**四氧化三钴化学分析方法**

**钾、钠含量的测定**

**火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法**

**编制说明**

**（审定稿）**

**金川集团股份有限公司**

**甘肃精普检测科技有限公司**

**2021-04-28**

1. **工作简况**
   1. **任务来源**

**1、计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、编制单位**

根据全国有色金属标准化技术委员会《关于转发2019年第二批有色金属国家、行业、协会标准 制（修）订项目计划的通知》（有色标委[2019]73号）和全国有色标委会《关于印发﹤铅精矿化学分析方法﹥等11项国家标准和行业标准任务落实会议纪要的通知》的要求，由金川集团股份有限公司、甘肃精普检测科技有限公司负责《四氧化三钴化学分析方法 钾、钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法》的编制，北京当升材料科技股份有限公司、北矿检测科技有限公司、广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、广东邦普循环科技有限公司等单位参与编制，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，项目编号：2019-412T-YS，完成期限2021年。

**2、项目编制单位变化情况**

标准主编单位原为：金川集团股份有限公司、兰州金川科技园有限公司、甘肃精普检测科技有限公司，兰州金川科技园有限公司为金川集团股份有限公司的子公司，甘肃精普检测科技有限公司为兰州金川科技园有限公司子公司，层级较多，建议去掉兰州金川科技园有限公司。

* 1. **主要参加单位和工作成员及其所做工作**
     1. **主要参加单位情况**

标准主编单位金川集团股份有限公司为标准的编制提供资金及设备等方面的支持；主编单位甘肃精普检测科技有限公司积极收集微量钾钠测定的相关文献，进行了测定方法的试验，确定测定参数，进行验证样品的准备，进行试验报告、标准文本（预审稿、报批稿）的编写，与参与编制单位就标准相关条款进行沟通、讨论，最终完成标准的编制任务。

北矿检测科技有限公司、广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、广东邦普循环科技有限公司、北京当升材料科技股份有限公司等单位参与测定参数的验证工作，为标准编制提出合理的建议和意见。

贵州省分析测试研究院、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、福建紫金矿冶测试技术有限公司、深圳海关工业品检测技术中心、防城港市东途矿产检测有限公司、华南理工大学、中伟新材料有限公司、中国检验认证集团广西有限公司等单位参与方法精密度的验证，为方法文本的表述和参数修改提供意见和建议。

* + 1. **主要工作成员所负责的工作情况**

本标准主要起草人及工作职责见表1。

**表1 主要起草人及工作职责**

|  |  |
| --- | --- |
| **起草人** | **工作职责** |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

* 1. **主要工作过程**
     1. **预研阶段**

2017年6月，针对四氧化三钴各元素化学分析方法进行梳理，其中钾、钠、硅、碳等元素的分析没有相应的标准，实际工作中使用的测定方法没有通过系统的试验，方法的可靠性有待验证，为此，金川集团股份有限公司委托甘肃精普检测科技有限公司进行分析方法的可行性研究，确定主要检测方法思路。

* + 1. **立项阶段**

2018年4月，金川集团股份有限公司向国家有色标准化技术委员会提交了《四氧化三钴化学分析方法 钾、钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法》有色行业标准项目建议书、标准文本草案及立项书等材料，国家有色标准化技术委员会于2018年10月在安徽召开的标准化工作会议上进行立项认证，参会委员同意该项目列为行业标准项目。

2019年10月21日， 国家标准化技术委员下发《关于转发2019年第二批有色金属国家、行业、协会标准 制（修）订项目计划的通知》（有色标委[2019]73号），计划号为2019-412T-YS，完成期限2021年，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

* + 1. **起草阶段**

2019年11月16日，全国有色金属标准化技术委员会在山东泰安市召开了有色金属标准工作会议。会议对有色金属行业标准《四氧化三钴化学分析方法 钾、钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》进行了任务落实。2020年1月6日，金川集团股份有限公司接到任务后，通过兰州金川科技园有限公司下发给甘肃精普检测科技有限公司，精普公司组建《四氧化三钴中钾钠硅碳检测方法的建立》试验项目组，暨《四氧化三钴化学分析方法》行业标准编制小组，负责方法试验和标准编制，项目组成员主要由技术人员组成。

2020年10月10日，精普公司标准编制小组完成标准文本（讨论稿）的编写和试验报告（讨论稿）的编写，发至各参与起草单位，完成验证样品的准备工作。同时，将验证样品寄各单位进行验证试验。

2021年3月，在海南琼海召开了有色行业标准YS/T1057.X-20XX《四氧化三钴化学分析方法 钾钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法》预审会，标准编制单位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、北京当升材料科技股份有限公司、兰州海关技术中心、中金岭南有色金属公司韶关冶炼厂等单位参加了预审会。根据与会专家和代表的认真讨论、研究，形成预审定会会议纪要，并在会议上通过专家审议通过；根据预审定会会议纪要，修订了本标准的讨论稿，编制本标准的审定稿。

* + 1. **征求意见阶段**

在项目预审会上，与会专家和代表也对标准文本（讨论稿）和试验报告提出意见和建议，编制小组对意见进行分类处理，处理情况见附表

* + 1. **审查阶段**

2020 年5月，在杭州召开了有色行业标准YS/T1057。-20XX《四氧化三钴化学分析方法 钾钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法》审定会，根据与会专家和代表的认真讨论、研究，形成审定会会议纪要，并在会议上通过专家审议通过；根据审定会会议纪要，修订了本标准的送审稿，编制本标准的报批稿。

* + 1. **报批阶段**

2021 年 标准起草工作组根据审查会议提出的修改建议和意见对标准进行了进一步的修改整理，形成本标准的报批稿，报全国有色标准化技术委员会秘书处。

1. **标准编制原则**

按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

标准符合有色标准YS/T633-2015《四氧化三钴》指标规定的要求，并在指标规定要求下进行了测定范围的扩展，使标准即据符合性又有先进性。

1. **标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析**
2. **测定范围的确定**

按照YS/TYS/T633-2015《四氧化三钴》各牌号的指标规定的要求，参考国内主要四氧化三钴厂家生产状况，并对指标的测定范围进行一定的扩展，确定其中钾钠测定的范围。预审会后，按照预审会专家意见，根据样品实际验证情况，对测定范围进行了调整。

1. **测定方法的确定**

查阅大量的文献，钾钠的测定方法通常采用火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等方法，上述两种方法均可用于四氧化三钴中钾钠的测定，原子吸收光谱法仪器相比于电感耦合等离子体发射光谱法较为简单，仪器成本稍低，设备普及性好，但不能进行钾钠的联测。相反，电感耦合等离子发射光谱法设备成本和运行成本较高，但可实现钾钠的联测，操作较为方便，考虑国内相关厂家的设备配置和实际应用，两个方法均作为四氧化三钴行业标准的测定方法，推荐使用更为成熟的原子吸收光谱法作为仲裁方法。

1. **主要试验内容**

包括两个部分,即原子吸收光谱法部分和电感耦合等离子体发射光谱法部分

**3A、原子吸收光谱法试验情况**

**A1、试验部分**

**A1.1 试剂**

除有特别说明外，试验均采用优级纯试剂和试验室三级水或相同纯度的试剂和试验用水。

A1.1.1 盐酸（ρl.19g/mL)

A1.1.2 硝酸（ρl.42g/mL)

A1.1.3 硝酸（1+1）

A1.1.4 钾标准储存溶液：称取1.9066g经110℃烘干的基准级氯化钾于400mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含1mg钾。

A1.1.5钠标准储存溶液：称取2.5420g经110℃烘干的基准级氯化钠，置于400mL烧杯中，缓慢加入100mL水，盖上表皿，低温加热溶解，取下冷却，用水洗涤表皿及杯壁，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg钠。

A1.1.6 钾标准溶液：移取钾标准溶液（A1.1.3）10.0mL于1000mL容量瓶中，加入5mL硝酸，用水定容，移入PE瓶中保存。此溶液1mL含10 µg钾。

A1.1.7 钠标准溶液：移取钠标准溶液（A1.1.5）5.0mL于1000mL容量瓶中，加入5mL硝酸，用水定容，移入PE瓶中保存。此溶液1mL含5 µg钠。

A1.1.8 高纯钴：高纯金属钴（*w*Na≤0.0001%， *w*K≤0.0001%）。

**A1.2 仪器**

原子吸收光谱仪，附钾、钠空心阴极灯，仪器测定条件如表1

表1 仪器测定条件

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长，nm | 灯电流，mA | 燃烧器高度，  mm | 单色器通带，  nm | 空气流量，L/min | 乙炔流量，L/min |
| 钾 | 766.5 | 2 | 6 | 0.4 | 5.0 | 1.0 |
| 钠 | 589.0 | 3 | 6 | 0.4 | 4.5 | 0.8 |

**A1.3 试验方法**

称取合适样品于300mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10mL盐酸，加热溶解至近干，加入2mL硝酸，约50mL水，加热溶解盐类。冷却至室温，移入100mL容量瓶中，定容。按表2稀释样品。于原子吸收光谱仪上，按照表1设定条件测定吸光度值，在工作曲线上查得待测样品浓度值，计算样品含量；或直接读出待测试液浓度，计算样品含量。

表2 称样量及稀释倍数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 含量，% | 称样量，g | 定容体积，mL | 分取体积，mL | 稀释体积，mL |
| ≤0.001 | 2.000 | 100 | 不分取 | - |
| ＞0.001-0.005 | 2.000 | 100 | 25.0 | 100 |
| ＞0.005-0.05 | 2.000 | 100 | 10.0 | 100 |

**A2、结果与讨论**

**A2.1 测定介质的选择试验**

试验了盐酸、硝酸、高氯酸对测定的影响，分别移取5.0mL钾标准溶液（2.1.5）和钠标准溶液（2.1.6）于一系列100mL容量瓶中，分别加入盐酸、硝酸、高氯酸，定容，按仪器设定条件测定吸光度值，测定结果如表3所示：

表3 介质对测定的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 盐酸加入量，mL | 0 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 10.0 |
| Na，A | 0.230 | 0.225 | 0.210 | 0.155 | 0.111 | 0.100 | 0.088 |
| K，A | 0.216 | 0.212 | 0.208 | 0.187 | 0.171 | 0.161 | 0.148 |
| 硝酸加入量，mL | 0 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 10.0 |
| Na，A | 0.230 | 0.220 | 0.225 | 0.226 | 0.223 | 0.221 | 0.219 |
| K，A | 0.224 | 0.225 | 0.229 | 0.225 | 0.226 | 0.221 | 0.227 |
| 高氯酸加入量，mL | 0 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 5.0 |  |  |
| Na，A | 0.230 | 0.227 | 0.221 | 0.223 | 0.210 |  |  |
| K，A | 0.227 | 0.223 | 0.221 | 0.225 | 0.220 |  |  |

从表3可知，高氯酸2.0%以内对钾钠的测定没有明显影响，随着盐酸浓度的增大，钾钠的吸光度值逐步降低，2.0%以内降低不明显；硝酸10%以内对测定没有显著影响，因此可选用2%的硝酸做为钾钠的测定介质。

**2.2 基体干扰**

由于钾钠含量普遍较低，因此待测溶液往往有较高的钴基体，本试验研究考察了钴基体对钾钠测定的影响。分别移取5.0mL钾标准溶液（2.1.5）和钠标准溶液（2.1.6）于一系列100mL容量瓶中，加入不同量的高纯钴基体溶液（2.1.7），测定结果如表4所示:

表4 钴基体对测定的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 基体加入量，g/L | 0．0 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 5.0 | 10.0 | 15.0 |
| 钠吸光值，A | 0.231 | 0.236 | 0.229 | 0.230 | 0.256 | 0.258 | 0.255 | 0.260 |
| 钾吸光值，A | 0.228 | 0.225 | 0.231 | 0.219 | 0.210 | 0.201 | 0.184 | 0.176 |

从表4可知：当测定溶液中钴基体含量≤1mg/mL时，对钾钠的测定没有显著影响，当测定溶液中钴基体含量大于1mg/mL时，对钾、钠的测定有影响，随着钴基体含量的增加钾的吸光值逐渐降低而钠的吸光值逐渐提高。拟进行基体匹配校正，按照样品中钾钠含量高低，拟配制2套含基体标准溶液，分别为4g/L和15g/L。

**2.3 共存元素干扰**

四氧化三钴中杂质元素较低，试验考查了钙、镁、硅、铁、铜、锌等元素对原子吸收光谱测定钾钠的影响，试验结果如表5所示：

表5 共存杂质元素对测定的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 测定元素含量，µg | 共存元素 | 共存元素量，mg | 测得量，µg |
| K | 50.00 | Ca | 0.2 | 52.2 |
| 50.00 | Mg | 0.2 | 51.3 |
| 50.00 | Si | 0.1 | 49.9 |
| 50.00 | Fe | 0.1 | 50.4 |
| 50.00 | Cu | 0.1 | 50.5 |
| 50.00 | Zn | 0.1 | 49.3 |
| Na | 20.00 | Ca | 0.2 | 21.05 |
| 20.00 | Mg | 0.2 | 21.08 |
| 20.00 | Si | 0.1 | 21.12 |
| 20.00 | Fe | 0.1 | 20.03 |
| 20.00 | Cu | 0.1 | 19.85 |
| 20.00 | Zn | 0.1 | 19.87 |

**A2.4 检出限和测定下限的确定**

采用含有钾钠的稀溶液，在仪器设定条件下，连续测定11次，计算样品测定的相对标准偏差，以测定结果的3倍标准偏差为检出限、10倍标准偏差为该方法的测定下限。结果见表6。

表6 方法的检出限及测定下限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析结果,mg/L | S | 检出限,mg/L | 测定下限,mg/L |
| K | 0.015、0.017、0.017、0.012、0.009、0.007、0.012、0.012、0.015、0.004、0.009 | 0.0042 | 0.013 | 0.042 |
| Na | 0.014 、0.013、0.017、0.013 、0.013、0.020 0.015、0.018、0.012、0.017、0.015 | 0.0025 | 0.0075 | 0.025 |

由表6可知，方法的检出限满足分析要求。

**A3、样品分析**

**A3.1 标准曲线的绘制**

试验共绘制3条标准曲线，其中曲线1为不加钴基体的标准曲线，用于测定较高含量样品和测定样品空白，曲线2为含4g/L钴基体的标准曲线，曲线3为含15g/L钴基体的标准曲线，根据样品中钾钠含量来确定称样量，继而确定采用哪个曲线系列。

曲线1，分别移取0，1.0，2.0，4.0，6.0，10.0mL钠标准溶液（2.1.6）和钾标准溶液（2.1.7）于100mL容量瓶中，加入2mL硝酸，以水定容。

曲线2，分别称取0.4克高纯钴基体（2.1.8）6份，于6个300mL烧杯中，各加入5mL硝酸（2.1.3）分解，加热驱除氮氧化物，冷却至室温，分别加入0，1.0，2.0，4.0，6.0，10.0mL钠标准溶液（2.1.6）和钾标准溶液（2.1.7），移入100mL容量瓶中，以水定容。

曲线3，分别称取15克高纯钴基体（2.1.8）6份，于6个300mL烧杯中，各加入5mL硝酸（2.1.3）分解，加热驱除氮氧化物，冷却至室温，分别加入0，1.0，2.0，4.0，6.0，10.0mL钠标准溶液（2.1.6）和钾标准溶液（2.1.7），移入100mL容量瓶中，以水定容。

**A3.2 加标回收试验**

选取不同含量的3个样品进行加标回收试验，按照仪器条件测定吸光度值，计算加标回收率，测定结果见表

加标回收结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 元素 | 样品中含量/µg | 加入标准/ug | 测得结果/ug | 回收率/% |
| 01 | Na | 26.00 | 15.0 | 41.50 | 103.3 |
| 20.0 | 47.26 | 106.3 |
| 40.0 | 60.86 | 87.2 |
| K | 7.60 | 5.0 | 13.06 | 109.2 |
| 10.0 | 18.19 | 105.9 |
| 20.0 | 28.22 | 103.1 |
| 03 | Na | 7.70 | 5.00 | 13.12 | 108.4 |
| 10.00 | 18.21 | 105.1 |
| 20.00 | 26.19 | 92.4 |
| K | 10.86 | 5.00 | 15.88 | 100.4 |
| 10.00 | 19.75 | 88.9 |
| 20.00 | 28.69 | 89.2 |
| 05 | Na | 13.38 | 5.00 | 18.72 | 106.8 |
| 10.00 | 23.56 | 101.8 |
| 20.00 | 32.49 | 95.6 |
| K | 16.20 | 10.00 | 25.69 | 94.9 |
| 15.00 | 31.45 | 101.7 |
| 30.00 | 45.20 | 93.8 |

**A3.3 精密度试验**

1#、2#样品称取2克，3#样品称取1克，4#、5#样品称0.2g，上述样品溶解后，定容于100mL容量中，1#、2#样品不分取采用15mg/L钴基体标准系列，3#样品取5.00mL，于100mL容量瓶中，采用4g/L钴基体标准系列，4#、5#样品分取5mL，分别于100mL和200mL容量瓶中，采用无钴基体标准系列，进行测定。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 元素 | 测定值（n=11） | 平均值，% | 标准偏差，% | 相对标准偏差，% |
| 新01# | Na | 0.0042，0.0044，0.0042，0.0043，0.0043， | 0.0043 | 9.88E-05 | 7.81 |
| 0.0044，0.0041，0.0043，0.0044，0.0043， |
| 0.0042 |
| K | 0.00013，0.00014，0.00014，0.00013，0.00015 | 0.00014 | 2.56E-05 | 6.84 |
| 0.00014，0.00014，0.00014，0.00014， |
| 0.00012，0.00016 |
| 02 | Na | 0.019, 0.020, 0.019, 0.021, 0.019， 0.019，0.020, 0.021, 0.018，0.019, | 0.020 | 0.0012 | 6.00 |
| 0.022, |
| K | 0.0031, 0.0033, 0.0028, 0.0035 | 0.0031 | 0.00024 | 7.75 |
| 0.0029, 0.0034， 0.0032, 0.0029 |
| 0.0032 , 0.0030, 0.0032 |
| 03 | Na | 0.0262，0.0268，0.0270，0.0248，0.0267 | 0.0261 | 0.00097 | 3.71 |
| 0.0273，0.0270，0.0261，0.0246，0.0249 |
| 0.0258 |
| K | 0.0232，0.0206，0.0225，0.0228，0.0214 | 0.0217 | 0.0011 | 4.92 |
| 0.0206，0.0210，0.0232，0.0217，0.0202 |
| 0.0217 |
| 04 | Na | 0.134，0.139，0.135，0.140，0.135 | 0.14 | 0.0040 | 2.86 |
| 0.146，0.135，0.141，0.139，0.133 |
| 0.140 |
| K | 0.055， 0.053, 0.052, 0.054, 0.053 | 0.053 | 0.0012 | 2.26 |
| 0.053, 0.054, 0.051，0.054， 0.053 |
| 0.053, 0.052 |
| 05 | Na | 0.655，0.662，0.660 ，0.627， 0.674， | 0.65 | 0.015 | 2.32 |
| 0.662，0.643，0.637，0.642，0.629 |
| 0.650 |
| K | 0.266，0.273，0.286，0.272，0.294， | 0.28 | 0.0097 | 3.48 |
| 0.294，0.277，0.269，0.266，0.273 |
| 0.277 |

**电感耦合等离子体发射光谱法****试验情况**

### B1、试验部分

### B1.1 试剂

除非另有说明，试验仅选择优级纯试剂和去离子水或相当纯度的水

B2.1.1 硝酸（ρ 1.42 g/mL）。

B2.1.2 盐酸（ρ 1.19g/mL）。

B2.1.5金属钴，高纯4N。

B2.1.6 钠标准贮存溶液：称取2.5420g经110℃烘干的基准级氯化钠，置于400mL烧杯中，缓慢加入100mL水，盖上表皿，低温加热溶解，取下冷却，用水洗涤表皿及杯壁，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg钠。

B2.1.7 钾标准贮存溶液：称取1.9066g经110℃烘干的基准级氯化钾于400mL烧杯中，加水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含1mg钾。

B2.1.8 钠标准溶液：移取钠标准储存溶液10.0mL于200mL容量瓶中，加入2mL硝酸，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液1mL含50µg钠。

B2.1.9 钾标准溶液：移取钾标准储存溶液20.0mL于200mL容量瓶中，加入2mL硝酸，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液1mL含100µg钾。

### B1.2 仪器

B2.2.1 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国Perkin Elmer公司，Optima 7000DV型)。

B2.2.2 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国安捷伦仪器有限公司，5800型)。

B2.2.3原子吸收分光光度计（北京普析通用公司，TAS990F），附钾和钠空心

阴极灯。

### B1.3 试验方法

准确称取0.2000-2.000克四氧化三钴样品于聚四氟乙烯烧杯中，加入10-20mL盐酸，低温分解至体积不超过3mL，加水约30mL， 加热煮沸使盐类溶解，冷却后移入100mL容量瓶中，以水定容。全量或分取（高含量）于ICP光谱仪上，在选定的仪器工作条件下测量钾、钠的质量浓度。

### B2 结果与讨论

### B2.1 分析谱线的选择

在ICP-OES法中，干扰主要来自两个方面，一是基体干扰，二是光谱干扰。所以，选取元素分析线遵循的基本原则为：一要满足目标元素方法最低检出限要求，二要排除基体元素与待测元素间的谱线干扰。所示：查阅仪器谱线数据库，先确定钾、钠较灵敏的分析线共计5 条，见表B1：

表B1 钾、钠元素较灵敏的分析线表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 较灵敏的分析线/nm | | | | |
| K | 766.490 | 404.721 | 769.896 | 404.414 | 693.876 |
| Na | 589.592 | 588.995 | 330.237 | 330.298 | 288.114 |

试验固定上述2种元素的标准溶液浓度，在各分析线处依次扫描并做对照，轴径向观察有无干扰峰，并记录谱线信号和背景强度，从中选定无干扰和信噪比高的谱线作为分析线，结果如表B2所示：

表B2 钾、钠元素选定的分析谱线表

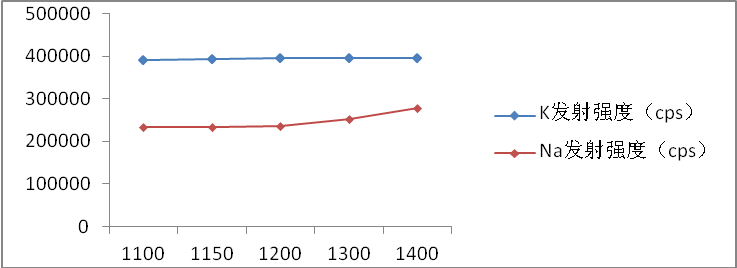
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 谱线波长/nm | 观测方式 |
| K | 766.490 | 轴向 |
| Na | 589.592 | 径向 |

### B2.2最佳仪器工作参数的选择

对于ICP—OES分析，可调节的仪器参数主要有射频发生功率、工作气体流量(包括冷却气、辅助气、雾化气)、蠕动泵转速、观测方式等。其中，射频发生功率、雾化气流量和辅助气流量三者是影响分析线信号的关键因素。

不同元素或同一元素的不同分析谱线在其余分析条件确定的情况下，最佳射频发生功率、雾化气流量和辅助气流量是不同的，这就需要在多元素同时测定过程中选择一个折中的参数。

B2.2.1 射频发生功率（RF）



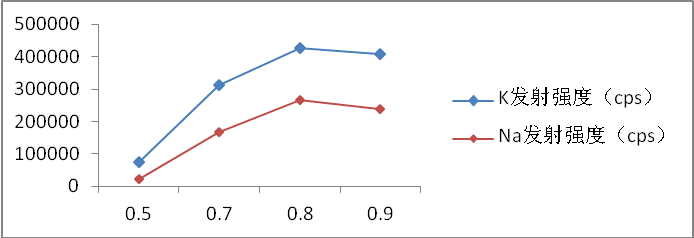
图B1 谱线强度和信号噪声随射频发生功率的变化

在ICP光谱分析中，谱线强度和信号噪声明显地受射频发生功率的影响。本试验在固定其他仪器参数不变的情况下，使RF从1100～1400W逐渐升高，测试含有1mg/L钾、钠的标准溶液的灵敏度和稳定性，结果如图B1所示。

由图B1可以看出，随RF功率逐渐升高，钾、钠的谱线发射强度变化不大。但测定易电离元素时功率过大会加速钾钠电离且影响RF发生器的使用寿命。综合考虑，本法选择最佳RF功率为1100 W。

B2.2.2 射频发生功率（RF）雾化气流量

雾化气流量的改变对信号强度有较大影响，在保证其他仪器工作条件不变的情况下，雾化气流量从0.5～0.9L/min逐渐升高，测试1mg/L钾、钠的标准溶液的发射强度的影响，结果如图B2所示：

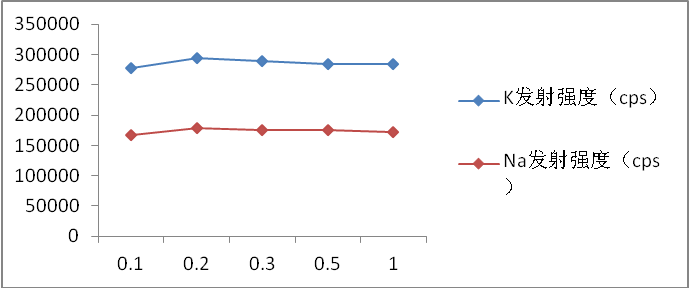


图B2 谱线强度随雾化气流量的变化

由图B2可以看出，随雾化气流量从0.50~0.9L/min逐渐升高，钾、钠的谱线发射强度先增大后减小。考虑到雾化气流量为0.80L/min时， 钾、钠的发射强度最大，最终选用雾化气流量为0.80 L/min。

B2.2.3 辅助气流量

本试验在固定其他仪器参数不变的情况下，使辅助气流量从0.10～1.0L/min逐渐升高，测试其对含有1mg/L钾、钠标准溶液的发射强度的影响，结果如图B3所示：



图B3 谱线强度随辅助气流量的变化

由图B3可以看出，随辅助气流量从0.10~1.0L/min逐渐升高，钾、钠的谱线发射强度先增大后减小。考虑到辅助气流量为0.20L/min时， 1mg/L钾、钠的发射强度最大，最终选用辅助气流量为0.20 L/min。

### B2.3 待测溶液酸度的选择

酸度对钾、钠的谱线发射强度有一定影响。改变盐酸、硝酸和高氯酸的加入量，按试验方法于ICP-OES上测量1.0mg/L钾、钠的谱线发射强度。结果如表B3、表B4、表B5所示：

表B3 盐酸酸度对结果影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测得量*，*μg/mL | | | | | | |
| 盐酸含量（V/V） | | 1.0% | 2.0% | 4.0% | 8.0% | 10.0% |
| 元素 | K | 1.00 | 1.00 | 0.98 | 0.94 | 0.89 |
| Na | 1.01 | 1.00 | 0.99 | 0.98 | 0.98 |

表B4 硝酸酸度对结果影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测得量*，*μg/mL | | | | | | |
| 硝酸含量（V/V） | | 1.0% | 2.0% | 4.0% | 8.0% | 10.0% |
| 元素 | K | 1.01 | 0.99 | 0.98 | 1.00 | 0.99 |
| Na | 1.01 | 0.99 | 0.99 | 1.00 | 0.99 |

表B5 高氯酸酸度对结果影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测得量*，*μg/mL | | | | | | |
| 高氯酸含量（V/V） | | 0 | 1.0% | 2.0% | 3.0% | 4.0% |
| 元素 | K | 1.01 | 1.01 | 1.01 | 0.99 | 0.99 |
| Na | 1.01 | 1.02 | 0.99 | 0.98 | 0.95 |

试验表明：硝酸10%以内对钾钠测定没有显著影响；盐酸浓度大于4.0%使钾的浓度显著降低，对钠测定没有显著影响；高氯酸4%以内对钾、钠的测定没有显著影响，但空白值较高；因此样品溶解后盐酸的量应控制在4%之内，或经过2-3次硝酸赶盐酸操作转换成2%的硝酸介质测定。

### B2.4 干扰试验

四氧化三钴中杂质元素较低，试验考查了钙、镁、硅、铁、铜、锌元素对ICP-OES测定钾钠的影响，试验结果如表B6所示：

表B6 共存杂质元素对测定的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 测定元素含量，µg/mL | 共存元素 | 共存元素量，µg/mL | 测得量，µg/mL |
| K | 1..00 | Ca | 20 | 1.01 |
| 1.00 | Mg | 20 | 1.00 |
| 1.00 | Si | 20 | 0.98 |
| 1.00 | Fe | 20 | 1.01 |
| 1.00 | Cu | 20 | 1.00 |
| 1.00 | Zn | 20 | 0.99 |
| Na | 1.00 | Ca | 20 | 1.02 |
| 1.00 | Mg | 20 | 1.00 |
| 1.00 | Si | 20 | 0.98 |
| 1.00 | Fe | 20 | 1.01 |
| 1.00 | Cu | 20 | 0.99 |
| 1.00 | Zn | 20 | 1.00 |

由表B6可知，共存离子对ICP-OES测定钾钠无明显干扰。

### B2.5 基体干扰

移取一定浓度的钾、钠标准溶液，加入不同量的钴基体，在仪器设定条件下，进行连续测定，测定结果如表B7所示:

表B7钴基体对测定的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钴基体加入量g/L | 0.0 | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 8.0 | 15.0 | 20.0 |
| 钠浓度mg/L | 1.00 | 1.00 | 1.02 | 1.08 | 1.12 | 1.19 | 1.22 | 1.24 |
| 钾浓度mg/L | 1.00 | 1.01 | 1.04 | 1.11 | 1.17 | 1.24 | 1.28 | 1.32 |

从表B7可知：当测定溶液中钴基体含量小于1mg/mL时，对钾钠的测定没有显著影响，当测定溶液中钴基体含量大于1mg/mL时，对钾、钠的测定有影响，随着钴基体含量的增加钾钠的吸光值逐渐提高。拟进行基体匹配校正，按照样品中钾钠含量高低，拟配制2套含基体标准溶液，分别为4g/L和15g/L。

### B3 样品分析

### B3.1 标准曲线的建立

K、Na混合标准系列：由钾、钠的标准溶液配制成钾、钠混合标准系列，分别加入4g/L和15g/L高纯钴基体，配制成含有4g/L和15g/L高纯钴基体2套标准系列，按照前述实验条件及方法进行测定并绘制标准曲线，结果见表B8、表B9。

表B8 4g/L高纯钴基体钾、钠的标准工作曲线

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 标准1/(mg⋅L-1) | 标准2/(mg⋅L-1) | 标准3/(mg⋅L-1) | 标准4/(mg⋅L-1) | 相关系数 |
| K | 0.0 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 0.999906 |
| Na | 0.0 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 0.999902 |

表B9 15g/L高纯钴基体钾、钠的标准工作曲线

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 标准1/(mg⋅L-1) | 标准2/(mg⋅L-1) | 标准3/(mg⋅L-1) | 标准4/(mg⋅L-1) | 相关系数 |
| K | 0.0 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 0.99993 |
| Na | 0.0 | 1.0 | 2.0 | 5.0 | 0.99992 |

由表B8、表B9可知，在选定的试验条件下，绘制测定上述钾、钠的标准曲线（工作曲线），相关系数均优于0.999。

### B3.2方法检出限

采用含有钾、钠的稀溶液以含1mg/mL Co基体（用高纯金属钴配制而成），2％硝酸的的硝酸钴溶液在所述仪器最佳条件下，重复11次测定结果标准偏差的3倍作为方法检出限，10倍标准偏差为该方法的测定下限。结果见表B10：

表B10 钾、钠的方法检出限结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 溶液中含量（mgL-1）  11次测定值 | | | | | | 平均值  （mg⋅L-1） | 标准偏差  （mg⋅L-1） | 检出限  （mg⋅L-1） | 测定下限  （mg⋅L-1） |
| K | 0.022 | 0.021 | 0.022 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.021 | 0.0011 | 0.0034 | 0.011 |
| 0.023 | 0.021 | 0.021 | 0.021 | 0.019 |  |
| Na | 0.052 | 0.052 | 0.052 | 0.048 | 0.046 | 0.050 | 0.016 | 0.0019 | 0.0058 | 0.019 |
| 0.047 | 0.048 | 0.052 | 0.047 | 0.045 |  | 0.049 |

### 从表B10可知，按照2.0克样品量，可测定样品中0.0001%的钾和钠，满足样品测定要求。

### B3.3方法精密度

分别选取4-5个不同含量的样品，1#、2#样品称取2.000克，3#样品称取1.000克，4#、5#样品称取0.200克，在相同的测试条件下获得11次独立的测试结果，分别计算其相对标准偏差，结果如表B11所示：

表B11 钾、钠的精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 元素 | 测定值（n=11）% | 平均值 % | 标准偏差 % | 相对标准偏差% |
| 新01 | Na | 0.0047，0.0046，0.0047，0.0047，0.0046，0.0046，0.0046，0.0045 | 0.0046 | 6.47E-05 | 1.41 |
| 0.0046，0.0047，0.0046， |
| K | 0.00015，0.00015，0.00014，0.00015，0.00013，0.00014，0.00014，0.00015 | 0.00013 | 0.00040 | 3.07 |
| 0.00015，0.00014，0.00015， |
| 02 | Na | 0.018，0.019，0.018，0.018， | 0.018 | 0.00040 | 2.22 |
| 0.018，0.019，0.018，0.018，， |
| 0.018，0.018，0.018 |
| K | 0.0033，0.0034，0.0034，0.0033，0.0033，0.0033，0.0034，0.0033 | 0.0031 | 0.00091 | 2.94 |
| 0.0033，0.0033，0.0033， |
| 03 | Na | 0.026，0.026，0.026，0.026， | 0.026 | 0.00041 | 1.58 |
| 0.026，0.026，0.026，0.026， |
| 0.026，0.027，0.027 |
| K | 0.0068，0.0070，0.0070，0.0072，0.0068，0.0070，0.0068，0.0068， | 0.0070 | 0.00018 | 2.57 |
| 0.0072，0.0072，0.0072 |
| 04 | Na | 0.14，0.14，0.14，0.15 | 0.15 | 0.00051 | 3.40 |
| 0.15，0.14，0.15，0.15 |
| 0.15，0.15，0.15 |
| K | 0.048，0.047，0.047，0.047 | 0.047 | 0.00067 | 1.43 |
| 0.047，0.048，0.047，0.048 |
| 0.048，0.046，0.048 |
| 05 | Na | 0.75，0.75，0.75，0.75，0.75 | 0.74 | 0.0093 | 1.26 |
| 0.75，0.73，0.73，0.73，0.75 |
| 0.75 |
| K | 0.26，0.26，0.25 ，0.25， 0.25， | 0.25 | 0.0040 | 1.60 |
| 0.25，0.25，0.25，0.25，0.25 |
| 0.25 |

从表B11可以看出，钾、钠11次测定相对标准偏差不大于3.4%，说明本方法的精密度较高。

### B3.4 加标回收试验

选取不同含量的3个样品进行加标回收试验，1#样品称取2.000克，3#样品称取1.000克，5#样品称取0.200克，按照仪器条件测定吸光度值，计算加标回收率，测定结果见表B12：

表B12 钾、钠加标回收结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 元素 | 样品中含量mgL-1 | 加入标准mgL-1 | 测得结果mgL-1 | 回收率/% |
| 01 | Na | 0.94 | 0.50 | 1.50 | 104.2 |
| 1.00 | 1.92 | 99.0 |
| 2.00 | 2.93 | 99.7 |
| K | 0.045 | 0.050 | 0.098 | 103.2 |
| 0.10 | 0.143 | 98.6 |
| 0.15 | 0.199 | 102.0 |
| 03 | Na | 1.32 | 0.75 | 2.05 | 99.0 |
| 1.50 | 2.86 | 105.1 |
| 3.00 | 4.25 | 98.4 |
| K | 0.35 | 0.20 | 0.57 | 103.6 |
| 0.40 | 0.73 | 97.3 |
| 0.80 | 1.13 | 98.3 |
| 05 | Na | 14.96 | 5.00 | 20.22 | 101.3 |
| 10.00 | 24.89 | 99.7 |
| 20.00 | 34.92 | 99.9 |
| K | 5.10 | 2.50 | 7.47 | 98.3 |
| 5.00 | 10.29 | 101.9 |
| 10.00 | 14.96 | 99.1 |

由表B12可以看出：上述钾、钠元素的加标回收率均在97.3~104.2%之间，由此可以说明该方法所选定的测试条件适合，具有较高的准确度。

**补充试验情况**

**按照预审会专家意见，编制单位选取了一个钠、钾含量较低的样品，经过进一步除钠后作为补充试验样品，按照样品测定方法，进行精密度试验，测定结果做为水平1样品进行数据处理，其中钾为加入20微克标准溶液后的测定结果。**

1. **验证情况分析**

本标准文本邀请国内多家试验室进行验证，其中火焰原子吸收光谱法邀请广东省工业分析测试中心、广东邦普循环科技有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、国标（北京）检验认证有限公司参与一验，华南理工大学等8家单位参与二验，电感耦合等离子体发射光谱法邀请北京当升材料科技股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司等参与一验，广东省工业分析测试中心等单位参与二验。

4.1 火焰原子吸收光谱法一验情况

广东省工业分析测试中心对编制单位试验报告的各实验条件参数进行验证，测定介质的影响、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验情况均与编制单位试验报告结论一致。测定的检测下限钾为0.042mg/L,钠为0.024 mg/L，加标回收率钾为100.6-103.1%之间，钠为102.2-103.5%之间，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。

广东邦普循环科技有限公司对编制单位试验报告的各实验条件参数进行验证，测定介质的影响、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验情况均与编制单位试验报告结论一致。测定的检测下限钾为0.031mg/L,钠为0.021 mg/L，加标回收率钾为100.6-109.2%之间，钠为100.7-108.5%之间，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。通过验证，对试验报告和文本提出来修改意见（见意见汇总表）。

荆门市格林美新材料有限公司对编制单位试验报告的部分条件参数进行验证，共存元素干扰试验情况与编制单位试验报告结论一致。测定的检测下限钾为0.0108mg/L,钠为0.0244 mg/L，加标回收率钾为92-104.3%之间，钠为94-108%之间，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。

国标（北京）检验认证有限公司对编制单位试验报告的各实验条件参数进行验证，测定介质的影响、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验情况均与编制单位试验报告结论一致。并试验了采用消电离剂增敏试验。测定的了钾的特征浓度为0.0202mg/L,钠为0.0251 mg/L，加标回收率钾为84-105%之间，钠为88-105%之间，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。通过验证，对试验报告和文本提出来修改意见（见意见汇总表）。

参与二验的各单位验证了本方法测定的精密度，部分单位对试验报告和文本草案提出了修改意见（见意见汇总表）。

各验证单位对补充试验样品（2-1#）进行了精密度验证，验证结果做为水平1样品，参与数据处理。

通过验证，各单位试验结论与编制单位报告内容和文本草案内容基本一致，方法可行，精密度良好。原1#样品钾的含量较低，且各单位差异较大，有的单位没有测出相应的含量，因此进行重现性限和再现性限计算时，删除了钾1#样品的数据，2-1#样品的数据作为水平1样品进行数据处理，同时舍弃含量最高点的钠的数据，增加2-1钠的测定数据。

原子吸收光谱法测定-钠数据汇总及处理

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 | 1 | 1 | 0.00140 | 0.00420 | 0.0190 | 0.0262 | 0.134 |
| 2 | 0.00150 | 0.00440 | 0.0200 | 0.0268 | 0.139 |
| 3 | 0.00160 | 0.00420 | 0.0190 | 0.0270 | 0.135 |
| 4 | 0.00150 | 0.00430 | 0.0210 | 0.0248 | 0.140 |
| 5 | 0.00150 | 0.00430 | 0.0190 | 0.0267 | 0.135 |
| 6 | 0.00150 | 0.00440 | 0.0190 | 0.0273 | 0.146 |
| 7 | 0.00140 | 0.00410 | 0.0200 | 0.0270 | 0.135 |
| 8 | 0.00140 | 0.00430 | 0.0210 | 0.0261 | 0.141 |
| 9 | 0.00150 | 0.00440 | 0.0180 | 0.0246 | 0.139 |
| 10 | 0.00150 | 0.00430 | 0.0190 | 0.0249 | 0.133 |
| 11 | 0.00150 | 0.00420 | 0.0220 | 0.0258 | 0.140 |
| 均值 | **0.00150** | **0.00428** | **0.0197** | **0.0261** | **0.138** |
| s | **0.00010** | **0.00010** | **0.0012** | **0.0010** | **0.004** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 广东省工业分析检测中心 | 2 | 1 | 0.00155 | 0.00390 | 0.0190 | 0.0230 | 0.130 |
| 2 | 0.00158 | 0.00390 | 0.0190 | 0.0230 | 0.140 |
| 3 | 0.00158 | 0.00400 | 0.0190 | 0.0240 | 0.130 |
| 4 | 0.00144 | 0.00420 | 0.0200 | 0.0260 | 0.120 |
| 5 | 0.00145 | 0.00430 | 0.0180 | 0.0250 | 0.130 |
| 6 | 0.00164 | 0.00410 | 0.0180 | 0.0240 | 0.130 |
| 7 | 0.00158 | 0.00410 | 0.0180 | 0.0250 | 0.130 |
| 8 | 0.00149 |  |  |  |  |
| 9 | 0.00152 |  |  |  |  |
| 10 | 0.00157 |  |  |  |  |
| 11 | 0.00153 |  |  |  |  |
| 均值 | **0.00150** | **0.0041** | **0.0187** | **0.0243** | **0.130** |
| s | **0.00006** | **0.0002** | **0.0008** | **0.0012** | **0.006** |
| n | **11** | **7** | **7** | **7** | **7** |
| 广东邦普循环科技有限公司 | 3 | 1 | 0.00180 | 0.00520 | 0.0205 | 0.0287 | 0.155 |
| 2 | 0.00180 | 0.00480 | 0.0217 | 0.0266 | 0.151 |
| 3 | 0.00200 | 0.00530 | 0.0214 | 0.0292 | 0.148 |
| 4 | 0.00190 | 0.00540 | 0.0216 | 0.0282 | 0.148 |
| 5 | 0.00190 | 0.00500 | 0.0224 | 0.0285 | 0.156 |
| 6 | 0.00170 | 0.00490 | 0.0231 | 0.0270 | 0.152 |
| 7 | 0.00190 | 0.00480 | 0.0236 | 0.0278 | 0.149 |
| 8 | 0.00190 | 0.00550 | 0.0230 | 0.0262 | 0.153 |
| 9 | 0.00180 | 0.00520 | 0.0222 | 0.0274 | 0.148 |
| 10 | 0.00190 | 0.00510 | 0.0209 | 0.0278 | 0.148 |
| 11 | 0.00180 | 0.00530 | 0.0213 | 0.0271 | 0.157 |
| 均值 | **0.00185** | **0.0051** | **0.0220** | **0.0277** | **0.151** |
| s | **0.00008** | **0.0003** | **0.0010** | **0.0010** | **0.004** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 格林美 | 4 | 1 | 0.0011 | 0.00430 | 0.0200 | 0.0278 | 0.158 |
| 2 | 0.0010 | 0.00430 | 0.0201 | 0.0278 | 0.158 |
| 3 | 0.0011 | 0.00430 | 0.0202 | 0.0277 | 0.157 |
| 4 | 0.0011 | 0.00420 | 0.0202 | 0.0279 | 0.157 |
| 5 | 0.0011 | 0.00430 | 0.0201 | 0.0278 | 0.150 |
| 6 | 0.0011 | 0.00440 | 0.0200 | 0.0278 | 0.153 |
| 7 | 0.0010 | 0.00440 | 0.0201 | 0.0277 | 0.152 |
| 8 | 0.0011 | 0.00430 | 0.0201 | 0.0278 | 0.157 |
| 9 | 0.0010 | 0.00430 | 0.0201 | 0.0278 | 0.153 |
| 10 | 0.0011 | 0.00420 | 0.0202 | 0.0276 | 0.152 |
| 11 | 0.0010 | 0.00430 | 0.0202 | 0.0276 | 0.153 |
| 均值 | **0.0011** | **0.00430** | **0.0200** | **0.0278** | **0.158** |
| s | **0.0001** | **0.00010** | **0.00010** | **0.0028** | **0.007** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 国标（北京）检验认证有限公司(一验） | 5 | 1 | 0.00165 | 0.00438 | 0.0193 | 0.0254 | 0.142 |
| 2 | 0.00166 | 0.00431 | 0.0195 | 0.0254 | 0.141 |
| 3 | 0.00160 | 0.00423 | 0.0195 | 0.0265 | 0.149 |
| 4 | 0.00158 | 0.00421 | 0.0197 | 0.0286 | 0.147 |
| 5 | 0.00160 | 0.00412 | 0.0199 | 0.0262 | 0.143 |
| 6 | 0.00159 | 0.00441 | 0.0197 | 0.0255 | 0.143 |
| 7 | 0.00161 | 0.00432 | 0.0188 | 0.0254 | 0.144 |
| 8 | 0.00165 | 0.00421 | 0.0192 | 0.0275 | 0.148 |
| 9 | 0.00159 | 0.00442 | 0.0193 | 0.0261 | 0.142 |
| 10 | 0.00163 | 0.00433 | 0.0194 | 0.0275 | 0.146 |
| 11 | 0.00162 | 0.00441 | 0.0192 | 0.0259 | 0.150 |
| 均值 | **0.00162** | **0.00430** | **0.0194** | **0.0264** | **0.145** |
| s | **0.0001** | **0.0001** | **0.0003** | **0.0011** | **0.004** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 华南理工大学 | 6 | 1 | 0.00146 | 0.00430 | 0.0210 | 0.0275 | 0.136 |
| 2 | 0.00165 | 0.00450 | 0.0200 | 0.0268 | 0.146 |
| 3 | 0.00172 | 0.00410 | 0.0220 | 0.0256 | 0.142 |
| 4 | 0.00139 | 0.00400 | 0.0230 | 0.0267 | 0.135 |
| 5 | 0.00140 | 0.00470 | 0.0190 | 0.0261 | 0.133 |
| 6 | 0.00135 | 0.00420 | 0.0180 | 0.0259 | 0.142 |
| 7 | 0.00159 | 0.00430 | 0.0200 | 0.0263 | 0.139 |
| 8 | 0.00161 | 0.00420 | 0.0240 | 0.0271 | 0.146 |
| 9 | 0.00164 | 0.00450 | 0.0180 | 0.0264 | 0.13 |
| 10 | 0.00146 | 0.00440 | 0.0190 | 0.0256 | 0.133 |
| 11 | 0.00153 | 0.00470 | 0.0230 | 0.0261 | 0.136 |
| 均值 | **0.00153** | **0.00436** | **0.0206** | **0.02637** | **0.138** |
| s | **0.0002** | **0.00023** | **0.0022** | **0.0006** | **0.006** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 紫金矿业 | 7 | 1 | 0.00095 | 0.00480 | 0.0160 | 0.0206 | 0.126 |
| 2 | 0.00113 | 0.00460 | 0.0150 | 0.0215 | 0.152 |
| 3 | 0.00167 | 0.00460 | 0.0160 | 0.0214 | 0.126 |
| 4 | 0.00186\*\* | 0.00460 | 0.0160 | 0.0204 | 0.127 |
| 5 | 0.00113 | 0.00460 | 0.0150 | 0.0225 | 0.133 |
| 6 | 0.00104 | 0.00470 | 0.0150 | 0.0209 | 0.120 |
| 7 | 0.00100 | 0.00470 | 0.0160 | 0.0201 | 0.143 |
| 8 | 0.00103 |  |  |  |  |
| 9 | 0.00094 |  |  |  |  |
| 10 | 0.00104 |  |  |  |  |
| 11 | 0.00092 |  |  |  |  |
| 均值 | **0.00116** | **0.0047** | **0.0156** | **0.0211** | **0.132** |
| s | **0.0003** | **0.0008** | **0.0006** | **0.0009** | **0.012** |
| n | **7** | **7** | **7** | **7** | **7** |
| 中检广西公司 | 8 | 1 | 0.00179 | 0.00430 | 0.0210 | 0.0270 | 0.140 |
| 2 | 0.00166 | 0.00450 | 0.0200 | 0.0250 | 0.150 |
| 3 | 0.00172 | 0.00460 | 0.0220 | 0.0260 | 0.130 |
| 4 | 0.00165 | 0.00420 | 0.0190 | 0.0270 | 0.130 |
| 5 | 0.00170 | 0.00420 | 0.0190 | 0.0280 | 0.140 |
| 6 | 0.00180 | 0.00430 | 0.0180 | 0.0250 | 0.150 |
| 7 | 0.00169 | 0.00410 | 0.0210 | 0.0260 | 0.140 |
| 8 | 0.00176 | 0.00460 | 0.0210 | 0.0270 | 0.140 |
| 9 | 0.00164 | 0.00430 | 0.0230 | 0.0270 | 0.140 |
| 10 | 0.00177 | 0.00440 | 0.0210 | 0.0280 | 0.150 |
| 11 | 0.00179 | 0.00400 | 0.019 | 0.0260 | 0.150 |
| 均值 | 0.00173 | **0.00430** | **0.0204** | **0.0265** | **0.142** |
| s | 0.0001 | **0.0002** | **0.0015** | **0.0011** | **0.008** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 贵州省分析测试研究院 | 9 | 1 | 0.00141 | 0.0046 | 0.0192 | 0.0284 | 0.145 |
| 2 | 0.00145 | 0.0041 | 0.0186 | 0.0257 | 0.141 |
| 3 | 0.00144 | 0.0048 | 0.0209 | 0.0269 | 0.147 |
| 4 | 0.00155 | 0.0045 | 0.0177 | 0.0271 | 0.138 |
| 5 | 0.00147 | 0.0042 | 0.0196 | 0.0266 | 0.135 |
| 6 | 0.00139 | 0.0049 | 0.0201 | 0.0275 | 0.143 |
| 7 | 0.00142 | 0.0047 | 0.0182 | 0.0258 | 0.149 |
| 8 | 0.00148 | 0.0043 | 0.0185 | 0.0288 | 0.138 |
| 9 | 0.00136 | 0.0045 | 0.0199 | 0.0264 | 0.155 |
| 10 |  | 0.0042 | 0.0183 | 0.0276 | 0.149 |
| 11 |  | 0.0048 | 0.0199 | 0.0252 | 0.142 |
| 均值 | **0.00144** | **0.0045** | **0.0192** | **0.0269** | **0.144** |
| s | **0.0001** | **0.0003** | **0.0010** | **0.0012** | **0.006** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 当升材料 | 10 | 1 | 0.00128 | 0.00370 | 0.0150 | 0.0280 | 0.120 |
| 2 | 0.00125 | 0.00380 | 0.0180 | 0.0301 | 0.113 |
| 3 | 0.00118 | 0.00350 | 0.0162 | 0.0332 | 0.134 |
| 4 | 0.00123 | 0.00360 | 0.0168 | 0.0318 | 0.121 |
| 5 | 0.00136 | 0.00360 | 0.0192 | 0.0294 | 0.127 |
| 6 | 0.00114 | 0.00380 | 0.0188 | 0.0284 | 0.130 |
| 7 | 0.00135 | 0.00400 | 0.0184 | 0.0261 | 0.112 |
| 8 | 0.00119 | 0.00380 | 0.0159 | 0.0262 | 0.120 |
| 9 | 0.00131 | 0.00360 | 0.0182 | 0.0281 | 0.126 |
| 10 | 0.00140 | 0.00340 | 0.0182 | 0.0289 | 0.130 |
| 11 | 0.00124 | 0.00340 | 0.0198 | 0.0293 | 0.127 |
| 均值 | **0.00127** | **0.0037** | **0.0177** | **0.0290** | **0.124** |
| s | **0.00008** | **0.0002** | **0.0015** | **0.0022** | **0.008** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 东途矿产检测 | 11 | 1 | 0.00150 | 0.00520\*\* | 0.0190 | 0.0240 | 0.130 |
| 2 | 0.00152 | 0.00460 | 0.0180 | 0.0230 | 0.140 |
| 3 | 0.00158 | 0.00450 | 0.0230 | 0.0230 | 0.150 |
| 4 | 0.00149 | 0.00450 | 0.0210 | 0.0230 | 0.150 |
| 5 | 0.00150 | 0.00440 | 0.0200 | 0.0270 | 0.150 |
| 6 | 0.00154 | 0.00432 | 0.0200 | 0.0270 | 0.140 |
| 7 | 0.00152 | 0.00430 | 0.0180 | 0.0250 | 0.150 |
| 8 | 0.00153 | 0.00460 | 0.0170 | 0.0270 | 0.150 |
| 9 | 0.00158 | 0.00450 | 0.0190 | 0.0260 | 0.140 |
| 10 | 0.00149 | 0.00440 | 0.0200 | 0.0270 | 0.150 |
| 11 | 0.00154 | 0.00450 | 0.0200 | 0.0270 | 0.150 |
| 均值 | **0.00153** | **0.0045** | **0.0195** | **0.0254** | **0.145** |
| s | **0.00010** | **0.0003** | **0.0017** | **0.0018** | **0.007** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 深圳海关测试中心 | 12 | 1 | 0.00149 | 0.00390 | 0.0180 | 0.0264 | 0.140 |
| 2 | 0.00145 | 0.00380 | 0.0220 | 0.0270 | 0.140 |
| 3 | 0.00140 | 0.00420 | 0.0190 | 0.0270 | 0.130 |
| 4 | 0.00137 | 0.00430 | 0.0190 | 0.0260 | 0.140 |
| 5 | 0.00140 | 0.00420 | 0.0230 | 0.0260 | 0.130 |
| 6 | 0.00148 | 0.00430 | 0.0180 | 0.0270 | 0.150 |
| 7 | 0.00153 | 0.00410 | 0.0190 | 0.0270 | 0.140 |
| 8 | 0.00150 | 0.00430 | 0.0200 | 0.0260 | 0.140 |
| 9 | 0.00149 | 0.00400 | 0.0200 | 0.0260 | 0.150 |
| 10 | 0.00145 | 0.00390 | 0.0210 | 0.0250 | 0.140 |
| 11 | 0.00141 | 0.00430 | 0.0220 | 0.0250 | 0.140 |
| 均值 | **0.00145** | **0.0041** | **0.0201** | **0.0262** | **0.140** |
| s | **0.0001** | **0.0002** | **0.0017** | **0.0008** | **0.007** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 中金岭南韶关冶炼厂 | 13 | 1 | 0.00129 | 0.00400 | 0.0190 | 0.0290 | 0.130 |
| 2 | 0.00146 | 0.00410 | 0.0180 | 0.0270 | 0.140 |
| 3 | 0.00130 | 0.00420 | 0.0190 | 0.0260 | 0.140 |
| 4 | 0.00132 | 0.00400 | 0.0200 | 0.0280 | 0.150 |
| 5 | 0.00141 | 0.00430 | 0.0180 | 0.0260 | 0.140 |
| 6 | 0.00138 | 0.00410 | 0.0190 | 0.0270 | 0.140 |
| 7 | 0.00149 | 0.00430 | 0.0200 | 0.0250 | 0.140 |
| 8 | 0.00138 | 0.00390 | 0.0180 | 0.0270 | 0.130 |
| 9 | 0.00132 | 0.00430 | 0.0190 | 0.0280 | 0.130 |
| 10 | 0.00145 | 0.00400 | 0.0200 | 0.0260 | 0.130 |
| 11 | 0.00136 | 0.00440 | 0.0190 | 0.0240 | 0.150 |
| 均值 | **0.00138** | **0.00410** | **0.0190** | **0.0266** | **0.138** |
| s | **0.00007** | **0.00017** | **0.0008** | **0.0015** | **0.008** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 浙江华友 | 14 | 1 | 0.00120 | 0.00330\*\* | 0.0170 \*\* | 0.0260 | 0.120 |
| 2 | 0.00120 | 0.00300 | 0.0160 | 0.0260 | 0.140 |
| 3 | 0.00110 | 0.00300 | 0.0160 | 0.0250 | 0.110 |
| 4 | 0.00100 | 0.00300 | 0.0160 | 0.0250 | 0.170 |
| 5 | 0.00120 | 0.00300 | 0.0160 | 0.0230 | 0.130 |
| 6 | 0.00130 | 0.00300 | 0.0160 | 0.0300 | 0.120 |
| 7 | 0.00110 | 0.00310 | 0.0160 | 0.0230 | 0.110 |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 均值 | **0.00120** | **0.00310** | **0.0161** | **0.0254** | **0.129** |
| s | **0.00010** | **0.00012** | **0.0004** | **0.0024** | **0.022** |
| n | **7** | **7** | **7** | **7** | **7** |

原子吸收光谱法测定-钾数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 | 1 | 1 | 0.00098 | 0.00310 | 0.00720 | 0.0550 | 0.266 |
| 2 | 0.0010 | 0.00330 | 0.00640 | 0.0530 | 0.273 |
| 3 | 0.0011 | 0.00280 | 0.00700 | 0.0520 | 0.286 |
| 4 | 0.00098 | 0.00350 | 0.00710 | 0.0540 | 0.272 |
| 5 | 0.0011 | 0.00290 | 0.00670 | 0.0530 | 0.294 |
| 6 | 0.0011 | 0.00340 | 0.00640 | 0.0530 | 0.294 |
| 7 | 0.00099 | 0.00320 | 0.00660 | 0.0540 | 0.277 |
| 8 | 0.0011 | 0.00290 | 0.00730 | 0.0510 | 0.269 |
| 9 | 0.0010 | 0.00320 | 0.00680 | 0.0540 | 0.266 |
| 10 | 0.0011 | 0.00300 | 0.00630 | 0.0530 | 0.273 |
| 11 | 0.0010 | 0.00320 | 0.00680 | 0.0530 | 0.277 |
| 均值 | **0.0010** | **0.00314** | **0.00678** | **0.0532** | **0.277** |
| s | **0.00010** | **0.00022** | **0.00034** | **0.0011** | **0.011** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 广东省工业分析检测中心 | 2 | 1 | 0.00106 | 0.00370 | 0.00670 | 0.0460 | 0.250 |
| 2 | 0.00111 | 0.00380 | 0.00640 | 0.0460 | 0.260 |
| 3 | 0.00111 | 0.00380 | 0.00660 | 0.0480 | 0.250 |
| 4 | 0.00102 | 0.00390 | 0.00640 | 0.0500 | 0.270 |
| 5 | 0.00107 | 0.00390 | 0.00660 | 0.0510 | 0.270 |
| 6 | 0.00115 | 0.00410 | 0.00610 | 0.0500 | 0.240 |
| 7 | 0.0011 | 0.00400 | 0.00630 | 0.0510 | 0.240 |
| 8 | 0.00105 |  |  |  |  |
| 9 | 0.00109 |  |  |  |  |
| 10 | 0.00113 |  |  |  |  |
| 11 | 0.00112 |  |  |  |  |
| 均值 | **0.00110** | **0.00389** | **0.00644** | **0.0489** | **0.254** |
| s | **0.000004** | **0.00014** | **0.00021** | **0.0022** | **0.013** |
| n | **11** | **7** | **7** | **7** | **7** |
| 广东邦普循环科技有限公司 | 3 | 1 | 0.00105 | 0.00350 | 0.0070 | 0.055 | 0.296 |
| 2 | 0.00103 | 0.00380 | 0.0071 | 0.056 | 0.301 |
| 3 | 0.00102 | 0.00350 | 0.0069 | 0.056 | 0.304 |
| 4 | 0.00100 | 0.00390 | 0.0072 | 0.055 | 0.282 |
| 5 | 0.00102 | 0.00360 | 0.0071 | 0.054 | 0.296 |
| 6 | 0.00111 | 0.00380 | 0.0068 | 0.058 | 0.289 |
| 7 | 0.00109 | 0.00380 | 0.0069 | 0.056 | 0.285 |
| 8 | 0.00105 | 0.00340 | 0.0065 | 0.057 | 0.283 |
| 9 | 0.00109 | 0.00350 | 0.0069 | 0.054 | 0.289 |
| 10 | 0.00112 | 0.00370 | 0.0067 | 0.057 | 0.297 |
| 11 | 0.00110 | 0.00370 | 0.0069 | 0.058 | 0.293 |
| 均值 | **0.00106** | **0.00366** | **0.00691** | **0.0560** | **0.292** |
| s | **0.00005** | **0.00017** | **0.00020** | **0.0015** | **0.008** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 格林美 | 4 | 1 | 0.0010 | 0.0032 | 0.0067 | 0.0519 | 0.277 |
| 2 | 0.0010 | 0.0032 | 0.0067 | 0.0521 | 0.277 |
| 3 | 0.0010 | 0.0033 | 0.0065 | 0.0519 | 0.276 |
| 4 | 0.0010 | 0.0033 | 0.0063 | 0.0508 | 0.271 |
| 5 | 0.0010 | 0.0033 | 0.0065 | 0.0511 | 0.274 |
| 6 | 0.0010 | 0.0033 | 0.0063 | 0.0511 | 0.274 |
| 7 | 0.0010 | 0.0033 | 0.0063 | 0.0515 | 0.277 |
| 8 | 0.0010 | 0.0033 | 0.0064 | 0.0517 | 0.274 |
| 9 | 0.0009 | 0.0032 | 0.0064 | 0.0514 | 0.272 |
| 10 | 0.0010 | 0.0032 | 0.0067 | 0.0515 | 0.273 |
| 11 | 0.0009 | 0.0033 | 0.0067 | 0.0505 | 0.273 |
| 均值 | **0.0010** | **0.00326** | **0.00650** | **0.0514** | **0.274** |
| s | **0.0001** | **0.000050** | **0.00018** | **0.00049** | **0.0022** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 国标（北京）检验认证有限公司(一验） | 5 | 1 | 0.0011 | 0.00291 | 0.00715 | 0.0521 | 0.251 |
| 2 | 0.00109 | 0.00320 | 0.00685 | 0.0523 | 0.266 |
| 3 | 0.00111 | 0.00311 | 0.00715 | 0.0519 | 0.259 |
| 4 | 0.00113 | 0.00325 | 0.00712 | 0.0516 | 0.261 |
| 5 | 0.00112 | 0.00291 | 0.00690 | 0.0531 | 0.246 |
| 6 | 0.00111 | 0.00285 | 0.00715 | 0.0523 | 0.258 |
| 7 | 0.0011 | 0.00315 | 0.00705 | 0.0524 | 0.256 |
| 8 | 0.0011 | 0.00311 | 0.00695 | 0.0537 | 0.261 |
| 9 | 0.00112 | 0.00332 | 0.00714 | 0.0524 | 0.256 |
| 10 | 0.0011 | 0.00324 | 0.00696 | 0.0522 | 0.249 |
| 11 | 0.00113 | 0.00295 | 0.00642 | 0.0536 | 0.245 |
| 均值 | **0.00111** | **0.00309** | **0.00699** | **0.0525** | **0.255** |
| s | **0.00002** | **0.00017** | **0.00022** | **0.00067** | **0.0068** |
| n | 11 | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 华南理工大学 | 6 | 1 | 0.0011 | 0.00340 | 0.00680 | 0.052 | 0.276 |
| 2 | 0.000981 | 0.00310 | 0.00650 | 0.049 | 0.262 |
| 3 | 0.00103 | 0.00300 | 0.00700 | 0.055 | 0.265 |
| 4 | 0.00121 | 0.00290 | 0.00720 | 0.051 | 0.259 |
| 5 | 0.000977 | 0.00280 | 0.00690 | 0.048 | 0.272 |
| 6 | 0.00101 | 0.00360 | 0.00700 | 0.053 | 0.281 |
| 7 | 0.00115 | 0.00340 | 0.00670 | 0.052 | 0.253 |
| 8 | 0.00097 | 0.00350 | 0.00680 | 0.047 | 0.251 |
| 9 | 0.00106 | 0.00310 | 0.00710 | 0.054 | 0.267 |
| 10 | 0.00123 | 0.00370 | 0.00670 | 0.05 | 0.273 |
| 11 | 0.00112 | 0.00340 | 0.00710 | 0.049 | 0.261 |
| 均值 | **0.00108** | **0.00326** | **0.00689** | **0.0509** | **0.265** |
| s | **0.00010** | **0.00030** | **0.00022** | **0.0026** | **0.0095** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 紫金矿业 | 7 | 1 | 0.0010 | 0.0033 | 0.0068 | 0.052 | 0.257 |
| 2 | 0.0010 | 0.0032 | 0.0069 | 0.058 | 0.247 |
| 3 | 0.00098 | 0.0032 | 0.007 | 0.053 | 0.257 |
| 4 | 0.00098 | 0.0032 | 0.0068 | 0.053 | 0.252 |
| 5 | 0.00095 | 0.0033 | 0.0072 | 0.053 | 0.254 |
| 6 | 0.00098 | 0.0032 | 0.0069 | 0.051 | 0.256 |
| 7 | 0.00096 | 0.0033 | 0.0068 | 0.055 | 0.25 |
| 8 | 0.00092 |  |  |  |  |
| 9 | 0.00089 |  |  |  |  |
| 10 | 0.00091 |  |  |  |  |
| 11 | 0.00088 |  |  |  |  |
| 均值 | **0.00095** | **0.00324** | **0.00691** | **0.0536** | **0.253** |
| s | **0.000043** | **0.00006** | **0.00015** | **0.0023** | **0.0039** |
| n | **11** | **7** | **7** | **7** | **7** |
| 中检广西公司 | 8 | 1 | 0.00105 | 0.003 | 0.0072 | 0.051 | 0.26 |
| 2 | 0.00099 | 0.0031 | 0.0077 | 0.05 | 0.27 |
| 3 | 0.00102 | 0.0034 | 0.0063 | 0.049 | 0.25 |
| 4 | 0.00111 | 0.0033 | 0.0081 | 0.048 | 0.25 |
| 5 | 0.00098 | 0.0033 | 0.0075 | 0.052 | 0.24 |
| 6 | 0.00100 | 0.0029 | 0.0064 | 0.054 | 0.26 |
| 7 | 0.00108 | 0.0035 | 0.0074 | 0.051 | 0.27 |
| 8 | 0.00103 | 0.0029 | 0.0067 | 0.051 | 0.24 |
| 9 | 0.00110 | 0.0034 | 0.0077 | 0.053 | 0.25 |
| 10 | 0.00106 | 0.0035 | 0.0078 | 0.052 | 0.24 |
| 11 | 0.00096 | 0.0033 | 0.0075 | 0.051 | 0.26 |
| 均值 | **0.00103** | **0.00324** | **0.00730** | **0.0511** | **0.254** |
| s | **0.000049** | **0.00023** | **0.00059** | **0.0017** | **0.012** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 贵州省分析测试研究院 | 9 | 1 | 0.00107 | 0.0029 | 0.0059 | 0.0539 | 0.276 |
| 2 | 0.00101 | 0.0032 | 0.0061 | 0.0544 | 0.283 |
| 3 | 0.00097 | 0.0034 | 0.0062 | 0.0535 | 0.285 |
| 4 | 0.00099 | 0.0036 | 0.006 | 0.0549 | 0.274 |
| 5 | 0.00105 | 0.0031 | 0.0064 | 0.0556 | 0.269 |
| 6 | 0.00103 | 0.0034 | 0.0065 | 0.0503 | 0.272 |
| 7 | 0.001 | 0.0036 | 0.0062 | 0.0565 | 0.283 |
| 8 | 0.00098 | 0.0034 | 0.0061 | 0.0521 | 0.279 |
| 9 | 0.00095 | 0.0033 | 0.0064 | 0.0518 | 0.271 |
| 10 |  | 0.0035 | 0.0059 | 0.0567 | 0.276 |
| 11 |  | 0.0033 | 0.0063 | 0.0527 | 0.281 |
| 均值 | **0.00101** | **0.00334** | **0.00618** | **0.0539** | **0.277** |
| s | **0.00004** | **0.00022** | **0.00021** | **0.0022** | **0.0054** |
| n | **9** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 当升材料 | 10 | 1 | 0.00095 | 0.0034 | 0.0068 | 0.044 | 0.306 |
| 2 | 0.00099 | 0.0031 | 0.0064 | 0.0501 | 0.311 |
| 3 | 0.00086 | 0.0035 | 0.0062 | 0.0496 | 0.3112 |
| 4 | 0.00085 | 0.0028 | 0.0072 | 0.0482 | 0.3213 |
| 5 | 0.0009 | 0.0032 | 0.0069 | 0.0465 | 0.2964 |
| 6 | 0.00098 | 0.0038 | 0.0068 | 0.0511 | 0.2828 |
| 7 | 0.00094 | 0.0035 | 0.0066 | 0.0523 | 0.2964 |
| 8 | 0.00097 | 0.00301 | 0.0084 | 0.0493 | 0.2965 |
| 9 | 0.00101 | 0.00324 | 0.0075 | 0.0449 | 0.2888 |
| 10 | 0.001 | 0.00352 | 0.0065 | 0.0462 | 0.2979 |
| 11 | 0.00098 | 0.00321 | 0.0081 | 0.0503 | 0.3091 |
| 均值 | **0.00095** | **0.00330** | **0.00704** | **0.0484** | **0.302** |
| s | **0.00006** | **0.000280** | **0.000703** | **0.00267** | **0.0112** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 东途矿产检测 | 11 | 1 | 0.00106 | 0.003 | 0.00580 | 0.04600 | 0.25 |
| 2 | 0.00114 | 0.003 | 0.00570 | 0.04600 | 0.25 |
| 3 | 0.00116 | 0.0029 | 0.00660 | 0.04600 | 0.26 |
| 4 | 0.00099 | 0.00290 | 0.00550 | 0.04600 | 0.26 |
| 5 | 0.00096 | 0.00280 | 0.00530 | 0.04700 | 0.25 |
| 6 | 0.00102 | 0.0035 | 0.00490 | 0.05100 | 0.26 |
| 7 | 0.00109 | 0.0034 | 0.00560 | 0.04900 | 0.25 |
| 8 | 0.00098 | 0.0035 | 0.00490 | 0.04800 | 0.25 |
| 9 | 0.00108 | 0.0034 | 0.00490 | 0.04600 | 0.28 |
| 10 | 0.00104 | 0.0034 | 0.00530 | 0.04600 | 0.27 |
| 11 | 0.00105 | 0.00330 | 0.00630 | 0.04700 | 0.27 |
| 均值 | **0.00105** | **0.00319** | **0.00553** | **0.00460** | **0.259** |
| s | **0.00007** | **0.00027** | **0.00057** | **0.00164** | **0.0104** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 深圳海关测试中心 | 12 | 1 | 0.00103 | 0.003 | 0.00560 | 0.05100 | 0.270 |
| 2 | 0.000997 | 0.0029 | 0.00600 | 0.05000 | 0.280 |
| 3 | 0.00103 | 0.0029 | 0.00650 | 0.05200 | 0.290 |
| 4 | 0.00104 | 0.00320 | 0.00670 | 0.04900 | 0.280 |
| 5 | 0.00106 | 0.00280 | 0.00560 | 0.05100 | 0.290 |
| 6 | 0.00107 | 0.0032 | 0.00580 | 0.05200 | 0.290 |
| 7 | 0.000993 | 0.0033 | 0.00520 | 0.04800 | 0.270 |
| 8 | 0.00105 | 0.0034 | 0.00590 | 0.05100 | 0.280 |
| 9 | 0.00109 | 0.0027 | 0.00570 | 0.05000 | 0.270 |
| 10 | 0.00103 | 0.0031 | 0.00530 | 0.05300 | 0.270 |
| 11 | 0.00102 | 0.00310 | 0.00560 | 0.04700 | 0.273 |
| 均值 | **0.00104** | **0.00306** | **0.00581** | **0.0504** | **0.278** |
| s | **0.00003** | **0.00022** | **0.00046** | **0.00180** | **0.0085** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | 11 |
| 中金岭南韶关冶炼厂 | 13 | 1 | 0.00102 | 0.0029 | 0.0063 | 0.04300 | 0.250 |
| 2 | 0.00093 | 0.0031 | 0.0063 | 0.04300 | 0.250 |
| 3 | 0.00107 | 0.0030 | 0.0062 | 0.04400 | 0.250 |
| 4 | 0.00102 | 0.0029 | 0.0061 | 0.04400 | 0.240 |
| 5 | 0.00105 | 0.0031 | 0.0064 | 0.04300 | 0.250 |
| 6 | 0.00099 | 0.0033 | 0.0065 | 0.04500 | 0.240 |
| 7 | 0.00105 | 0.0032 | 0.0063 | 0.04400 | 0.250 |
| 8 | 0.00094 | 0.0029 | 0.0062 | 0.04300 | 0.260 |
| 9 | 0.0010 | 0.0029 | 0.0065 | 0.04200 | 0.250 |
| 10 | 0.00098 | 0.0031 | 0.0066 | 0.04600 | 0.260 |
| 11 | 0.00108 | 0.0032 | 0.0060 | 0.04300 | 0.250 |
| 均值 | **0.00101** | **0.00306** | **0.00631** | **0.0436** | **0.250** |
| s | **0.00005** | **0.00015** | **0.00019** | **0.00112** | **0.0064** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 浙江华友 | 14 | 1 | 0.00100 | 0.0050 | 0.0058 | 0.0540 | 0.210 |
| 2 | 0.0011\*\* | 0.0065 | 0.0076 | 0.0560 | 0.210 |
| 3 | 0.00098 | 0.0050 | 0.0051 | 0.0580 | 0.210 |
| 4 | 0.00096 | 0.0044 | 0.0067 | 0.0670 | 0.210 |
| 5 | 0.00097 | 0.0062 | 0.0059 | 0.0530 | 0.200 |
| 6 | 0.00098 | 0.0044 | 0.0064 | 0.0580 | 0.210 |
| 7 | 0.00096 | 0.0055 | 0.0058 | 0.0580 | 0.210 |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 均值 | **0.0010** | **0.00529** | **0.00619** | **0.0577** | **0.209** |
| s | **0.00005** | **0.00083** | **0.00081** | **0.0046** | **0.0038** |
| n | **7** | **7** | **7** | **7** | **7** |

4.2 电感耦合等离子体发射光谱法验证情况

北京当升新材科技股份有限公司对编制单位试验报告的各实验条件参数进行验证，谱线选择、其他仪器条件选择、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验情况均与编制单位试验报告结论一致。测定的检测下限钾为0.010mg/L,钠为0.017 mg/L，加标回收率钾为99.6-101.1%之间，钠为99.2-103.4%之间，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。

广东邦普循环科技有限公司对编制单位试验报告的各实验条件参数进行验证，谱线选择、其他仪器条件选择、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验情况均与编制单位试验报告结论一致。测定的检测下限钾为0.014mg/L,钠为0.016 mg/L，加标回收率钾为101.6-108.8%之间，钠为102-109.3%之间，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。通过验证，对试验报告和文本提出来修改意见（见意见汇总表）。

北矿检测技术有限公司对编制单位试验报告的部分条件参数进行验证，谱线选择、其他仪器条件选择、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验情况均与编制单位试验报告结论一致。测定的检测下限钾为0.144mg/L,钠为0.14mg/L，加标回收率钾为95.8-103.3%之间，钠为96.5-104.0%之间，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。通过验证，对试验报告和文本提出来修改意见（见意见汇总表）。

国标（北京）检验认证有限公司对编制单位试验报告的各实验条件参数进行验证，谱线选择、其他仪器条件选择、钴基体干扰试验、共存元素干扰试验情况均与编制单位试验报告结论一致。测定的检测下限钾0.0012%,钠为0.0002%，精密度试验结果良好，精密度试验结果良好（具体数据见数据汇总列表）。通过验证，对试验报告和文本提出来修改意见（见意见汇总表）。

参与二验的各单位验证了本方法测定的精密度，部分单位对试验报告和文本草案提出了修改意见（见意见汇总表）。

通过验证，各单位试验结论与编制单位报告内容和文本草案内容基本一致，方法可行，精密度良好。1#样品钾的含量较低，且各单位差异较大，有的单位没有测出相应的含量，结合相关单位意见，因此进行重现性限和再现性限计算时，删除了钾1#样品的数据。

对汇总的数据进行了组内格拉布斯检验，组间进行柯克伦检验和格拉布斯检验，删除异常值，并计算出重现性限和再现性限。

电感耦合等离子体发射光谱法测定-钾数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 | 1 | 1 | 0.000980 | 0.0033 | 0.00680 | 0.0480 | 0.260 |
| 2 | 0.000990 | 0.0034 | 0.00700 | 0.0470 | 0.260 |
| 3 | 0.001000 | 0.0034 | 0.00700 | 0.0470 | 0.250 |
| 4 | 0.001000 | 0.00330 | 0.00720 | 0.0470 | 0.250 |
| 5 | 0.001000 | 0.00330 | 0.00680 | 0.0470 | 0.250 |
| 6 | 0.001000 | 0.0033 | 0.00700 | 0.0480 | 0.250 |
| 7 | 0.000960 | 0.0034 | 0.00680 | 0.0470 | 0.250 |
| 8 | 0.001000 | 0.0033 | 0.00680 | 0.0480 | 0.250 |
| 9 | 0.000990 | 0.0033 | 0.00720 | 0.0480 | 0.250 |
| 10 | 0.000970 | 0.0033 | 0.00720 | 0.0460 | 0.250 |
| 11 | 0.001040 | 0.0033 | 0.00720 | 0.0480 | 0.250 |
| 均值 | **0.000994** | **0.00333** | **0.00700** | **0.0474** | **0.252** |
| s | **0.000021** | **0.000047** | **0.000179** | **0.00067** | **0.00405** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | 11 |
| 当升材料（一验） | 2 | 1 | 0.00110 | 0.00320 | 0.00580 | 0.0510 | 0.300 |
| 2 | 0.00120 | 0.00320 | 0.00600 | 0.0500 | 0.280 |
| 3 | 0.00113 | 0.00330 | 0.00630 | 0.0500 | 0.300 |
| 4 | 0.00125 | 0.00310 | 0.00680 | 0.0460 | 0.300 |
| 5 | 0.00131 | 0.00350 | 0.00730 | 0.0490 | 0.300 |
| 6 | 0.00128 | 0.00330 | 0.00640 | 0.0440 | 0.290 |
| 7 | 0.00121 | 0.00360 | 0.00680 | 0.0510 | 0.300 |
| 8 | 0.00118 | 0.00310 | 0.00650 | 0.0500 | 0.270 |
| 9 | 0.00126 | 0.00300 | 0.00590 | 0.0500 | 0.290 |
| 10 | 0.00113 | 0.00300 | 0.00630 | 0.0500 | 0.300 |
| 11 | 0.00121 | 0.00330 | 0.00650 | 0.0510 | 0.310 |
| 均值 | **0.001205** | **0.00324** | **0.00642** | **0.0493** | **0.295** |
| s | **0.000067** | **0.000191** | **0.000440** | **0.00224** | **0.01128** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 广东邦普循环科技有限公司（一验） | 3 | 1 | 0.00112 | 0.00360 | 0.00660 | 0.0520 | 0.281 |
| 2 | 0.00113 | 0.00330 | 0.00650 | 0.0550 | 0.292 |
| 3 | 0.00105 | 0.00340 | 0.00690 | 0.0530 | 0.289 |
| 4 | 0.00109 | 0.00370 | 0.00680 | 0.0520 | 0.295 |
| 5 | 0.00112 | 0.00360 | 0.00680 | 0.0540 | 0.288 |
| 6 | 0.00111 | 0.00350 | 0.00690 | 0.0540 | 0.284 |
| 7 | 0.00107 | 0.00360 | 0.00690 | 0.0520 | 0.276 |
| 8 | 0.00104 | 0.00360 | 0.00660 | 0.0510 | 0.293 |
| 9 | 0.00103 | 0.00340 | 0.00680 | 0.0520 | 0.280 |
| 10 | 0.00105 | 0.00330 | 0.00670 | 0.0530 | 0.275 |
| 11 | 0.00109 | 0.00340 | 0.00660 | 0.0530 | 0.297 |
| 均值 | **0.001082** | **0.003491** | **0.00674** | **0.05282** | **0.28636** |
| s | **0.000036** | **0.000138** | **0.000143** | **0.00117** | **0.00765** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 北矿检测（一验） | 4 | 1 | 0.000960 | 0.00360 | 0.00630 | 0.0500 | 0.270 |
| 2 | 0.000950 | 0.00350 | 0.00680 | 0.0500 | 0.270 |
| 3 | 0.001050 | 0.00350 | 0.00640 | 0.0450 | 0.270 |
| 4 | 0.000970 | 0.00360 | 0.00700 | 0.0450 | 0.270 |
| 5 | 0.000960 | 0.00350 | 0.00650 | 0.0480 | 0.280 |
| 6 | 0.000980 | 0.00350 | 0.00650 | 0.0480 | 0.270 |
| 7 | 0.001010 | 0.00340 | 0.00700 | 0.0500 | 0.270 |
| 8 | 0.001020 | 0.00350 | 0.00720 | 0.0520 | 0.260 |
| 9 | 0.000960 | 0.00370 | 0.00710 | 0.0480 | 0.270 |
| 10 | 0.001050 | 0.00380 | 0.00720 | 0.0500 | 0.270 |
| 11 | 0.001000 | 0.00380 | 0.00690 | 0.0490 | 0.270 |
| 均值 | **0.000992** | **0.00358** | **0.00681** | **0.0486** | **0.270** |
| s | **0.000037** | **0.000133** | **0.000330** | **0.00216** | **0.00447** |
| n | **7** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 国标（北京）检验认证有限公司(一验） | 5 | 1 | 0.001130 | 0.00297 | 0.00656 | 0.0520 | 0.247 |
| 2 | 0.001150 | 0.00320 | 0.00688 | 0.0512 | 0.247 |
| 3 | 0.001090 | 0.00282 | 0.00690 | 0.0518 | 0.245 |
| 4 | 0.001130 | 0.00336 | 0.00704 | 0.0500 | 0.247 |
| 5 | 0.001100 | 0.00318 | 0.00662 | 0.0482 | 0.252 |
| 6 | 0.001160 | 0.00322 | 0.00705 | 0.0488 | 0.252 |
| 7 | 0.001160 | 0.00310 | 0.00675 | 0.0520 | 0.245 |
| 8 | 0.001150 | 0.00310 | 0.00686 | 0.0511 | 0.249 |
| 9 | 0.001120 | 0.00296 | 0.00688 | 0.0492 | 0.250 |
| 10 |  | 0.00319 | 0.00692 | 0.0517 | 0.238 |
| 11 |  | 0.00280 | 0.00714 | 0.0499 | 0.242 |
| 均值 | **0.00113** | **0.00308** | **0.00687** | **0.0505** | **0.247** |
| s | **0.000025** | **0.000175** | **0.000176** | **0.00138** | **0.00420** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 广东省工业分析检测中心(二验） | 6 | 1 | 0.00097 | 0.00370 | 0.00660 | 0.0570 | 0.260 |
| 2 | 0.00096 | 0.00370 | 0.00650 | 0.0580 | 0.260 |
| 3 | 0.00100 | 0.00370 | 0.00650 | 0.0570 | 0.270 |
| 4 | 0.00095 | 0.00380 | 0.00660 | 0.0570 | 0.270 |
| 5 | 0.00098 | 0.00470 | 0.00640 | 0.0570 | 0.270 |
| 6 | 0.00096 | 0.00430 | 0.00680 | 0.0550 | 0.250 |
| 7 | 0.00103 | 0.00450 | 0.00670 | 0.0570 | 0.250 |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 均值 | **0.00098** | **0.00406** | **0.00659** | **0.0569** | **0.261** |
| s | **0.00003** | **0.000431** | **0.00013** | **0.00090** | **0.00900** |
| n | **7** | **7** | **7** | **7** | **7** |
| 紫金矿业（二验） | 7 | 1 | 0.00101 | 0.00300 | 0.0055 | 0.0510 | 0.270 |
| 2 | 0.00098 | 0.00390 | 0.0077 | 0.0550 | 0.240 |
| 3 | 0.00098 | 0.00460 | 0.0060 | 0.0530 | 0.250 |
| 4 | 0.00102 | 0.00460 | 0.0063 | 0.0610 | 0.270 |
| 5 | 0.00101 | 0.00370 | 0.0082 | 0.0520 | 0.270 |
| 6 | 0.00099 | 0.00330 | 0.0063 | 0.0420 | 0.240 |
| 7 | 0.00095 | 0.00420 | 0.0064 | 0.0500 | 0.270 |
| 8 | 0.00094 |  |  |  |  |
| 9 | 0.00098 |  |  |  |  |
| 10 | 0.00098 |  |  |  |  |
| 11 | 0.00097 |  |  |  |  |
| 均值 | **0.000983** | **0.00390** | **0.00663** | **0.0520** | **0.259** |
| s | **0.000025** | **0.00062** | **0.00096** | **0.00572** | **0.015** |
| n | **7** | **7** | **7** | **7** | **7** |
| 中金岭南韶关冶炼厂（二验） | 8 | 1 | 0.00102 | 0.00350 | 0.00680 | 0.0480 | 0.250 |
| 2 | 0.00105 | 0.00340 | 0.00710 | 0.0490 | 0.250 |
| 3 | 0.00099 | 0.00330 | 0.00700 | 0.0460 | 0.260 |
| 4 | 0.00093 | 0.00320 | 0.00690 | 0.0470 | 0.250 |
| 5 | 0.00101 | 0.00330 | 0.00690 | 0.0480 | 0.270 |
| 6 | 0.00103 | 0.00330 | 0.00660 | 0.0480 | 0.240 |
| 7 | 0.00095 | 0.00350 | 0.00690 | 0.0500 | 0.260 |
| 8 | 0.00098 | 0.00340 | 0.00700 | 0.0470 | 0.250 |
| 9 | 0.00097 | 0.00360 | 0.00670 | 0.0460 | 0.250 |
| 10 | 0.00107 | 0.00320 | 0.00680 | 0.0480 | 0.260 |
| 11 | 0.00104 | 0.00320 | 0.00720 | 0.0460 | 0.270 |
| 均值 | **0.00100** | **0.00335** | **0.00690** | **0.0475** | **0.255** |
| s | **0.000044** | **0.000137** | **0.000173** | **0.00129** | **0.00934** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 贵州省分析测试研究院（二验) | 9 | 1 | 0.00103 | 0.00320 | 0.00630 | 0.0498 | 0.266 |
| 2 | 0.00096 | 0.00330 | 0.00660 | 0.0488 | 0.259 |
| 3 | 0.00093 | 0.00350 | 0.00690 | 0.0471 | 0.247 |
| 4 | 0.00098 | 0.00290 | 0.00640 | 0.0506 | 0.254 |
| 5 | 0.00102 | 0.00370 | 0.00660 | 0.0494 | 0.267 |
| 6 | 0.00105 | 0.00300 | 0.00670 | 0.0499 | 0.251 |
| 7 | 0.00099 | 0.00350 | 0.00650 | 0.0463 | 0.255 |
| 8 | 0.00096 | 0.00310 | 0.00680 | 0.0485 | 0.268 |
| 9 | 0.00097 | 0.00330 | 0.00680 | 0.0497 | 0.271 |
| 10 |  | 0.00350 | 0.00630 | 0.0501 | 0.263 |
| 11 |  | 0.00360 | 0.00650 | 0.0472 | 0.277 |
| 均值 | 0.00099 | 0.0033 | 0.0066 | 0.0489 | 0.2616 |
| s | **0.000039** | **0.000257** | **0.000204** | **0.001417** | **0.009223** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 格林美（二验） | 10 | 1 | 0.00121 | 0.00390 | 0.00660 | 0.0510 | 0.262 |
| 2 | 0.00111 | 0.00390 | 0.00670 | 0.0500 | 0.261 |
| 3 | 0.00116 | 0.00390 | 0.00660 | 0.0505 | 0.258 |
| 4 | 0.00113 | 0.00390 | 0.00650 | 0.0515 | 0.262 |
| 5 | 0.00110 | 0.00380 | 0.00680 | 0.0510 | 0.260 |
| 6 | 0.00116 | 0.00390 | 0.00640 | 0.0510 | 0.262 |
| 7 | 0.00112 | 0.00390 | 0.00650 | 0.0515 | 0.262 |
| 8 | 0.00116 | 0.00400 | 0.00660 | 0.0515 | 0.264 |
| 9 | 0.00121 | 0.00390 | 0.00670 | 0.0515 | 0.261 |
| 10 | 0.00120 | 0.00380 | 0.00670 | 0.0515 | 0.263 |
| 11 | 0.00112 | 0.00390 | 0.00650 | 0.0510 | 0.260 |
| 均值 | **0.001154** | **0.003891** | **0.00660** | **0.05109** | **0.26109** |
| s | **0.000041** | **0.000054** | **0.000118** | **0.00049** | **0.00153** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 中伟新材(二验） | 11 | 1 | 0.00090 | 0.00240 | 0.00690 | 0.0435 | 0.249 |
| 2 | 0.00110 | 0.00280 | 0.00620 | 0.0438 | 0.250 |
| 3 | 0.00120 | 0.00250 | 0.00590 | 0.0416 | 0.253 |
| 4 | 0.00090 | 0.00310 | 0.00580 | 0.0442 | 0.248 |
| 5 | 0.00080 | 0.00280 | 0.00610 | 0.0433 | 0.250 |
| 6 | 0.00090 | 0.00290 | 0.00670 | 0.0425 | 0.256 |
| 7 | 0.00100 | 0.00300 | 0.00620 | 0.0427 | 0.258 |
| 8 | 0.00110 | 0.00310 | 0.00620 | 0.0436 | 0.254 |
| 9 | 0.00110 | 0.00290 | 0.00610 | 0.0445 | 0.256 |
| 10 |  | 0.00240 | 0.00620 | 0.0428 | 0.252 |
| 11 |  | 0.00300 | 0.00680 | 0.043 | 0.257 |
| 均值 | **0.001000** | **0.002809** | **0.00628** | **0.04323** | **0.25285** |
| s | **0.000132** | **0.000263** | **0.000360** | **0.00082** | **0.00349** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 大冶有色（二验） | 12 | 1 | 0.00104 | 0.00270 | 0.00670 | 0.0502 | 0.261 |
| 2 | 0.00102 | 0.00300 | 0.00670 | 0.0473 | 0.252 |
| 3 | 0.00096 | 0.00280 | 0.00610 | 0.0512 | 0.268 |
| 4 | 0.00101 | 0.00290 | 0.00620 | 0.0503 | 0.273 |
| 5 | 0.00099 | 0.00310 | 0.00650 | 0.0497 | 0.243 |
| 6 | 0.001 | 0.00320 | 0.00620 | 0.0491 | 0.255 |
| 7 | 0.00101 | 0.00300 | 0.00630 | 0.0483 | 0.271 |
| 均值 | **0.001004** | **0.002957** | **0.00639** | **0.04944** | **0.26043** |
| s | **0.000025** | **0.000172** | **0.000248** | **0.00132** | **0.01104** |
| n | **7** | **7** | **7** | **7** | **7** |
| 浙江华友（二验） | 13 | 1 | 0.00110 | 0.00500 | 0.00780 | 0.0510 | 0.250 |
| 2 | 0.00120 | 0.00750 | 0.00670 | 0.0560 | 0.260 |
| 3 | 0.00110 | 0.00600 | 0.00620 | 0.0580 | 0.250 |
| 4 | 0.00110 | 0.00490 | 0.00630 | 0.0670 | 0.250 |
| 5 | 0.00098 | 0.00700 | 0.00670 | 0.0530 | 0.250 |
| 6 | 0.00096 | 0.00660 | 0.00660 | 0.0580 | 0.240 |
| 7 | 0.00100 | 0.00390 | 0.00690 | 0.0580 | 0.250 |
| 均值 | **0.00106** | **0.00584** | **0.00674** | **0.0573** | **0.2500** |
| s | **0.000086** | **0.001295** | **0.000526** | **0.00509** | **0.00577** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |

电感耦合等离子体发射光谱法测定-钠数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 | 1 | 1 | 0.00150 | 0.00470 | 0.0180 | 0.0260 | 0.140 |
| 2 | 0.00160 | 0.00460 | 0.0190 | 0.0260 | 0.140 |
| 3 | 0.00150 | 0.00470 | 0.0180 | 0.0260 | 0.140 |
| 4 | 0.00150 | 0.00470 | 0.0180 | 0.0260 | 0.140 |
| 5 | 0.00160 | 0.00460 | 0.0180 | 0.0260 | 0.150 |
| 6 | 0.00170 | 0.00460 | 0.0190 | 0.0260 | 0.150 |
| 7 | 0.00160 | 0.00460 | 0.0180 | 0.0260 | 0.150 |
| 8 | 0.00160 | 0.00450 | 0.0180 | 0.0260 | 0.150 |
| 9 | 0.00170 | 0.00460 | 0.0180 | 0.0260 | 0.150 |
| 10 | 0.00180 | 0.00470 | 0.0180 | 0.0270 | 0.150 |
| 11 | 0.00140 | 0.00460 | 0.0180 | 0.0270 | 0.150 |
| 均值 | **0.001591** | **0.00463** | **0.0182** | **0.0262** | **0.146** |
| s | **0.000114** | **0.00006** | **0.000405** | **0.000405** | **0.00505** |
| n | **11** | **11.00000** | **11** | **11** | 11 |
| 当升材料（一验） | 2 | 1 | 0.00132 | 0.00410 | 0.0170 | 0.0280 | 0.120 |
| 2 | 0.00126 | 0.00400 | 0.0170 | 0.0280 | 0.130 |
| 3 | 0.0012 | 0.00400 | 0.0180 | 0.0290 | 0.120 |
| 4 | 0.00138 | 0.00420 | 0.0170 | 0.0280 | 0.120 |
| 5 | 0.00139 | 0.00390 | 0.0190 | 0.0300 | 0.120 |
| 6 | 0.00128 | 0.00410 | 0.0190 | 0.0290 | 0.130 |
| 7 | 0.00141 | 0.00420 | 0.0180 | 0.0280 | 0.120 |
| 8 | 0.00123 | 0.00420 | 0.0180 | 0.0280 | 0.120 |
| 9 | 0.00133 | 0.00430 | 0.0180 | 0.0270 | 0.120 |
| 10 | 0.00114 | 0.00390 | 0.0180 | 0.0290 | 0.120 |
| 11 | 0.00118 | 0.00390 | 0.0180 | 0.0300 | 0.120 |
| 均值 | **0.00128** | **0.00407** | **0.0179** | **0.0285** | **0.122** |
| s | **0.000090** | **0.000142** | **0.000701** | **0.000934** | **0.00410** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 广东邦普循环科技有限公司（一验） | 3 | 1 | 0.00190 | 0.00450 | 0.0188 | 0.0268 | 0.142 |
| 2 | 0.00180 | 0.00490 | 0.0202 | 0.0274 | 0.145 |
| 3 | 0.00180 | 0.00480 | 0.0192 | 0.0266 | 0.138 |
| 4 | 0.00200 | 0.00470 | 0.0181 | 0.0271 | 0.139 |
| 5 | 0.00190 | 0.00480 | 0.0184 | 0.0269 | 0.141 |
| 6 | 0.00200 | 0.00490 | 0.0195 | 0.0275 | 0.142 |
| 7 | 0.00170 | 0.00460 | 0.0192 | 0.0280 | 0.146 |
| 8 | 0.00180 | 0.00470 | 0.0199 | 0.0280 | 0.145 |
| 9 | 0.00190 | 0.00480 | 0.0201 | 0.0273 | 0.142 |
| 10 | 0.00190 | 0.00470 | 0.0195 | 0.0268 | 0.142 |
| 11 | 0.00210 | 0.00500 | 0.0189 | 0.0265 | 0.142 |
| 均值 | **0.00189** | **0.00476** | **0.0193** | **0.0272** | **0.142** |
| s | **0.000114** | **0.000143** | **0.000674** | **0.000518** | **0.00244** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 北矿检测（一验） | 4 | 1 | 0.00135 | 0.00660 | 0.0210 | 0.0250 | 0.170 |
| 2 | 0.00131 | 0.00670 | 0.0210 | 0.0250 | 0.170 |
| 3 | 0.00145 | 0.00670 | 0.0210 | 0.0260 | 0.170 |
| 4 | 0.00142 | 0.00650 | 0.0200 | 0.0230 | 0.150 |
| 5 | 0.00140 | 0.00700 | 0.0210 | 0.0240 | 0.160 |
| 6 | 0.00140 | 0.00700 | 0.0220 | 0.0250 | 0.160 |
| 7 | 0.00132 | 0.00670 | 0.0220 | 0.0250 | 0.160 |
| 8 | 0.00132 | 0.00690 | 0.0200 | 0.0250 | 0.170 |
| 9 | 0.00136 | 0.00610 | 0.0210 | 0.0260 | 0.160 |
| 10 | 0.00132 | 0.00710 | 0.0210 | 0.0270 | 0.150 |
| 11 | 0.00130 | 0.00690 | 0.0210 |  | 0.170 |
| 均值 | **0.00136** | **0.00675** | **0.0210** | **0.0251** | **0.163** |
| s | **0.000051** | **0.000284** | **0.000632** | **0.0011** | **0.0079** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 国标（北京）检验认证有限公司(一验） | 5 | 1 | 0.00160 | 0.00415 | 0.0193 | 0.0263 | 0.151 |
| 2 | 0.00150 | 0.00424 | 0.0195 | 0.0269 | 0.146 |
| 3 | 0.00160 | 0.00414 | 0.0195 | 0.0277 | 0.152 |
| 4 | 0.00160 | 0.00420 | 0.0197 |  | 0.150 |
| 5 | 0.00160 | 0.00420 | 0.0199 | 0.0265 | 0.144 |
| 6 | 0.00160 | 0.00437 | 0.0197 | 0.0264 | 0.147 |
| 7 | 0.00150 | 0.00420 | 0.0192 | 0.0262 | 0.140 |
| 8 | 0.00160 | 0.00432 | 0.0193 | 0.0269 | 0.155 |
| 9 | 0.00160 | 0.00432 | 0.0188 | 0.0257 | 0.146 |
| 10 |  | 0.00419 | 0.0194 | 0.0268 | 0.151 |
| 11 |  | 0.00421 | 0.0192 | 0.0272 | 0.147 |
| 均值 | **0.00158** | **0.00423** | **0.0194** | **0.0267** | **0.148** |
| s | **0.000044** | **0.000074** | **0.000302** | **0.000564** | **0.00421** |
| n | **9** | **11** | **11** | **10** | **11** |
| 广东省工业分析检测中心(二验） | 6 | 1 | 0.00175 | 0.00390 | 0.0190 | 0.0230 | 0.130 |
| 2 | 0.00174 | 0.00390 | 0.0190 | 0.0230 | 0.140 |
| 3 | 0.00173 | 0.00400 | 0.0190 | 0.0240 | 0.130 |
| 4 | 0.00174 | 0.00420 | 0.0200 | 0.0260 | 0.120 |
| 5 | 0.00175 | 0.00430 | 0.0180 | 0.0250 | 0.130 |
| 6 | 0.00171 | 0.00400 | 0.0170 | 0.0290 | 0.120 |
| 7 | 0.00187 | 0.00450 | 0.0180 | 0.0300 | 0.110 |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 均值 | **0.00176** | **0.00411** | **0.0186** | **0.0257** | **0.126** |
| s | **0.000052** | **0.000227** | **0.00098** | **0.00281** | **0.00976** |
| n | **7** | **7** | **7** | **7** | **7** |
| 紫金矿业（二验） | 7 | 1 | 0.00107 | 0.00440 | 0.0190 | 0.0240 | 0.140 |
| 2 | 0.00115 | 0.00430 | 0.0200 | 0.0260 | 0.150 |
| 3 | 0.00153 | 0.00460 | 0.0200 | 0.0260 | 0.150 |
| 4 | 0.00182 | 0.00450 | 0.0200 | 0.0250 | 0.160 |
| 5 | 0.00131 | 0.00430 | 0.0200 | 0.0280 | 0.160 |
| 6 | 0.00112 | 0.00450 | 0.0200 | 0.0260 | 0.140 |
| 7 | 0.00107 | 0.00420 | 0.0210 | 0.0250 | 0.150 |
| 8 | 0.00109 |  |  |  |  |
| 9 | 0.00119 |  |  |  |  |
| 10 | 0.0012 |  |  |  |  |
| 11 | 0.0011 |  |  |  |  |
| 均值 | **0.00124** | **0.00440** | **0.0200** | **0.0257** | **0.150** |
| s | **0.000235** | **0.000141** | **0.000577** | **0.001254** | **0.00816** |
| n | **7** | **7** | **7** | **7** | **7** |
| 中金岭南韶关冶炼厂（二验） | 8 | 1 | 0.00142 | 0.00430 | 0.0200 | 0.0270 | 0.130 |
| 2 | 0.00132 | 0.00450 | 0.0190 | 0.0270 | 0.130 |
| 3 | 0.00142 | 0.00410 | 0.0180 | 0.0280 | 0.130 |
| 4 | 0.00153 | 0.00430 | 0.0190 | 0.0260 | 0.120 |
| 5 | 0.00136 | 0.00440 | 0.0200 | 0.0270 | 0.140 |
| 6 | 0.00147 | 0.00460 | 0.0210 | 0.0250 | 0.140 |
| 7 | 0.00133 | 0.00430 | 0.0190 | 0.0260 | 0.140 |
| 8 | 0.00145 | 0.00430 | 0.0210 | 0.0280 | 0.130 |
| 9 | 0.00146 | 0.00450 | 0.0190 | 0.0270 | 0.130 |
| 10 | 0.00138 | 0.00420 | 0.0200 | 0.0260 | 0.130 |
| 11 | 0.00149 | 0.00400 | 0.0190 | 0.0270 | 0.130 |
| 均值 | **0.00142** | **0.00432** | **0.0195** | **0.0267** | **0.132** |
| s | **0.000067** | **0.000178** | **0.000934** | **0.000905** | **0.00603** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 贵州省分析测试研究院（二验) | 9 | 1 | 0.00148 | 0.00430 | 0.0195 | 0.0275 | 0.142 |
| 2 | 0.00152 | 0.00410 | 0.0177 | 0.0266 | 0.148 |
| 3 | 0.00156 | 0.00470 | 0.0184 | 0.0269 | 0.135 |
| 4 | 0.00155 | 0.00450 | 0.0175 | 0.0261 | 0.138 |
| 5 | 0.00161 | 0.00420 | 0.0196 | 0.0254 | 0.147 |
| 6 | 0.00143 | 0.00430 | 0.0173 | 0.0275 | 0.144 |
| 7 | 0.00155 | 0.00420 | 0.0182 | 0.0288 | 0.138 |
| 8 | 0.00150 | 0.00480 | 0.0169 | 0.0268 | 0.133 |
| 9 | 0.00157 | 0.00450 | 0.0186 | 0.0261 | 0.159 |
| 10 |  | 0.00430 | 0.0179 | 0.0257 | 0.143 |
| 11 |  | 0.00460 | 0.0185 | 0.0281 | 0.155 |
| 均值 | **0.0015** | **0.00441** | **0.0182** | **0.0269** | **0.144** |
| s | **0.000054** | **0.00023** | **0.00085** | **0.00104** | **0.00806** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 格林美（二验） | 10 | 1 | 0.00121 | 0.00470 | 0.0216 | 0.0270 | 0.153 |
| 2 | 0.00111 | 0.00470 | 0.0216 | 0.0270 | 0.152 |
| 3 | 0.00116 | 0.00470 | 0.0220 | 0.0270 | 0.152 |
| 4 | 0.00113 | 0.00470 | 0.0217 | 0.0271 | 0.152 |
| 5 | 0.00110 | 0.00480 | 0.0218 | 0.0270 |  |
| 6 | 0.00116 | 0.00490 | 0.0217 | 0.0269 | 0.152 |
| 7 | 0.00112 | 0.00460 | 0.0219 | 0.0269 | 0.152 |
| 8 | 0.00116 | 0.00470 | 0.0215 | 0.0268 | 0.152 |
| 9 | 0.00121 | 0.00470 | 0.0216 | 0.0270 | 0.152 |
| 10 | 0.00120 | 0.00470 | 0.0216 | 0.0260 | 0.152 |
| 11 | 0.00112 | 0.00480 | 0.0217 | 0.0261 | 0.153 |
| 均值 | **0.00115** | **0.00473** | **0.0217** | **0.0268** | **0.152** |
| s | **0.000041** | **0.000079** | **0.00015** | **0.00038** | **0.00037** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **10** |
| 中伟新材(二验） | 11 | 1 | 0.00150 | 0.00440 | 0.0182 | 0.0262 | 0.145 |
| 2 | 0.00160 | 0.00460 | 0.0184 | 0.0255 | 0.147 |
| 3 | 0.00160 | 0.00410 | 0.018 | 0.0247 | 0.139 |
| 4 | 0.00150 | 0.00450 | 0.0192 | 0.0244 | 0.150 |
| 5 | 0.00150 | 0.00420 | 0.0185 | 0.0248 | 0.149 |
| 6 | 0.00160 | 0.00430 | 0.0177 | 0.0266 | 0.144 |
| 7 | 0.00160 | 0.00470 | 0.0189 | 0.0255 | 0.140 |
| 8 | 0.00170 | 0.00390 | 0.019 | 0.0257 | 0.147 |
| 9 | 0.00160 | 0.00460 | 0.0188 | 0.0254 | 0.150 |
| 10 |  | 0.00430 | 0.0176 | 0.0255 | 0.144 |
| 11 |  | 0.00420 | 0.0186 | 0.0262 | 0.1483 |
| 均值 | **0.00158** | **0.00435** | **0.0184** | **0.0255** | **0.146** |
| s | **0.000067** | **0.000242** | **0.000526** | **0.000677** | **0.00374** |
| n | **11** | **11** | **11** | **11** | **11** |
| 大冶有色（二验） | 12 | 1 | 0.00140 | 0.00480 | 0.0158 | 0.0275 | 0.141 |
| 2 | 0.00150 | 0.00500 | 0.0179 | 0.0265 | 0.159 |
| 3 | 0.00140 | 0.00470 | 0.0191 | 0.0252 | 0.161 |
| 4 | 0.00140 | 0.00480 | 0.0164 | 0.0282 | 0.162 |
| 5 | 0.00150 | 0.00400 | 0.0154 | 0.0268 | 0.165 |
| 6 | 0.00160 | 0.00420 | 0.0152 | 0.0261 | 0.152 |
| 7 | 0.00140 | 0.00460 | 0.0170 | 0.0259 | 0.154 |
| 均值 | **0.00146** | **0.00459** | **0.0167** | **0.0266** | **0.156** |
| s | **0.000079** | **0.000358** | **0.001422** | **0.001010** | **0.00812** |
| n | **7** | **7** | **7** | **7** | **7** |
| 浙江华友（二验） | 13 | 1 | 0.00110 | 0.00290 | 0.0150 | 0.0250 | 0.150 |
| 2 | 0.00110 | 0.00230 | 0.0150 | 0.0240 | 0.160 |
| 3 | 0.00100 | 0.00210 | 0.0130 | 0.0190 | 0.140 |
| 4 | 0.00110 | 0.00240 | 0.0130 | 0.0200 | 0.200 |
| 5 | 0.00110 | 0.00230 | 0.0120 | 0.0200 | 0.160 |
| 6 | 0.00100 | 0.00260 | 0.0130 | 0.0300 | 0.150 |
| 7 | 0.00100 | 0.00210 | 0.0130 | 0.0220 | 0.140 |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 均值 | **0.00106** | **0.00239** | **0.0134** | **0.0229** | **0.157** |
| s | **0.000053** | **0.000285** | **0.001134** | **0.003848** | **0.02059** |
| n | **7** | **7** | **7** | **7** | **7** |

1. **标准中涉及专利问题**

本标准不涉及专利问题。

1. **预期达到的社会效益等情况**
   1. **项目的必要性简述**

近年来，由于锂离子电池电量大，耐用，循环次数多，无记忆效应，绿色环保等优点，使得锂离子电池产业在国内外快速迅猛发展起来。但是，在锂离子电池迅猛发展的同时，其研发及产业化中也暴露了一些关键技术问题。其中锂离子电池电极材料是锂离子电池技术的核心和关键，它是决定电池安全性、电化学性能和使用寿命的关键因素之一。

四氧化三钴是重要的锂离子电池材料，广泛用于锂离子电池正极材料钴酸锂的生产，目前已经制定了行业标准YS/T633-2015《四氧化三钴》，行业标准对其中的物理化学指标做了明确的规定，其中钠是控制指标之一。钴基系列产品中钠的测定方法主要有盐类的分析方法（硝酸钴、氯化钴等）、YS/T710.2-2015《氧化钴化学分析方法 钠量的测定 火焰原子吸收光谱法》、YS/T281.18-2011《钴化学分析方法 钠量的测定》等，盐类与氧化钴的测定方法均采用标准加入法火焰原子吸收测定，与目前各四氧化三钴相关方实际使用的情况不一致，且氧化钴的测定范围并没有涵盖四氧化三钴的技术指标要求；YS/T281.18-2011《钴化学分析方法 钠量的测定》采用钴基体匹配火焰原子吸收法测定，但由于四氧化三钴和金属钴的性质差异，在样品分解等方面存在较大差异，因此也并不能完全采用，因此有必要建立四氧化三钴钠含量测定的行业标准。

随着下游行业产品质量要求的提升，钾已经纳入四氧化三钴生产、使用企业常规控制指标，国内四氧化三钴的生产、使用、贸易均须提供钾的指标含量，目前并没有合适的国家、行业标准来规范四氧化三钴中钾的测定，导致测定数据结果的不一致的情况时有发生，生产、使用厂家对标工作繁琐，对四氧化三钴的正常经营活动带来较大的影响，因此，建立四氧化三钴中钾的测定行业标准有较大意义。

* 1. **项目的可行性简述**

采用基体匹配-火焰原子吸收测定钾、钠的方法比较成熟，也被国内众多锂电材料生产企业采用，适合作为行业标准来规范测定。同时，电感耦合等离子体发射光谱法测定钴氧化物中钾钠的方法，经国内企业不断试验、应用，也日渐成熟，与基体匹配-火焰原子吸收光谱法有很好的一致性，已具备作为行业标准进行规范。

建立四氧化三钴中钾、钠测定的行业标准，拟采用基体匹配-火焰原子吸收光谱法进行钾钠的联合测定，此方法作为仲裁方法；采用电感耦合等离子体发射光谱法测定四氧化三钴中的钾、钠，可实现与其他杂质元素的同时测定，提高检测效率。

甘肃精普检测科技有限公司做为金川集团钴产业指定检测机构和具有独立法人资质的第三方检测机构，设备配套先进，拥有场发射扫描电子显微镜、电感耦合等离子体发射光谱仪、辉光放电质谱仪、在四氧化三钴杂质元素检测方面进行了大量的实验工作，积累了丰富的经验，具有很强的技术能力，负责起草有色行业标准YS/T633-2015《四氧化三钴》等行业、国家标准，有起草国家标准、行业标准的能力。

* 1. **标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益**

本标准为《四氧化三钴化学分析方法》系列标准的一部分，包含两个分析方法：火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法，便于标准使用单位根据各自设备配置情况进行选用。分析方法的选择结合国内使用单位的实际情况来选择优化测定参数，确保测定结果的可靠性和具有良好的精密度。标准适用范围宽，检测下限低，测定范围涵盖YS/T633-2015《四氧化三钴》的质量要求，同时满足各使用单位产品质量不断提升的需要，标准具有良好的先进性。

标准实施后，可减少因检测标准不一致导致的测定结果误差，提高一次测定结果的准确性，提高检测效率，减少因检测标准带来的质量异议，推动四氧化三钴产品品质的提升。

1. **采用国际标准和国外先进标准的情况**

本标准为首次起草，没有采用国际标准和国外先进标准。

1. **与现行相关法律、法规和强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本标准所规定的的内容，完全符合相关现行法律、法规和强制性国家标准的要求。

本标准与YS/T1057.1-2015《四氧化三钴化学分析方法 磁性异物的测定 磁选分离-电感耦合等离子体发射光谱法》、YS/T1057.2-2020《四氧化三钴化学分析方法 氯离子含量的测定 离子选择性电极法》、YS/T1057.X-20XX《四氧化三钴化学分析方法 硅含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》、YS/T1057.X-20XX《四氧化三钴化学分析方法 碳含量的测定 高频燃烧-红外吸收光谱法》为四氧化三钴系列分析标准。

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

1. **标准性质的建议说明**

本标准建议做为推荐性有色行业标准，供相关单位参考采用。

1. **贯彻标准的要求和措施建议**
   * 1. 在本标准实施前保证标准文本的充足供应，使相关使用单位能便捷得到标准文本。
     2. 对于使用单位在标准使用过程中提出的问题，标准编制单位有义务进行必要的解释。
     3. 如有需要，可对标准使用单位进行必要的培训或辅导。
2. **废止现行相关标准的建议**

无。

1. **其他应予说明的事项**

无。