**铅精矿化学分析方法**

**第11部分：汞量的测定**

**原子荧光光谱法和固体进样直接法**

（征求意见稿）

防城海关综合技术服务中心

株洲冶炼集团股份有限公司

中国检验认证集团广西有限公司

2022年05月

**铅精矿化学分析方法**

**第11部分：汞量的测定 原子荧光光谱法和固体进样直接法**

编制说明

# 一、工作简况

## （一） 任务来源

根据国标委[2021]12号文件《2021年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版的通知》精神及全国有色金属标准化技术委员会“关于召开《高能射线探测及成像材料用蹄锌镉多晶》 等14项重金属标准工作会议的通知”（有色标委[2021]56号）及相关会议纪要的文件精神，《铅精矿化学分析方法 第11部分：汞含量的测定原子荧光光谱法和固体进样直接法》由防城海关综合技术服务中心、株洲冶炼集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司起草，项目计划编号为20210816-T-610，完成年限2022年。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

**（二）试验方法概况和立项目的**

### 2.1 标准制定的必要性

2.1.1铅精矿是铅冶炼企业的主要原料，而国内铅精矿产量远远满足不了冶炼企业的需求，大部分依赖进口。汞作为对环境影响较大的重金属元素，是铅精矿产品的限量指标之一，国家标准 GB/T 20424-2006重金属精矿产品中有害元素的限量规范规定，铅精矿中汞的含量不能超过0.05%。现行的国家标准体系中，铅精矿中的汞的测定现有方法GB/T 8152.11-2006 原子荧光光谱法，方法的检测范围为0.0001%～0.5%。对广西口岸近年来进口的123批次铅精矿进行普查，发现：汞含量低于0.0001%（1μg /g）的铅精矿样品占41%、汞含量在0.0001%-0.001%之间的有33%、汞含量在0.001%-0.01%之间的有25%，少数样品的汞含量会达到0.025%。因此，有将近一半的进口铅精矿汞含量的测定不在原标准测定范围内。

2.1.2现有方法GB/T 8152.11-2006 原子荧光光谱法采用酸分解样品，硼氢化钾还原汞，利用原子荧光光谱仪进行测定。该方法的检验流程较长，且采用开放式的样品消解方式，在样品消解过程中汞容易挥发损失，影响结果精密度。

2.1.3本次标准修订在原方法的基础上增加固体进样直接法。该方法采用目前国际上较为先进固体进样直接法测汞技术对铅精矿中的汞进行测定。该方法检测下限约为2ng。该方法样品的分解、测定全在一个封闭的系统内完成，减少了待测元素的损失，灵敏度高、检测下限低、自动化程度高，样品分析时间仅为几分钟，减少了腐蚀性试剂的使用和汞对环境的污染，是一种环保的检测技术。新增的固体进样直接法是对原方法的有力补充。

### 2.2 标准适用范围

本部分适用于铅精矿中汞含量的测定。方法1测定范围（质量分数）：0.0001%~0.50%；方法2测定范围（质量分数）：0.01μg /g ~ 250 μg /g。

### 2.3 标准制定的可行性

本标准修订在原方法原子荧光法的基础上新增方法2固体进样直接法。固体进样直接测汞技术是一项成熟的技术，该方法修订的主要承担单位防城海关综合技术服务中心，负责广西防城港口岸进出口化工矿产品的检验监管工作，辖区的铜、铅、锌等有色金属精矿矿、煤炭等商品的进口量位居全国前列。2010年8月，原国家质检总局批复成立了国家有色金属矿产品检测重点实验室，实验室建立了一支由高工博士为技术领衔人的专业技术队伍，仪器设备的配置和技术能力均能满足口岸进出口商品检验的需求，多次检出环保指标超标的进口矿产品，有效地维护了国家的环境安全。防城海关综合技术服务中心有色实验室（原防城港检验检疫局国家有色金属矿产品检测重点实验室）为本项目承担的具体部门，在标准制修订方面有着较丰富的经验，负责起草了3个国家标准和4个行业标准，研制了国家级标准物质2个，参与了5个国际标准的制定，近年来主持起草了国家标准《铜精矿化学分析方法 汞量的测定 固体进样直接法》、《锌精矿化学分析方法 汞量的测定 固体进样直接法》，在固体进样直接测汞法方面有着较为丰富的经验，目前配备了两台不同原理的固体进样测汞仪，可以满足不同含量范围汞的测定，在人员、资金方面也都能得到充分的保障。

### 2.4 拟要解决的主要问题

2.4.1实验条件的确定：对铅精矿中汞含量测定的试验条件进行系统的分析，找到最优的实验条件，主要是将汞从铅精矿中热释分离，包括热释温度、热释时间、称样量等。

2.4.2测量范围的确定：通过对铅精矿样品的普查、结合仪器的性能，确定该方法的测量范围。

2.4.3精密度试验样品的收集：从普查的样品中搜集7个不同梯度的样品，进行均匀性试验，用于协同精密度试验。

2.4.4方法正确性的验证：由于目前没有铅精矿中汞含量的标准样品，采用加标回收验证方法的正确性。选取实际样品，通过与现行国标法进行比对，并对本法和国标法所得的检测结果进行统计，确认两种方法是否具有一致性。对热释残渣进行测定，确定残渣中是否含有余量汞。

### 2.5 国内外标准情况

### 固体进样直接测汞法是目前发展较快的新型汞元素检测技术。已被美国环保署定为土壤汞含量的指定检测方法之一，美国的ASTM D7623-10 原油中总汞含量的测定、我国的SN/T 3605-2013 液体石油产品汞含量的测定、SN/T 3010-2011涂料中汞含量的测定、GB/T31947-2015、GB/T31948-2015、GB/T31949-2015铁矿石，铬矿石，锰矿石中汞的测定、GB/T31947-2015再生水质中汞的测定均采用了这一技术。项目起草单位对固体进样直接测汞技术较熟悉，利用该方法测定煤炭、食品、矿产品中汞含量有近20年的经验，分别于2016年和2018年起草了国家标准铜精矿、锌精矿中汞含量测定的固体进样直接测汞法GB/T 3884.20-2018和GB/T8151.23-2020。国内外尚无采用此技术对铅精矿中的汞进行测定的标准方法。目前这一技术已逐步得到推广，许多国内外的仪器厂商均有生产。近年来，由于技术进步该类仪器的检测上限可达50000ng，检测范围进一步扩大，有利于方法的推广应用。

## （三）主要参加单位和工作组成员及其工作

### 3.1 主要参加单位

表1 起草单位和验证单位

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 起草或验证情况 |
| 1 | 防城海关综合技术服务中心 | 主起草单位 |
| 2 | 株洲冶炼集团股份有限公司 | 起草单位 |
| 3 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 起草单位 |
| 4 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 一验单位（方法1、方法2） |
| 5 | 兰州海关技术中心 | 一验单位（方法2） |
| 6 | 葫芦岛有色集团公司 | 验证单位（方法1） |
| 7 | 广西分析测试研究中心 | 一验单位（方法2） |
| 8 | 广西冶金产品质量检验站 | 二验单位（方法2） |
| 9 | 桂林矿产地质研究院有限公司 | 二验单位（方法2） |
| 10 | 连云港海关综合技术中心 | 二验单位（方法2） |
| 11 | 山东地质矿产勘查开发局第六地质大队 | 二验单位（方法2） |
| 12 | 锦州海关综合技术服务 | 二验单位（方法2） |
| 13 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 方法比对 |

### 3.2 本文件主要起草人

各起草人在本文件编制过程中的工作职责见表2所示：

表2 各起草人及其工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人姓名 | 工作职责 |
| 黎香荣 | 负责方法2的方法研究、方法标准文本、编制说明起草、意见汇总整理。（主起草单位） |
| 刘婷 | 负责原方法1的研究及标准起草（起草单位） |
| 罗明贵 | 参与方法2的方法研究、参与方法标准文本、编制说明起草。（主起草单位） |
| 向德磊 | 负责原方法1的研究及标准起草（起草单位） |
| 江荆 | 参与方法2的验证（起草单位） |
| 谢毓群 | 参与方法2的验证（主起草单位） |
| 廖述纯 | 参与方法1的验证（验证单位） |
| 伍斯静 | 参与方法2的验证（起草单位） |
| 胡胭脂 | 参与方法2的验证（一验单位） |
| 马兴 | 参与方法2的验证（一验单位） |
| 周伟 | 参与方法1的验证（一验单位） |
| 林葵 | 参与方法2的验证（一验单位） |
| 陈李柱 | 参与方法2的验证（主起草单位） |
| 胡永玫 | 参与方法2的验证、参与方法标准文本编写（二验单位） |
| 韦新红、苏利明、赵秀荣、郭家兴、丁艳、黄肇敏、吕高兴、兰淑惠 | 参与方法2的验证（二验单位） |
| 谢喜清、李晓瑜、于亮 | 参与方法比对 |

## （四）主要工作过程

**4.1 预研阶段**

对广西口岸近年来进口铅精矿中汞含量进行普查，对其中123批次的样品汞含量进行统计分析，发现其中41%样品的汞含量均低于0.0001%（1μg /g）、0.0001%-0.001%之间的有33%、0.001%-0.01%之间的有25%，少数样品的汞含量的高达到0.025%。综合样品信息及仪器的性能，确定固体进样直接法的检测范围。

通过检测实际样品与现有方法比对，并进行加标回收试验，确认固体进样直接法测定铅精矿中汞含量的方法可靠性和准确性。

**4.2 立项阶段**

查阅文献及现有标准情况，发现现有标准方法的检测范围不能满足进口铅精矿的检测需求、现有标准方法的检测周期不能满足进口铅精矿快速通关的需求。因此根据进口铅精矿环保监管检测的实际工作需要提出立项申请。

**4.3 起草阶段**

4.3.1 任务落实

标准项目计划下达后，全国有色金属标准化技术委员会于2021年7月20日～23日在张掖市组织召开了《铅精矿化学分析方法 第11部分：汞含量的测定原子荧光光谱法和固体进样直接法》的任务落实会议，会议确定了标准制定的起草单位和验证单位，落实了标准制定工作的进度安排和分工。具体内容如下：

方法1原子荧光光谱法（检测范围0.0001%～0.50%）不做技术性修改（原起草单位为株洲冶炼集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、葫芦岛锌业股份有限公司）

确定方法2固体进样直接法检测范围为0.01μg/g～250μg/g。

确定方法2（包括方法1精密度试验）一验单位（4家）：中国检验认证集团广西有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、兰州海关技术中心、广西壮族自治区分析测试研究中心。二验单位（6家）：广西冶金产品质量检验站、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、连云港海关综合技术中心、山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队、大冶有色设计研究院有限公司、锦州海关综合技术服务中心。

对项目实施的各时间段作了安排：2021年11月完成样品的准备，完成试验报告，进行验证；2022年1月，验证单位提交验证报告。2022年3月预审；2022年7月审定。

确定方法1和方法2检测含量范围交叉部分的仲裁法由验证样品最终测试结果的精密度确定。

4.3.2 方法研究

根据前期调研，任务落实情况等，起草单位对方法进行了研究。

4.3.2.1实验条件的确定：对铅精矿中汞含量测定的试验条件进行系统的分析，找到最优的实验条件，主要是将汞从铅精矿中热释分离，包括热释温度、热释时间、称样量等。

4.3.2.2测量范围的确定：通过对铅精矿样品的普查、结合仪器的性能，确定该方法的测量范围。

4.3.2.3精密度试验样品的收集：从普查的样品中搜集7个不同梯度的样品，进行均匀性试验，用于协同精密度试验。

4.3.2.4方法正确性的验证：由于目前没有铅精矿中汞含量的标准样品，采用加标回收验证方法的正确性。另外，选取实际样品，通过与国标法进行比对，并对本法和国标法所得的检测结果进行统计，确认两种方法是否具有一致性。对热释残渣进行测定，确定残渣中是否含有余量汞。

4.3.3 标准预审

2022年3月14日全国有色金属标准化技术委员会组织召开项目预审会视频会议，项目负责起草单位、参与验证单位有关人员参加了视频会议。

会议对国家标准《铅精矿化学分析方法第11部分：汞含量的测定 原子荧光光谱法和固体进样直接法》的编制工作、技术要素、标准草案等进行了审查，形成了如下意见：

1、前言部分，完善主要技术变化内容及确认技术变化内容的顺序。

2、标准的两个检测方法中汞含量测定结果的单位（质量分数）是否统一，需进一步征求意见确认。

3、测定范围交叉部分的仲裁法确认。

4、按照GB/T1.1-2020对方法1进行编辑修改。

5、方法1增加样品规定。

6、试验样品在60℃、105℃的干燥温度下，测定结果的差异，确定样品干燥温度。

7、修改方法2中5.5.1试料中汞含量范围的表达。

8、方法2工作曲线分两段表达。

**4.4 征询意见阶段**

按照预审会议专家意见及参与验证单位意见，补充完善标准修订内容，于2022年4月6日起向用户、经销商、科研、检验院所及大专院校等非参编单位发出征求意见稿。征求意见单位为：东途矿产检测公司、紫金矿业测试技术有限公司、豫光金铅集团有限责任公司、上海海关、中金岭南有色金属股份有限公司凡口铅锌矿、天津海关、深圳海关、北矿检测技术有限公司、LUMEX INSTRUMENTS(鲁美科思)分析仪器公司、湖南有色金属研究院、陕西东岭冶炼有限公司、云铜西南铜业分公司、五矿铜业（湖南）有限公司、阳谷祥光铜业分公司、水口山有色金属有限责任公司、湖南航天天新材料检测有限责任公司、中铝沈阳有色金属加工有限公司、中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂等。

（1）发送《征求意见稿》的单位数：19；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：15；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：12；

（4）没有回函的单位数：4。

**4.5 审查阶段**

1. 技术专家审查

（2）委员审查阶段

### 4.6 报批阶段

标准编制组按照审查意见对标准文本完善后，于202X年XX月最终形成《报批稿》和《报批稿编制说明》，提交到有色标委会秘书处。

# 二、标准编制原则

## （一）符合性

本文件严格按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编制。

## （二）适用性和先进性

本标准较原标准新增固体进样直接测汞法，该方法检测下限约为2ng。该方法样品的分解、测定全在一个封闭的系统内完成，减少了待测元素的损失，灵敏度高、检测下限低、自动化程度高，样品分析时间短，减少了腐蚀性试剂的使用和汞对环境的污染是一种环保的检测技术。较现有方法检测限低、精密度高、检测周期短、操作简单、基本不用化学试剂，更环保，检测范围是对现有方法的有力补充。

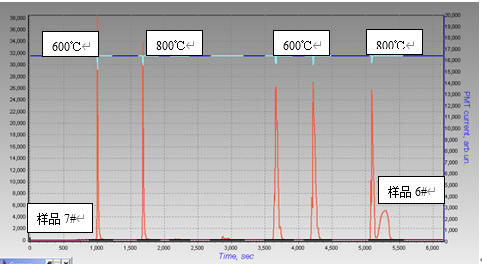
# 三、标准内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

## （一）条件试验结果与讨论

1.1 样品热释条件的研究

1.1.1 样品热释温度研究

汞的主要化合物有氯化亚汞(甘汞Hg2Cl2)，氯化汞(升汞HgCl2)，硫化汞(HgS)，氧化汞(HgO)和硫酸汞(HgSO4)。不同汞的化合物具有不同的的热释温度和热释谱图特征。试验发现在没有基体干扰的情况下，在600℃的温度下，各类不同形态汞纯化合物的都能完全热释。市售测汞仪的推荐热释温度为600℃，最高耐受温度为850℃。按照600℃的热释条件对铅精矿进行试验。实验结果发现，多数样品在600℃时汞能基本释放完全，个别铅精矿中汞在600℃时不能完全释放。从实验结果来看，样品7#在600℃和800℃时的测试结果是一致的。样品6#在600℃时结果偏低，提高温度到800℃后还有余量的汞释放。可能是因为其中的大部分矿中汞是呈吸附态和硫化物形式存在，只有少量汞进入矿物晶格，因此少量铅矿中汞的释放温度高于最大升华温度。有文献报道了，矿物中的汞的最大升华温度为780℃，热释峰值温度范围在140℃～780℃之间。综合设备的耐受温度、文献报道以及实验结果，本实验确定样品热解温度为800℃。经过试验对比，该温度条件满足铅精矿样品中汞的完全释放。



|  |
| --- |
| 图1 不同温度热释比对 |

1.1.2 热释时间

目前市场上测汞仪有两种不同原理的设备，一种是汞齐富集型原子吸收测汞仪，一种为塞曼原子吸收测汞仪。

1.1.2.1汞齐富集型原子吸收测汞仪

该类测汞仪配备有金汞齐富集装置。这类仪器对汞的总量有限制，一般汞总量不能高于15000ng。因此，只要样品中不超过检测限量的汞完全释放，热释速度不影响检测结果。试验了3种不同基体、不同汞含量的样品分别在60s、120s、180s、240s、300s、350s的热释时间。从实验结果可以看出，在800℃的热释条件下，不同基体，不同汞含量的铅精矿样品，随着热释时间的增加，汞的测定结果没有明显变化。综合考虑低汞含量样品称量的样品量较高，因此，在本方法的热释时间确定为180s。

1.1.2.2塞曼原子吸收测汞仪

塞曼原子吸收测汞仪常用的热释模式有快速升温模式和缓慢升温模式。试验了快速升温模式，该模式最高温度为800 ℃，氧气流量约为1.0L/min，测试一个样品时间小于200s。当样品中汞含量较低时(样品中总汞量小于500ng)，该模式测试结果准确（与富集型测汞仪比较）。当样品中汞含量较高时，测定结果会偏低。因此快速升温模式不适合测定汞含量较高的样品。原因是热释速度过快会造成样品中汞释放过于集中，导致信号瞬间超出检测仪器上限，影响实验结果。为避免上述问题，实验采用低温缓慢加热释放的方法，氧气流量约为3.0L/min，升至800℃所需的升温时间约为780s。经方法比对，结果是准确可靠的。

因此，在800℃的热释条件下，铅精矿的热释速度推荐采用缓慢升温方式。汞含量低的样品可以选择采用快速升温模式。

|  |  |
| --- | --- |
| 0b0b0ab0c83aa24e8f057207df40392 | IMG_256 |
| 图2热释升温程序图 | 图3快速升温程序样品吸收峰 |

1.1.3称样量的讨论

通过测试汞含量从0.05 ug/g到250 ug/g的六个不同汞含量样品，在800℃热释条件下，不同称样量对测定结果的影响。从试验结果来看，不同含量的样品在不同的称样量时，测定结果均在小范围内波动，**结果与称样量大小无明显关系。**从理论上讲，较大的称样量可以降低由于样品均匀性带来的误差，但过大的样品量由于样品烧结，尤其是当样品含有较高HgSO4 时有可能造成热释不完全。因此，兼顾仪器测试特点，本**方法推荐样品称样量可为0.05-0.1g。**含量较低时可适当增加称样量；但当样品中汞含量较高时，在确保样品有足够均匀性的前提下，可以适当减少称样量。

1.1.4热释残渣测定

为验证在本实验的热释条件下汞的释放是否完全，对热释残渣进行试验。

对1号～7号共7个梯度样品的热释残渣进行测试，测试结果如下：

表3 热释残渣测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品含量（μg/g） | 残渣测试结果（μg/g） | 占原样含量比列（%） |
| 1 | 0.045 | 未检出 | / |
| 2 | 0.71 | 0.004 | 0.56 |
| 3 | 2.90 | 0.054 | 1.86 |
| 4 | 28.8 | 0.055 | 0.19 |
| 5 | 78.4 | 0.090 | 0.11 |
| 6 | 137 | 0.088 | 0.06 |
| 7 | 218 | 0.92 | 0.42 |

上述结果可以看出，在该热释条件下，样品中汞已完全释放。

条件验证单位条件实验结论与起草单位一致。

### 1.2 干扰消除

目前直接测汞仪测汞法基本采用热解法处理样品，即高温加热样品，将汞与样品基体分离。测汞仪主要有两种，一种为金汞齐富集型原子吸收测汞仪；一种为塞曼原子吸收测汞仪。

常用的单光束单波长测汞仪配备有金汞齐等富集方法（即采用银丝、金丝或金膜微粒富集管在常温下可富集空气中的微量汞，生成金汞齐），采样后加热至500℃以上，将金汞齐中的汞定量地释放出来，被载气带入测汞仪内,利用汞蒸气对波长 253.7nm紫外光的吸收作用，测定汞含量，消除干扰。

塞曼原子吸收测汞仪基于塞曼效应和光的偏振效应获得双光束和双波长，利用汞原子对 254nm 共振发射线的吸收和塞曼（Zeeman）效应背景校正技术制作。将放射源（汞灯）置于永磁体内，汞共振线 λ=254nm 被分为 π、 σ-、 σ+三种偏振塞曼组分，当射线沿着磁体直向传播时，光电探测器仅仅探测 σ-射线，其中一部分落在吸收区域内，另一部分落在吸收区域外。当分析池中无气汞时，两部分 σ-射线的强度是一样的。当分析池中有原子吸收时，两部分 σ-射线的强度的产生差异，且该差异与汞蒸气浓度成正比。塞曼测汞仪的吸光度与吸收室内汞的浓度成正比，与干扰物的浓度无关。

从上述工作原理可以看出，基体元素和共存组分基本不会干扰汞含量的测定。

验证单位条件实验结论与起草单位一致。

### 1.3 标准曲线的绘制和检出限

1.3.1标准曲线的绘制

在选定的仪器工作条件下，以汞量（ng）为横坐标，吸光度（A）为纵坐标，对标准溶液进测定，以绘制标准工作曲线，将曲线分高汞和低汞两段，线性良好，相关系数为0.9998（低汞池）、0.9990（高汞池）。

验证单位条件实验结论与起草单位一致。

1.3.2检出限及测量范围

在确定的实验条件下，移取标准空白溶液0.100ml进行测定，分别测定11次，以3倍的标准偏差计算仪器的检出限，检出限为 0.66ng。以10倍标准偏差为测量下限，方法的检测下限为2.3ng。

## （二）精密度的测定

对7个不同梯度汞含量的铅精矿样品，分别进行11次测定，计算相对标准偏差，相对标准偏差在1.3-6.7%。

## （三）加标回收试验

按照本标准的分析步骤，对1#至7#样品进行加标回收实验，加标回收率在95.4-108.5%之间，回收效果良好，能满足分析需要。

验证单位条件实验结论与起草单位一致。

## 准确度试验

由于目前没有铅精矿中汞含量的标准样品，无法通过标准样品的测试来检验方法的正确性。因此，准确度试验除了上述回收率试验，另外，通过选取4个不同汞含量范围的铅精矿实际样品，分别采用本方法及国标法（GB/T8152.11-2006）进行比对测定，两种结果一致。

验证单位条件实验结论与起草单位一致。

## 精密度试验数据处理

### 5.1方法2

为了确定《铅精矿化学分析方法 第11部分：汞量的测定 原子荧光光谱法和固体进样直接法》中固体进样直接法的重复性与再现性，10个实验室对7个水平的铅精矿样品进行了协同试验。按照国家标准《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。

5.1.1协同试验实验室

表4方法2协同试验的实验室

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 实验室 | 实验数据编号 |
| 1 | 防城海关综合技术服务中心 | 3 |
| 2 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 9 |
| 3 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 4 |
| 4 | 兰州海关技术中心 | 10 |
| 5 | 广西冶金产品质量检验站 | 1 |
| 6 | 广西分析测试研究中心 | 5 |
| 7 | 桂林矿产地质研究院有限公司 | 6 |
| 8 | 连云港海关综合技术中心 | 8 |
| 9 | 山东地质矿产勘查开发局第六地质大队 | 7 |
| 10 | 锦州海关综合技术服务 | 2 |

5.1.2各实验室实验数据

表5 协同实验结果（单位为：μg/g）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 试样编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 1 | 0.046 | 0.67 | 2.85 | 27.1 | 75.9 | 136 | 230 |
| 2 | 0.047 | 0.76 | 2.82 | 28.5 | 80.4 | 126 | 238 |
| 3 | 0.045 | 0.74 | 2.88 | 28.3 | 76.4 | 142 | 231 |
| 4 | 0.045 | 0.70 | 3.00 | 27.0 | 76.7 | 131 | 223 |
| 5 | 0.043 | 0.65 | 2.90 | 29.3 | 79.6 | 136 | 216 |
| 6 | 0.036 | 0.68 | 2.94 | 30.0 | 77.3 | 135 | 205 |
| 7 | 0.046 | 0.73 | 2.98 | 27.9 | 78.8 | 140 | 220 |
| 8 | 0.048 | 0.75 | 2.90 | 28.6 | 73.6 | 143 | 227 |
| 9 | 0.038 | 0.70 | 2.97 | 27.4 | 76.0 | 137 | 236 |
| 10 | 0.038 | 0.71 | 3.13 | 28.5 | 75.5 | 138 | 217 |
| 11 | 0.043 | 0.64 | 3.16 | 27.3 | 79.3 | 142 | 241 |
| 平均值 | 0.0432 | 0.703 | 2.957 | 28.17 | 77.23 | 136.9 | 225.8 |
| 标准偏差 | 0.0041 | 0.0400 | 0.108 | 0.948 | 2.070 | 5.088 | 10.852 |
| 实验室2 | 1 | 0.041 | 0.64 | 2.69 | 27.9 | 79.5 | 138 | 229 |
| 2 | 0.045 | 0.69 | 2.72 | 28.0 | 78.7 | 137 | 221 |
| 3 | 0.041 | 0.64 | 2.70 | 29.3 | 79.9 | 135 | 236 |
| 4 | 0.042 | 0.65 | 2.88 | 27.5 | 77.6 | 140 | 229 |
| 5 | 0.047 | 0.66 | 2.83 | 29.2 | 76.4 | 141 | 219 |
| 6 | 0.043 | 0.68 | 2.80 | 28.3 | 78.7 | 139 | 224 |
| 7 | 0.042 | 0.65 | 2.84 | 28.8 | 77.2 | 138 | 234 |
| 8 | 0.050 | 0.66 | 2.75 | 28.5 | 76.6 | 141 | 233 |
| 9 | 0.040 | 0.67 | 2.81 | 27.3 | 78.2 | 140 | 232 |
| 10 | 0.042 | 0.71 | 2.89 | 27.3 | 75.8 | 136 | 227 |
| 11 | 0.042 | 0.67 | 2.78 | 27.1 | 78.1 | 137 | 216 |
| 平均值 | 0.0432 | 0.665 | 2.790 | 28.11 | 77.88 | 138.4 | 227.3 |
| 标准偏差 | 0.0030 | 0.0216 | 0.0688 | 0.7765 | 1.300 | 2.014 | 6.544 |
| 实验室3 | 1 | 0.051 | 0.71 | 2.96 | 29.5 | 79.0 | 139 | 212 |
| 2 | 0.048 | 0.73 | 3.04 | 29.2 | 80.5 | 140 | 226 |
| 3 | 0.043 | 0.75 | 2.97 | 28.9 | 78.8 | 137 | 228 |
| 4 | 0.044 | 0.73 | 2.68 | 29.2 | 76.6 | 137 | 203 |
| 5 | 0.042 | 0.66 | 3.23 | 27.2 | 77.8 | 138 | 221 |
| 6 | 0.045 | 0.72 | 2.84 | 29.0 | 79.3 | 136 | 202 |
| 7 | 0.047 | 0.73 | 2.85 | 28.4 | 79.5 | 137 | 221 |
| 8 | 0.048 | 0.73 | 2.88 | 29.7 | 78.4 | 135 | 232 |
| 9 | 0.042 | 0.70 | 2.88 | 29.2 | 79.2 | 135 | 222 |
| 10 | 0.042 | 0.68 | 2.83 | 28.8 | 76.2 | 135 | 213 |
| 11 | 0.044 | 0.71 | 2.78 | 27.8 | 76.8 | 135 | 218 |
| 平均值 | 0.0451 | 0.714 | 2.904 | 28.81 | 78.37 | 136.7 | 218.0 |
| 标准偏差 | 0.0030 | 0.0258 | 0.145 | 0.745 | 1.363 | 1.737 | 9.675 |
| 实验室4 | 1 | 0.039 | 0.65 | 2.66 | 27.6 | 79.8 | 138 | 216 |
| 2 | 0.044 | 0.63 | 2.78 | 27.9 | 80.9 | 146 | 219 |
| 3 | 0.043 | 0.61 | 2.76 | 31.8 | 81.0 | 143 | 225 |
| 4 | 0.043 | 0.70 | 2.92 | 29.4 | 81.1 | 142 | 213 |
| 5 | 0.044 | 0.62 | 2.94 | 30.7 | 79.6 | 145 | 217 |
| 6 | 0.043 | 0.63 | 3.07 | 26.4 | 80.6 | 142 | 226 |
| 7 | 0.041 | 0.63 | 3.03 | 29.3 | 77.0 | 141 | 222 |
| 8 | 0.044 | 0.70 | 2.75 | 27.4 | 78.9 | 146 | 224 |
| 9 | 0.044 | 0.68 | 2.83 | 28.7 | 78.2 | 143 | 219 |
| 10 | 0.040 | 0.71 | 2.69 | 27.9 | 80.9 | 143 | 214 |
| 11 | 0.043 | 0.67 | 2.76 | 27.3 | 81.0 | 137 | 217 |
| 平均值 | 0.0425 | 0.657 | 2.835 | 28.58 | 79.91 | 142.4 | 219.3 |
| 标准偏差 | 0.0018 | 0.0361 | 0.136 | 1.604 | 1.369 | 2.908 | 4.429 |
| 实验室5 | 1 | 0.040 | 0.64 | 2.92 | 27.8 | 79.7 | 135 | 223 |
| 2 | 0.041 | 0.69 | 3.01 | 28.4 | 74.7 | 145 | 240 |
| 3 | 0.047 | 0.67 | 2.92 | 29.9 | 80.6 | 141 | 227 |
| 4 | 0.039 | 0.71 | 2.89 | 31.9 | 74.9 | 138 | 238 |
| 5 | 0.039 | 0.66 | 3.15 | 28.9 | 82.3 | 139 | 247 |
| 6 | 0.046 | 0.76 | 2.91 | 29.4 | 74.9 | 133 | 219 |
| 7 | 0.035 | 0.63 | 3.05 | 27.9 | 76.0 | 129 | 217 |
| 8 | 0.040 | 0.69 | 3.01 | 28.4 | 78.6 | 140 | 215 |
| 9 | 0.048 | 0.70 | 3.02 | 30.3 | 79.4 | 135 | 221 |
| 10 | 0.037 | 0.72 | 2.96 | 29.0 | 77.8 | 146 | 235 |
| 11 | 0.042 | 0.68 | 3.24 | 28.5 | 74.5 | 136 | 205 |
| 平均值 | 0.0413 | 0.686 | 3.007 | 29.13 | 77.58 | 137.9 | 226.1 |
| 标准偏差 | 0.0041 | 0.0370 | 0.108 | 1.205 | 2.737 | 5.049 | 12.605 |
| 实验室6 | 1 | 0.041 | 0.75 | 2.89 | 27.9 | 79.8 | 141 | 207 |
| 2 | 0.046 | 0.75 | 2.93 | 29.4 | 78.7 | 138 | 226 |
| 3 | 0.041 | 0.72 | 2.94 | 28.9 | 79.5 | 137 | 232 |
| 4 | 0.042 | 0.69 | 2.87 | 28.5 | 76.5 | 135 | 228 |
| 5 | 0.041 | 0.73 | 2.83 | 27.5 | 77.5 | 138 | 217 |
| 6 | 0.043 | 0.73 | 3.01 | 29.2 | 79.3 | 136 | 220 |
| 7 | 0.045 | 0.75 | 3.08 | 28.9 | 80.5 | 137 | 218 |
| 8 | 0.046 | 0.77 | 3.01 | 28.6 | 79.1 | 136 | 224 |
| 9 | 0.041 | 0.75 | 2.73 | 28.9 | 76.9 | 135 | 228 |
| 10 | 0.042 | 0.68 | 3.06 | 26.9 | 78.1 | 140 | 210 |
| 11 | 0.048 | 0.74 | 2.88 | 28.9 | 79.6 | 136 | 226 |
| 平均值 | 0.0433 | 0.733 | 2.930 | 28.51 | 78.68 | 137.2 | 221.4 |
| 标准偏差 | 0.0025 | 0.0272 | 0.105 | 0.766 | 1.277 | 1.940 | 7.866 |
| 实验室7 | 1 | 0.049 | 0.69 | 2.85 | 28.7 | 75.9 | 138 | 214 |
| 2 | 0.051 | 0.70 | 2.71 | 27.9 | 77.3 | 140 | 222 |
| 3 | 0.042 | 0.72 | 2.63 | 27.9 | 79.4 | 141 | 208 |
| 4 | 0.046 | 0.65 | 2.89 | 29.1 | 76.2 | 141 | 200 |
| 5 | 0.053 | 0.71 | 2.79 | 27.5 | 77.9 | 138 | 203 |
| 6 | 0.044 | 0.66 | 2.94 | 28.3 | 79.6 | 143 | 209 |
| 7 | 0.042 | 0.72 | 3.02 | 27.0 | 77.3 | 137 | 222 |
| 8 | 0.047 | 0.69 | 2.86 | 28.6 | 76.8 | 142 | 197 |
| 9 | 0.048 | 0.67 | 2.79 | 29.3 | 79.6 | 137 | 221 |
| 10 | 0.050 | 0.70 | 2.76 | 27.6 | 78.2 | 140 | 207 |
| 11 | 0.039 | 0.68 | 2.85 | 28.0 | 79.2 | 139 | 215 |
| 平均值 | 0.0465 | 0.690 | 2.826 | 28.17 | 77.92 | 139.6 | 210.6 |
| 标准偏差 | 0.0043 | 0.0232 | 0.108 | 0.698 | 1.353 | 2.131 | 8.854 |
| 实验室8 | 1 | 0.039 | 0.63 | 2.76 | 28.6 | 74.2 | 136 | 207 |
| 2 | 0.040 | 0.64 | 2.83 | 29.7 | 74.4 | 134 | 207 |
| 3 | 0.041 | 0.64 | 2.88 | 25.8 | 73.5 | 136 | 211 |
| 4 | 0.041 | 0.67 | 2.80 | 26.0 | 74.3 | 135 | 202 |
| 5 | 0.042 | 0.66 | 2.88 | 28.9 | 77.0 | 141 | 219 |
| 6 | 0.042 | 0.69 | 2.84 | 30.4 | 71.0 | 136 | 217 |
| 7 | 0.042 | 0.65 | 2.87 | 26.9 | 74.3 | 138 | 211 |
| 8 | 0.043 | 0.64 | 2.85 | 30.2 | 75.1 | 140 | 206 |
| 9 | 0.046 | 0.65 | 2.84 | 26.5 | 75.5 | 137 | 207 |
| 10 | 0.049 | 0.65 | 2.81 | 29.2 | 80.3 | 139 | 203 |
| 11 | 0.052 | 0.66 | 2.90 | 28.1 | 76.5 | 138 | 214 |
| 平均值 | 0.0434 | 0.653 | 2.841 | 28.21 | 75.10 | 137.4 | 209.4 |
| 标准偏差 | 0.0040 | 0.0168 | 0.0409 | 1.671 | 2.339 | 2.122 | 5.513 |
| 实验室9 | 1 | 0.062 | 0.67 | 3.49 | 25.5 | 79.7 | 131 | 225 |
| 2 | 0.060 | 0.68 | 3.37 | 26.7 | 83.2 | 138 | 225 |
| 3 | 0.056 | 0.59 | 3.16 | 26.3 | 78.9 | 127 | 231 |
| 4 | 0.058 | 0.67 | 3.05 | 26.3 | 79.3 | 125 | 220 |
| 5 | 0.060 | 0.70 | 3.24 | 27.3 | 80.1 | 134 | 233 |
| 6 | 0.052 | 0.72 | 2.95 | 26.7 | 82.0 | 133 | 231 |
| 7 | 0.057 | 0.68 | 3.29 | 29.0 | 81.0 | 129 | 212 |
| 8 | 0.062 | 0.77 | 3.20 | 28.8 | 78.8 | 128 | 230 |
| 9 | 0.055 | 0.67 | 3.10 | 25.9 | 77.2 | 135 | 228 |
| 10 | 0.056 | 0.66 | 3.22 | 27.0 | 77.7 | 136 | 210 |
| 11 | 0.055 | 0.72 | 3.30 | 26.6 | 78.8 | 128 | 208 |
| 平均值 | 0.0577 | 0.684 | 3.216 | 26.92 | 79.70 | 131.3 | 223.0 |
| 标准偏差 | 0.0033 | 0.0450 | 0.151 | 1.097 | 1.790 | 4.197 | 9.132 |
| 实验室10 | 1 | 0.032 | 0.57 | 2.64 | 28.3 | 77.3 | 124 | 202 |
| 2 | 0.033 | 0.56 | 2.59 | 27.8 | 77.0 | 124 | 207 |
| 3 | 0.033 | 0.66 | 2.50 | 28.1 | 75.3 | 124 | 208 |
| 4 | 0.034 | 0.61 | 2.51 | 29.5 | 77.2 | 124 | 211 |
| 5 | 0.035 | 0.69 | 2.51 | 29.3 | 75.3 | 125 | 205 |
| 6 | 0.034 | 0.63 | 2.56 | 28.4 | 75.5 | 124 | 211 |
| 7 | 0.033 | 0.55 | 3.07 | 28.0 | 74.2 | 125 | 224 |
| 8 | 0.035 | 0.56 | 2.54 | 28.5 | 73.9 | 123 | 204 |
| 9 | 0.034 | 0.67 | 2.49 | 27.6 | 79.9 | 125 | 207 |
| 10 | 0.038 | 0.62 | 2.48 | 27.4 | 77.4 | 123 | 205 |
| 11 | 0.036 | 0.62 | 2.80 | 27.5 | 77.2 | 126 | 205 |
| 平均值 | 0.0343 | 0.613 | 2.608 | 28.22 | 76.4 | 124.3 | 208.1 |
| 标准偏差 | 0.0017 | 0.0482 | 0.179 | 0.688 | 1.717 | 0.904 | 5.957 |

5.1.3单元平均值的计算

由表3的数据，计算单元平均值如表5。

表6 单元平均值（单位为：μg/g）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 0.0432 | 0.703 | 2.957 | 28.17 | 77.23 | 136.9 | 225.8 |
| 实验室2 | 0.0432 | 0.665 | 2.790 | 28.11 | 77.88 | 138.4 | 227.3 |
| 实验室3 | 0.0451 | 0.714 | 2.904 | 28.81 | 78.37 | 136.7 | 218.0 |
| 实验室4 | 0.0425 | 0.657 | 2.835 | 28.58 | 79.91 | 142.4 | 219.3 |
| 实验室5 | 0.0413 | 0.686 | 3.007 | 29.13 | 77.58 | 137.9 | 226.1 |
| 实验室6 | 0.0433 | 0.733 | 2.930 | 28.51 | 78.68 | 137.2 | 221.5 |
| 实验室7 | 0.0465 | 0.690 | 2.826 | 28.17 | 77.92 | 139.6 | 210.6 |
| 实验室8 | 0.0434 | 0.653 | 2.842 | 28.21 | 75.10 | 137.4 | 209.4 |
| 实验室9 | 0.0577 | 0.685 | 3.215 | 26.92 | 79.70 | 131.3 | 223.0 |
| 实验室10 | 0.0343 | 0.613 | 2.608 | 28.22 | 76.40 | 124.3 | 208.1 |

5.1.4单元离散度的计算

表7 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 0.0041 | 0.0400 | 0.1080 | 0.948 | 2.070 | 5.088 | 10.852 |
| 实验室2 | 0.0030 | 0.0216 | 0.0688 | 0.776 | 1.300 | 2.014 | 6.544 |
| 实验室3 | 0.0030 | 0.0258 | 0.1454 | 0.745 | 1.363 | 1.737 | 9.675 |
| 实验室4 | 0.0018 | 0.0361 | 0.1359 | 1.604 | 1.369 | 2.908 | 4.429 |
| 实验室5 | 0.0041 | 0.0370 | 0.1083 | 1.205 | 2.737 | 5.049 | 12.605 |
| 实验室6 | 0.0025 | 0.0272 | 0.1049 | 0.766 | 1.277 | 1.940 | 7.866 |
| 实验室7 | 0.0043 | 0.0232 | 0.1076 | 0.698 | 1.353 | 2.131 | 8.854 |
| 实验室8 | 0.0040 | 0.0168 | 0.0409 | 1.671 | 2.339 | 2.122 | 5.513 |
| 实验室9 | 0.0033 | 0.0450 | 0.1507 | 1.097 | 1.791 | 4.197 | 9.132 |
| 实验室10 | 0.0017 | 0.0482 | 0.1787 | 0.688 | 1.717 | 0.905 | 5.957 |

### 5.2方法1

为了确认方法1与方法2检测范围交叉部分的仲裁法，对方法1进行协同试验。

5.2.1协同试验实验室

表8方法1协同试验的实验室

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 实验室 | 实验数据编号 |
| 1 | 防城海关综合技术服务中心 | 2 |
| 2 | 株洲冶炼集团股份有限公司 | 6 |
| 3 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 7 |
| 4 | 广西冶金产品质量检验站 | 1 |
| 5 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 8 |
| 6 | 广西分析测试研究中心 | 4 |
| 7 | 山东地质矿产勘查开发局第六地质大队 | 5 |
| 8 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 3 |

5.2.2各实验室实验数据

表9 协同实验结果（单位为：μg/g）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 试样编号 | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 1 | 3.33 | 33.7 | 70.2 | 130 | 207 |
| 2 | 3.06 | 29.7 | 77.9 | 126 | 231 |
| 3 | 3.17 | 29.5 | 71.6 | 143 | 222 |
| 4 | 3.23 | 28.7 | 73.4 | 135 | 226 |
| 5 | 2.97 | 35.7 | 74.9 | 138 | 233 |
| 6 | 2.84 | 33.8 | 70.9 | 128 | 232 |
| 7 | 3.08 | 30.8 | 79.6 | 140 | 234 |
| 8 | 3.09 | 33.9 | 70.1 | 132 | 223 |
| 9 | 3.18 | 31.9 | 72.9 | 134 | 222 |
| 10 | 3.37 | 33.5 | 75.0 | 131 | 247 |
| 11 | 3.33 | 30.0 | 73.7 | 122 | 236 |
| 平均值 | 3.150 | 31.93 | 73.65 | 132.6 | 228.5 |
| 标准偏差 | 0.163 | 2.313 | 3.062 | 6.217 | 10.250 |
| 实验室2 | 1 | 3.48 | 27.6 | 76.0 | 144 | 229 |
| 2 | 3.86 | 26.8 | 77.8 | 140 | 231 |
| 3 | 3.50 | 29.9 | 69.4 | 133 | 220 |
| 4 | 3.61 | 29.9 | 76.6 | 129 | 223 |
| 5 | 3.93 | 30.4 | 78.4 | 140 | 248 |
| 6 | 3.94 | 27.9 | 75.7 | 139 | 236 |
| 7 | 3.85 | 29.1 | 71.8 | 127 | 224 |
| 8 | 3.53 | 26.4 | 71.7 | 125 | 230 |
| 9 | 3.55 | 29.7 | 75.3 | 137 | 222 |
| 10 | 3.47 | 29.7 | 76.1 | 131 | 222 |
| 11 | 3.77 | 31.3 | 77.5 | 128 | 213 |
| 平均值 | 3.681 | 28.97 | 75.12 | 133.9 | 227.1 |
| 标准偏差 | 0.190 | 1.569 | 2.887 | 6.379 | 9.332 |
| 实验室3 | 1 | 4.09 | 31.3 | 74.4 | 135 | 188 |
| 2 | 4.01 | 29.4 | 75.6 | 136 | 197 |
| 3 | 3.82 | 28.2 | 76.4 | 135 | 223 |
| 4 | 3.97 | 30.3 | 75.5 | 130 | 217 |
| 5 | 4.12 | 29.7 | 74.7 | 140 | 225 |
| 6 | 4.13 | 30.5 | 75.2 | 145 | 230 |
| 7 | 4.17 | 29.7 | 74.0 | 133 | 228 |
| 8 | 3.83 | 29.2 | 76.3 | 139 | 205 |
| 9 | 3.75 | 28.3 | 77.5 | 128 | 213 |
| 10 | 3.65 | 30.7 | 78.7 | 141 | 220 |
| 11 | 3.53 | 28.6 | 78.5 | 133 | 222 |
| 平均值 | 3.915 | 29.63 | 76.07 | 135.9 | 215.3 |
| 标准偏差 | 0.214 | 1.013 | 1.590 | 5.009 | 13.387 |
| 实验室4 | 1 | 2.92 | 26.2 | 71.8 | 134 | 217 |
| 2 | 3.03 | 33.3 | 70.5 | 134 | 220 |
| 3 | 3.02 | 26.3 | 70.9 | 134 | 224 |
| 4 | 3.01 | 26.8 | 71.8 | 136 | 219 |
| 5 | 3.18 | 33.4 | 71.0 | 136 | 221 |
| 6 | 3.03 | 27.1 | 72.6 | 135 | 227 |
| 7 | 2.95 | 28.5 | 71.5 | 133 | 222 |
| 8 | 2.97 | 30.6 | 72.4 | 135 | 223 |
| 9 | 3.24 | 31.8 | 70.6 | 136 | 225 |
| 10 | 3.19 | 27.9 | 69.8 | 134 | 220 |
| 11 | 2.85 | 28.5 | 72.3 | 135 | 218 |
| 平均值 | 3.035 | 29.13 | 71.38 | 134.7 | 221.5 |
| 标准偏差 | 0.121 | 2.709 | 0.894 | 1.009 | 3.078 |
| 实验室5 | 1 | 2.90 | 29.5 | 79.4 | 139 | 218 |
| 2 | 2.95 | 28.9 | 79.5 | 131 | 226 |
| 3 | 2.89 | 29.5 | 75.6 | 135 | 211 |
| 4 | 3.04 | 28.4 | 78.1 | 131 | 206 |
| 5 | 3.11 | 29.9 | 78.9 | 130 | 207 |
| 6 | 2.83 | 29.8 | 76.7 | 131 | 214 |
| 7 | 2.80 | 28.2 | 77.9 | 138 | 225 |
| 8 | 2.96 | 27.4 | 75.7 | 134 | 201 |
| 9 | 2.85 | 30.1 | 77.8 | 137 | 225 |
| 10 | 2.99 | 29.0 | 78.9 | 136 | 211 |
| 11 | 2.77 | 30.1 | 76.7 | 134 | 218 |
| 平均值 | 2.916 | 29.16 | 77.73 | 134.1 | 214.6 |
| 标准偏差 | 0.104 | 0.873 | 1.391 | 3.143 | 8.522 |
| 实验室6 | 1 | 4.40 | 27.0 | 56.0 | 124 | 197 |
| 2 | 4.50 | 28.0 | 55.0 | 117 | 181 |
| 3 | 4.90 | 28.0 | 59.0 | 116 | 178 |
| 4 | 4.40 | 25.0 | 61.0 | 110 | 187 |
| 5 | 4.50 | 28.0 | 62.0 | 124 | 192 |
| 6 | 4.60 | 25.0 | 64.0 | 124 | 193 |
| 7 | 4.50 | 26.0 | 60.0 | 120 | 193 |
| 8 | 4.60 | 27.0 | 59.0 | 124 | 192 |
| 9 | 4.40 | 25.0 | 56.0 | 119 | 196 |
| 10 | 4.50 | 26.0 | 59.0 | 120 | 190 |
| 11 | 4.50 | 26.0 | 59.0 | 119 | 192 |
| 平均值 | 4.527 | 26.45 | 59.09 | 119.7 | 190.1 |
| 标准偏差 | 0.142 | 1.214 | 2.700 | 4.361 | 5.907 |
| 实验室7 | 1 | 3.29 | 26.8 | 80.0 | 140 | 230 |
| 2 | 3.43 | 26.7 | 78.1 | 152 | 240 |
| 3 | 3.25 | 27.1 | 79.6 | 139 | 248 |
| 4 | 3.41 | 26.5 | 79.3 | 150 | 228 |
| 5 | 3.39 | 27.4 | 80.1 | 133 | 233 |
| 6 | 3.22 | 27.1 | 77.5 | 139 | 222 |
| 7 | 3.40 | 27.9 | 79.8 | 135 | 228 |
| 8 | 3.38 | 28.8 | 79.2 | 148 | 230 |
| 9 | 3.42 | 26.8 | 77.2 | 146 | 228 |
| 10 | 3.43 | 27.0 | 77.7 | 141 | 220 |
| 11 | 3.44 | 28.5 | 77.9 | 144 | 245 |
| 平均值 | 3.369 | 27.33 | 78.76 | 142.5 | 232.0 |
| 标准偏差 | 0.078 | 0.756 | 1.092 | 6.089 | 8.888 |
| 实验室8 | 1 | 3.20 | 28.4 | 73.4 | 136 | 224 |
| 2 | 3.21 | 29.4 | 75.2 | 132 | 216 |
| 3 | 3.29 | 26.7 | 74.9 | 129 | 211 |
| 4 | 3.31 | 27.5 | 75.7 | 131 | 210 |
| 5 | 3.35 | 27.6 | 74.1 | 135 | 211 |
| 6 | 3.19 | 27.4 | 75.1 | 132 | 217 |
| 7 | 3.24 | 28.5 | 73.9 | 136 | 220 |
| 8 | 3.27 | 26.9 | 74.5 | 132 | 216 |
| 9 | 3.25 | 27.5 | 73.5 | 126 | 219 |
| 10 | 3.21 | 27.8 | 74.6 | 134 | 222 |
| 11 | 3.30 | 27.2 | 75.3 | 134 | 214 |
| 平均值 | 3.256 | 27.72 | 74.56 | 132.5 | 216.4 |
| 标准偏差 | 0.052 | 0.781 | 0.761 | 3.045 | 4.632 |

5.2.3单元平均值的计算

表10 单元平均值（单位为：μg/g）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 3.150 | 31.93 | 73.65 | 132.6 | 228.5 |
| 实验室2 | 3.681 | 28.97 | 75.12 | 133.9 | 227.1 |
| 实验室3 | 3.915 | 29.63 | 76.07 | 135.9 | 215.3 |
| 实验室4 | 3.035 | 29.13 | 71.38 | 134.7 | 221.5 |
| 实验室5 | 2.916 | 29.16 | 77.73 | 134.1 | 214.6 |
| 实验室6 | 4.527 | 26.45 | 59.09 | 119.7 | 190.1 |
| 实验室7 | 3.369 | 27.33 | 78.76 | 142.5 | 232.0 |
| 实验室8 | 3.256 | 27.72 | 74.56 | 132.5 | 216.4 |

5.2.4单元离散度的计算

表11 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 0.163 | 2.313 | 3.062 | 6.217 | 10.250 |
| 实验室2 | 0.190 | 1.569 | 2.887 | 6.379 | 9.332 |
| 实验室3 | 0.214 | 1.013 | 1.590 | 5.009 | 13.387 |
| 实验室4 | 0.121 | 2.709 | 0.894 | 1.009 | 3.078 |
| 实验室5 | 0.104 | 0.873 | 1.391 | 3.143 | 8.522 |
| 实验室6 | 0.142 | 1.214 | 2.700 | 4.361 | 5.907 |
| 实验室7 | 0.078 | 0.756 | 1.092 | 6.089 | 8.888 |
| 实验室8 | 0.052 | 0.781 | 0.761 | 3.045 | 4.632 |

## 精密度试验结果

### 6.1方法2

6.1.1离群值检验

6.1.1.1 柯克伦检验

对n=11，p=10，科克伦检验5%临界值为0.303，1%临界值为0.357（科克伦检验没有n=11时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。）

表12 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| Smax实验室 | 7 | 10 | 10 | 8 | 5 | 1 | 5 |
| S最大值= | 0.0043 | 0.0482 | 0.1787 | 1.671 | 2.737 | 5.088 | 12.605 |
| S最大2= | 0.0000187 | 0.00232 | 0.0319 | 2.79 | 7.49 | 25.9 | 158.9 |
| ∑S2 | 0.000109 | 0.0113 | 0.147 | 11.6 | 32.9 | 98.2 | 722 |
| C=Smax2/∑S2 | 0.170 | 0.205 | 0.218 | 0.240 | 0.232 | 0.264 | 0.220 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

柯克伦检验显示，各实验室各水平标准差无歧离值，无离群值，留用。

6.1.1.2 格拉布斯检验

对单元平均值进行格拉布斯检验。

表13 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 | | 水平6 | 水平7 | |
| 总平均（μg/g） | 0.0440 | 0.680 | | 2.892 | | 28.28 | 77.22 | | 136.2 | 218.9 | |
| S= | 0.00579 | 0.0343 | | 0.158 | | 0.583 | 2.939 | | 5.016 | 7.227 | |
| GP=（XP-X平）/S | 2.361\* | 1.543 | | 2.050 | | 1.450 | 1.408 | | 1.230 | 1.159 | |
| G1=（X平-X1）/S | 1.686 | 1.956 | | 1.794 | | 2.340\* | 1.924 | | 2.376\* | 1.496 | |
| 歧离值（Y/N） | Y | N | | N | | Y | N | | Y | N | |
| 离群值（Y/N） | N | N | | N | | N | N | | N | N | |
| p=10，格拉布斯检验，Gp或G1：5%临界值为2.290，1%临界值为2.482  大于1%临界值临界值为离群值，大于5%临界值为歧离值 | | | | | | | | | | | |
| Gp-1，p= | 0.2534 | | 0.5387 | | 0.3662 | 0.5987 | 0.5037 | 0.7317 | | | 0.6764 |
| G1，2= | 0.5935 | | 0.4008 | | 0.5147 | 0.2853 | 0.3515 | 0.1194\* | | | 0.4495 |
| 歧离值（Y/N） | N | | N | | N | N | N | Y | | | N |
| 离群值（Y/N） | N | | N | | N | N | N | N | | | N |
| p=10， Gp-1,p或G1,2：5%临界值为0.1864，1%临界值为0.1150  小于1%临界值临界值为离群值，小于5%临界值为歧离值 | | | | | | | | | | | |

格拉布斯检验显示，实验室9水平1的平均值为歧离值，实验室9水平4的平均值为歧离值，实验室10水平6的平均值为歧离值，留用。

双高检测和双低检测，水平6双低侧值为歧离值，没有发现离群值。

### 6.2方法1

6.2.1离群值检验

6.2.1.1 柯克伦检验

对n=11，p=8，科克伦检验5%临界值为0.360，1%临界值为0.432（科克伦检验没有n=11时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。）

表14 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| Smax实验室 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| S最大值= | 0.2140 | 2.708 | 3.0618 | 6.378 | 13.38 |
| S最大2= | 0.0458 | 7.336 | 9.375 | 40.69 | 179.2 |
| ∑S2 | 0.1630 | 19.59 | 32.03 | 180.7 | 588.8 |
| C=Smax2/∑S2 | 0.281 | 0.374\* | 0.293 | 0.225 | 0.304 |
| 离群值（Y/N） | N | Y | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |

柯克伦检验显示，实验室4水平4的标准差为歧离值，各实验室各水平标准差无离群值，留用。

6.2.1.2 格拉布斯检验

对单元平均值进行格拉布斯检验。

表15 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平3 | 水平4 | | 水平5 | | 水平6 | 水平7 | | |
| 总平均（μg/g） | 3.481 | 28.789 | | 73.297 | | 133.2 | 218.2 | | |
| S= | 0.536 | 1.672 | | 6.185 | | 6.312 | 13.094 | | |
| GP=（XP-X平）/S | 1.950 | 1.877 | | 0.884 | | 1.461 | 1.056 | | |
| G1=（X平-X1）/S | 1.054 | 1.396 | | 2.297\*\* | | 2.140\* | 2.144\* | | |
| 歧离值（Y/N） | N | N | | N | | Y | Y | | |
| 离群值（Y/N） | N | N | | Y | | 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  大于1%临界值临界值为离群值，大于5%临界值为歧离值 | | | | | | | | | |
| Gp-1，p= | 0.1817 | | 0.3261 | | 0.7540 | 0.5850 | 0.6716 | |
| G1，2= | 0.6581 | | 0.4896 | | 0.0709\* | 0.2218 | 0.1937 | |
| 歧离值（Y/N） | N | | N | | Y | 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  小于1%临界值临界值为离群值，小于5%临界值为歧离值 | | | | | | | |

格拉布斯检验显示，实验室6水平6和水平7的平均值（最小平均值）为歧离值、实验室6水平5的平均值（最小平均值）为离群值；双高检测和双低检测，水平5的双低侧值为岐离值，没有发现离群值。留用。

### 6.3 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15-16数据采用线性内插法和外延法求得。

6.3.1方法2

表16 方法2重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| /(μg/g) | 0.044 | 0.68 | 2.89 | 28.3 | 77.9 | 136 | 219 |
| r/(μg/g) | 0.009 | 0.09 | 0.34 | 3.0 | 5.0 | 9 | 24 |

6.3.2 方法1

表17 方法1重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| /(μg/g) | **3.48** | **28.8** | **73.3** | **133** | **218** |
| r/(μg/g) | **0.36** | **3.9** | **5.0** | **12** | **22** |

### 6.4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17-18数据采用线性内插法和外延法求得。

6.4.1方法2

表18 方法2再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| /(μg/g) | 0.044 | 0.68 | 2.89 | 28.3 | 77.9 | 136 | 219 |
| R/(μg/g) | 0.018 | 0.13 | 0.55 | 3.3 | 6.3 | 16 | 30 |

6.4.2方法2

表19方法1再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| /(μg/g) | **3.48** | **28.8** | **73.3** | **133** | **218** |
| r/(μg/g) | **1.54** | **6.0** | **18.0** | **21** | **42** |

## 意见处理

预审会上，专家共提出8个问题。其中6个问题属于编辑及格式问题，已经按要求补充修改。其余2个问题的整改情况如下：

7.1仲裁法的确定

根据全国有色金属标准化技术委员会2021年7月20日～23日在张掖市组织召开的《铅精矿化学分析方法 第11部分：汞含量的测定原子荧光光谱法和固体进样直接法》标准任务落实会议内容，方法1和方法2检测含量范围交叉部分的仲裁法由验证样品最终测试结果的精密度数据确定。

表20 重复性限比对

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法2 | /(μg/g) | 0.044 | 0.68 | 2.89 | 28.3 | 77.9 | 136 | 219 |
| r/(μg/g) | 0.009 | 0.09 | 0.34 | 3.0 | 5.0 | 9 | 24 |
| 方法1 | /(μg/g) |  |  | **3.48** | **28.8** | **73.3** | **133** | **218** |
| r/(μg/g) |  |  | **0.36** | **3.9** | **5.0** | **12** | **22** |

从上述结果看出方法1与方法2的重复性限r值没有明显差异。

表21 再现性限比对

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法2 | /(μg/g) | 0.044 | 0.68 | 2.89 | 28.3 | 77.9 | 136 | 219 |
| R/(μg/g) |  | 0.13 | 0.55 | 3.3 | 6.3 | 16 | 30 |
| 方法1 | /(μg/g) |  |  | **3.48** | **28.8** | **73.3** | **133** | **218** |
| R/(μg/g) |  |  | **1.54** | **6.0** | **18.0** | **21** | **42** |

从上述结果看出方法2的再现性限R值明显低于方法1，说明方法2的精密度较好。

经对方法验证单位及征求意见单位的调研，部分用户（主要为冶炼企业）没有配备直接测汞仪，原子荧光的普及率较高。因此，影响了两个方法检测范围交叉部分仲裁法的确定。

鉴于固体进样直接法较原子荧光光谱法精密度高，操作简单，快速，环保等优点，而固体进样测汞仪最为一种较新的快速检测技术，随着推广应用的扩大，普及率也在逐年增长。因此，本方法选择固体进样直接法作为两个方法检测范围交叉部分的仲裁法。

7.2 样品干燥温度的确定

针对预审会议中提出的样品分别在60℃和100℃干燥，对检测结果的影响问题。实验对40个不同含量的原始铅精矿样品进行了试验。试验内容为：1.测试了样品先经60℃干燥2小时后再在100℃干燥，两者之间的水分差异。2.分别测定了样品经60℃干燥和100℃干燥后的汞含量。

试验结果为：样品先在60℃干燥2小时后再在100℃干燥，两个干燥温度之间样品的水分差大约在0.5%～1.1%之间；本次的40个样品分别在60℃和100℃干燥，汞含量的检测结果没有明显的差异。

试验结果表明：1.样品在60℃干燥后，样品中存在的少量水分对汞含量的干基测定结果影响不明显；2.由于样品代表性不够，本次的40个样品中可能含有的易挥发汞含量较低，对最终测定结果影响不明显。

根据伍宗华，金仰芬，古平等编著的《汞的勘查地球化学》介绍：岩石矿物中汞的热释温度范围为40～400℃，如果矿物中存在HgCl2时，矿物加热至60℃时，开始有汞释出。《ASTM E2293-2003(2013) 汞测定用含金属矿、精矿和相关冶金材料干燥的标准实施规程》中建议含金属矿、精矿的干燥温度为60℃。根据《硫化矿》制样方法，样品的制备不能引起化学成分的变化，实验检测样品的干燥温度可低于100 ℃。

鉴于上述实验结果及文献报道情况，方法中的样品干燥温度确定为60℃。

# 标准中涉及的专利情况

本标准起草过程中，如果涉及到专利和知识产权时请使用单位与专利和知识产权方协商，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

# 标准预期达到的社会效益等情况

## （一）标准编写的目的和意义

铅精矿是铅冶炼企业的主要原料，而国内铅精矿产量远远满足不了冶炼企业的需求，大部分依赖进口。汞作为对环境影响较大的重金属元素，是铅精矿产品的限量指标之一，国家标准 GB/T 20424-2006重金属精矿产品中有害元素的限量规范规定，铅精矿中汞的含量不能超过0.05%；现行的国家标准体系中，铅精矿中的汞的测定现有方法GB/T 8152.11-2006 原子荧光光谱法，该方法采用酸分解样品，硼氢化钾还原汞，利用原子荧光光谱仪进行测定，该方法的检验流程较长，且采用开放式的样品消解方式，在样品消解过程中汞容易挥发损失，有可能导致检验结果偏低。本次修订新增固体进样直接法，方法采用目前国际上较为先进固体进样直接法测汞技术对铅精矿中的汞进行测定。该方法检测下限约为1ng，该方法采用固体样品直接进样，样品的分解、测定全在一个封闭的系统内完成，减少了待测元素的损失，自动化程度高，样品分析时间仅为几分钟，减少了腐蚀性试剂的使用和汞对环境的污染是一种环保的检测技术。该方法具有快速、准确、高效、环保等特点。标准的制定、推广，有利于铅精矿中汞的快速准确测定，为铅精矿的贸易、生产提供准确的依据，特别是为口岸对进口铅精矿的检验监管提供高效准确的检测方法，在有效地维护我国的环境安全、提高货物在口岸的通关速度等方面有着重要和深远的意义，同时，方法满足现代检测行业对准确、高效、大批量操作的要求。

## （二）标准预期的作用和效益

该标准的制定和实施，扩大了标准的检测范围，缩短了样品分析时间，自动化程度高，减少了腐蚀性试剂的使用和汞对环境的污染。该方法具有快速、准确、高效、环保等特点，标准的制定，为口岸检测部门对进口铅精矿的检验监管提供高效准确的检测方法，在提高铅精矿在口岸的通关速度、节约企业物流成本有着重要的意义。同时，作为一种快速、环保的检测方法，在保护检测人员身体健康、维护我国的环境安全有重要意义。

# 采用国际标准和国外先进标准的情况

无

# 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

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。

# 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

# 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议颁布本标准为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

# 贯彻标准的要求和措施建议

**无**

# 废止现行有关标准的建议

无

# 其他应予说明的事项

无

编制组

2022年05月