锌精矿化学分析方法

汞含量的测定 固体进样直接测汞法

编制说明

（送审稿）

起草单位：防城海关

 罗明贵、谢毓群、黎香荣

二〇一九年七月十日

**一、工作概况**

1 任务来源

本标准计划任务于2017年由国标委下达，计划号20173508-T-610，由防城港出入境检验检疫局（现更名为防城海关）负责起草。

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1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的。

3 标准编写的目的和意义

锌精矿是铜冶炼企业的主要原料，目前大部分依赖进口。汞作为对环境影响较大的重金属元素，是国家重点关注和限制的有害元素。汞的毒性很强,即使低水平的暴露也会对人体造成严重的损害。铁矿中的汞在冶炼过程中容易挥发到大气中或进入废水中，污染周围环境。人体大量吸入汞蒸汽会出现急性汞中毒，其症状为肝炎、肾炎、尿毒症等，这类病有严重的后遗症和较高的死亡率，还可以通过母体遗传给婴儿。汞在人体中长期蓄积会造成慢性汞中毒，造成人脑损伤，并侵害人的中枢神经系统，伤害人体内脏器管。人体汞慢性中毒的临床表现，主要有精神失常、神经性症状、头痛、头晕、肢体麻木、疼痛、肌肉震颤、运动失调等。

汞是锌精矿产品的限量指标之一，国家标准 GB/T 20424-2006重金属精矿产品中有害元素的限量规范规定，锌精矿中汞的含量不能超过0.05%；现行的国家标准体系中，锌精矿中的汞的测定方法有GB/T 8151.15-2005 原子荧光光谱法，该方法采用酸分解样品，硼氢化钾还原汞，将汞导入汞蒸气测量仪中进行测定，该方法的检验流程较长，且采用开放式的样品消解方式，在样品消解过程中汞会容易挥发损失，有可能导致检验结果偏低。本方法采用目前国际上较为先进固体进样直接法测汞技术对锌精矿中的汞进行测定。

固体进样直接测汞法是目前发展较快的新型汞元素检测技术，1998年被美国环保署定为土壤汞含量的指定检测方法之一。其主要技术原理为：高温氧氛分解释放汞元素-催化吸附除杂-金汞齐富集汞元素-热解释放汞元素-原子吸收测定。与传统的湿法汞元素检测技术相比，固体进样直接测汞法无需进行样品前处理，5min～6min即可获取结果；具有操作简单，检测速度快，检出限低等优势；更适于样品的大批量分析，以及各种复杂基体的固体样品的直接检测。由于固体进样直接测汞法无需对样品进行任何前处理即可直接测定，从而避免了汞在样品前处理中的发挥损失，相互玷污和污染环境等问题，确保了结果的正确。同时也避免了消解过程中因为汞元素的挥发和大量腐蚀试剂的使用，对实验室环境的污染和对操作人员健康的损害。

该标准的制定和实施，有利于锌精矿中汞的快速准确测定，既满足现代检测行业对准确、高效、大批量操作的要求，同时也具备低损耗、低污染的绿色环保特点，为锌精矿的贸易、生产提供准确的依据，特别是为口岸对进口锌精矿的检验监管，提供高效准确的检测方法，更为有效地维护我国的环境安全，提高货物在口岸的通关速度有着重要和深远的意义。

4 国内外有关工作情况

4.1国内外标准情况

已有固体进样直接测定法（热解齐化原子吸收光谱法）测定矿产品中汞的标准方法，如GB/T 3884.20-2018 (铜精矿)、GB/T 31947-2015（铁矿石）、GB/T 31948-2015（铬矿石）、GB/T 31949-2015（锰矿石）和SN/T 3511-2013（矿物）、EPA7473 Mercury in solids and solutions by thermal decomposi—tion amalgamation and atomic absorption spectrophotometry。

4.2 国内研究情况

直接测汞仪在有色金属行业已得到应用，并且在材料中汞分析方面突显优势，成为一种发展趋势。国内相关的代表性论文有：

郭芬，苏明跃，谷松海．汞齐捕集-原子吸收光谱法测定铜精矿中汞含量[J]．冶金分析，2011，31(4) ：65-67．

王艳君，蒋晓光，赵旭东，陈宇，李卫刚． 热解齐化-原子吸收光谱法测定红土镍矿中汞含量[J]．中国无机分析化学，2013，3(3)：17-20．

[3] 王艳君，蒋晓光，林忠．热解齐化-原子吸收光谱法测定 锰矿石中汞含量的研究[J]．中国锰业，2009，27(4)：37-39．

5 标准适用范围

本标准适用于锌精矿中汞量的测定。测定范围：0.50 μg /g~150 μg/g。

6 本标准参与单位及人员情况

根据国家标准化管理委员会及工业和信息化部标准计划项目的安排要求，2018年3月13日～15日，全国有色金属标准化技术委员会在云南曲靖召开了有色金属标准工作会议，来自全国有色金属标准化技术委员会、中国检验认证集团广西有限公司、甘肃出入境检验检疫局技术中心、广西冶金产品质量检验站、鲅鱼圈出入境检验检疫局、连云港原连云港出入境检验检疫局、山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队、南京地质调查所等20多家单位的代表参加了会议。会议对参与本标准起草工作的各单位进行了分工，见表1。

 表1 参与起草单位分工表

|  |  |
| --- | --- |
| 一验单位 | 二验单位 |
| 中国检验认证集团广西有限公司甘肃出入境检验检疫局技术中心 | 广西冶金产品质量检验站鲅鱼圈出入境检验检疫局连云港出入境检验检疫局山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队南京地质调查所 |

参与起草人：罗明贵、谢毓群、黎香荣、伍斯静、马鑫、李婵贞、蒋晓光、王恒、张涛、黄一帆、韦彦强、叶玲玲、侍金敏、赖馥馨、吕高兴、龙智翔。

2018年，由于国家机构改革，原检验检疫系统的单位合并到了海关总署，故原参与单位中检验检疫系统的单位名称都改成了相应的海关总署下的直属海关或隶属海关。

更改情况见表2。

表2 本标准起草单位名称变更情况

|  |  |
| --- | --- |
| 原单位名称 | 更改后的名称 |
| 防城港出入境检验检疫局 | 防城海关 |
| 甘肃出入境检验检疫局技术中心 | 兰州海关技术中心 |
| 鲅鱼圈出入境检验检疫局 | 鲅鱼圈海关 |
| 连云港出入境检验检疫局 | 连云港海关 |

7 主要工作过程

7.1 试验阶段

 2018年4月至2018年10月为试验阶段，标准起草单位对锌精矿中汞含量的测定采用的固体进样直接法测汞仪的工作条件、测定条件进行了试验，通过正交试验，确定了最佳的样品分解温度、分解时间及称样量；确定了仪器、方法的定量限和检出限，工作曲线的线性范围，最终确定了方法的测定范围。通过标准加入法验证了方法的正确性，通过精密度试验计算出了方法的精密度，结果表明，方法的正确性、精密度均满足相关的国家标准要求（见附件一试验报告），最终编制出了标准文本（征求意见稿）。

7.2 验证阶段

 2018年11月至2019年2月为验证阶段。标准起草单位将标准文本（征求意见稿）及5个不同梯度的锌精矿样品提交给了标准验证单位，一验单位和二验单位对标准进行了验证，除南京地质调查所因仪器故障无法修复未能开展验证工作外，其余验证单位均及时反馈了验证结果（见附件二精密度数据统计）。

7.3 标准预审

2019年3月全国有色金属标准化技术委员会在株洲召开《锌精矿化学分析方法 汞量的测定 固体进样直接法》国家标准制定第一次工作会议。会议对标准文本、试验报告及验证报告进行分析和讨论，标准的部分参与单位对标准提出了如下几点问题：

广西冶金产品质量检验站提出：对于采用非汞齐化型的测汞仪，在采用液体的汞标准溶液绘制标准工作曲线时，浓度高时吸光度会降低，造成曲线的线性不好，如用固体汞标准物质（标准样品）替代绘制曲线则无此现象，因此是否允许采用有证固体标准物质代替液体标准溶液绘制标准工作曲线。

对于这一问题，采用同样类型仪器的山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队则认为，这可能与汞含量较高时、汞的释放过快造成的，他们的做法是，在用汞标准溶液绘制工作曲线时，可以事先在石英舟里加入一定量的无汞石英砂，再加入汞标准溶液进行试验，可以缓解汞的释放速率，从而避免高含量汞标准溶液吸光度偏低的问题。

会议最后通过对本标准的初步审定，并要求对山东地址矿产勘查开发局第六地址队提出的解决方案进行补充验证。由于二验单位 南京地质调查所退出了验证工作，会议决定增加广西分析测试中心为二验单位。

7.4补充试验及精密度数据统计

 2019年4月至6月，新加入的广西分析测试中心完成了二验工作，起草单位也根据株洲会议提出的问题进行了试验，结果表明，通过加入石英砂，可以有效地降低汞的释放速度，消除了高含量汞标准溶液在绘制工作曲线时，吸光度降低的现象，并且工作曲线的线性良好

（见图一）。

图一 加入石英砂后绘制的汞工作曲线

7.4审定

2019年7月全国有色金属标准化技术委员会在云南大理召开《锌精矿化学分析方法 汞量的测定 固体进样直接法》国家标准制定第二次工作会议。会议对标准送审稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，根据审定专家提出的意见和建议，对标准文本进行了部分修改，并安排了相关的后续工作。

**二、标准编制原则**

本标准是根据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。编制本标准的目的是制定固体进样直接法测定锌精矿中汞含量的标准检测方法要求为基础，编制本标准的原则是提供快速、准确、操作简单的检测规范。

**三、标准主要内容的确定依据（参见附件一试验报告）**

3.1检测手段确定

 目前汞的测定方法主要有原子荧光光谱法和冷原子吸收法，但由于汞元素较容易挥发，在样品前处理时容易损失，造成结果偏低。固体进样直接测汞仪是今年来逐步普及的汞专用检测设备，具有一体化的样品处理及测定系统，测定空间封闭，可以有效地避免汞的损失，且测定速度快，无需对样品进行前处理，具有高效准确的特点，因此本标准采用固体进样直接测汞仪法作为本标准的检测手段。

3.2仪器最佳测试条件

通过正交试验，确定仪器的最佳测定条件为分解温度800℃，分解时间为330s，进样量为0.05-0.10g。

3.3 检出限、定量限的确定

 经试验确定仪器定量限为 43.8，ng，方法定量限为0.44 ug/g

3.4 汞量的测定范围的确定

 根据方法定量限及标准工作曲线的线性范围，确定本标准的测定范围为0.50 ug/g -150 ug/g

3.5 加标回收率

对4个实际样品进行加标回收实验，加标回收率在90.97%-109.6%之间，回收效果良好，符合GB/T 27417-2017的要求。

3.6 方法的精密度的确定

选取5个不同梯度汞含量的锌精矿样品，分别进行11次测定，计算相对标准偏差，各样品的相对标准偏差RSD（%）在2.76-5.42之间，满足GB/T 27417-2017的要求。

3.7 重复性及再现性

锌精矿中汞含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见《附件二精密度数据统计》。

表3 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WHgi*/ ug/g | 0.52 | 2.63 | 8.62 | 27.7 | 129 |
| *r*/ ug/g | 0.07 | 0.33 | 0.90 | 2.5 | 12 |
| *R*/ ug/g | 0.12 | 0.61 | 1.62 | 3.3 | 16 |

**四、标准水平分析**

 经过资料搜索，均无采用固体进样直接法测定锌精矿中汞含量测定相关的分析标准。本标准是首次制定，填补了国际、国内高铋铅中铋含量测定标准的空白。与会代表一致认为：《锌精矿化学分析方法 汞量的测定 固体进样直接法》标准的编写符合GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》的编制要求。该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰，标准整体水平达到了国际先进水平，同意按照修改意见修改后作为推荐性国家标准上报。

**五、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套的情况**

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

**六、标准中涉及到的专利**

无

**七、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

建议该标准作为推荐性国家标准。

**九、贯彻标准的要求和措施建议**

无

**十、废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

**十一、其他应予说明的事项**

本标准规定了采用固体进样直接法测汞仪测定锌精矿中汞含量的测定方法。本标准在制定过程中，普查了主要进口国的锌精矿样品中汞的含量分布范围，能满足对锌精矿中汞含量的快速检测的需求，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为锌精矿中汞含量的测定提供新的检测依据，有利于锌精矿中汞含量的快速检测，同时能减少检测试剂对环境的污染。

附件

附件一 《锌精矿化学分析方法 汞量的测定 固体进样直接测定法》试验报告

附件二 《锌精矿化学分析方法 汞量的测定 固体进样直接测定法》精密度数据统计

附件一

国家标准《锌精矿中汞含量的测定 固体进样直接测汞法》

试验报告

**1、实验方法**

**1.1 方法原理**

在氧气气氛中，试样在分解炉中经历干燥和高温热分解，产生的气体在催化炉中经催化剂催化分解和吸附剂净化除去杂质后，汞被还原成汞原子，再被氧气流带进汞齐化管中进行汞齐化反应，其中的汞被选择性吸附，用氧气吹扫净化系统后，迅速加热齐化管，释放出汞蒸气，汞蒸气被氧气流带入单波长光学吸收池进行原子吸收测量，在波长253.7 nm下测量汞的吸光度（峰高或峰面积），采用标准曲线法进行定量。

**1.2 试剂**

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂，所用水均为符合GB/T 6682规定的一级水或相当纯度的水。

1.2.1硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

1.2.2硝酸 (1+19)。

1.2.3重铬酸钾溶液（10g/L）：称取1g重铬酸钾溶于100 mL水中。

1.2.4汞标准贮存溶液：称取1.354g预先用五氧化二磷干燥24 h的二氯化汞，溶于少量水中，加入50 mL硝酸（3.24.1）、10 mL重铬酸钾溶液（3.2.3），用水定容至1000 mL，混匀。此溶液每毫升含汞1000 μg。或者直接使用有证标准物质。

1.2.5汞标准溶液A：准确移取10.00 mL汞标准贮存溶液（3.2.4）于100 mL的容量瓶中，加入1mL重铬酸钾溶液（3.2.3），用硝酸（3.2.2）定容，混匀。此溶液每毫升含汞100 μg。

1.2.6汞标准溶液B：准确移取10.00 mL汞标准溶液A（3.2.5）于100 mL的容量瓶中，加入1 mL重铬酸钾溶液（3.2.3），用硝酸（3.2.2）定容，混匀。此溶液每毫升含汞10 μg。

1.2.7氧气 （≥99.99％）。

**1.3仪器**

1.3.1直接测汞仪：工作原理满足热分解-金汞齐捕集-冷原子吸收检测方法，配备两个或多个检测池，其工作条件参见表1。仪器应符合JJG 548中计量性能（吸收类）的要求，汞检测下限应≤0.50 ng，上限应≥15000 ng。

表1 仪器测定参数

|  |  |
| --- | --- |
| 干燥温度（℃） | 300 |
| 干燥时间（s） | 30 |
| 分解温度（℃） | 800 |
| 分解时间（s） | 330 |
| 催化管加热温度（℃） | 615 |
| 驱气吹扫管路时间（s） | 60 |
| 齐化管加热温度（℃） | 900 |
| 齐化管加热时间（s） | 12 |
| 信号记录（s） | 30 |
| 载气流量（ml/min） | 200 |

* + 1. 电子天平：感量0.1 mg。

1.3.2高温炉：工作温度可达800 ℃以上。

1.3.3 精密移液器：量程0.100 mL～1.000 mL。

**1.4试样**

按照SN/T 3511的要求制备试样。

1.5分析步骤

1.5.1 试料

称取0.05g-0.10 g试样，精确至0.0001 g。

1.5.2 测定

测定前必须对仪器进行空白测定，即在不进样品的情况下进行测试。当空白吸光值小于0.0003时，可进行样品测试；否则应重复测定仪器空白值至满足要求。将试料（1.5.1）置于样品舟中，按表1设定好仪器参数，在测汞仪上于253.7 nm处测定试料的吸光度，从标准曲线上读取试料中汞的质量。

1.5.3工作曲线的绘制

按表2分别移取汞标准溶液置于一组100 mL容量瓶中，分别加入1 mL重铬酸钾溶液（1.2.3），用硝酸（1.2.2）定容，混匀，得到汞标准工作溶液，浓度分别为0 μg/ mL，0.50 μg/ mL，2.00 μg/ mL，10.00 μg/ mL，50.00 μg/ mL，100.00 μg/ mL。分别吸取100 μL汞标准工作溶液于样品舟中，在测汞仪上测量汞的吸光度（测量参数与试料的一致），每个标准工作溶液重复测量2次，取其平均值，以相应汞的质量（ng）为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

表2 汞标准工作溶液配制表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 汞标准溶液代号 | 汞标准溶液浓度（μg/ mL） | 移取体积（mL） |
| 0 | - | - | 0 |
| 1 | 1.2.6 | 10.00 | 5 |
| 2 | 1.2.6 | 10.00 | 20 |
| 3 | 1.2.5 | 100.00 | 10 |
| 4 | 1.2.4 | 1000.00 | 5 |
| 5 | 1.2.4 | 1000.00 | 10 |

**1.6分析结果的计算**

汞的含量以质量分数wHg计，数值以μg /g表示，按公式(1)计算：



式中：

 m —— 从标准曲线上查得的汞的质量，单位为纳克(ng)；

m0 —— 试料的质量，单位为克(g)。

计算结果保留三位有效数字，若计算结果＜1时，计算结果保留两位有效数字。

**2、试验条件的研究：**

**2.1 样品分解条件的研究**

**2.1.1 样品分解条件及各因素重要性分析**

 样品分解条件，是锌精矿中汞检测的关键,由于采用的是热分解法对试样进行分解，因此分解的温度和分解的时间两个因素是决定了样品是否能完全分解，即汞完全从样品中释放出来，同时不同的称样量也会对分解的效果产生影响，本部分的试验通过选取1#和4#两个样品，考察同时称样量（g）、分解温度（℃）、分解时间（s）三个因素对分解效果的影响，采用正交法对样品分解条件进行3因素4水平的实验研究，结果见表3和表4。

从正交试验的结果来看，代表高含量的4#样品，影响测定结果的因素顺序是分解时间< 称样量<分解温度，分解时间的差异对检测结果影响尤为明显；而对于低含量样品的1#样，影响因素的顺序是称样量<分解温度 <分解时间，但各因素的差异对检测结果的影响相对不明显。

**表3 4#样品分解条件正交实验结果**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 称样量g | 分解时间s | 分解温度 ℃ | Hg mg/kg |
| 1 | 0.100 | 240 | 650 | 26.05  |
| 2 | 0.100 | 300 | 750 | 31.52  |
| 3 | 0.100 | 330 | 800 | 31.47  |
| 4 | 0.100 | 360 | 850 | 31.23  |
| 5 | 0.150 | 240 | 750 | 31.35  |
| 6 | 0.150 | 300 | 650 | 27.72  |
| 7 | 0.150 | 330 | 850 | 31.85  |
| 8 | 0.150 | 360 | 800 | 31.30  |
| 9 | 0.200 | 240 | 800 | 31.40  |
| 10 | 0.200 | 300 | 850 | 31.89  |
| 11 | 0.200 | 330 | 650 | 27.96  |
| 12 | 0.200 | 360 | 750 | 30.86  |
| 13 | 0.250 | 240 | 850 | 31.36  |
| 14 | 0.250 | 300 | 800 | 32.10  |
| 15 | 0.250 | 330 | 750 | 32.40  |
| 16 | 0.250 | 360 | 650 | 28.99  |
| K1 | 120.27 | 120.16 | 110.72 |  |
| K2 | 122.22 | 123.23 | 126.77 |  |
| K3 | 122.11 | 124.32 | 126.27 |  |
| K4 | 125.49 | 122.38 | 126.33 |  |
| 极差 | 3.27 | 2.22 | 15.61 |  |

**表4 1#样品分解条件正交实验结果**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 称样量g | 分解时间s | 分解温度 ℃ | Hg mg/kg |
| 1 | 0.100 | 240 | 650 | 0.54  |
| 2 | 0.100 | 300 | 750 | 0.58  |
| 3 | 0.100 | 330 | 800 | 0.61  |
| 4 | 0.100 | 360 | 850 | 0.61  |
| 5 | 0.150 | 240 | 750 | 0.59  |
| 6 | 0.150 | 300 | 650 | 0.52  |
| 7 | 0.150 | 330 | 850 | 0.59  |
| 8 | 0.150 | 360 | 800 | 0.58  |
| 9 | 0.200 | 240 | 800 | 0.51  |
| 10 | 0.200 | 300 | 850 | 0.51  |
| 11 | 0.200 | 330 | 650 | 0.51  |
| 12 | 0.200 | 360 | 750 | 0.49  |
| 13 | 0.250 | 240 | 850 | 0.51  |
| 14 | 0.250 | 300 | 800 | 0.53  |
| 15 | 0.250 | 330 | 750 | 0.53  |
| 16 | 0.250 | 360 | 650 | 0.46  |
| K1 | 2.34 | 2.15 | 2.03 |  |
| K2 | 2.28 | 2.14 | 2.19 |  |
| K3 | 2.02 | 2.24 | 2.23 |  |
| K4 | 2.03 | 2.14 | 2.22 |  |
| 极差 | -0.25 | -0.01 | 0.19 |  |

**2.1.2 分解温度、分解时间和称样量的确定**

从正交试验的结果来看，高含量样品(4#样)最大值出现在第14和第15组实验，称样量、分解时间、分解温度各水平的最大值分别出现在2、3、2水平；而对于低含量样品（1#样）最大值出现在第3组和第四组实验，称样量、分解时间、分解温度各水平的最大值分别出现在1、3、3水平。从分解时间和分解温度来看，较高的分解温度和较长的分解时间，更有利于样品的分解，这在高含量样品的的4#样表现尤为明显；从理论上来分析，在一定的分解时间和分解温度下，称样量越大，分解越不完全，这在1#样品表现得比较明显。

对于分解时间和分解温度，选取330 s和800 ℃，1#和4#样品均可达到最佳的分解效果，称样量对4#样品影响不大，对于1#样品，较低的称样量，更利于样品的分解，由于大多数锌精矿含硫量较高，减少称样量可以延长仪器耗材的使用寿命，故称样量选取0.05 0g - 0.10 g。

**2.2 吹扫时间**

在金汞齐加热释放汞之前，采用高纯氧气流对气路及吸收池进行吹扫一定时间，排出气路及吸收池中可能残留的由样品分解和燃烧产生的水汽、氮化物、氧化物、卤化物、硫化物等干扰检测的气体，并使吸收池达到稳定状态。由于不同的仪器厂商不同的仪器型号要求的吹扫时间不同，故具体测试时，以仪器推荐的吹扫时间为准。

**2.3 标准曲线的绘制**

在选定的仪器工作条件下，以汞量（ ng ）为横坐标，吸光度（A）为纵坐标，按照3.5.4绘制标准工作曲线：

汞量：0 ng、50 ng、200 ng、1000 ng、5000 ng、10000 ng 、15000 ng

二次回归方程： A=0.00538992+0.000774824\*Hg-0.00000001\*Hg2

相关系数：R2=1.000，曲线图见图1。实验结果表明，在汞含量在50 ng-15000 ng范围内，汞量与吸光度值具有良好的相关性。

****

 **图1 汞标准工作曲线**

**2.4 检出限、定量限的确定**

在选定实验的条件下，移取标准空白溶液0.100ml进行测定，分别测定11次，以10倍的标准偏差计算仪器的检出限，10倍的检出限为仪器定量限，按0.1g称样量计算方法的定量限，实验数据及检测结果见表5。

表5 检出限试验数据

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 测定结果 |
| ug/ml | ng |
| 1 | 0.0375 | 3.75 |
| 2 | 0.0345 | 3.45 |
| 3 | 0.0308 | 3.08 |
| 4 | 0.0288 | 2.88 |
| 5 | 0.0267 | 2.67 |
| 6 | 0.0301 | 3.01 |
| 7 | 0.0277 | 2.77 |
| 8 | 0.0251 | 2.51 |
| 9 | 0.033 | 3.3 |
| 10 | 0.026 | 2.6 |
| 11 | 0.0373 | 3.73 |
| 标准偏差 | 0.0044 | 0.44 |
| 平均值 | 0.0307 | 3.07 |
| 仪器检出限 | 0.0438 | 4.38 |
| 仪器定量限 |  | 43.8 |
| 方法定量限ug/g |  | 0.44 |

**2.5 测定范围**

 根据标准曲线的汞浓度范围、定量限及称样量，确定方法的测定范围为0.50μg /g ~150 μg /g。

**2.6 加标回收**

按照本标准的分析步骤，对1#至4#样品进行加标回收实验，测得回收率结果列于表8。由表6可知，加标回收率在90.97%-109.6%之间，回收效果良好，符合GB/T 27417-2017的要求**。**

表6 加标回收试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 称样量g | 本底值ug/g | 加入量ng | 测得汞量ng | 回收率% |
| 1# | 0.1039  | 0.60 | 50 | 114 | 102.66  |
| 0.1026  | 106 | 90.97  |
| 2# | 0.1020  | 68.60 | 300 | 7232 | 99.07  |
| 0.1009  | 7496 | 103.96  |
| 3# | 0.1007  | 8.58 | 500 | 1419 | 106.37  |
| 0.1001  | 1420 | 107.12  |
| 4# | 0.1015 | 30.89 | 3000 | 6345  | 106.68  |
| 0.1026 | 6474  | 109.60  |

**2.7 方法的精密度**

选取5个不同梯度汞含量的锌精矿样品，分别进行11次测定，计算相对标准偏差，结果见表7。

表7 精密度试验数据及统计结果 Hg （ug/g）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| n 编号 | 1# | 2#新 | 3#新 | 4# | 5# |
| 1 | 0.50 | 2.56 | 8.15 | 26.96 | 126.81 |
| 2 | 0.52 | 2.87 | 8.59 | 28.4 | 124.1 |
| 3 | 0.49 | 2.74 | 7.73 | 27.12 | 121.99 |
| 4 | 0.52 | 2.37 | 8.77 | 27.32 | 124.95 |
| 5 | 0.46 | 2.61 | 8.02 | 28.02 | 136.3 |
| 6 | 0.51 | 2.5 | 8.16 | 26.96 | 138.0 |
| 7 | 0.49 | 2.77 | 7.93 | 27.23 | 137.4 |
| 8 | 0.49 | 2.65 | 8.08 | 26.7 | 136.6 |
| 9 | 0.47 | 2.63 | 7.99 | 26.16 | 136.8 |
| 10 | 0.46 | 2.52 | 7.94 | 27.86 | 135.3 |
| 11 | 0.47 | 2.52 | 8.73 | 28.67 | 131.8 |
| 平均值 | 0.49 | 2.61 | 8.19 | 27.40 | 131.82 |
| 标准偏差 | 0.022 | 0.142 | 0.348 | 0.757 | 6.146 |
| RSD (%) | 4.52 | 5.42 | 4.25 | 2.76 | 4.66 |

各样品的相对标准偏差RSD（%）在2.76-5.42之间，满足GB/T 27417-2017的要求。

附件二

国家标准《锌精矿中汞含量的测定 固体进样直接测汞法》

# 精密度数据统计

参与起草的两家一验单位(中国检验认证集团广西有限公司及兰州海关技术中心)对方法的标准曲线的线性范围、检出限、定量限、方法的测定范围进行了验证，结论与起草单位提供的试验报告结论一致，加标回收率符合要求（见一验报告）。根据一验和二验单位反馈的数据进行汇总和统计，计算方法的出重复性限r和再现性限R值。

1. **各验证单位精密度样品结果汇总**

起草单位及各验证单位提供的各精密度样品检测结果列入表2-表6，表中各实验室的代号（简称）参见表1。

表1 统计过程中各实验室名称及简称对照表

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室名称 | 统计表中的简称 |
| 中国检验认证集团广西有限公司 | CCIC |
| 防城海关 | 防城港 |
| 兰州海关技术中心 | 兰州 |
| 鲅鱼圈海关 | 鲅鱼圈 |
| 连云港海关 | 连云港 |
| 广西冶金产品质量检验站 | 冶金 |
| 广西分析测试中心 | 测试中心 |
| 山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队 | 山东 |

表2 1#样品结果汇总及统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | CCIC | 防城港 | 冶金 | 连云港 | 鲅鱼圈 | 兰州 | 测试中心 | 山东 |
| 1 | 0.45 | 0.50 | 0.62 | 0.46 | 0.61 | 0.49 | 0.51 | 0.55 |
| 2 | 0.46 | 0.52 | 0.54 | 0.51 | 0.59 | 0.55 | 0.49 | 0.52 |
| 3 | 0.44 | 0.49 | 0.60 | 0.48 | 0.54 | 0.57 | 0.53 | 0.53 |
| 4 | 0.45 | 0.52 | 0.54 | 0.49 | 0.57 | 0.53 | 0.57 | 0.51 |
| 5 | 0.51 | 0.46 | 0.58 | 0.52 | 0.55 | 0.52 | 0.55 | 0.53 |
| 6 | 0.47 | 0.51 | 0.55 | 0.54 | 0.52 | 0.49 | 0.52 | 0.5 |
| 7 | 0.49 | 0.49 | 0.58 | 0.48 | 0.55 | 0.53 | 0.52 | 0.54 |
| 8 | 0.47 | 0.49 | 0.61 | 0.49 | 0.54 | 0.51 | 0.53 | 0.57 |
| 9 | 0.45 | 0.47 | 0.60 | 0.51 | 0.58 | 0.54 | 0.52 | 0.5 |
| 10 | 0.48 | 0.46 | 0.53 | 0.47 | 0.51 | 0.51 | 0.53 | 0.51 |
| 11 | 0.46 | 0.47 | 0.61 | 0.50 | 0.59 | 0.58 | 0.52 | 0.55 |
| 　 | 　 | 　 | 　 | 　 | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 平均 | 0.466  | 0.489  | 0.578  | 0.495  | 0.559  | 0.529  | 0.5264  | 0.528  |
| 标准偏差 | 0.021  | 0.022  | 0.033  | 0.023  | 0.031  | 0.029  | 0.021  | 0.023  |
| RSD(%) | 4.42  | 4.52  | 5.67  | 4.72  | 5.63  | 5.57  | 3.92  | 4.30  |
| d | -0.055  | -0.032  | 0.057  | -0.026  | 0.038  | 0.008  | 0.005  | 0.007  |
| h | -1.494  | -0.878  | 1.538  | -0.706  | 1.020  | 0.206  | 0.132  | 0.182  |
| k | 0.847  | 0.908  | 1.347  | 0.961  | 1.291  | 1.210  | 0.847  | 0.933  |

表3 2#新样品结果汇总及统计 （Hg mg/kg）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | CCIC | 防城港 | 冶金 | 连云港 | 鲅鱼圈 | 兰州 | 测试中心 | 山东 |
| 1 | 2.90 | 2.56 | 3.01 | 2.56 | 2.40 | 2.54 | 2.32 | 2.61 |
| 2 | 2.82 | 2.87 | 2.98 | 2.31 | 2.56 | 2.67 | 2.74 | 2.52 |
| 3 | 2.85 | 2.74 | 2.88 | 2.46 | 2.67 | 2.82 | 2.56 | 2.62 |
| 4 | 2.91 | 2.37 | 3.20 | 2.28 | 2.31 | 2.42 | 2.50 | 2.66 |
| 5 | 2.98 | 2.61 | 2.79 | 2.55 | 2.51 | 2.72 | 2.38 | 2.50 |
| 6 | 2.89 | 2.50 | 3.12 | 2.35 | 2.46 | 2.53 | 2.53 | 2.58 |
| 7 | 2.85 | 2.77 | 2.84 | 2.32 | 2.38 | 2.77 | 2.58 | 2.64 |
| 8 | 2.75 | 2.65 | 2.99 | 2.48 | 2.6 | 2.52 | 2.35 | 2.62 |
| 9 | 2.83 | 2.63 | 2.63 | 2.50 | 2.44 | 2.48 | 2.27 | 2.55 |
| 10 | 2.88 | 2.52 | 3.15 | 2.61 | 2.30 | 2.79 | 2.52 | 2.52 |
| 11 | 2.94 | 2.52 | 2.76 | 2.62 | 2.35 | 2.70 | 2.40 | 2.60 |
| 　 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 平均 | 2.87  | 2.61  | 2.94  | 2.46  | 2.45  | 2.63  | 2.47  | 2.58  |
| 标准偏差 | 0.063  | 0.142  | 0.178  | 0.124  | 0.121  | 0.139  | 0.138  | 0.054  |
| RSD(%) | 2.18  | 5.42  | 6.06  | 5.06  | 4.93  | 5.27  | 5.58  | 2.08  |
| d | 0.245  | -0.015  | 0.313  | -0.170  | -0.175  | 0.005  | -0.160 | -0.044 |
| h | 1.309  | -0.080  | 1.674  | -0.906  | -0.935  | 0.027  | -0.853 | -0.236 |
| k | 0.527  | 1.192  | 1.501  | 1.047  | 1.018  | 1.168  | 1.160 | 0.452 |

表4 3#新样品结果汇总及统计（Hg mg/kg）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | CCIC | 防城港 | 冶金 | 连云港 | 鲅鱼圈 | 兰州 | 测试中心 | 山东 |
| 1 | 9.80 | 8.15 | 7.54 | 9.03 | 8.15 | 8.79 | 8.33 | 8.88 |
| 2 | 9.72 | 8.59 | 7.31 | 8.45 | 8.43 | 9.21 | 8.73 | 9.03 |
| 3 | 8.83 | 7.73 | 7.88 | 7.98 | 8.67 | 8.06 | 8.83 | 8.86 |
| 4 | 9.69 | 8.77 | 8.16 | 8.11 | 8.79 | 9.20 | 9.24 | 8.61 |
| 5 | 9.74 | 8.02 | 8.01 | 8.04 | 8.30 | 9.12 | 8.67 | 8.85 |
| 6 | 8.85 | 8.16 | 8.12 | 7.89 | 8.54 | 9.31 | 8.40 | 8.92 |
| 7 | 9.75 | 7.93 | 7.19 | 8.66 | 8.64 | 8.79 | 8.75 | 8.96 |
| 8 | 8.72 | 8.08 | 8.12 | 8.23 | 8.21 | 9.12 | 9.11 | 9.01 |
| 9 | 9.66 | 7.99 | 8.33 | 8.06 | 8.31 | 9.23 | 8.97 | 8.99 |
| 10 | 8.92 | 7.94 | 7.95 | 7.96 | 8.62 | 9.15 | 8.66 | 8.74 |
| 11 | 9.77 | 8.73 | 8.71 | 8.04 | 8.82 | 9.16 | 9.00 | 8.94 |
| 　 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 平均 | 9.40  | 8.19  | 7.94  | 8.22  | 8.50  | 9.01  | 8.79  | 8.89  |
| 标准偏差 | 0.4592  | 0.3483  | 0.4457  | 0.3520  | 0.2321  | 0.3578  | 0.2799  | 0.1205  |
| RSD(%) | 4.88  | 4.25  | 5.61  | 4.28  | 2.73  | 3.97  | 3.18  | 1.40  |
| d | 0.787  | -0.427  | -0.679  | -0.395  | -0.119  | 0.395  | 0.173  | 0.265  |
| h | 1.602  | -0.870  | -1.382  | -0.803  | -0.242  | 0.805  | 0.352  | 0.538  |
| k | 1.429  | 1.084  | 1.387  | 1.095  | 0.722  | 1.113  | 0.871  | 0.375  |

表5 4#样品结果汇总及统计（Hg mg/kg）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | CCIC | 防城港 | 冶金 | 连云港 | 鲅鱼圈 | 兰州 | 测试中心 | 山东 |
| 1 | 27.8 | 26.96 | 27.95 | 28.4 | 27.79 | 28.36 | 27.42 | 27.43 |
| 2 | 28.4 | 28.40 | 25.33 | 25.7 | 28.32 | 29.28 | 28.85 | 27.64 |
| 3 | 27.7 | 27.12 | 26.01 | 26.4 | 29.01 | 29.34 | 28.44 | 26.54 |
| 4 | 28.6 | 27.32 | 28.52 | 25.8 | 27.84 | 28.67 | 28.76 | 26.86 |
| 5 | 27.5 | 28.02 | 27.54 | 26.6 | 28.31 | 27.96 | 28.32 | 27.70 |
| 6 | 27.9 | 26.96 | 26.70 | 27.6 | 28.94 | 27.56 | 28.03 | 27.79 |
| 7 | 28.3 | 27.23 | 28.60 | 28.0 | 27.92 | 28.33 | 25.23 | 27.95 |
| 8 | 27.8 | 26.70 | 25.36 | 25.9 | 28.42 | 29.42 | 28.98 | 29.55 |
| 9 | 27.7 | 26.16 | 25.01 | 25.8 | 28.36 | 29.94 | 26.31 | 28.11 |
| 10 | 28.4 | 27.86 | 25.40 | 27.5 | 28.05 | 28.33 | 25.91 | 28.67 |
| 11 | 28.1 | 28.67 | 27.02 | 26.6 | 27.93 | 29.32 | 26.61 | 28.36 |
| 　 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 平均 | 28.02  | 27.40  | 26.68  | 26.8  | 28.26  | 28.77  | 27.53  | 27.87  |
| 标准偏差 | 0.360  | 0.757  | 1.341  | 0.968  | 0.416  | 0.732  | 1.316  | 0.827  |
| RSD(%) | 1.29  | 2.76  | 5.03  | 3.62  | 1.47  | 2.55  | 4.78  | 2.97  |
| d | 0.357  | -0.261  | -0.985  | -0.907  | 0.601  | 1.112  | -0.129  | 0.211  |
| h | 0.494  | -0.362  | -1.364  | -1.256  | 0.833  | 1.541  | -0.178  | 0.293  |
| k | 0.422  | 0.887  | 1.570  | 1.133  | 0.487  | 0.858  | 1.541  | 0.968  |

表6 5#样品结果汇总及统计（Hg mg/kg）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | CCIC | 防城港 | 冶金 | 连云港 | 鲅鱼圈 | 兰州 | 测试中心 | 山东 |
| 1 | 128 | 126.8 | 115.0 | 133.2 | 139 | 132.1  | 127.3 | 132.0 |
| 2 | 136 | 124.1 | 112.3 | 125.3 | 137 | 127.0  | 138.6 | 127.1 |
| 3 | 132 | 122.0 | 117.5 | 126.1 | 128 | 124.3  | 125.8 | 122.8 |
| 4 | 134 | 125.0 | 125.9 | 132.4 | 133 | 122.4  | 132.5 | 124.6 |
| 5 | 136 | 136.3 | 129.1 | 128.5 | 135 | 120.8  | 126.7 | 127.8 |
| 6 | 130 | 138.0 | 118.2 | 129.3 | 129 | 130.2  | 133.6 | 125.9 |
| 7 | 133 | 137.4 | 119.5 | 126.1 | 129 | 129.3  | 124.4 | 123.4 |
| 8 | 133 | 136.6 | 128.4 | 125.4 | 135 | 128.5  | 130.9 | 131.6 |
| 9 | 135 | 136.8 | 128.6 | 130.4 | 131 | 125.6  | 137.8 | 128.5 |
| 10 | 137 | 135.3 | 112.1 | 131.1 | 130 | 123.3  | 122.5 | 130.2 |
| 11 | 135 | 131.8 | 115.7 | 138.1 | 129 | 126.0  | 126.1 | 124.7 |
| 　 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 平均 | 134  | 131.8 | 120.2  | 129.6  | 132  | 126.3  | 129.6  | 127.2  |
| 标准偏差 | 2.734  | 6.146  | 6.607  | 3.973  | 3.744  | 3.496  | 5.405  | 3.193  |
| RSD(%) | 2.05  | 4.66  | 5.50  | 3.07  | 2.83  | 2.77  | 4.17  | 2.51  |
| d | 4.721  | 2.998  | -8.615  | 0.803  | 3.448  | -2.506  | 0.830  | -1.679  |
| h | 1.105  | 0.702  | -2.016  | 0.188  | 0.807  | -0.586  | 0.194  | -0.393  |
| k | 0.628  | 1.413  | 1.519  | 0.913  | 0.861  | 0.804  | 1.242  | 0.734  |

**2、一致性检查**

**2.1 h检验**

按照式（1）计算出曼德尔统计量h，结果列于表7，并绘制出图1。

  …………………………………………（1）

式中

—曼德尔统计量；

pj—j水平下的实验室数；

—j水平下的总平均值；

—单元平均值。

表7 曼德尔统计量h表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | CCIC | 防城港 | 冶金 | 连云港 | 鲅鱼圈 | 兰州 | 测试中心 | 山东 |
| 　 | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| 1# | -1.494  | -0.878  | 1.538  | -0.706  | 1.020  | 0.206  | 0.132  | 0.182  |
| 2#新 | 1.309  | -0.080  | 1.674  | -0.906  | -0.935  | 0.027  | -0.853  | -0.236  |
| 3#新 | 1.602  | -0.870  | -1.382  | -0.803  | -0.242  | 0.805  | 0.352  | 0.538  |
| 4# | 0.456  | -0.326  | -1.242  | -1.143  | 0.766  | 0.805  | 0.352  | 0.272  |
| 5# | 1.141  | 0.737  | -1.989  | 0.188  | 0.842  | -0.555  | 0.228  | -0.361  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |

图1 曼德尔统计量h图

当p=8时，显著性水平为1%时的曼德尔h统计量的临界值h=1.87；显著性水平为5%时的曼德尔h统计量的临界值h=1.66。

实验室1的3#新样品、实验室3的2#新样品的数值为岐离值，实验室3的5#样品的数值为离群值，经与实验室了解沟通测试情况，上述3个数值予以保留。

**2.2 k检验**

按照式（2）计算出曼德尔统计量k，结果列于表8，并绘制出图2。

  …………………………………………………（2）

式中

—曼德尔统计量；

Pj—j水平下的实验室数；

Sij—单元标准偏差。

表8 曼德尔统计量k值表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | CCIC | 防城港 | 冶金 | 连云港 | 鲅鱼圈 | 兰州 | 测试中心 | 山东 |
| 　 | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| 1# | 0.847  | 0.908  | 1.347  | 0.961  | 1.291  | 1.210  | 0.847  | 0.933  |
| 2#新 | 0.527  | 1.192  | 1.501  | 1.047  | 1.018  | 1.168  | 1.160  | 0.452  |
| 3#新 | 1.429  | 1.084  | 1.387  | 1.095  | 0.722  | 1.113  | 0.871  | 0.375  |
| 4# | 0.397  | 0.836  | 1.469  | 1.068  | 0.459  | 0.797  | 1.543  | 0.912  |
| 5# | 0.642  | 1.443  | 1.551  | 0.913  | 0.879  | 0.821  | 1.269  | 0.750  |

图2 曼德尔统计量k图

当p=8、n=10时，显著性水平为1%时的曼德尔k统计量的临界值k=1.47；显著性水平为5%时的曼德尔k统计量的临界值k=1.33。

实验室1的3#新样品的数值、实验室2的5#样品的数值及实验室3的4#样品的数值为岐离值，实验室3的2#新及5#样品、实验室7的4#样品的数值离群值。

**3科克伦检验**

按照式（3）计算科克伦检验统计量C值，列入表9。

 ……………………………………………（3）

式中 —j水平科克伦检验的统计量值；s—标准偏差。

当所计算的统计量C值大于显著性水平为1%时的临界值C0.01值，为离群值，应舍去；当所计算的统计量C值小于或等于显著性水平为1%时的临界值C0.01值，但大于显著性水平为5%时的临界值C0.05值时为歧离值，应考虑取舍；当所计算的统计量C值小于或等于显著性水平为5%时的临界值C0.05值，视为正常值，应该保留。

经查柯克伦检验的临界值表得：当p=8、n=6，显著性水平为5%时的临界值为0.445；当p=8、n=6，显著性水平为1%时的临界值为0.520。

检验结果表明，各实验室各水平的数据柯克伦值均小于0.27，无岐离值和离群值。

**4 格拉布斯检验**

按照式（4）、式（5）和式（6）计算格拉布斯检验统计量G值，G值取Gmax和Gmin中最大值，列入表9。

 ………………………………………（4）

 ………………………………………（5）

 …………………………………（6）

式中 Gj—j水平格拉布斯检验的统计量值；—j水平下的总平均值；—单元平均

值；—j水平下单元平均值的标准偏差。

查格拉布斯检验的临界值表得：当p=8，显著性水平为5%时的临界值G0.05为1.887；当p=8，显著性水平为1%时的临界值G0.01为1.973。

经检验，各实验室各水平的布格拉斯值均小于0.70，无岐离值和离群值。

**5 重复性、再现性及其标准差计算**

剔除离群值后，按式（9）~式（12）计算总平均值和方差（ 、 、、 ）：

按式（7）计算总平均值：

 对于水平j，总平均值的估计为

= …………………………………………（7）

重复性方差的计算

 ……………………………………………（8）

实验室间方差的计算

  …………………………………………………（9）

其中 

再现性方差的计算

  ……………………………………………………（10）

表9重复性、再现性及其标准差计算

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 平均 | Sr | Sr2 | SL2 | SR2 | SR | C柯克伦 | G布格拉最大 | G布格拉最小 | Sd2 |
| 1# | 0.52  | 0.0244  | 0.0006  | 0.0013  | 0.0019  | 0.0436  | 0.202  | 0.464  | 0.451  | 0.0150  |
| 2#新 | 2.63  | 0.1188  | 0.0141  | 0.0337  | 0.0478  | 0.2187  | 0.2502  | 0.5046  | 0.2820  | 0.3852  |
| 3#新 | 8.62 | 0.3214  | 0.1033  | 0.2320  | 0.3353  | 0.5790  | 0.2269  | 0.4832  | 0.4168  | 2.6550  |
| 4# | 27.7 | 0.8540  | 0.7293  | 0.4549  | 1.1842  | 1.0882  | 0.2639  | 0.4645  | 0.4114  | 5.7329  |
| 5# | 129 | 4.3504  | 18.9259  | 16.5404  | 35.4663  | 5.9554  | 0.2563  | 0.3331  | 0.6079  | 200.87  |

6、重复性限r及再现性限R结果

按r=2.8 Sr，R=2.8 SR计算，结果列于表10。

表10 重复性限r及再现性限R表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WHgi*/ mg/kg | 0.52 | 2.63 | 8.62 | 27.7 | 129 |
| *r*/ mg/kg | 0.07 | 0.33 | 0.90 | 2.5 | 12 |
| *R*/ mg/kg | 0.12 | 0.61 | 1.62 | 3.3 | 16 |