数 | 水平 j | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 金川集团股份有限公司（11次） | 1 | 平均值 | **0.0151** | **0.0874** | **0.260** | **0.518** |
| 标准偏差 | 0.00072 | 0.00233 | 0.00382 | 0.00880 |
| RSD(%) | 4.76 | 2.67 | 1.47 | 1.70 |
| 北矿检测技术有限公司（11次） | 2 | 平均值 | **0.0145** | **0.0912** | **0.262** | **0.512** |
| 标准偏差 | 0.00067 | 0.00218 | 0.00655 | 0.00713 |
| RSD(%) | 4.61 | 2.39 | 2.49 | 1.39 |
| 广东省工业分析检测中心（11次） | 3 | 平均值 | **0.0179** | **0.0838** | **0.266** | **0.516** |
| 标准偏差 | 0.00042 | 0.00150 | 0.00584 | 0.00583 |
| RSD(%) | 2.32 | 1.80 | 2.20 | 1.13 |
| 国标（北京）检验认证有限公司（11次） | 4 | 平均值 | **0.0165** | **0.0890** | **0.252** | **0.501** |
| 标准偏差 | 0.00053 | 0.00108 | 0.00543 | 0.00872 |
| RSD(%) | 3.21 | 1.21 | 2.16 | 1.74 |
| 广西冶金质检站（11次） | 5 | 平均值 | **0.0165** | **0.0901** | **0.271** | **0.528** |
| 标准偏差 | 0.00082 | 0.00246 | 0.00543 | 0.00893 |
| RSD(%) | 4.96 | 2.73 | 2.00 | 1.69 |
| 辽宁检验检疫局（11次） | 6 | 平均值 | **0.0170** | **0.0886** | **0.260** | **0.513** |
| 标准偏差 | 0.00073 | 0.00225 | 0.00462 | 0.00778 |
| RSD(%) | 4.31 | 2.54 | 1.78 | 1.52 |
| 贵州省分析测试研究院（11次） | 7 | 平均值 | **0.0155** | **0.0883** | **0.259** | **0.519** |
| 标准偏差 | 0.00077 | 0.00175 | 0.00599 | 0.00927 |
| RSD(%) | 4.95 | 1.99 | 2.31 | 1.79 |
| 兰州科技园（11次） | 8 | 平均值 | **0.0147** | **0.0853** | **0.255** | **0.502** |
| 标准偏差 | 0.00020 | 0.00101 | 0.00623 | 0.00296 |
| RSD(%) | 1.37 | 1.19 | 2.45 | 0.59 |
| 浙江华友钴业股份有限公司（7次） | 9 | 平均值 | **0.0273** | **0.0797** | **0.261** | **0.488** |
| 标准偏差 | 0.00117 | 0.00173 | 0.00163 | 0.00741 |
| RSD(%) | 4.29 | 2.18 | 0.63 | 1.52 |
| 浙江亚通焊材有限公司（11次） | 10 | 平均值 | **0.0157** | **0.0868** | **0.259** | **0.504** |
| 标准偏差 | 0.00090 | 0.00082 | 0.00486 | 0.00647 |
| RSD(%) | 5.73 | 0.95 | 1.87 | 1.28 |
| 中国检验认证集团广西有限公司（11次） | 11 | 平均值 | **0.0158** | **0.0984** | **0.255** | **0.502** |
| 标准偏差 | 0.00080 | 0.00475 | 0.00754 | 0.00819 |
| RSD(%) | 5.07 | 4.82 | 2.96 | 1.63 |
| 峨眉山市峨半高纯材料有限公司（7次） | 12 | 平均值 | **0.0146** | **0.0867** | **0.280** | **0.546** |
| 标准偏差 | 0.0001 | 0.0006 | 0.0043 | 0.0053 |
| RSD(%) | 0.65 | 0.70 | 1.54 | 0.98 |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司（11次） | 13 | 平均值 | **0.0166** | **0.0880** | **0.263** | **0.526** |
| 标准偏差 | 0.00070 | 0.00201 | 0.01034 | 0.00780 |
| RSD(%) | 4.24 | 2.29 | 3.94 | 1.48 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司（7次） | 14 | 平均值 | **0.0168** | **0.0968** | **0.264** | **0.499** |
| 标准偏差 | 0.00071 | 0.00258 | 0.00438 | 0.0066 |
| RSD(%) | 4.23 | 2.67 | 1.66 | 1.31 |

表2各实验室ICP-AES法测定高镍锍中锌的平均值和标准偏差（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | *i* No. | 次数 | 水平 j | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 金川集团股份有限公司（11次） | 1 | 平均值 | **0.0104** | **0.0468** | **0.102** | **0.501** |
| 标准偏差 | 0.00034 | 0.00120 | 0.00142 | 0.00620 |
| RSD(%) | 3.27 | 2.55 | 1.39 | 1.24 |
| 北矿检测技术有限公司（11次） | 2 | 平均值 | **0.0106** | **0.0480** | **0.101** | **0.502** |
| 标准偏差 | 0.00040 | 0.00149 | 0.00212 | 0.00755 |
| RSD(%) | 3.80 | 3.10 | 2.09 | 1.50 |
| 广东省工业分析检测中心（11次） | 3 | 平均值 | **0.0110** | **0.0476** | **0.109** | **0.508** |
| 标准偏差 | 0.00052 | 0.00062 | 0.00454 | 0.00500 |
| RSD(%) | 4.75 | 1.31 | 4.16 | 0.98 |
| 国标（北京）检验认证有限公司（11次） | 4 | 平均值 | **0.0108** | **0.0468** | **0.103** | **0.504** |
| 标准偏差 | 0.00052 | 0.00136 | 0.00157 | 0.00313 |
| RSD(%) | 4.83 | 2.92 | 1.52 | 0.62 |
| 广西冶金质检站（11次） | 5 | 平均值 | **0.0103** | **0.0469** | **0.100** | **0.504** |
| 标准偏差 | 0.00039 | 0.00106 | 0.00222 | 0.00615 |
| RSD(%) | 3.76 | 2.27 | 2.21 | 1.22 |
| 辽宁检验检疫局（11次） | 6 | 平均值 | **0.0104** | **0.0477** | **0.102** | **0.506** |
| 标准偏差 | 0.00048 | 0.00136 | 0.00170 | 0.00721 |
| RSD(%) | 4.63 | 2.86 | 1.67 | 1.43 |
| 贵州省分析测试研究院（11次） | 7 | 平均值 | **0.0102** | **0.0445** | **0.102** | **0.501** |
| 标准偏差 | 0.00028 | 0.00140 | 0.00233 | 0.00539 |
| RSD(%) | 2.77 | 3.14 | 2.29 | 1.08 |
| 兰州科技园（11次） | 8 | 平均值 | **0.0102** | **0.0451** | **1.0089** | **0.5011** |
| 标准偏差 | 0.00048 | 0.00098 | 0.01977 | 0.00589 |
| RSD(%) | 4.69 | 2.17 | 1.96 | 1.18 |
| 浙江华友钴业股份有限公司（7次） | 9 | 平均值 | **0.0105** | **0.0493** | **0.100** | **0.503** |
| 标准偏差 | 0.00065 | 0.00125 | 0.00074 | 0.00315 |
| RSD(%) | 6.20 | 2.54 | 0.74 | 0.63 |
| 浙江亚通焊材有限公司（11次） | 10 | 平均值 | **0.0097** | **0.0470** | **0.104** | **0.504** |
| 标准偏差 | 0.00022 | 0.00134 | 0.00310 | 0.00345 |
| RSD(%) | 2.26 | 2.84 | 2.97 | 0.68 |
| 中国检验认证集团广西有限公司（11次） | 11 | 平均值 | **0.0109** | **0.0477** | **0.105** | **0.492** |
| 标准偏差 | 0.00028 | 0.00082 | 0.00412 | 0.00650 |
| RSD(%) | 2.54 | 1.71 | 3.94 | 1.32 |
| 峨眉山市峨半高纯材料有限公司（7次） | 12 | 平均值 | **0.0082** | **0.0421** | **0.0941** | **0.484** |
| 标准偏差 | 0.0001 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0054 |
| RSD(%) | 0.65 | 1.13 | 0.62 | 1.12 |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司（11次） | 13 | 平均值 | **0.0102** | **0.0476** | **0.1033** | **0.5045** |
| 标准偏差 | 0.00038 | 0.00144 | 0.00461 | 0.00975 |
| RSD(%) | 3.76 | 3.03 | 4.47 | 1.93 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司（7次） | 14 | 平均值 | **0.0090** | **0.0429** | **0.0956** | **0.476** |
| 标准偏差 | 0.00041 | 0.00110 | 0.00146 | 0.0052 |
| RSD(%) | 4.51 | 2.57 | 1.53 | 1.08 |

表3 各实验室ICP-AES法测定高镍锍中砷的平均值和标准偏差（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | *i* No. | 次数 | 水平 j | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 金川集团股份有限公司（11次） | 1 | 平均值 | **0.0288** | **0.0583** | **0.306** | **0.679** | **1.043** |
| 标准偏差 | 0.00144 | 0.00148 | 0.00818 | 0.01346 | 0.0222 |
| RSD(%) | 5.00 | 2.54 | 2.67 | 1.98 | 2.13 |
| 北矿检测技术有限公司（11次） | 2 | 平均值 | **0.0297** | **0.0597** | **0.307** | **0.672** | **1.037** |
| 标准偏差 | 0.00133 | 0.00176 | 0.00676 | 0.01287 | 0.01942 |
| RSD(%) | 4.48 | 2.95 | 2.20 | 1.91 | 1.87 |
| 广东省工业分析检测中心（11次） | 3 | 平均值 | **0.0302** | **0.0569** | **0.300** | **0.669** | **1.037** |
| 标准偏差 | 0.00074 | 0.00072 | 0.00796 | 0.00829 | 0.01586 |
| RSD(%) | 2.44 | 1.26 | 2.65 | 1.24 | 1.53 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 4 | 平均值 | **0.0264** | **0.0535** | **0.305** | **0.654** | **1.019** |
| 标准偏差 | **0.00066** | **0.00059** | **0.00200** | **0.00574** | **0.00508** |
| RSD(%) | **2.50** | **1.10** | **0.66** | **0.88** | **0.50** |
| 广西冶金质检站 | 5 | 平均值 | **0.0299** | **0.0564** | **0.314** | **0.675** | **#DIV/0!** |
| 标准偏差 | 0.00118 | 0.00115 | 0.00864 | 0.01483 | #DIV/0! |
| RSD(%) | 3.95 | 2.03 | 2.75 | 2.20 | #DIV/0! |
| 辽宁检验检疫局（11次） | 6 | 平均值 | **0.0292** | **0.0581** | **0.306** | **0.685** | **1.053** |
| 标准偏差 | 0.00093 | 0.00138 | 0.00702 | 0.01462 | 0.02286 |
| RSD(%) | 3.20 | 2.37 | 2.29 | 2.13 | 2.17 |
| 贵州省分析测试研究院（11次） | 7 | 平均值 | **0.0277** | **0.0584** | **0.300** | **0.683** | **1.034** |
| 标准偏差 | 0.00131 | 0.00164 | 0.00809 | 0.01066 | 0.00981 |
| RSD(%) | 4.74 | 2.80 | 2.69 | 1.56 | 0.95 |
| 兰州科技园（11次） | 8 | 平均值 | **0.0270** | **0.0548** | **0.3129** | **0.6732** | **1.0214** |
| 标准偏差 | 0.00054 | 0.00109 | 0.00478 | 0.01042 | 0.01753 |
| RSD(%) | 1.99 | 1.99 | 1.53 | 1.55 | 1.72 |
| 浙江华友钴业股份有限公司（7次） | 9 | 平均值 | **#DIV/0!** | **0.0555** | **0.308** | **0.677** | **1.018** |
| 标准偏差 | #DIV/0! | 0.00039 | 0.00373 | 0.00694 | 0.00528 |
| RSD(%) | #DIV/0! | 0.71 | 1.21 | 1.02 | 0.52 |
| 浙江亚通焊材有限公司（11次） | 10 | 平均值 | **0.0286** | **0.0597** | **0.302** | **0.686** | **#DIV/0!** |
| 标准偏差 | 0.00130 | 0.00229 | 0.00727 | 0.00945 | #DIV/0! |
| RSD(%) | 4.56 | 3.83 | 2.41 | 1.38 | #DIV/0! |
| 中国检验认证集团广西有限公司 | 11 | 平均值 | **0.0287** | **0.0560** | **0.313** | **0.676** | **1.037** |
| 标准偏差 | 0.00078 | 0.00155 | 0.00802 | 0.01145 | 0.00827 |
| RSD(%) | 2.72 | 2.76 | 2.56 | 1.69 | 0.80 |
| 峨眉山市峨半高纯材料有限公司 | 12 | 平均值 | **0.0296** | **0.0535** | **0.294** | **0.682** | **1.021** |
| 标准偏差 | 0.0003 | 0.0009 | 0.0055 | 0.0048 | 0.0045 |
| RSD(%) | 1.06 | 1.61 | 1.87 | 0.70 | 0.45 |
| 长沙矿冶研究院有限责任公司（11次） | 13 | 平均值 | **0.0291** | **0.0572** | **0.3116** | **0.6871** | **1.0677** |
| 标准偏差 | 0.00118 | 0.00101 | 0.00734 | 0.00782 | 0.01199 |
| RSD(%) | 4.07 | 1.77 | 2.35 | 1.14 | 1.12 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司（7次） | 14 | 平均值 | **0.0269** | **0.0534** | **0.3004** | **0.652** | **1.017** |
| 标准偏差 | 0.00119 | 0.00241 | 0.00568 | 0.0134 | 0.0259 |
| RSD(%) | 4.42 | 4.50 | 1.89 | 2.06 | 2.55 |

4.2 各元素r与的R计算

4.3 重复性和再现性

**5．征求意见**

征求意见情况见汇总表

**五、与现行法规、标准的关系**

本标准的制定与现行标准没用冲突，且符合国家相关法律法规的规定。

**六、重大分歧意见的处理经过和依据**

标准制定过程中，无重大分歧意见。

**七、贯彻标准的要求和措施的建议**

可向相关企业和用户推荐采用本标准。

**八、废止现行有关标准的建议**

本标准为初次制定，无现行有关标准。

**九、与其效果**

本标准的制定，补充了现行行业标准《高镍锍化学分析方法》，使其更加完善，本标准的发布、实施，将规范高镍锍中铅、锌、砷等元素的分析检测，对生产单位或贸易双方在内部金属平衡和数据结算具有很重要的指导意义。

**十、标准实施的建议**

建议本标准作为推荐性国家行业标准。

**十一、其他应注意的事项**

无。

标准编制小组

2018年8月