粗锡化学分析方法

第2部分：铅含量的测定

火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

编制说明

（审定稿）

广东省工业分析检测中心

广西华锡集团股份有限公司

2020年6月

粗锡化学分析方法

第2部分：铅含量的测定

　编制说明（审定稿）

**1、任务来源**

根据全国有色金属标准化技术委员会《2018年第一批有色金属行业标准项目计划表》文件精神，《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口。其中《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定》方法1火焰原子吸收光谱法由广西华锡集团股份有限公司负责起草，连云港出入境检验检疫局、云锡股份有限公司、大冶有色金属有限责任公司、北矿检测技术有限公司、昆明冶金研究院、铜陵有色金属集团控股有限公司、湖南有色金属研究院协助起草；其中《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定》方法2Na2EDTA滴定法由广东省工业分析检测中心负责起草，云锡股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、北矿检测技术有限公司、西北有色金属研究院、铜陵有色金属集团控股有限公司、富民薪冶工贸有限公司协助起草。项目计划编号为2018-0550T-YS，完成时间为2020年。

**2、工作过程**

**2.1 进度安排**

2018年7月26日-27日，全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江省哈尔滨市组织召开了会议，来自广东省工业分析检测中心、中国检验认证集团广西有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、福建紫金矿业测试技术有限公司、天津出入境检验检验局化矿金属材料检测中心、云锡股份有限公司，大冶有色设计研究院有限公司，北矿检测技术有限公司，西北有色金属研究院，铜陵有色金属集团控股有限公司，富民薪冶工贸有限公司、金川集团股份有限公司、西北稀有金属材料研究院等42个单位的51名代表参加了会议。

1. 会上，各方法编制组介绍了《粗锡化学分析方法》前期的调研结果和通过调研确定的《粗锡化学分析方法》起草思路。
2. 与会专家同意了《粗锡化学分析方法》中各元素的检测方法和检测范围。会议提出对《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定》分成两部分方法，火焰原子吸收光谱法作为方法一，Na2EDTA滴定法作为方法二。
3. 会议对《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定》进行任务落实。确认《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定》中的方法1火焰原子吸收光谱法由广西华锡集团股份有限公司负责起草，参与验证单位有连云港出入境检验检疫局、云锡股份有限公司、大冶有色金属有限责任公司、北矿检测技术有限公司、昆明冶金研究院、铜陵有色金属集团控股有限公司、湖南有色金属研究院。确认《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定》中的方法2Na2EDTA滴定法由广东省工业分析检测中心负责起草，参与起草单位有云锡股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、北矿检测技术有限公司、西北有色金属研究院、铜陵有色金属集团控股有限公司、富民薪冶工贸有限公司。

4、2019年6月前由主起草单位将样品和试验报告发给一验和二验单位，随即开展验证工作。

**2.2 预审会**

2019年10月29日-10月31日，全国有色金属标准化技术委员会在山东泰安召开了《粗锡化学分析方法》第1部分~第5部分行业标准预审会，来自全国有色金属标准化技术委员会、广东省工业分析检测中心、云南锡业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、广西华锡集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、富民薪冶工贸有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、鲅鱼圈检验检疫局技术中心、西北有色金属研究院、昆明冶金研究院、湖南有色金属研究院、福建紫金矿冶测试技术有限公司、江西瑞林稀贵金属科技有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、贵州省分析测试研究院、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司等30余名代表出席了会议。会议对本标准讨论稿、试验报告及验证报告进行了详细分析和充分讨论，肯定了技术方案，并提出了意见和建议。

1. 针对《粗锡化学分析方法》的共性问题，其主要意见如下：a．规定试样为锯取，锯屑为粒度不大于1.25 mm。b．充实完善以及规范化文本和编制说明。
2. 针对《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定》方法1火焰原子吸收光谱法，其主要意见如下：a.试验报告中写出的氢溴酸影响试验在后续步骤中没有使用到，报告中要进行删除；b.其中一家验证单位数据异常，需要进行沟通检查；c.本单位对88、92、90编号样品进行复查。
3. 针对《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定》方法2Na2EDTA滴定法，其主要意见如下：a.去掉加入酒石酸。b.“用硫酸洗液洗涤烧杯2次、沉淀4次。”修改为“用硫酸洗液洗涤烧杯2次、沉淀4次，再用水洗烧杯和沉淀各一次。”。 c.“加入50mL煮沸的乙酸－乙酸钠缓冲溶液”修改成“加入50mL乙酸－乙酸钠缓冲溶液”。d.在“m0——试料的质量，单位为克（g）；”下面加一行“A——原子吸收法测定滤液中铅的百分含量；”。

会议安排了系列标准研究的后续工作会后。根据会议精神，标准编制小组对征求意见稿和编制说明进行了认真修改、补充、完善，形成了送审稿、意见汇总表及编制说明。

**2.3 实验部分**

实验部分见附件1：试验报告

**3 标准编写原则和编写格式**

本标准是根据GB/T1.1-2020《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。编制本标准的目的是以能满足《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

**4 标准编写的目的和意义**

锡是重要的战略资源，广泛应用于机械制造、航空航天、电子信息等领域。锡也是我国的优势和特色资源，作为世界上最大的锡生产国。锡是我国为数不多的具有自主定价权的金属之一。同时，锡也是有色金属资源中紧缺品种，长期以来，我国每年仍需进口大量锡及锡制品（含锡精矿）。锡产能布局具有地域高度集中特性，其中主要有云南锡业股份有限公司。云南乘风有色金属股份有限公司，广西华锡集团股份有限公司和个旧自立矿业有限公司等，其总产能占到70%以上份额。其他为数众多的中小企业产能仅占30%左右。

粗锡是冶炼精锡的原料。粗锡冶炼精锡有火法冶金和湿法冶金（电解）两种方法。其中，因为火法冶金的生产能力高，金属不会长期停滞在生产过程中，积压的锡量少，特别是新的除杂技术与设备的使用与投入，使火法冶炼成为主流。目前，我国冶炼精锡整体技术装备水平不高，因为原料的来源与成分、精矿冶炼前的处理作业及处理的工艺流程等，各冶炼厂生产的粗锡成分波动范围很大。而各冶炼厂粗锡所含杂质不同，生产规模不同，以及原材料供应和设备条件不同，火法冶炼的工艺与品控也不一样。

粗锡中常见的杂质有铅、铜、铋、锑、铁等。这些杂质对锡的冶炼工艺和锡的性质影响很大。冶炼工艺从很大程度上决定了有价金属的回收率和环保水平。因此，准确检测出粗锡中锡及杂质元素的含量对生产工艺及成品精锡都有重要的作用，而且，根据杂质含量的不同，生产厂家还能提高原料的综合利用率并减轻对环境的污染。

我们编制组调研工作从粗锡的生产企业和用户两个方面进行。标准编制小组征集粗锡中铅的测定要求和测定范围，通过调研得知，作为非常重要的有色产品，云南锡业股份有限公司和广西华锡集团股份有限公司两大锡生产基地均有大量的粗锡原料，国内各检测机构每年都会接到大量粗锡的委托检验。因为没有相应的标准方法，经过调研，发现各冶炼厂家和检测机构大都参照GB/T 1819-2004《锡精矿化学分析方法》、GB/T 10574-2003《锡铅焊料化学分析方法》并结合自己的经验进行检验。但是由于元素和含量存在较大的差异，实验室采用各自的方法进行检测，数据争议在所难免。因此，也有必要建立公认的、准确的检验方法，以规范检验过程，满足市场的需求。

**5 国内外有关工作情况**

国内外尚未查询到已经发布的粗锡中铅含量的分析检测标准。

火焰原子吸收光谱法法测铅较经典，已广泛应用于其他物料。目前国内外测定低含量铅的检测方法主要是原子吸收法、ICP法，考虑到原子吸收仪应用比较普遍，选择性较好，因此本法对低含量的铅选用火焰原子吸收光谱法。高含量铅的测定方法一般用Na2EDTA滴定法。此方法具有测定结果准确度高、操作简便、无需昂贵的分析仪器等特点，目前被国内外实验室广泛采用。

**6 标准适用范围**

本文件适用于粗锡中铅含量的测定。火焰原子吸收光谱法，测定范围：0.10%~5.00%； Na2EDTA滴定法，测定范围：5.00%~40.00%。

**7 标准制定的主要内容与依据**

见《试验报告》。

**8 协同试验**

8.1 样品的制备

方法1由云南锡业股份有限公司提供了5个水平的样品。方法2由由云南锡业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，方法1的7个验证单位对方法1的5个水平的样品进行试验，方法2的7个验证单位对方法2的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。

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或外延法求得：

表1 方法1火焰原子吸收光谱法重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Pb/% | 0.14 | 1.18 | 1.95 | 3.13 | 4.20 |
| r/% | 0.02 | 0.09 | 0.07 | 0.10 | 0.13 |

表2 方法2Na2EDTA滴定法重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*Pb*/%* |  |  |  |  |  |
| *r/*% |  |  |  |  |  |

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或外延法求得：

表3 方法1火焰原子吸收光谱法再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Pb /% | 0.14 | 1.18 | 1.95 | 3.13 | 4.20 |
| R/% | 0.02 | 0.33 | 0.26 | 0.29 | 0.22 |

表4 方法2Na2EDTA滴定法再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*Pb*/%* |  |  |  |  |  |
| *R/*% |  |  |  |  |  |

**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 标准水平分析**

本标准方法1采用火焰原子吸收光谱法和方法2采用Na2EDTA滴定法测定粗锡中铅含量，操作简便，分析结果准确、可靠，分析设备成本低，便于推广应用，与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。经检索，目前国际常用的ISO、ASTM、JIS、BS中均没有粗锡中铅含量的检测标准。本标能够准满足现有的产品标准要求，能够与其他国家标准、行业标准互为补充、衔接配套。填补了国内行业标准的空白，有一定的前瞻性和创新性。

**11 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准符合相关现行法律、法规和强制性国家标准，没有冲突。

**12 重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**13 贯彻标准的要求和措施建议**

建议颁布本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**14 废止现行有关标准的建议**

无

**15 其他应予说明的事项**

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001标准编写规则第4部分：化学分析方法

GB/T 17433冶金产品化学分析基础术语

GB/T 11792测试方法的精密度在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定。

《粗锡化学分析方法 第2部分：铅含量的测定》标准起草项目组

2020年6月

附件1：试验报告

附件2：数据处理汇总表

附件1：试验报告

一、方法1火焰原子吸收光谱法试验报告

1范围

本文件规定了粗锡中铅含量的测定方法。

本文件适用于粗锡中铅含量的测定。测定范围：0.10%～5.00%。

2规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 方法1 火焰原子吸收光谱法

3.1 方法提要

试样用盐酸、过氧化氢（30%）溶解。在5%盐酸介质中，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长283.3 nm处，测量铅的吸光度。

3.2 试剂

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

3.2.1 硝酸（1+1）

3.2.2 盐酸（分析纯，ρ=1.19g/mL）

3.2.3 过氧化氢（30%）

3.2.4 铅标准溶液（100μg/mL）：称取0.1000g金属铅（纯度99.99%）于150mL烧杯中，加入10mL硝酸（3.2.1），低温加热溶解并煮沸赶去氮的氧化物，取下冷却，加入50mL硝酸（3.2.1）并用少量水吹洗杯壁，煮沸溶解盐类，取下冷却后移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含100µg铅。

3.3 仪器

3.3.1 原子吸收分光光度计附铅空心阴极灯

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——灵敏度：在与测量试料溶液的基体相一致的溶液中，铅的特征浓度应不大于0.05 μg/mL；

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光

度的1.0%；最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的0.5%；

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于0.8。

3.4 试样

锯取，锯屑粒度应不大于1.25 mm。

3.5 试验步骤

3.5.1 试料

称取1.00 g试样，精确至0.0001 g。

3.5.2 平行试验

平行做两份试验。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 测定

3.5.4.1 将试料（3.5.1）置于150mL烧杯中，加入10～15mL盐酸（3.2.2）和逐滴加入2～3mL过氧化氢（3.2.3）至溶解样品完全，加热至产生大气泡，取下烧杯，将冷却后的溶液移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

按表1分取试液并补盐酸（3.2.2）5mL于相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪波长283.3 nm处，使用空气-乙炔火焰，以水调零，测定试液及随同试料空白的吸光度。在工作曲线上查出相应的铅的浓度。

表1 试液分取体积及盐酸补加量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 含量/% | 定容体积/mL | 分取试液  体积/mL | 试液测定体积/mL | 盐酸（2.2.2）  补加量/mL |
| 0.1～0.5 | 200 | - | 200 | 5 |
| ＞0.5～1.0 | 200 | 10 | 100 |
| ＞1.0～5.0 | 200 | 5 | 100 |

3.5.4.2 工作曲线的绘制

移取铅标准溶液（3.2.4）0.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、15.00mL分别置于一组100mL容量瓶中，各加入5mL盐酸（3.2.2），用水稀释至刻度，混匀。用空气-乙炔火焰，于原子吸收分光光度计波长283.3nm处，以水校零，测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中空白溶液的吸光度，以铅的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

3.6 试验数据处理

铅含量以铅的质量分数*w*Pb计，数值以%表示，按公式（1）计算：

 ……………………………（1）

式中：

ρ1——自工作曲线上查得的测定溶液中铅的浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

ρ2——自工作曲线上查得的空白溶液中铅的浓度，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）；

V2——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

m——试料的质量，单位为克（g）。

所得结果表示至小数点后两位。

1. **实验条件的讨论**

**4.1 原子吸收分光光度计工作条件的选择**

取一定系列铅标准溶液于100ml容量瓶中，加入5ml盐酸（3.2.2），以水稀释至刻度，摇匀，在原子吸收分光光度计上，于波长283.3nm处，空气—乙炔火焰中，在仪器工作参数条件下测定吸光度。

**4.1.1 灯电流的选择**

固定燃烧器高度为7mm，光谱带宽0.2nm、乙炔流量1.5L/min，改变灯电流，测定系列铅标准溶液吸光值，结果见表2：

表2 灯电流的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铅标准溶液（μg/mL） | 灯电流（mA） | | | | | |
| 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.5 |
| 2.0 | 灯电源能量不足 | 0.0547 | 0.0540 | 0.0492 | 0.0464 | 0.0439 |
| 6.0 | 灯电源能量不足 | 0.1494 | 0.1505 | 0.1454 | 0.1398 | 0.1329 |
| 10.0 | 灯电源能量不足 | 0.2418 | 0.2408 | 0.2356 | 0.2274 | 0.2132 |
| 15.0 | 灯电源能量不足 | 0.3309 | 0.3302 | 0.3230 | 0.3115 | 0.2919 |

从表中数据看出：吸光值随灯电流增大而减小，考虑到空心阴极灯的使用寿命及测定的稳定性，试验选择的仪器工作灯电流为2.0mA。

**4.1.2 乙炔流量的选择**

固定燃烧器高度为7mm，光谱带宽0.2nm、工作灯电流2.0mA，改变乙炔流量，测定系列铅标准溶液吸光值，结果见表3：

表3 乙炔流量的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铅标准溶液（μg/mL） | 流量（L/min） | | | | | |
| 1.0 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 |
| 2.0 | 吸取空白时熄灭 | 0.0564 | 0.0580 | 0.0569 | 0.0567 | 0.0546 |
| 6.0 | 吸取空白时熄灭 | 0.1682 | 0.1664 | 0.1648 | 0.1643 | 0.1595 |
| 10.0 | 吸取空白时熄灭 | 0.2748 | 0.2659 | 0..2692 | 0.2645 | 0.2562 |
| 15.0 | 吸取空白时熄灭 | 0.3774 | 0.3698 | 0.3695 | 0.3663 | 0.3561 |

从表中数据看出：吸光值随乙炔流量增大而变化不明显，在现场测试中乙炔流量为1.5 L/min时能量和即时吸光值更稳定，试验选择的仪器工作乙炔流量为1.5L/min。

**4.1.3 燃烧器高度的选择**

固定工作灯电流2.0mA、乙炔流量1. 5L/min、光谱带宽0.2nm，改变燃烧器高度，测定系列铅标准溶液吸光值，结果见表4：

表4 燃烧器高度的选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铅标准溶液（μg/mL） | 高度（mm） | | | | | | |
| 2 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| 2.0 | 0.0463 | 0.0514 | 0.0532 | 0.0542 | 0.0536 | 0.0486 | 0.0475 |
| 6.0 | 0.1356 | 0.1484 | 0.1576 | 0.1553 | 0.1555 | 0.1448 | 0.1399 |
| 10.0 | 0.2183 | 0.2415 | 0.2565 | 0.2498 | 0.2483 | 0.2335 | 0.2283 |
| 15.0 | 0.3056 | 0.3368 | 0.3534 | 0.3498 | 0.3448 | 0.3264 | 0.3227 |

从表中数据看出：吸光值在燃烧器高度为5mm时最高，并且按铅标准溶液浓度成稳定比例，试验选择的仪器工作燃烧器高度为5mm。

**4.1.4 光谱带宽的选择**

固定工作灯电流2.0mA、乙炔流量1. 5L/min、燃烧器高度5mm，改变光谱带宽，测定系列铅标准溶液吸光值，结果见表5：

表5 光谱带宽的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 铅标准溶液(μg/mL） | 带宽（nm） | | |
| 0.4 | 1.0 | 2.0 |
| 2.0 | 0.0531 | 0.0529 | 0.0461 |
| 6.0 | 0.1580 | 0.1514 | 0.1332 |
| 10.0 | 0.2556 | 0.2435 | 0.2113 |
| 15.0 | 0.3534 | 0.3349 | 0.2898 |

从表中数据看出：吸光值在光谱带宽为0.4nm时最高，故仪器工作光谱带宽为0.4nm。

**4.1.5 综合选择**

综上所选，测定铅选择仪器最佳工作条件如下：

（1）波长：283.3 nm；（2）信号读数方式：峰高；（3）空压机压力：0.24MPa；（4）乙炔压力：0.065 MPa；（5）光谱带宽：0.4nm；（6）工作灯电流：2.0mA；（7）乙炔流量：1. 5L/min；（8）燃烧器高度：5mm。

**4.2 仪器的综合性能**

在上述选择测定铅的仪器最佳工作条件下，以铅标准溶液系列测得的数据见表6。

表6 铅标准溶液测定结果（n=11）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铅标准溶 液(μg/mL） | 2.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 10.0 | 15.0 |
| 吸光度A | 0.0545  0.0492  0.0534  0.0547  0.0551  0.0537  0.0530  0.0510  0.0503  0.0521  0.0497 | 0.1070  0.1065  0.1050  0.1055  0.1051  0.1066  0.1049  0.1068  0.1072  0.1064  0.1058 | 0.1582  0.1575  0.1572  0.1583  0.1569  0.1570  0.1565  0.1564  0.1566  0.1573  0.1560 | 0.2040  0.2035  0.2031  0.2022  0.2028  0.2041  0.2029  0.2036  0.2033  0.2025  0.2037 | 0.2555  0.2550  0.2545  0.2541  0.2551  0.2540  0.2543  0.2542  0.2554  0.2557  0.2544 | 0.3494  0.3544  0.3537  0.3561  0.3591  0.3550  0.3528  0.3589  0.3516  0.3572  0.3569 |
| 平均Ā | 0.0524 | 0.1061 | 0.1571 | 0.2032 | 0.2547 | 0.3550 |
| 标准偏差S | 0.002098 | 0.000843 | 0.000722 | 0.000607 | 0.00809 | 0.003025 |
| 相对标准偏差(%) | 4.00 | 0.79 | 0.46 | 0.30 | 0.24 | 0.85 |

根据表6计算仪器性能如下：

**4.2.1 灵敏度**

以2.0 µg/mL铅标准溶液测得的吸光度为例，计算得的特征浓度为0.1679µg/mL。

S = c·0.0044/A =2.0µg/mL·0.0044/0.0524 =0.1679µg/mL。

**4.2.2 最小稳定性**

根据表6数据，最高浓度标准溶液与最低浓度标准溶液各测定11次吸光度，其标准偏差相对于最高浓度标准溶液吸光度平均值的变异系数为0.85%和0.59%。

**4.2.3 检出限**

取最低浓度标准溶液2.0μg/mL及其吸光度0.0524，按下式计算检出限：

XDL = 2C·S/Ā =0.1602μg/mL

**4.2.4 工作曲线**

标准曲线按浓度分成五段，最高浓度标准溶液（15.0µg/mL）与次高浓度标准溶液（10.0µg/mL）吸光度读数的差值0.1003，等于次低浓度标准溶液（4.0µg/mL）与最低标准溶液2.0µg/mL）吸光度差值0.0537的1.87倍，不小于0.7倍。

吸光度与铅量之间的线性回归方程式为： [A]=0.1924[C]+0.0014

线性相关系数：r=0.9997

**4.3 试剂影响**

**4.3.1 盐酸**

分别取2.0ml、15.0ml铅标准溶液（3.2.4）各一组于100 mL容量瓶中，按实验方法改变盐酸浓度，结果见表7。

表7 盐酸对铅测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铅标准溶液（μg/mL） | 盐酸浓度（%） | | | | |
| 2.0 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 |
| 2.0 | 0.0534 | 0.0547 | 0.0551 | 0.0537 | 0.0530 |
| 15.0 | 0.3710 | 0.3706 | 0.3692 | 0.3732 | 0.3750 |

由表7可知，当盐酸酸度控制在20%以下的范围内时，对铅元素的检出无明显影响。考虑成本和环保问题，本方案选用5%盐酸作为测定介质。

**4.3.2 硝酸**

分别取2.0ml、15.0ml铅标准溶液（3.2.4）各一组于100 mL容量瓶中，按实验方法改变硝酸浓度，结果见表8。

表8 硝酸对铅测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铅标准溶液（μg/mL） | 硝酸浓度（%） | | | | |
| 2.0 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 |
| 2.0 | 0.0510 | 0.0491 | 0.0493 | 0.0499 | 0.0507 |
| 15.0 | 0.3583 | 0.3527 | 0.3489 | 0.3516 | 0.3557 |

由表8可知，当硝酸酸度控制在20%以下的范围内时，对铅元素的检出无影响。

**4.4 共存元素影响试验**

**4.4.1 锡基体的干扰试验**

分别取铅标准溶液（3.2.4）2mL和15mL各一组于100mL容量瓶中，按表9分别加入0、1、2、5、10mL锡基体溶液，补入5mL盐酸（3.2.2），用水稀释至刻度，混匀，测定结果见表9。

表9 锡的影响试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铅标准溶液（μg/mL） | 加入Sn量（mg） | | | | |
| 0 | 100 | 200 | 500 | 1000 |
| 2.0 | 0.0531 | 0.0538 | 0.0537 | 0.0546 | 0.0567 |
| 15.0 | 0.3735 | 0.3760 | 0.3762 | 0.3788 | 0.3765 |

由表9可知，元素锡对铅元素的测定无干扰。

**4.4.2 其它杂质元素的影响试验**

根据粗锡中存在的共存元素，按其范围值加入不同量的各共存元素与铅标准溶液（3.2.4），于100mL容量瓶中，分别在5%的盐酸介质中测定，结果见表10。

表10 各共存元素对铅测定的影响试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素(mg) | 铅 标准溶液(μg/mL) | | 共存元素(mg) | 铅标准溶液 (μg/mL) | |
| 2.0 | 15.0 | 2.0 | 15.0 |
| 无添加 | 0.0562 | 0.3735 | （Cd）1.50 | 0.0560 | 0.3727 |
| （As）50.00 | 0.0576 | 0.3796 | （In）1.00 | 0.0555 | 0.3752 |
| （Fe）60.00 | 0.0566 | 0.3712 | （Ni）17.00 | 0.0560 | 0.3740 |
| （Cu）50.00 | 0.0587 | 0.3816 | 添加以上所有杂质 | 0.0579 | 0.3780 |
| （Ag）5.00 | 0.0559 | 0.3760 |
| （Bi）100.00 | 0.0590 | 0.3820 |
| （Sb）150.00 | 0.0580 | 0.3830 |

由表10可明显看出，共存杂质元素对铅的测定无影响。

**4.4.3 各元素干扰及回收试验**

表11 综合干扰回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素(mg) | 2.0 μg/mL  铅回收(%) | 15.0μg/mL  铅回收(%) | 共存元素(mg) | 2.0 μg/mL  铅回收(%) | 15.0 μg/mL 铅回收(%) |
| 无添加 | -- | -- | （Cd）1.50 | 99.82 | 99.79 |
| （As）50.00 | 102.49 | 101.63 | （In）1.00 | 98.75 | 100.46 |
| （Fe）60.00 | 100.71 | 99.38 | （Ni）17.00 | 103.02 | 101.20 |
| （Cu）50.00 | 104.45 | 102.17 | 添加以上所有杂质 | 103.02 | 101.20 |
| （Ag）5.00 | 99.47 | 100.67 |
| （Bi）100.00 | 104.98 | 102.28 |
| （Sb）150.00 | 104.63 | 102.54 |

由表11可以看出，共存杂质元素对铅的测定无影响，回收率在98.75～103.02%之间。

**4.5 试样分析**

**4.5.1 试样分析结果**

称取1.0000g粗锡，用盐酸（3.2.2）和过氧化氢（3.2.3）溶解后，定容于200 mL容量瓶中按试验方法(3.5)进行，结果如表12。

表12 试样分析结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 单次测定结果（%） | 平均值（%） | 标准偏差 | 相对标准偏差（%） |
| YT99 | 0.14、0.13、0.14、0.14、0.12、0.13  0.14、0.13、0.14、0.14、0.15 | 0.14 | 8.09×10-3 | 5.78 |
| YT88 | 1.32、1.31、1.30、1.28、1.25、1.26、  1.22、1.26、1.25、1.23、1.27 | 1.27 | 3.18×10-2 | 2.50 |
| YT97 | 1.87、1.88、1.85、1.90、1.86、1.86  1.85、1.83、1.81、1.85、1.84 | 1.85 | 2.42×10-2 | 1.31 |
| YT90 | 3.15、3.15、3.20、3.11、3.20、3.12  3.14、3.14、3.15、3.20、3.16 | 3.15 | 3.13×10-2 | 0.99 |
| YT92 | 4.28、4.20、4.25、4.20、4.21、4.23  4.20、4.22、4.20、4.19、4.21 | 4.22 | 3.61×10-2 | 0.85 |

**4.5.2 样品加标回收试验**

为了考察方法的准确度，选取4个代表样品为试样，准确称取样品，加入一定量的铅，按试验方法(1.4)进行，结果见表13。

表13 样品加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  编号 | 称取量  (g) | 初定容体积(mL) | 分液体积  (mL) | 终定容  体积  (mL) | 样品含铅量mg | 铅加入量  mg | 测得铅量  mg | 回收率(%) |
| YT99 | 1.0000 | 200 | - | - | 1.46 | 1.00 | 2.47 | 104.00 |
| YT99 | 1.0000 | 200 | - | - | 1.46 | 4.00 | 5.51 | 101.25 |
| YT97 | 1.0000 | 200 | 5 | 100 | 19.10 | 10.00 | 29.01 | 99.10 |
| YT97 | 1.0000 | 200 | 5 | 100 | 19.10 | 40.00 | 59.91 | 102.03 |

试样YT90和YT92铅含量较高，为了测定值在工作曲线范围内，分液体积1mL，结果见表14。

表14 样品加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  编号 | 称取量  (g) | 初定容  体积  (mL) | 分液体积  (mL) | 终定容  体积  (mL) | 样品含铅量mg | 铅加入量  mg | 测得铅量  mg | 回收率(%) |
| YT90 | 1.0000 | 200 | 1 | 100 | 31.50 | 20.00 | 51.21 | 98.55 |
| YT90 | 1.0000 | 200 | 1 | 100 | 31.50 | 70.00 | 99.59 | 97.27 |
| YT92 | 1.0000 | 200 | 1 | 100 | 40.81 | 20.00 | 60.90 | 100.22 |
| YT92 | 1.0000 | 200 | 1 | 100 | 40.81 | 100.00 | 139.88 | 97.72 |

如表13 ，14所示，加标回收率在97.27％～104.00％之间，满足分析要求。

**5. 结束语**

本试验结果表明：火焰原子吸收光谱法能直接测定粗锡中0.1%～5.0%的铅，测定灵敏度高、干扰少、精密度高；方法操作简便、快速，满足标准分析方法要求，因此推荐本法为行业标准法。

**6. 参考文献**

# 【1】符斌主编，有色冶金分析手册，北京：冶金工业出版社，2008

【2】廖春图主编，锡锌铟铅锑矿物及冶金分析 广西科学技术出版社 2010年11月第一版

二、方法2Na2EDTA滴定法试验报告

1. **前言**

根据2018年7月全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江省哈尔滨市召开的《粗锡化

学分析方法》等系列标准制修订任务落实会议的安排，由广东省工业分析检测中心负责起草粗锡中铅含量的测定方法二部分。会议决定Na2EDTA滴定法测定粗锡中高含量铅的含量，测定范围5.00％～40.00％。

1. **实验部分**
   1. **试剂**

2.1.1 盐酸（ρ=1.19g/mL）。

2.1.2 硝酸 （ρ=1.42g/mL）。

2.1.3 高氯酸（ρ=1.67g/mL）。

2.1.4 氢溴酸。

2.1.5硝酸（1+1）。

2.1.6硫酸（1+1）。

2.1.7 硫酸洗液（5＋95）：50mL硫酸加入950mL水中，混匀。

2.1.8乙酸－乙酸钠缓冲溶液（pH5.5）：称取375g无水乙酸钠溶于水中，加入50mL乙酸，

用水稀释至2500mL，混匀。

2.1.9 巯基乙酸（2+98）。

2.1.10二甲酚橙溶液（1g/L）。

2.1.11 铅标准溶液：称取2.0000g纯铅（ωPb≥99.99%）于300mL烧杯中，加15mL硝酸（2.1.5），

盖上表面皿，低温加热至溶解完全，煮沸赶尽氮氧化物，取下冷却，定容至1000mL容量瓶，

摇匀。此溶液1mL含2mg铅。

2.1.12 乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA）标准滴定溶液(约0.01 mol/L)

2.1.12.1 配制：称取3.7224g乙二胺四乙酸二钠，加水溶解，移入1000 mL容量瓶中，用水

稀释至刻度，混匀。放置三天后标定。

2.1.12.2 标定：分取20.00mL铅标液（2.1.11）四份于一组300mL烧杯中，置于电热板加热蒸至5mL，取下冷却，加水至50mL。加入乙酸－乙酸钠缓冲溶液（2.1.8）50mL，盖上表皿，置于电热板低温处加热煮沸并保温10min，取下，冷却。加入1mL巯基乙酸（2.1.9），然后用0.01mol/L Na2EDTA标准溶液（2.1.12）滴定溶液由红色转为亮黄色即为终点进行标定。随同标定做空白试验。

按公式（1）计算Na2EDTA标准滴定溶液的实际浓度：

*C* =  …………………………………（1）

式中：

C---Na2EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m1---分取铅标准溶液（3.13）的质量，单位为毫克(mg)；

V1---滴定时消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V0---滴定空白溶液消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

207.2---铅的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

平行标定四份的平均值为标准滴定液的浓度**，**保留四位有效数字。四次标定结果的极 差值应不大于4×10-5mol/L,否则重新标定。

2.1.13 纯锡。

2.1.14 纯铋。

2.1.15 纯锑。

2.1.16 五氧化二砷。

2.1.17铜溶液（以铜计量5mg/mL）。

2.1.18 铁溶液（以铁计量5mg/mL）。

2.1.19 镍溶液（以镍计量2mg/mL）。

**2.2 仪器**

2.2.1 分析天平，灵敏度0.1mg。

2.2.2 原子吸收光谱仪。

**2.3 试验步骤**

2.3.1锯取，锯屑粒度应不大于1.25 mm。

2.3.2 称取1.00g试料（精确至0.0001g）置于300mL烧杯中，加少量水润湿，加入10mL硝酸（2.1.2），加入1mL盐酸（2.1.1），盖上表面皿，置电热板上低温加热至试料完全溶解。取下，加入10mL高氯酸（2.1.3），继续加热至冒烟约2min。取下，滴加5mL氢溴酸（2.1.4），继续加热至冒烟约2min，如此进行2~4次，直至高氯酸冒烟时溶液显清亮。取下，加入10mL硝酸（2.1.2）,吹水至50mL,继续加热至沸。取下冷却至室温，吹洗表面皿及杯壁，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

2.3.3 按下表1分取溶液体积于300mL烧杯中，加入20mL硫酸（2.1.6），置于电热板加热至冒浓烟并保持2min，取下，稍冷。加水至100mL，盖上表面皿，置于电热板上加热至沸，取下，冷却至室温，静置30min以上。

表1 分取溶液体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铅的质量分数  *W*Pb/% | 试液的定容总体积/mL | 分取试液的体积/mL |
| 5.00～20.00 | 100 | 50.00 |
| 20.00～40.00 | 100 | 20.00 |

2.3.4 上述溶液经慢速定量滤纸过滤，用硫酸洗液（2.1.7）洗涤烧杯2次、沉淀4次，再用水洗烧杯和沉淀各一次。保留滤液且定容200mL容量瓶中，用原子吸收法测定滤液中铅的百分含量A。将滤纸和沉淀一起移入原烧杯中，加入50mL乙酸－乙酸钠缓冲溶液（2.1.8），吹水至150mL，盖上表皿，置于电热板低温处加热煮沸并保温10min，取下，冷却。

2.3.5加入1mL巯基乙酸（2.1.9），滴加3~4滴二甲酚橙溶液（2.1.10），然后用0.01mol/L Na2EDTA标准溶液（2.1.12）滴定溶液由红色转为亮黄色即为终点。

2.3.6 分析结果的计算

铅含量以铅的质量分数*wPb*计，数值以百分数表示，按公式（2）计算：

 +A …………………………………（2）

式中：

*c* ——Na2EDTA标准溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*2 ——滴定试料溶液消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3 ——滴定空白溶液消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4 ——试液的定容体积，单位为毫升（mL）；

*V*5 ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*m0*——试料的质量，单位为克（g）；

A——原子吸收法测定滤液中铅的百分含量A；

207.2——铅的摩尔浓度，单位为克每摩尔（g/mol）。

计算结果表示至小数点后两位，数值修约按照GB/T 8170规定执行。

**3 结果与讨论**

**3.1 溶样方式的选择试验**

由于粗锡中锡、铅、锑、铋、砷都比较高，锡、锑、铋、砷均可溶于盐酸和硝酸，但是锡、锑在硝酸和低盐酸酸度介质下容易水解，而铋在盐酸介质下容易水解。所以我们选择盐酸硝酸溶解样品后，加入氢溴酸挥去锡、锑和砷，高氯酸冒烟去除氢溴酸，然后在硝酸介质下定容。

称取0.4g纯铅，1g纯锡，0.1g纯铋，0.15g纯锑，0.07g三氧化二砷各三份置于300mL烧杯中，溶样方式的选择见下表2。

表2 溶样方式的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 溶样方式 | 现象 | 讨论 |
| 加入10mL盐酸和1mL硝酸，低温加热溶解样品，加入10mL高氯酸加热冒烟 | 高氯酸冒烟时溶液非常容易飞溅 | 由于高浓度盐酸介质下容易生成PbCl2。PbCl4沉淀，导致高氯酸冒烟时溶液容易飞溅，所以选择加入10mL硝酸、1mL盐酸和10mL高氯酸，低温加热溶解样品。 |
| 加入5mL盐酸和5mL硝酸，低温加热溶解样品，加入10mL高氯酸加热冒烟 | 高氯酸冒烟时溶液比较容易飞溅 |
| 加入10mL硝酸和1mL盐酸，低温加热溶解样品，加入10mL高氯酸加热冒烟 | 高氯酸冒烟时溶液不容易飞溅 |

上表2试验结果表明，本方法选择加入10mL硝酸、1mL盐酸和10mL高氯酸，低温加热溶解样品，可以有效地防止高氯酸冒烟时溶液飞溅而导致测得铅量减少。

**3.2 锡、锑、砷干扰元素试验和氢溴酸加入量、反复次数的选择**

称取0.4g纯铅，1g纯锡，0.1g纯铋，0.15g纯锑，0.07g三氧化二砷各八份置于300mL烧杯中，加少量水润湿，加入10mL硝酸（2.1.2），加入1mL盐酸（2.1.1），盖上表面皿，置电热板上低温加热至试料完全溶解。取下，加入10mL高氯酸（2.1.3），继续加热至冒烟约2min。加入不同量的氢溴酸（2.1.4），继续低温加热至冒烟2min。结果见下表3。

表3 氢溴酸加入量和反复次数的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 氢溴酸加入量/mL+如此反复次数/次 | 定容100mL溶液的澄清度 | 定容100mL溶液中Sn、Sb、As各自的溶液浓度/mg/L |
| 1+1 | 非常浑浊 | 8050、 1155、 364 |
| 3+1 | 非常浑浊 | 4133、 837、 171 |
| 5+1 | 非常浑浊 | 3347、 508、 97 |
| 5+2 | 稍微清亮 | 112.38、 11.95、 6.67 |
| 5+3 | 稍微浑浊 | 2.35、 1.98、 0.78 |
| 5+4 | 非常清亮 | 0.75、 0.27、 <0.01 |
| 15+1 | 浑浊 | 117.67、 20.03、 10.08 |
| 20+1 | 浑浊 | 95.43、 10.24、 5.02 |

上表3试验结果表明，一次性加入15mL和20mL氢溴酸的100mL定容体积中Sn、Sb、As各自的溶液浓度要大于分次加入15mL和20mL氢溴酸溶液的100mL定容体积中Sn、Sb、As各自的溶液浓度，并且每次加入5mL氢溴酸如此反复3~4次后的100mL定容体积才清亮。因此本方法选择滴加5mL氢溴酸，继续加热至冒烟约2min，如此进行2~4次，直至高氯酸冒烟时溶液显清亮。

**3.3 沉淀冷却时间的选择**

硫酸铅沉淀分别采用流水冷却静置0.5h、室温冷却静置2h、静置过夜，测定结果见表4。

表4 沉淀冷却静置时间的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入铅量/mg | 冷却静置时间/ h | 滤液回收AAS法测得铅量/mg | 沉淀滴定测得铅量/mg | 测得总铅量/mg |
| 40.00 | 流水0.5h | 0.54 | 39.48 | 40.02 |
| 40.00 | 室温2h | 0.34 | 39.62 | 39.96 |
| 40.00 | 室温12以上 | 0.22 | 39.82 | 40.04 |

上表4试验结果表明，硫酸铅沉淀冷却时间越长，回收的滤液中铅量越低，沉淀中铅量越高，但是测得总铅量没差。本方法选择沉淀放置30min以上即可。

**3.4乙酸－乙酸钠缓冲溶液用量的影响**

加入乙酸－乙酸钠缓冲溶液溶解硫酸铅时，由于沉淀是和滤纸一起转入烧杯溶解，为了防止硫酸铅沉淀被滤纸包裹从而溶解不完全，所以需要加入一定量的乙酸－乙酸钠缓冲溶液溶解硫酸铅，测定结果见表5。

表5乙酸－乙酸钠缓冲溶液用量的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入铅量/mg | 加乙酸－乙酸钠缓冲液体积/mL | 测得铅量/mg | 备注 |
| 40.00 | 10 | － | PbSO4沉淀未溶完全，终点返回 |
| 40.00 | 20 | 39.83 | 终点正常 |
| 40.00 | 30 | 40.10 | 终点正常 |
| 40.00 | 40 | 39.81 | 终点正常 |
| 40.00 | 50 | 39.92 | 终点正常 |

上表5试验结果表明，乙酸－乙酸钠缓冲溶液用量太少会导致PbSO4沉淀溶解不完全，加入乙酸－乙酸钠缓冲溶液20mL~50mL可以完全溶解硫酸铅沉淀，我们选择加入乙酸－乙酸钠缓冲溶液50mL。

**3.5煮沸沉淀时间的选择**

乙酸-乙酸钠缓冲溶液溶解硫酸铅需要一定的温度和时间，加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液溶解硫酸铅时煮沸沉淀时间分别为2min、5min、8min、10min，测定结果见表6。

表6 沉淀煮沸时间的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入铅量/mg | 煮沸时间/min | 测得铅量/mg | 误差/mg |
| 40.00 | 2 | 39.67 | -0.33 |
| 40.00 | 5 | 39.89 | -0.11 |
| 40.00 | 8 | 39.90 | -0.10 |
| 40.00 | 10 | 39.92 | -0.08 |

上表6试验结果表明，沉淀煮沸时间为5min～10min，均能获得可靠的结果，本试验采用煮沸10min。

**3.6 铋元素干扰试验和巯基乙酸加入量的选择试验**

硫酸铅沉淀形成时，会有少量铋夹杂在硫酸铅中一起沉淀下来，如果不分离或者掩蔽铋，直接用Na2EDTA标准滴定溶液滴定铅量，会导致铅含量结果偏高。我们选择在Na2EDTA标准滴定溶液滴定铅量前加入巯基乙酸来掩蔽铋。

分取20.00mL铅标液（2.1.11）和称取0.02g纯铋各七份置于300mL烧杯中，加入20mL硫酸（2.1.6），置于电热板加热至冒浓烟并保持2min，取下，稍冷。加水至100mL，盖上表面皿，置于电热板上加热至沸，取下，冷却至室温，静置30min以上。上述溶液经慢速定量滤纸过滤，用硫酸洗液（2.1.7）洗涤烧杯2次、沉淀4次，再用水洗烧杯和沉淀各一次。保留滤液且定容200mL容量瓶中，用原子吸收法测定滤液中铅的百分含量A。将滤纸和沉淀一起移入原烧杯中，加入50mL乙酸－乙酸钠缓冲溶液（2.1.8），吹水至150mL，盖上表皿，置于电热板低温处加热煮沸并保温10min，取下，冷却。

加入不同含量的巯基乙酸（2.1.9），滴加3~4滴二甲酚橙溶液（2.1.10），然后用0.01mol/L Na2EDTA标准溶液（2.1.12）滴定溶液由红色转为亮黄色即为终点。结果见下表7。

表7 巯基乙酸用量的选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入铅量/mg | 加入巯基乙酸（2.1.9）的量/mL | 滤液回收AAS法测得铅量/mg | 沉淀滴定测得铅量/mg | 测得总铅量/mg |
| 40.00 | 0 | 0.64 | 39.78 | 40.42 |
| 40.00 | 0.1 | 0.84 | 39.48 | 40.32 |
| 40.00 | 0.2 | 0.62 | 39.62 | 40.24 |
| 40.00 | 0.5 | 0.56 | 39.46 | 40.02 |
| 40.00 | 1.0 | 0.68 | 39.30 | 39.98 |
| 40.00 | 2.0 | 0.44 | 39.62 | 40.06 |
| 40.00 | 3.0 | 0.74 | 39.18 | 39.92 |

上表7试验结果表明，不加巯基乙酸（2.1.9）时测得铅含量偏高，巯基乙酸（2.1.9）加入量在0.5mL~3mL时，测得铅含量结果稳定且可靠。本试验选择加入1mL巯基乙酸（2.1.9）。

**3.7 铜、铁、镍的干扰元素试验**

分取20.00mL铅标液（2.1.11）、5.00mL铜溶液（2.1.17）、5.00mL铁溶液（2.1.18）和5.00mL镍溶液（2.1.19）置于300mL烧杯中，加入20mL硫酸（2.1.6），置于电热板加热至冒浓烟并保持2min，取下，稍冷。加水至100mL，盖上表面皿，置于电热板上加热至沸，取下，冷却至室温，静置30min以上。

上述溶液经慢速定量滤纸过滤，用硫酸洗液（2.1.7）洗涤烧杯2次、沉淀4次，再用水洗烧杯和沉淀各一次。保留滤液且定容200mL容量瓶中，用原子吸收法测定滤液中铅的百分含量A。将滤纸和沉淀一起移入原烧杯中，加入50mL,乙酸－乙酸钠缓冲溶液（2.1.8），吹水至150mL，盖上表皿，置于电热板低温处加热煮沸并保温10min，取下，冷却。

加入1mL巯基乙酸（2.1.9），滴加3~4滴二甲酚橙溶液（2.1.10），然后用0.01mol/L Na2EDTA标准溶液（2.1.12）滴定溶液由红色转为亮黄色即为终点。结果见下表8。

表8

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入铅量/mg | 测得总铅量/mg | 保留滤液且定容200mL容量瓶中测得铜量/mg | 保留滤液且定容200mL容量瓶中测得铁量/mg | 保留滤液且定容200mL容量瓶中测得镍量/mg |
| 40.00 | 39.92 | 24.98 | 24.97 | 9.95 |
| 40.00 | 40.08 | 24.93 | 24.92 | 9.97 |

上表8试验结果表明，溶液经硫酸铅沉淀过滤分离后，大于99%的铜、铁、镍都存在滤液中，所以铜、铁、镍不干扰铅的滴定结果。

**3.8精密度试验**

按照实验方法，对所有样品进行分析，每个样品平行分析7次，验证该方法的精密度，其分析数据如下表9。

表9 精密度

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定总铅量/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
| YT-54 | 40.00、 40.36、 39.73、 40.22、 39.83、 40.12、 39.93 | 40.03 | 0.221 | 0.552 |
| YT-57 | 30.31、 30.21、 29.81、 30.17、  29.72、29.95、 30.05 | 30.03 | 0.217 | 0.723 |
| YT-58 | 21.19、 21.04、 21.30、 21.14、 21.47、 21.28、 21.12 | 21.22 | 0.143 | 0.674 |
| YT-61 | 12.29、 12.19、 11.86、 12.10、 12.15、 12.07、 11.97 | 12.09 | 0.142 | 1.175 |
| Pb-1 | 4.16、 3.94、 4.02、 4.04、 3.99、 4.06、 4.01 | 4.03 | 0.068 | 1.687 |

3**.9加标回收率**

按照实验方法，分别吸取20.00mL试样后加入适量的铅标准溶液，测定铅含量，计算回收率，结果见表10。

表10 回收率

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 原含量/mg | 加入铅量/mg | 测得总铅量/mg | 回收率/% |
| YT-57 | 60.06 | 40 | 99.86 | 99.50 |
| YT-58 | 42.44 | 40 | 83.00 | 101.40 |
| YT-61 | 24.18 | 20 | 44.34 | 100.80 |
| Pb-1 | 8.06 | 10 | 17.98 | 99.20 |

由表9和表10可以看出，本方法的相对标准偏差为0.55%~1.69%，，回收率在99.20%～101.40%之间，此方法精密度好、准确、可行，完全能满足粗锡中高含量铅含量的分析。

**4 结论**

粗锡中高含量铅的测定采用高氯酸冒烟时加入氢溴酸挥锡、锑、砷，硫酸铅沉淀分离法，滤液定容回收AAS测定铅含量A，沉淀溶解后在pH5.5-6.0下加入巯基乙酸掩蔽铋后用Na2EDTA标准滴定溶液滴定测定铅含量B，A+B为最后铅的总含量结果。本方法稳定、适用范围广，相对标准偏差为0.55%～1.69%之间；精密度好，加标回收率为99.20%～101.40%，完全能满足粗锡中高含量铅量的分析。

**附件2 数据处理汇总表**

**一、方法1火焰原子吸收光谱法试验数据处理汇总表**

1 背景

为了确定《**粗锡化学分析方法 第**2**部分 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法**》中铅量测定方法的重复性与再现性，8个实验室对5个水平的粗锡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 各实验室实验数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Pb | | | | |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT92 | YT90 | YT88 |
| 1、连云港出入境检验检疫局测定结果/% | 0.15 | 2.05 | 4.30 | 3.21 | 1.21 |
| 0.15 | 2.01 | 4.32 | 3.22 | 1.22 |
| 0.15 | 2.02 | 4.35 | 3.25 | 1.24 |
| 0.14 | 2.02 | 4.32 | 3.26 | 1.20 |
| 0.15 | 2.02 | 4.36 | 3.24 | 1.20 |
| 0.15 | 2.04 | 4.31 | 3.23 | 1.23 |
| 0.15 | 2.03 | 4.38 | 3.20 | 1.21 |
| 平均值/% | 0.15 | 2.03 | 4.33 | 3.23 | 1.22 |
| 标准偏差 | 0.0035 | 0.0128 | 0.0272 | 0.0200 | 0.0140 |
| 相对标准偏差RSD/% | 2.36 | 0.63 | 0.63 | 0.62 | 1.15 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT92 | YT90 | YT88 |
| 2、云锡股份有限公司  测定结果/% | 0.141 | 1.97 | 4.20 | 2.98 | 1.21 |
| 0.140 | 1.98 | 4.20 | 3.03 | 1.29 |
| 0.143 | 2.01 | 4.19 | 3.02 | 1.23 |
| 0.140 | 2.00 | 4.04 | 3.01 | 1.24 |
| 0.139 | 1.96 | 4.02 | 3.00 | 1.24 |
| 0.138 | 2.01 | 4.20 | 3.05 | 1.24 |
| 0.142 | 1.95 | 4.12 | 3.04 | 1.24 |
| 0.140 | 1.94 | 4.15 | 2.97 | 1.22 |
| 0.142 | 2.00 | 4.19 | 2.96 | 1.26 |
| 0.139 | 1.91 | 4.16 | 3.10 | 1.25 |
| 0.143 | 1.94 | 4.05 | 3.01 | 1.23 |
| 平均值/% | 0.140 | 1.97 | 4.14 | 3.01 | 1.24 |
| 标准偏差 | 0.0016 | 0.0316 | 0.0678 | 0.0297 | 0.0202 |
| 相对标准偏差RSD/% | 1.15 | 1.60 | 1.64 | 0.99 | 1.63 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT92 | YT90 | YT88 |
| 3、大冶有色金属有限责任  公司测定结果/% | 0.146 | 2.063 | 4.231 | 3.042 | 1.266 |
| 0.148 | 2.084 | 4.234 | 3.064 | 1.354 |
| 0.139 | 2.046 | 4.093 | 3.004 | 1.284 |
| 0.141 | 2.052 | 4.121 | 3.009 | 1.278 |
| 0.146 | 2.053 | 4.127 | 2.978 | 1.259 |
| 0.148 | 2.061 | 4.134 | 2.976 | 1.261 |
| 0.146 | 2.044 | 4.194 | 2.985 | 1.404 |
| 0.148 | 2.074 | 4.140 | 2.969 | 1.399 |
| 0.145 | 2.020 | 4.115 | 3.023 | 1.410 |
| 平均值/% | 0.145 | 2.055 | 4.154 | 3.006 | 1.324 |
| 标准偏差 | 0.0032 | 0.0185 | 0.0519 | 0.0325 | 0.0667 |
| 相对标准偏差RSD/% | 2.20 | 0.90 | 1.25 | 1.08 | 5.04 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT92 | YT90 | YT88 |
| 4、北矿检测技术有限公司测定结果/% | 0.14 | 1.89 | 4.18 | 3.15 | 1.12 |
| 0.14 | 1.91 | 4.16 | 3.17 | 1.09 |
| 0.13 | 1.86 | 4.28 | 3.18 | 1.11 |
| 0.13 | 1.88 | 4.17 | 3.19 | 1.09 |
| 0.15 | 1.92 | 4.14 | 3.21 | 1.12 |
| 0.15 | 1.93 | 4.24 | 3.18 | 1.08 |
| 0.15 | 1.91 | 4.20 | 3.17 | 1.07 |
| 0.15 | 1.94 | 4.26 | 3.15 | 1.06 |
| 0.15 | 1.86 | 4.19 | 3.14 | 1.06 |
| 0.15 | 1.87 | 4.22 | 3.16 | 1.12 |
| 0.14 | 1.94 | 4.17 | 3.16 | 1.09 |
| 平均值/% | 0.14 | 1.90 | 4.20 | 3.17 | 1.09 |
| 标准偏差 | 0.00536 | 0.0290 | 0.0422 | 0.0201 | 0.0222 |
| 相对标准偏差RSD/% | 3.78 | 1.52 | 1.00 | 0.63 | 2.03 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT92 | YT90 | YT88 |
| 5、昆明冶金研究院  测定结果/% | 0.14 | 1.89 | 4.16 | 3.17 | 1.07 |
| 0.15 | 1.90 | 4.26 | 3.23 | 1.08 |
| 0.14 | 1.85 | 4.24 | 3.29 | 1.10 |
| 0.13 | 1.82 | 4.20 | 3.30 | 1.03 |
| 0.14 | 1.83 | 4.27 | 3.32 | 1.06 |
| 0.14 | 1.88 | 4.17 | 3.18 | 1.03 |
| 0.15 | 1.87 | 4.20 | 3.25 | 1.04 |
| 0.13 | 1.85 | 4.23 | 3.21 | 1.09 |
| 0.14 | 1.84 | 4.25 | 3.27 | 1.04 |
| 0.14 | 1.90 | 4.22 | 3.30 | 1.03 |
| 0.14 | 1.82 | 4.19 | 3.19 | 1.05 |
| 平均值/% | 0.14 | 1.86 | 4.22 | 3.25 | 1.06 |
| 标准偏差 | 0.0063 | 0.030 | 0.036 | 0.054 | 0.026 |
| 相对标准偏差RSD/% | 4.50 | 1.61 | 0.85 | 1.66 | 2.45 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT92 | YT90 | YT88 |
| 6、铜陵有色金属集团控股有限公司测定结果/% | 0.15 | 2.05 | 4.27 | 3.15 | 1.27 |
| 0.15 | 2.05 | 4.28 | 3.13 | 1.28 |
| 0.16 | 2.08 | 4.31 | 3.18 | 1.31 |
| 0.17 | 2.09 | 4.28 | 3.11 | 1.33 |
| 0.15 | 2.09 | 4.24 | 3.17 | 1.34 |
| 0.16 | 2.10 | 4.22 | 3.19 | 1.28 |
| 0.15 | 2.11 | 4.33 | 3.17 | 1.30 |
| 平均值/% | 0.156 | 2.081 | 4.276 | 3.157 | 1.301 |
| 标准偏差 | 0.0073 | 0.0217 | 0.035 | 0.0266 | 0.0247 |
| 相对标准偏差RSD/% | 4.68 | 1.04 | 0.82 | 0.84 | 1.90 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT92 | YT90 | YT88 |
| 7、湖南有色院  测定结果/% | 0.14 | 1.94 | 4.08 | 2.97 | 1.26 |
| 0.143 | 1.89 | 4.12 | 2.98 | 1.25 |
| 0.145 | 1.92 | 4.09 | 3.05 | 1.25 |
| 0.138 | 1.88 | 4.15 | 2.98 | 1.26 |
| 0.142 | 1.90 | 4.18 | 3.10 | 1.21 |
| 0.144 | 1.91 | 4.09 | 2.99 | 1.25 |
| 0.138 | 1.92 | 4.15 | 3.05 | 1.24 |
| 平均值/% | 0.141 | 1.91 | 4.12 | 3.02 | 1.25 |
| 标准偏差 | 0.00282 | 0.02035 | 0.0382 | 0.0496 | 0.0172 |
| 相对标准偏差RSD/% | 2.00 | 1.07 | 1.64 | 0.93 | 1.37 |
| 8、广西华  测定结果/% | 0.14 | 1.87 | 4.28 | 3.15 | 1.06 |
| 0.13 | 1.88 | 4.20 | 3.15 | 1.05 |
| 0.14 | 1.85 | 4.25 | 3.20 | 1.04 |
| 0.14 | 1.90 | 4.20 | 3.11 | 1.07 |
| 0.12 | 1.86 | 4.21 | 3.20 | 1.05 |
| 0.13 | 1.86 | 4.23 | 3.12 | 1.06 |
| 0.14 | 1.85 | 4.20 | 3.14 | 1.05 |
| 0.13 | 1.83 | 4.22 | 3.14 | 1.06 |
| 0.14 | 1.81 | 4.20 | 3.15 | 1.03 |
| 0.14 | 1.85 | 4.19 | 3.20 | 1.02 |
| 0.15 | 1.84 | 4.21 | 3.16 | 1.06 |
| 平均值/% | 0.14 | 1.85 | 4.22 | 3.15 | 1.05 |
| 标准偏差 | 0.00809 | 0.0242 | 0.0361 | 0.0313 | 0.0318 |
| 相对标准偏差RSD/% | 5.78 | 1.31 | 0.85 | 0.99 | 1.41 |

3 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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室名称 | YT99 | YT97 | YT92 | YT90 | YT88 |
| 连云港出入境检验检疫局 | 0.15 | 2.03 | 4.33 | 3.23 | 1.22 |
| 云锡股份有限公司 | 0.140 | 1.97 | 4.14 | 3.01 | 1.24 |
| 大冶有色金属有限责任 | 0.145 | 2.055 | 4.154 | 3.006 | 1.324 |
| 北矿检测技术有限公司 | 0.14 | 1.90 | 4.20 | 3.17 | 1.09 |
| 昆明冶金研究院 | 0.14 | 1.86 | 4.22 | 3.25 | 1.06 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 0.156 | 2.081 | 4.276 | 3.157 | 1.301 |
| 湖南有色金属研究院 | 0.141 | 1.91 | 4.12 | 3.02 | 1.25 |
| 广西华锡 | 0.14 | 1.85 | 4.22 | 3.15 | 1.05 |

4 单元离散度的计算

由表1的数据，计算单元离散度值如表3

表3 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室名称 | YT99 | YT97 | YT92 | YT90 | YT88 |
| 1.连云港出入境检验检疫局 | 0.0035 | 0.0128 | 0.0272 | 0.0200 | 0.0140 |
| 2.云锡股份有限公司 | 0.0016 | 0.0316 | 0.0678 | 0.0297 | 0.0202 |
| 3.大冶有色金属有限责任 | 0.0032 | 0.0185 | 0.0519 | 0.0325 | 0.0667 |
| 4.北矿检测技术有限公司 | 0.00536 | 0.0290 | 0.0422 | 0.0201 | 0.0222 |
| 5.昆明冶金研究院 | 0.0063 | 0.030 | 0.036 | 0.054 | 0.026 |
| 6.铜陵有色金属集团控股有限公司 | 0.0073 | 0.0217 | 0.035 | 0.0266 | 0.0247 |
| 7.湖南有色金属研究院 | 0.00301 | 0.0204 | 0.0382 | 0.0496 | 0.0172 |
| 8.广西华锡 | 0.0081 | 0.0242 | 0.0269 | 0.0314 | 0.0148 |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=7，p=8，科克伦检验5%临界值为0.360，1%临界值为0.423（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。）

表5 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实验室 | 8 | 2 | 2 | 5 | 3 |
| S最大值= | 0.0081 | 0.0316 | 0.0678 | 0.054 | 0.0667 |
| S最大2= | 0.0000656 | 0.000996 | 0.0046 | 0.0029 | 0.0044 |
| ∑S2 | 0.000221 | 0.00472 | 0.0145 | 0.00979 | 0.0067 |
| C=Smax2/∑S2 | **0.2969** | **0.2110** | **0.3172** | **0.2962** | **0.6567\*** |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | Y |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |

柯克伦检验显示，实验室3 的水平5为歧离值，留用。

3.2 格拉布斯检验

表6 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均 | 0.144 | 1.96 | 4.20 | 3.12 | 1.19 |
| S= | 0.0060 | 0.0901 | 0.0709 | 0.0991 | 0.1087 |
| GP=（XP-X平）/S | **2.0001** | **1.3430** | **1.8336** | **1.3118** | **1.9600** |
| G1=（X平-X1）/S | **0.6667** | **1.2209** | **1.8968** | **1.1283** | **1.2879** |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| p=8，格拉布斯检验，Gp或G1：5%临界值为2.126，1%临界值为2.,274 | | | | | |
| Gp-1，p= | **0.07874\*** | **0.4150** | **0.2693** | **0.4769** | **0.5335** |
| G1，2= | **0. 8346** | **0.5101** | **0.5397** | **0.4764** | **0.4032** |
| 歧离值（Y/N） | Y | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| p=8， Gp-1,p或G1,2：5%临界值为0.1101，1%临界值为0.0563 | | | | | |

进行格拉布斯检验，如上表所示，标 “\*”为歧离值。标“\*\*”为离群值。离群值舍弃，歧离值留用。

4 R与r的计算

表7 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 0.143 | 1.95 | 4.20 | 3.13 | 1.18 |
| r | 0.0059 | 0.0261 | 0.0451 | 0.0368 | 0.0305 |
| R | 0.0083 | 0.092 | 0.0777 | 0.105 | 0.116 |

以m(第2点-第5点)为横坐标，Sr, SR分别为纵坐标，绘制曲线图，可知相关性很好，能满

足要求。经曲线校正可得：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 0.143 | 1.95 | 4.20 | 3.13 | 1.18 |
| r | 0.005886 | 0.0271 | 0.0421 | 0.0349 | 0.0311 |
| R | 0.008311 | 0.0917 | 0.0780 | 0.112 | 0.108 |

二、方法2Na2EDTA滴定法数据处理汇总表

1 背景

为了确定《**粗锡化学分析方法 第**2**部分 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法**》中方法2铅量测定方法的重复性与再现性，7个实验室对5个水平的粗锡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 各实验室实验数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Pb | | | | |
| 样品编号 | YT-54 | YT-57 | YT-58 | YT-61 | Pb-1 |
| 1、广东省工业分析检测中心/% | 40.00 | 30.31 | 21.19 | 12.29 | 4.16 |
| 40.36 | 30.21 | 21.04 | 12.19 | 3.94 |
| 39.73 | 29.81 | 21.30 | 11.86 | 4.02 |
| 40.22 | 30.17 | 21.14 | 12.1 | 4.04 |
| 39.83 | 29.72 | 21.47 | 12.15 | 3.99 |
| 40.12 | 29.95 | 21.28 | 12.07 | 4.06 |
| 39.93 | 30.05 | 21.12 | 11.97 | 4.01 |
| 平均值/% | 40.03 | 30.03 | 21.22 | 12.09 | 4.03 |
| 标准偏差 | 0.221 | 0.217 | 0.143 | 0.142 | 0.068 |
| 相对标准偏差RSD/% | 0.552 | 0.723 | 0.674 | 1.175 | 1.687 |
| 样品编号 | YT-54 | YT-57 | YT-58 | YT-61 | Pb-1 |
| 2、云南锡业股份有限公司冶炼分公司  测定结果/% | 40.02 | 30.21 | 21.09 | 12.35 | 3.93 |
| 39.84 | 30.40 | 20.93 | 12.13 | 4.02 |
| 40.09 | 30.24 | 21.30 | 12.34 | 4.00 |
| 39.90 | 30.25 | 21.34 | 11.91 | 3.91 |
| 39.71 | 30.08 | 20.95 | 11.92 | 4.08 |
| 40.38 | 30.08 | 21.39 | 12.02 | 4.05 |
| 39.88 | 30.08 | 21.35 | 12.40 | 4.19 |
| 平均值/% | 39.97 | 30.19 | 21.19 | 12.15 | 4.03 |
| 标准偏差 | 0.217 | 0.120 | 0.198 | 0.211 | 0.095 |
| 相对标准偏差RSD/% | 0.543 | 0.397 | 0.934 | 1.737 | 2.357 |
| 样品编号 | YT-54 | YT-57 | YT-58 | YT-61 | Pb-1 |
| 3、大冶有色设计研究院有限公司  公司测定结果/% | 39.95 | 30.2 | 21.18 | 11.8 | 3.9 |
| 40.01 | 29.86 | 21.05 | 12.15 | 4.06 |
| 40.35 | 30.15 | 21.15 | 12.05 | 4.1 |
| 39.8 | 30.25 | 21.24 | 11.92 | 3.92 |
| 39.8 | 30.12 | 21.02 | 11.92 | 3.98 |
| 40.35 | 30.3 | 21.35 | 12.15 | 4.02 |
| 40.28 | 29.95 | 21.42 | 12.05 | 4.11 |
| 平均值/% | 40.08 | 30.12 | 21.20 | 12.01 | 4.01 |
| 标准偏差 | 0.246 | 0.160 | 0.147 | 0.131 | 0.083 |
| 相对标准偏差RSD/% | 0.61 | 0.53 | 0.70 | 1.09 | 2.08 |
| 样品编号 | YT-54 | YT-57 | YT-58 | YT-61 | Pb-1 |
| 4、北矿检测技术有限公司测定结果/% | 39.88 | 29.95 | 21.11 | 12.01 | 3.85 |
| 39.82 | 29.87 | 20.98 | 11.92 | 3.84 |
| 39.9 | 30.1 | 21.15 | 12.17 | 3.82 |
| 39.87 | 30.26 | 21.09 | 12.17 | 3.9 |
| 40.06 | 30.17 | 21.3 | 12.24 | 3.88 |
| 39.93 | 30.25 | 20.94 | 12.12 | 3.83 |
| 40.02 | 30.05 | 21.33 | 12.16 | 3.91 |
| 平均值/% | 39.93 | 30.09 | 21.13 | 12.11 | 3.86 |
| 标准偏差 | 0.086 | 0.148 | 0.147 | 0.110 | 0.035 |
| 相对标准偏差RSD/% | 0.21 | 0.49 | 0.70 | 0.91 | 0.91 |
| 样品编号 | YT-54 | YT-57 | YT-58 | YT-61 | Pb-1 |
| 5、铜陵有色金属集团控股有限公司  测定结果/% | 39.87 | 30.53 | 20.84 | 12.14 | 3.98 |
| 39.88 | 30.48 | 20.74 | 12.09 | 3.92 |
| 39.76 | 30.33 | 20.72 | 12.08 | 3.95 |
| 39.91 | 30.60 | 20.80 | 12.22 | 3.89 |
| 39.79 | 30.47 | 20.88 | 12.18 | 4.00 |
| 39.80 | 30.52 | 20.69 | 12.11 | 3.91 |
| 39.89 | 30.56 | 20.81 | 12.19 | 3.96 |
| 平均值/% | 39.84 | 30.50 | 20.78 | 12.14 | 3.94 |
| 标准偏差 | 0.058 | 0.087 | 0.069 | 0.054 | 0.040 |
| 相对标准偏差RSD/% | 0.146 | 0.284 | 0.329 | 0.443 | 1.015 |
| 样品编号 | YT-54 | YT-57 | YT-58 | YT-61 | Pb-1 |
| 6、富民薪冶工贸有限公司测定结果/% | 40.04 | 30.30 | 21.31 | 12.27 | 4.12 |
| 40.23 | 30.32 | 21.36 | 12.18 | 4.10 |
| 40.15 | 30.25 | 21.41 | 12.30 | 4.08 |
| 39.99 | 30.28 | 21.35 | 12.21 | 3.99 |
| 39.99 | 30.18 | 21.45 | 12.15 | 3.97 |
| 39.98 | 30.22 | 21.38 | 12.10 | 3.95 |
| 40.05 | 30.19 | 21.40 | 12.17 | 4.02 |
| 平均值/% | 40.06 | 30.25 | 21.38 | 12.20 | 4.03 |
| 标准偏差 | 0.095 | 0.054 | 0.045 | 0.069 | 0.067 |
| 相对标准偏差RSD/% | 0.24 | 0.18 | 0.21 | 0.57 | 1.66 |
| 样品编号 | YT-54 | YT-57 | YT-58 | YT-61 | Pb-1 |
| 7、西安汉唐分析检测有限公司  测定结果/% | 40.52 | 30.03 | 21.25 | 12.09 | 4.03 |
| 40.08 | 30.05 | 21.22 | 12.15 | 4.05 |
| 40.21 | 30.32 | 21.08 | 12.21 | 4.12 |
| 39.82 | 30.26 | 21.49 | 12.02 | 3.86 |
| 40.12 | 29.98 | 21.02 | 11.89 | 3.87 |
| 39.78 | 29.78 | 21.52 | 11.78 | 4.11 |
| 39.85 | 29.87 | 21.45 | 11.92 | 3.92 |
| 平均值/% | 40.05 | 30.04 | 21.29 | 12.01 | 3.99 |
| 标准偏差 | 0.26 | 0.19 | 0.20 | 0.15 | 0.11 |
| 相对标准偏差RSD/% | 0.66 | 0.65 | 0.94 | 1.28 | 2.75 |

3 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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室名称 | YT-54 | YT-57 | YT-58 | YT-61 | Pb-1 |
| 1广东省工业分析检测中心 | 40.03 | 30.03 | 21.22 | 12.09 | 4.03 |
| 2云南锡业股份有限公司冶炼分公司 | 39.97 | 30.19 | 21.19 | 12.15 | 4.03 |
| 3大冶有色设计研究院有限公司 | 40.08 | 30.12 | 21.20 | 12.01 | 4.01 |
| 4北矿检测技术有限公司 | 39.93 | 30.09 | 21.13 | 12.11 | 3.86 |
| 5铜陵有色金属集团控股有限公司 | 39.84 | 30.50 | 20.78 | 12.14 | 3.94 |
| 6富民薪冶工贸有限公司 | 40.06 | 30.25 | 21.38 | 12.2 | 4.03 |
| 7西安汉唐分析检测有限公司 | 40.05 | 30.04 | 21.29 | 12.01 | 3.99 |

4 单元离散度的计算

由表1的数据，计算单元离散度值如表3

表3 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室名称 | YT-54 | YT-57 | YT-58 | YT-61 | Pb-1 |
| 1广东省工业分析检测中心 | 0.221 | 0.217 | 0.143 | 0.142 | 0.068 |
| 2云南锡业股份有限公司冶炼分公司 | 0.217 | 0.12 | 0.198 | 0.211 | 0.095 |
| 3大冶有色设计研究院有限公司 | 0.246 | 0.16 | 0.147 | 0.131 | 0.083 |
| 4北矿检测技术有限公司 | 0.086 | 0.148 | 0.147 | 0.11 | 0.035 |
| 5铜陵有色金属集团控股有限公司 | 0.058 | 0.087 | 0.069 | 0.054 | 0.04 |
| 6富民薪冶工贸有限公司 | 0.095 | 0.054 | 0.045 | 0.069 | 0.067 |
| 7西安汉唐分析检测有限公司 | 0.26 | 0.19 | 0.20 | 0.15 | 0.11 |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=7，科克伦检验5%临界值为0.397，1%临界值为0.466（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。）

表5 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实验室 | 7 | 1 | 7 | 2 | 7 |
| Smax= | 0.26 | 0.217 | 0.20 | 0.211 | 0.11 |
| Smax2= | 0.0676 | 0.0471 | 0.0400 | 0.0445 | 0.0121 |
| ∑S2 | 0.244 | 0.156 | 0.150 | 0.124 | 0.0400 |
| C=Smax2/∑S2 | 0.277 | 0.303 | 0.267 | 0.359 | 0.303 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |

进行科克伦检验，标 “\*”为歧离值。标“\*\*”为离群值。离群值舍弃，歧离值留用。上表柯克伦检验显示，没有歧离值和离群值。

3.2 格拉布斯检验

表6 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均 | 39.99 | 30.17 | 21.17 | 12.10 | 3.98 |
| S= | 0.086 | 0.164 | 0.190 | 0.071 | 0.064 |
| GP=（XP-X平）/S | 0.994 | 1.989 | 1.107 | 1.383 | 0.717 |
| G1=（X平-X1）/S | 1.790 | 0.881 | 2.055\* | 1.283 | 1.950 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | Y | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| p=7，格拉布斯检验，Gp或G1：5%临界值为2.020，1%临界值为2.139 | | | | | |

进行格拉布斯检验，标 “\*”为歧离值。标“\*\*”为离群值。离群值舍弃，歧离值留用。上表格拉布斯检验显示，实验室5 的水平3为歧离值，留用。

4 R与r的计算

表7 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 39.99 | 30.17 | 21.17 | 12.10 | 3.98 |
| r | 0.19 | 0.15 | 0.15 | 0.13 | 0.08 |
| R | 0.19 | 0.21 | 0.23 | 0.14 | 0.09 |

以m(第2点-第5点)为横坐标，Sr, SR分别为纵坐标，绘制曲线图，可知相关性很好，能满

足要求。经曲线校正可得：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 39.99 | 30.17 | 21.17 | 12.10 | 3.98 |
| r | 0.52 | 0.42 | 0.41 | 0.37 | 0.21 |
| R | 0.54 | 0.50 | 0.45 | 0.40 | 0.26 |