**国 家 标 准**

**《钨精矿化学分析方法 第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法》**

**编**

**制**

**说**

**明**

**（送审稿）**

**赣州有色冶金研究所有限公司**

**二〇二二年十月**

**国家标准《钨精矿化学分析方法 第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法 》**

**（送审稿）编制说明**

**1、工作简况**

**1.1任务来源**

根据2021年7月21日国家标准化管理委员会《关于下达2021年推荐性国家标准修订计划及相关外文版计划的通知》（国标委发【2021】19号）的要求，国家标准《第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目计划编号：20211906-T-610，由赣州有色冶金研究所（2021年更名为赣州有色冶金研究所有限公司）负责起草，项目周期18个月。

表1国家标准《钨精矿化学分析方法 第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法》任务落实情况

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **项目计划编号** | **项目计划名称** | **起草单位** | **第一验证单位** | **第二验证单位** |
| 20211906-T-610 | 钨精矿化学分析方法第10 部分：铅含量的测定氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法 | 赣州有色冶金研究所有限公司 | 1.广东省科学院工业分析检测中心  2.江西省钨与稀土产品质量监督检验中心 | 1.湖南柿竹园有色金属有限责任公司  2.紫金矿业集团股份有限公司  3.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司  4.紫金铜业有限公司  5.湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司 |

**1.2主要参加单位简况**

本文件起草单位：广东省科学院工业分析检测中心、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、紫金铜业有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司。

**赣州有色冶金研究所有限公司**是本项目负责起草单位，公司前身赣研所正式成立于1952年，是新中国冶金系统最早成立的三个科研院所之一，现隶属于整合后的江西钨业控股集团有限公司，并承担江西钨业控股集团有限公司技术中心和博士后科研工作站运行和管理的工作职责。赣研所是一家集采矿、选矿、冶金、材料、环保、设备制造、自动化等多个专业，以有色金属、黑色金属和非金属为综合性研究主体，重点研发和推广钨、稀土、钽铌等有色金属资源采、选、冶、二次资源综合利用、节能环保、自动化新工艺、新技术和新设备以及非煤矿山工程设计、节能评估、安全检测、职业卫生以及有色金属产品分析检测、咨询等服务的综合性科研院所。赣州有色冶金研究所在标准修订过程中，负责提出标准修订的试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助有色标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

**广东省科学院工业分析检测中心**是一验单位，中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。

**江西省钨与稀土产品质量监督检验中心**是一验单位，是全国唯一的钨与稀土产品质量监督国家级法定技术机构。中心设备原值达到7000万，包括GD-MS、ICP-MS/MS、XRD、SEM、XRF、TG-QMS、GC-MS、ICP-OES、激光粒度仪等一批具有国际先进的大型仪器设备。中心主要职能是开展钨与稀土等有色金属矿产品检验、地质实验测试、环境监测与检验、检测技术培训和有色金属领域内科学技术研究、开发与推广以及标准研究与制定等工作。目前，中心通过CNAS认证的检测能力有4大类、50种类别、452个参数，通过省级CMA认证的检测能力有7大类、79种类别、956个参数，产品检测范围从钨、稀土等几十种有色金属原矿及前端初级产品，一直延伸至产业链的后端下游产品。

**湖南柿竹园有色金属有限责任公司**为二验单位**，**是一家集采矿、选矿、资源综合回收、铋系新型材料研发、对外贸易于一体的大型国有矿山企业。公司是湖南省生产规模最大的有色金属矿山企业，国内最大的钨精矿生产企业和亚洲最大的铋精矿生产商、供应商。公司获得中国有色金属工业科学技术进步奖一等奖3次，国家科技进步奖二等奖2次，省部级科技成果43项。公司现有专利67项，其中发明专利32项，参与制定国家标准10项和行业标准21项。公司将秉承“资源有限，创造无限”的价值理念，围绕实现“高端、绿色、创新”三个发展的总体要求，努力打造成中国五矿集团有限公司旗下国际一流的标杆矿山企业。

**紫金矿业集团股份有限公司**为二验单位，是一家在全球范围内从事铜、金、锌、锂等金属矿产资源勘查、开发及工程设计、技术应用研究的大型跨国矿业集团，是A+H股上市公司、福建省千亿金铜产业龙头企业。紫金集团测试中心具备CNAS、CMA、LBMA认可注册资质，是国家高新技术企业、福建省新型研发机构和中国矿冶检测机构联盟成员。

**中国有色桂林矿产地质研究院有限公司**为二验单位，公司现为中国有色矿业集团有限公司全资子公司，下设矿产地质研究所、资源环境研究所、资源综合利用所、有色金属矿产地质测试中心和“国家特种矿物材料工程技术研究中心”等研究开发机构,拥有地质勘查、矿权经营与矿业开发、超硬材料研发及制品、资源环境工程公司、矿产品贸易等10余家全资子公司。承担国家、省部级科研项目、技术开发与技术服务等任务。在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行了验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文件提出修改意见。

**紫金铜业有限公司**为二验单位，化验室取得了“中国计量认证（CMA）”、“中国合格评定国家认可委员会（CNAS）”、“THE LONDON BULLION MARKET ASSOCIATION（LBMA）”等资质认证。化验室自2011年参加国家/行业标准方法制修订工作以来，已负责和参加25项国家/行业标准；制订的标准方法获得全国有色金属优秀标准奖3项；取得国家发明专利1项、实用新型专利1项。公司设备及配套先进，制样及检测设备153台。拥有2台X荧光光谱仪、2台直读光谱仪、1台ICP-MS、3台ICP-AES、FAAS、千万分之一天平、百万分之一天平、 LM2研磨仪、火试金熔炼炉等大中型进口设备30台。拥有完整的贵金属检测设备及仪器。

**湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司**为二验单位，公司属国家“双高一优”导向计划项目，是目前世界上知名的钨制品企业之一，先后多次作为第一起草单位修改、修订了钨行业国家标准——氧化钨产品、钨成品铋、锡、锑、砷化学分析方法及高杂质钨矿三氧化钨测定等。在体系建设方面，公司已通过了ISO9001质量管理体系、GB/T28001职业健康安全管理体系和ISO14001环境管理体系等三大体系认证。“钻石”牌注册商标获中国驰名商标殊荣，“钻石”牌钨制品被评为湖南省名牌产品。公司曾多次荣获郴州市“十大标志性工业企业”、并被认定为湖南省高新技术企业，列入“郴州市十大企业技术中心”行列。

标准起草单位赣州有色冶金研究所有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外相关技术标准，到一些有代表性的钨产业相关企业、专科院校和第三方检测等单位进行调研钨精矿产品标准相关指标的变化、检测及应用情况，并收集相关试验样品，通过相关试验统计数据编写试验报告草案和标准文本草案。

详细验证单位见表1，第一验证单位在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行了验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文本提出意见；第二验证单位在标准修订过程中，对标准的编制提供有力的支撑。

本标准统一验证样品共计5个统一样，包含白钨精矿、黑钨精矿、混合钨精矿3个类别。

**1.3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2。

表2 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| **起草人** | **工作职责** |
| 罗盈盈 | 全面负责方法的起草，各阶段试验和数据处理，标准文本、编制说明的编写及组织协调。 |
| 张文娟、张文星 | 提供设计实验方案及撰写研究报告相关部分的指导，组织协调。 |
| 谢璐、刘鸿 | 协助完成方法的相关试验。 |
| 陈晓东、李展鹏、唐清、杨相庚、吴正雨 | 作为一验，对方法的条件实验进行验证，并完成精密度和准确度数据。 |
| 张碧兰、郭辉、侯贵琼、李雪花、赖秋祥、陈祝炳、廖彬玲、黄路路、程宝香 | 作为二验，提供方法的精密度数据。 |

**1.4 主要工作过程**

**1.4.1起草阶段**

2021年7月21日，获得国标委的批复，项目计划编号：20211906-T-610。

2021年10月，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委组织召开了《钨精矿化学分析方法》等共8个部分的国家标准修订任务落实会，确定由广东省科学院工业分析检测中心、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、紫金铜业有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司7家单位参与起草验证。

2021年11月，赣州有色冶金研究所有限公司组建《钨精矿化学分析方法第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法》标准编制小组，确定编制组成员，落实试验任务分工，确定标准编审原则。

2022年5月，编制组完成统一样收集和所有试验工作，形成方法讨论稿和实验报告。

2022年5月30至31日召开稀有金属标准网络工作会，会上对本项目标准文本、试验报告等进行了讨论，会上专家代表对本标准（讨论稿）及编制说明提出了修改意见。

2022年6月，将试验样品和试验报告寄给有关验证单位，进行方法的验证试验和讨论稿征求意见工作。

2022年8月，各验证单位完成验证实验，返回试验报告。完成数据统计和标准征求意见稿。详见意见处理表附录A。

2022年8月24-26日，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在湖北宜昌召开标准预审工作会议，会上各位专家针对存在的问题提出了宝贵意见。

**1.4.2征求意见阶段**

2022年8月19日编制组通过中国有色金属标准质量信息网上公开、会议、发函等形式对《钨精矿化学分析方法第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法》（征求意见稿）征询意见。

2022年8月25-26日，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在湖北宜昌召开标准预审工作会议，会上专家对《钨精矿化学分析方法 第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法》（征求意见稿）进行了讨论，并提出了宝贵意见。

**2、标准编制原则和主要技术内容**

**2.1 编制原则**

标准的格式严格按照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》的规定进行。

本标准选择方法的原则主要是考虑方法的适用性和准确性和一定的先进性。

为了满足钨精矿产品生产和贸易的要求，规定了合适的测定范围。

**2.2标准主要内容、确定依据**

本标准为修订标准，因此在标准的修订过程中主要对以下几个方面进行了确认:现行钨精矿铅含量测定的国家标准GB/T 6150.10《钨精矿化学分析方法 铅量的测定》, 颁布至今已有十余年，对钨精矿行业起到了积极的作用。但由于其采用的是原子吸收光谱法，虽方法经典，杂质干扰少，操作简单，适用范围广。但在实际工作中，由于铅的灵敏度较低且稳定性差，对于低含量的铅的测定，通常是采用称大样解决。这就存在分解时间长且效果差，大量的钨以钨酸沉淀存在，使待测液浑浊难澄清，并且易吸附待测元素，结果容易偏低，不稳定。

近年来，氢化物发生技术和原子荧光光谱联用使其成为一种具有较大实用价值的分析技术，原子荧光采用氢化物分离技术，无色散分光系统，具有灵敏度高，干扰少，分析速度快，操作简单等特点。氢化物发生-原子荧光联用广泛用于环保，医学，冶金等领域。

本次修订在保留原有原子吸收光谱法的基础上增加氢化物发生原子荧光光谱法，扩大了检测范围，在测定低品位的铅时具有称样少，分解效果好，灵敏度高，稳定性好的特点，可以完善原国家标准，提高标准的适应性。

**方法1：氢化物发生原子荧光光谱法**

试样在沸水浴上以盐酸分解，加入硝酸，高氯酸加热溶解至冒浓白烟，在除去了大量钨基体的酸性溶液中，用草酸做干扰元素掩蔽剂，以铁氰化钾做氧化剂，在氢化物发生器中，铅被硼氢化钾还原为氢化物，于原子荧光光谱仪上测定其荧光强度。测定范围（质量分数）：0.001 0 %~0.30 %。

**方法2：火焰原子吸收光谱法**

试样在沸水浴上以盐酸分解，加入硝酸，高氯酸加热溶解至冒浓白烟，冷却，在硝酸介质中，于原子吸收光谱仪波长283.3 nm处，以空气-乙炔火焰测量铅的吸光度，用工作曲线法计算铅的含量。钨精矿中的杂质不干扰测定。测定范围（质量分数）：0.10%~0.50%。

**3、主要试验的分析、综述报告**

**3.1方法1：氢化物发生原子荧光光谱法**

3.1.1条件试验

3.1**.**1.1仪器条件试验

1）负高压试验

配制25 μg/L的铅标准溶液和空白试液，酸介质固定为1.5 %硝酸，测定其荧光强度。在仪器给定的负高压范围，进行试验，试验结果见表3。

表3负高压选择试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 负高压范围（V） | | | | | | | | |
| 220 | 230 | 240 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 | 300 |
| 空白试液荧光强度 | 105 | 133 | 190 | 246 | 342 | 472 | 615 | 790 | 1014 |
| 铅标准试液荧光强度 | 453 | 655 | 928 | 1265 | 1740 | 2464 | 3169 | 4216 | 5258 |
| 净荧光强度 | 348 | 522 | 738 | 1019 | 1398 | 1992 | 2554 | 3426 | 4244 |

试验表明，随着负高压的增大，荧光强度显著升高，适当提高负高压，可以获得较好的灵敏度，但信号和噪声同时增加，因此当灵敏度满足要求时，应尽可能采用较低的负高压，这样也有助于延长光电倍增管的使用寿命。本试验选择250 V~280 V的负高压。

2）灯电流选择试验

配制25 μg/L的铅标准溶液和空白试液，酸介质固定为1.5 %硝酸，测定其荧光强度，在仪器给定的负高压范围，进行试验，试验结果见表4。

表4灯电流选择试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 灯电流范围（mA） | | | | | |
| 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| 空白试液荧光强度 | 183 | 251 | 329 | 412 | 486 | 574 |
| 铅标准试液荧光强度 | 890 | 1228 | 1639 | 1983 | 2371 | 2753 |
| 净荧光强度 | 707 | 977 | 1310 | 1571 | 1885 | 2179 |

试验表明，随着灯电流的增大，荧光强度显著升高，适当提高灯电流，可以获得较好的灵敏度，过高的灯电流会影响空心阴极灯的使用寿命。本试验选择60 mA~80 mA的的灯电流。

3）载气流量的选择试验

原子荧光光谱分析法中，氩气作为氢化反应产生的氢气、被测元素的氢化物气体计入气路传输系统和进入原子化系统进行原子化的载气，其流量大小对试验有较大影响，载气流量小，氩氢火焰不稳定，测量的重现性差，载气流量大，原子蒸汽被稀释，测量的荧光信号低。试验以25 μg/L的铅标准溶液和空白试液，酸介质固定为1.5 %硝酸，在不同载气流量范围内进行试验，结果见表5。

表5载气流量选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 载气流量范围（L/min） | | | |
| 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 |
| 空白试液荧光强度 | 355 | 338 | 275 | 269 |
| 铅标准试液荧光强度 | 1526 | 1717 | 786 | 760 |
| 净荧光强度 | 1171 | 1379 | 511 | 491 |

试验表明，在载气流量为0.4 L/min时，荧光强度最大，本试验选择0.4 L/min的载气流量。

4）屏蔽气流量的选择试验

原子荧光光谱分析法中，屏蔽气流可以起到防止氢化物被氧化，提高原子化效率，防止荧光猝灭，保持原子化环境的相对稳定的作用。屏蔽气流量太小会造成效果不好，影响信号的灵敏度和稳定性，太大则会影响原子化效率，灵敏度降低。

试验以25 μg/L的铅标准溶液和空白试液，酸介质固定为1.5 %硝酸，测定其荧光强度，不同的屏蔽气流量范围内，进行试验，试验结果见表6。

表6屏蔽气流量选择试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 屏蔽气流量范围（L/min） | | | |
| 0.8 | 0.9 | 1.0 | 1.1 |
| 空白试液荧光强度 | 338 | 340 | 330 | 336 |
| 铅标准试液荧光强度 | 1618 | 1654 | 1727 | 1778 |
| 净荧光强度 | 1280 | 1314 | 1397 | 1442 |

试验表明，屏蔽气流量在0.8 L/min~1.1 L/min范围内，荧光强度稳定。本试验选择0.8 L/min~1.0 L/min的屏蔽气流量。

3.1.1.2 样品处理条件试验

1）样品分解试验

本试验样品分解主要参照了GB/T 6150-2008钨精矿化学分析方法系列标准中的分解方法，采用盐酸、硝酸、高氯酸分解。分解的要点则主要在样品前期需要低温分解（沸水浴）。如果温度过高，钨酸过早析出，会包裹待测元素，导致测定结果偏低，尤其低含量的待测元素需要特别注意。

2）测定酸度影响试验

根据大量文献和工作经验，矿物中的铅多易溶于硝酸，最后采取测定试液采用硝酸介质。由于酸度对原子荧光光谱法测定铅有较为显著的影响。本试验对测定体系的酸度进行试验，试验应始终保持载液酸度和样品酸度一致进行试验。

按试验方法，称取2#统一样品0.10 g进行分解处理后，分取试液1组100 mL容量瓶中，加入3 mL草酸溶液，3 mL铁氰化钾，加入不同体积的硝酸(1+1)，测定其荧光强度，同时按加入量配置不同的载流酸度。试验结果见表7。

表7测定酸度影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 硝酸量，% | | | | | | | | |
| 0 | 0.25 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 3.5 |
| 净荧光强度 | 0 | 0 | 43.84 | 989 | 1519 | 1449 | 1415 | 1388 | 1340 |

试验表明，当HNO3酸度达到1.5 %时，荧光强度达到最大且趋于稳定，本试验选HNO3酸度为1.5 %。

3）基体的影响试验

钨精矿中主要基体元素为钨。钨由于样品分解中，以钨酸沉淀形式分离，实际测试溶液中钨的含量极低，测定可不考虑钨基体浓度影响。

由于样品分解，钨以钨酸沉淀析出，需要考察钨酸沉淀对铅的吸附影响。称取2#样品0.10 g按2.4.4.1 分解，放置不同时间后，测定其铅的荧光强度。试验结果见表8。

表8 基体影响试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 放置时间，min | | | | | |
| 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 试液荧光强度 | 1343 | 1390 | 1313 | 1351 | 1361 | 1348 |

试验结果表明：基体对试液的吸附作用不明显。

4）共存元素的干扰影响试验

钨精矿中共存元素如铁、锰、钼、铜、锡、铋、钙等，考察共存元素对铅的测定干扰情况。按试验方法，在一组含有25 μg/L铅标准的100mL容量瓶中，分别加入以下共存元素，测定铅的浓度，（注意保持酸度一致，可适当高于合适酸度，如采用5 %）。结果见表9.

表9 共存元素的干扰情况

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验组 | 各元素加入的量，μg | | | | | | | 铅  测定值/μg/L | 回收率，% |
| 铁 | 锰 | 铜 | 锡 | 铋 | 钙 | 钼 |
| 1 | 1500 | 1000 | 25 | 10 | 100 | 400 | 20 | 25.91 | 103.64 |
| 2 | 200 | 500 | 25 | 10 | 100 | 2000 | 20 | 26.28 | 105.12 |
| 3 | 600 | 500 | 25 | 10 | 100 | 1000 | 20 | 25.71 | 109.24 |
| 4 | 300 | 100 | 100 | 200 | 100 | 1000 | 200 | 25.14 | 104.44 |

注（100 μg杂质元素，称样量以0.10 g计，杂质含量约相当于1.0 %）

结果表明，在草酸、铁氰化钾的作用下，上述杂质量的干扰，对测定不影响。

5）硼氢化钾的浓度试验

硼氢化钾的浓度对测定的影响较大，直接影响着氢化物发生的效率，反应在测定的荧光强度上。浓度太高时，由于生成氢气量太大而增加了噪音使荧光强度减弱，重现性变差；浓度太低，又不能完全还原铅，灵敏度降低。

按试验方法，在不同浓度的还原液作用下（KOH固定5 g/L，维持还原液的稳定），测定一组含有25 μg/L铅标准溶液，记录其荧光强度。试验结果如下表10。

表10 硼氢化钾浓度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定项 | 硼氢化钾浓度（g/L） | | | | |
| 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| 试液荧光强度 | 1759 | 1822 | 1902 | 2120 | 2471 |

试验结果表明，在10 g/L~30 g/L范围内，随着硼氢化钾浓度的升高，荧光强度增大。在氢化物发生过程中，硼氢化钾浓度越大，易引起液相干扰，浓度低则反应慢，还原不完全，荧光强度弱，灵敏度低。本试验取30 g/L。

6）草酸对共存元素的作用与用量试验

草酸是荧光测定铅常用干扰元素掩蔽剂，对铜、铁、钼等的干扰具有很好的掩蔽作用。称取3#，4#，5#样品各0.10 g按分析步骤操作，加入不同量的草酸溶液，测定其荧光强度。结果见表11。

表11草酸用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 草酸用量（mL） | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 3# | 1941 | 2236 | 2240 | 2240 | 2216 |
| 4# | 2549 | 2579 | 2596 | 2600 | 2582 |
| 5# | 4720 | 4774 | 4751 | 4717 | 4447 |

试验表明，不同草酸体积下，测定结果没有明显差别。试验选择草酸加入量为3 ml。

7）铁氰化钾的作用与用量试验

铅的四价氢化物常常不稳定，需要加入氧化剂（络合剂）以维持其稳定，提高氢化物发生效率，铁氰化钾因其有CN-，兼有杂质干扰元素的配位作用，是用于铅的原子荧光中分析的最佳试剂。

称取3#，4#，5#样品各0.10 g按分析步骤操作，加入不同量的铁氰化钾，测定其荧光强度。结果见表12.

表12 铁氰化钾的用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 铁氰化钾用量（mL） | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 3# | 1807 | 2142 | 2250 | 2266 | 2288 |
| 4# | 2314 | 2498 | 2584 | 2613 | 2692 |
| 5# | 4362 | 4652 | 4785 | 4847 | 4867 |

试验表明，不同铁氰化钾体积下，测定结果没有明显差别。试验选择铁氰化钾加入量为3 ml。

3.1.1.3方法应用效果

1）方法检出限

按照仪器工作最优条件，对随行空白溶液进行11次测试，测定结果(ng/mL)依次为：0.0967、0.2382、0.0001、0.0173、0.2109、0.2020、0.0738、0.1027、0.1486、0.1091、0.2052，平均值,0.1178 ng/mL，标准偏差为0.0803，根据3倍标准偏差计算的方法检出限为0.24 μg/L，对应检测范围：0.0003 %，10倍标准差折算成方法检测限为0.0004 % 。

2）方法精密度

方法精密度是准确度的前提，在最佳实验条件下，对不同类型、不同含量的钨精矿统一样品共5个，独立进行测定11次，考察方法精密度，结果见表13。

表13 方法精密度结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  编号 | 样品类型 | 测定结果(%) | 平均值(%) | SD | RSD(%) |
| 1# | 白钨矿 | 0.00101、0.00108、0.00104、0.00103、0.00111、0.00108、0.00100、0.00103、0.00105、0.00106、0.00107 | 0.00105 | 0.000033 | 3.14% |
| 2# | 白钨矿 | 0.0106、0.0106、0.0101、0.0101、0.0100、0.0100、0.0102、0.0102、0.0105、0.00962、0.0100 | 0.0103 | 0.00038 | 3.70% |
| 3# | 白钨矿 | 0.0471、0.0472、0.0452、0.0474、0.0462、0.0469、0.0479、0.0498、0.0486、0.0502、0.0486 | 0.0477 | 0.0015 | 3.12% |
| 4# | 黑钨矿 | 0.150、0.150、0.150、0.151、0.151、0.151、0.148、0.152、0.148、0.143、0.149 | 0.149 | 0.0025 | 1.65% |
| 5# | 混合钨 | 0.286、0.294、0.298、0.290、0.293、0.299、0.296、0.297、0.301、0.308、0.300 | 0.296 | 0.0059 | 1.99% |

实验数据表明，精密度(RSD)小于5 %，能够满足分析检测要求。

3）方法准确度

本实验采用在统一样品中加入不同量的铅标准溶液，进行加标实验。

实验方法为：称取2#、3#样品0.10g，按下表加入铅标准溶液，按2.4.4.1进行样品分解，再按最佳检测条件进行测定，回收率结果见表14。

表14 方法准确度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品类型 | Pb本底量（μg） | 加入Pb量  (μg) | 测得Pb量  (μg) | 回收率(%) |
| 2# | 白钨精矿 | 10.6 | 15 | 27.1 | 110.0% |
| 3# | 白钨精矿 | 47.2 | 50 | 99.8 | 105.2% |

实验结果表明，本方法有良好的回收率和准确度，说明无基体吸附。

**3.2方法2：火焰原子吸收光谱法**

由于没有对本方法进行技术性修订，只重新考察了方法的精密度，数据见表15。

表15火焰原子吸收光谱法精密度数据统计

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果(%) | 平均值(%) | SD | RSD(%) |
| 4# | 0.142、0.142、0.140、0.142、0.141、0.139、0.142、0.143、0.140、0.140、0.140 | 0.141 | 0.0013 | 0.90% |
| 5# | 0.282、0.280、0.282、0.280、0.280、0.279、0.279、0.277、0.280、0.281、0.279 | 0.280 | 0.0014 | 0.52% |
| 6# | 0.488、0.490、0.483、0.486、0.485、0.473、0.472、0.473、0.476、0.471、0.471 | 0.479 | 0.0075 | 1.56% |

**3.3 数据统计分析**

两方法数据格拉布斯检验、柯克伦检验见表附录B、重复性限、再现性限见表附录C。所有数据满足统计要求，给予保留。

# 3.4 方法一致性评价、测定范围和仲裁方法的确定

采用F检验和R检验进行方法一致性评价，结果见表16。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 表16 钨精矿中铅含量测定两分析方法一致性评价 | | |
| 测定元素 | Pb | Pb |
| 原子荧光法（88数据）平均值 | 0.148 | 0.286 |
| 原子荧光法（88数据）SD | 0.006 | 0.013 |
| 原子吸收法（88数据）平均值 | 0.142 | 0.278 |
| 原子吸收法（88数据）SD | 0.005 | 0.010 |
| F检验值（精确度检验） | 1.44 | 1.69 |
| 一致性条件 | F检验值<1.53 | F检验值<1.53 |
| F检验结果 | 无显著性差异 | 显著性差异 |
| 两方法均值差绝对值D | 0.007 | 0.009 |
| 原子吸收法重复性限 | 0.009 | 0.016 |
| 原子吸收法再现性限 | 0.013 | 0.028 |
| 原子荧光法测定次数 | 88 | 88 |
| 原子吸收法测定次数 | 88 | 88 |
| R判断值CD95（准确度检验） | 0.010 | 0.023 |
| 一致性条件 | D<CD95 | D<CD95 |
| R判断结果 | 无显著性差异 | 无显著性差异 |

由表16可见，质量分数为0.286%时，两方法有显著性差异。原子荧光法测定范围0.001%-0.30%，原子吸收法测定范围0.10%-0.50%。质量分数0.148%样品两方法无显著性差异，原子吸收法SD更小，所以重叠部分原子吸收法为仲裁方法。

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

本标准修订过程中，由起草单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，制定的方法更能紧密联系实际检测工作，为国家标准《钨精矿化学分析方法 铅量的测定》的修订项目，修订后的分析方法，弥补了原标准的不足，提高了检测效率，有效拓宽了检测方法的上限，具有操作简单、测定结果精密度好、结果准确的优点，可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系，促进钨行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨精矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准和强制性国家标准无冲突。本标准与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准性质的建议说明

本标准为方法标准，不是通用性的安全规范或标准，仅是在涉及到的内容上引用相关的安全规范或标准作为本标准的规定，不属安全性标准。根据标准化法和有关规定，建议本标准的性质为推荐性国家标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本标准修订后适用于钨精矿中铅量的测定，实施日期自发布之日起6个月。建议相关生产和检测单位积极组织本标准的培训和宣贯，可向企业、公司和科研院校推荐本标准。

十一、废止现行相关标准的建议

在本标准发布实施之日起，代替GB/T 6150.10-2008《钨精矿化学分析方法第10部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

十二、其他应予说明的事项

无。

赣州有色冶金研究所有限公司

二O二二年八月

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **表附录A 验证意见处理**   | **序号** | **意见内容** | **提出单位** | **处理意见** | **备注** | | --- | --- | --- | --- | --- | | 1 | 原子荧光由于型号不同导致其性能也不同，仪器条件试验给出适当范围即可。 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | 采纳 |  | | 2 | 两个方法检测范围有交叉，当铅含量在交叉范围时应如何仲裁？ | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | 补充交叉部分方法一致评价，确定交叉部分仲裁方法。 |  | | 3 | “2.4.5系列标准溶液的配制”中标准曲线浓度为0μg/L，2.5μg/L，5μg/L，12.50μg/L，25μg/L、50μg/L 、100μg/L的系列标准溶液，建议分段配制曲线。 | 湖南柿竹园有色金属有限责任公司 | 采纳 |  | | 4 | 铁氰化钾溶液不稳定，见光、在酸性溶液中溶液易分解，建议待测样品溶液和标准曲线系列溶液同一时间加入铁氰化钾溶液；载流液同一时间配制。  建议加入铁氰化钾后的待测液24 h内测完。 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 采纳 |  |   表附录B-1钨精矿铅量的测定-AFS数据统计 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 1 | 0.00101 | 0.00108 | 0.001 | 0.00103 | 0.00111 | 0.00108 | 0.001 | 0.00103 | 0.00105 | 0.00106 | 0.00107 | 0.00105 | 0.00004 | 1.300 | 1.725 | 无异常值 |
| 2 | 0.00113 | 0.00112 | 0.00111 | 0.00109 | 0.00106 | 0.00114 | 0.0011 | 0.00108 | 0.0011 | 0.00113 | 0.00107 | 0.00110 | 0.00003 | 1.636 | 1.427 | 无异常值 |
| 3 | 0.00089 | 0.00092 | 0.00095 | 0.00096 | 0.00102 | 0.00095 | 0.00096 | 0.00089 | 0.00097 | 0.00104 | 0.00093 | 0.00095 | 0.00005 | 1.337 | 1.860 | 无异常值 |
| 4 | 0.00102 | 0.00106 | 0.00103 | 0.00105 | 0.00108 | 0.00111 | 0.00109 | 0.00105 | 0.00103 | 0.00106 | 0.00104 | 0.00106 | 0.00003 | 1.314 | 1.939 | 无异常值 |
| 5 | 0.00105 | 0.00105 | 0.0011 | 0.00119 | 0.00108 | 0.00126 | 0.00109 | 0.00106 | 0.00101 | 0.00112 | 0.00103 | 0.00109 | 0.00007 | 1.152 | 2.254 | 无异常值 |
| 6 | 0.00106 | 0.00111 | 0.00106 | 0.00106 | 0.00108 | 0.00109 | 0.00114 | 0.00107 | 0.00112 | 0.00113 | 0.00115 | 0.00110 | 0.00003 | 1.094 | 1.547 | 无异常值 |
| 7 | 0.00101 | 0.00105 | 0.00104 | 0.00102 | 0.0011 | 0.00106 | 0.001 | 0.00103 | 0.00105 | 0.00106 | 0.00104 | 0.00104 | 0.00003 | 1.521 | 2.116 | 无异常值 |
| 8 | 0.00113 | 0.00101 | 0.00114 | 0.00103 | 0.00111 | 0.00118 | 0.00107 | 0.00113 | 0.00105 | 0.00112 | 0.00109 | 0.00110 | 0.00005 | 1.673 | 1.620 | 无异常值 |
| 室间 | 0.00105 | 0.00110 | 0.00095 | 0.00106 | 0.00109 | 0.00110 | 0.00104 | 0.00110 |  |  |  | 0.00106 | 0.00005 | 2.154 | 0.826 | 歧离(Xmin) |
| ： | 柯克伦检验:当实验室数 p =8，n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计量C=0.3606 柯克伦检验结论：实验室5的数据组离群（高度异常） | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.0106 | 0.0106 | 0.0101 | 0.0101 | 0.0100 | 0.0100 | 0.0102 | 0.0102 | 0.0105 | 0.0096 | 0.0100 | 0.0102 | 0.0003 | 1.870 | 1.435 | 无异常值 |
| 2 | 0.0100 | 0.0101 | 0.0095 | 0.0097 | 0.0099 | 0.0096 | 0.0097 | 0.0098 | 0.0100 | 0.0110 | 0.0098 | 0.0099 | 0.0004 | 0.947 | 2.699 | 离群(Xmax) |
| 3 | 0.0095 | 0.0096 | 0.0105 | 0.0106 | 0.0098 | 0.0103 | 0.0105 | 0.0094 | 0.0098 | 0.0096 | 0.0102 | 0.0100 | 0.0004 | 1.302 | 1.384 | 无异常值 |
| 4 | 0.0100 | 0.0106 | 0.0111 | 0.0109 | 0.0106 | 0.0105 | 0.0099 | 0.0108 | 0.0109 | 0.0106 | 0.0100 | 0.0105 | 0.0004 | 1.619 | 1.365 | 无异常值 |
| 5 | 0.0107 | 0.0105 | 0.0111 | 0.0105 | 0.0106 | 0.0103 | 0.0101 | 0.0114 | 0.0108 | 0.0104 | 0.0104 | 0.0106 | 0.0004 | 1.397 | 2.107 | 无异常值 |
| 6 | 0.0112 | 0.0109 | 0.0118 | 0.0108 | 0.0107 | 0.0105 | 0.0116 | 0.0108 | 0.0111 | 0.0108 | 0.0116 | 0.0111 | 0.0004 | 1.342 | 1.704 | 无异常值 |
| 7 | 0.0106 | 0.0106 | 0.0101 | 0.0100 | 0.0101 | 0.0100 | 0.0102 | 0.0103 | 0.0105 | 0.0106 | 0.0100 | 0.0103 | 0.0003 | 1.060 | 1.272 | 无异常值 |
| 8 | 0.0111 | 0.0108 | 0.0121 | 0.0107 | 0.0108 | 0.0109 | 0.0114 | 0.0115 | 0.0115 | 0.0117 | 0.0112 | 0.0112 | 0.0004 | 1.242 | 1.947 | 无异常值 |
| 室间 | 0.0102 | 0.0099 | 0.0100 | 0.0105 | 0.0106 | 0.0111 | 0.0103 | 0.0112 |  |  |  | 0.0105 | 0.0005 | 1.156 | 1.578 | 无异常值 |
|  | 柯克伦检验:当实验室数 p =8，n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计量C=0.1658 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.0471 | 0.0472 | 0.0452 | 0.0474 | 0.0462 | 0.0469 | 0.0479 | 0.0498 | 0.0486 | 0.0502 | 0.0486 | 0.0477 | 0.0015 | 1.704 | 1.656 | 无异常值 |
| 2 | 0.0466 | 0.0482 | 0.0467 | 0.0478 | 0.0460 | 0.0451 | 0.0444 | 0.0455 | 0.0435 | 0.0453 | 0.0454 | 0.0459 | 0.0014 | 1.695 | 1.675 | 无异常值 |
| 3 | 0.0462 | 0.0459 | 0.0468 | 0.0456 | 0.0458 | 0.0485 | 0.0458 | 0.0473 | 0.0467 | 0.0456 | 0.0482 | 0.0466 | 0.0010 | 0.952 | 1.860 | 无异常值 |
| 4 | 0.0473 | 0.0482 | 0.0438 | 0.0465 | 0.0498 | 0.0468 | 0.0475 | 0.0483 | 0.0468 | 0.0459 | 0.0477 | 0.0471 | 0.0015 | 2.189 | 1.737 | 无异常值 |
| 5 | 0.0465 | 0.0491 | 0.0483 | 0.0475 | 0.0480 | 0.0476 | 0.0475 | 0.0480 | 0.0477 | 0.0475 | 0.0471 | 0.0477 | 0.0007 | 1.817 | 2.090 | 无异常值 |
| 6 | 0.0468 | 0.0515 | 0.0476 | 0.0495 | 0.0501 | 0.0478 | 0.0482 | 0.0469 | 0.0499 | 0.0503 | 0.0484 | 0.0488 | 0.0015 | 1.317 | 1.750 | 无异常值 |
| 7 | 0.0471 | 0.0472 | 0.0452 | 0.0474 | 0.0462 | 0.0469 | 0.0479 | 0.0498 | 0.0486 | 0.0502 | 0.0486 | 0.0477 | 0.0015 | 1.704 | 1.656 | 无异常值 |
| 8 | 0.0477 | 0.0482 | 0.0457 | 0.0464 | 0.0467 | 0.0465 | 0.0489 | 0.0488 | 0.0476 | 0.0489 | 0.0495 | 0.0477 | 0.0013 | 1.610 | 1.421 | 无异常值 |
| 室间 | 0.0477 | 0.0459 | 0.0466 | 0.0471 | 0.0477 | 0.0488 | 0.0477 | 0.0477 |  |  |  | 0.0474 | 0.0009 | 1.744 | 1.581 | 无异常值 |
| ： | 柯克伦检验:当实验室数 p =8，n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计量C=0.1662 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.150 | 0.150 | 0.150 | 0.151 | 0.151 | 0.151 | 0.148 | 0.152 | 0.148 | 0.143 | 0.149 | 0.149 | 0.002 | 2.586 | 1.071 | 离群(Xmin) |
| 2 | 0.145 | 0.143 | 0.147 | 0.153 | 0.152 | 0.152 | 0.150 | 0.144 | 0.153 | 0.155 | 0.146 | 0.149 | 0.004 | 1.448 | 1.405 | 无异常值 |
| 3 | 0.138 | 0.145 | 0.136 | 0.148 | 0.142 | 0.145 | 0.144 | 0.141 | 0.146 | 0.140 | 0.142 | 0.142 | 0.004 | 1.799 | 1.546 | 无异常值 |
| 4 | 0.154 | 0.162 | 0.152 | 0.149 | 0.152 | 0.148 | 0.162 | 0.158 | 0.151 | 0.142 | 0.160 | 0.154 | 0.006 | 1.839 | 1.322 | 无异常值 |
| 5 | 0.140 | 0.145 | 0.151 | 0.144 | 0.141 | 0.143 | 0.143 | 0.138 | 0.146 | 0.143 | 0.144 | 0.143 | 0.003 | 1.610 | 2.228 | 无异常值 |
| 6 | 0.145 | 0.149 | 0.153 | 0.146 | 0.155 | 0.152 | 0.147 | 0.156 | 0.143 | 0.148 | 0.144 | 0.149 | 0.004 | 1.318 | 1.582 | 无异常值 |
| 7 | 0.151 | 0.152 | 0.146 | 0.151 | 0.151 | 0.151 | 0.148 | 0.152 | 0.148 | 0.143 | 0.149 | 0.149 | 0.003 | 2.215 | 0.963 | 无异常值 |
| 8 | 0.160 | 0.157 | 0.154 | 0.161 | 0.141 | 0.142 | 0.158 | 0.151 | 0.145 | 0.146 | 0.147 | 0.151 | 0.007 | 1.382 | 1.357 | 无异常值 |
| 室间 | 0.149 | 0.149 | 0.142 | 0.154 | 0.143 | 0.149 | 0.149 | 0.151 |  |  |  | 0.148 | 0.004 | 1.600 | 1.405 | 无异常值 |
| ： | 当实验室数 p =8，n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计量C=0.1662 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.286 | 0.294 | 0.298 | 0.290 | 0.293 | 0.299 | 0.296 | 0.297 | 0.301 | 0.308 | 0.300 | 0.297 | 0.006 | 1.796 | 1.951 | 无异常值 |
| 2 | 0.281 | 0.288 | 0.282 | 0.278 | 0.277 | 0.280 | 0.274 | 0.271 | 0.280 | 0.278 | 0.270 | 0.278 | 0.005 | 1.578 | 1.933 | 无异常值 |
| 3 | 0.268 | 0.275 | 0.274 | 0.275 | 0.268 | 0.272 | 0.276 | 0.278 | 0.269 | 0.280 | 0.283 | 0.274 | 0.005 | 1.303 | 1.768 | 无异常值 |
| 4 | 0.289 | 0.278 | 0.286 | 0.291 | 0.296 | 0.292 | 0.286 | 0.284 | 0.294 | 0.284 | 0.278 | 0.287 | 0.006 | 1.522 | 1.491 | 无异常值 |
| 5 | 0.271 | 0.275 | 0.277 | 0.277 | 0.286 | 0.262 | 0.264 | 0.268 | 0.272 | 0.279 | 0.268 | 0.273 | 0.007 | 1.509 | 1.896 | 无异常值 |
| 6 | 0.276 | 0.284 | 0.294 | 0.277 | 0.276 | 0.285 | 0.288 | 0.296 | 0.279 | 0.276 | 0.271 | 0.282 | 0.008 | 1.362 | 1.734 | 无异常值 |
| 7 | 0.290 | 0.295 | 0.298 | 0.297 | 0.293 | 0.299 | 0.296 | 0.297 | 0.301 | 0.308 | 0.303 | 0.298 | 0.005 | 1.618 | 2.064 | 无异常值 |
| 8 | 0.296 | 0.297 | 0.305 | 0.291 | 0.292 | 0.293 | 0.294 | 0.315 | 0.306 | 0.311 | 0.317 | 0.302 | 0.010 | 1.097 | 1.607 | 无异常值 |
| 室间 | 0.297 | 0.278 | 0.274 | 0.287 | 0.273 | 0.282 | 0.298 | 0.302 |  |  |  | 0.286 | 0.011 | 1.211 | 1.356 | 无异常值 |
| ： | 柯克伦检验:当实验室数 p =8，n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计量C=0.1662 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表附录B-2钨精矿铅量的测定-AAS数据统计 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | S | Gmin值 | Gmax值 | Grubbs检验 |
| 1 | 0.142 | 0.142 | 0.14 | 0.142 | 0.141 | 0.139 | 0.142 | 0.143 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.141 | 0.001 | 1.581 | 1.581 | 无异常值 |
| 2 | 0.142 | 0.137 | 0.139 | 0.137 | 0.140 | 0.138 | 0.139 | 0.143 | 0.142 | 0.141 | 0.139 | 0.140 | 0.002 | 1.328 | 1.593 | 无异常值 |
| 3 | 0.138 | 0.134 | 0.132 | 0.138 | 0.132 | 0.135 | 0.134 | 0.135 | 0.136 | 0.130 | 0.132 | 0.134 | 0.003 | 1.632 | 1.490 | 无异常值 |
| 4 | 0.146 | 0.140 | 0.148 | 0.150 | 0.143 | 0.144 | 0.142 | 0.142 | 0.146 | 0.151 | 0.143 | 0.145 | 0.004 | 1.420 | 1.704 | 无异常值 |
| 5 | 0.141 | 0.141 | 0.141 | 0.142 | 0.143 | 0.140 | 0.148 | 0.142 | 0.144 | 0.141 | 0.142 | 0.142 | 0.002 | 1.035 | 2.609 | 离群(Xmax) |
| 6 | 0.146 | 0.145 | 0.146 | 0.147 | 0.147 | 0.146 | 0.146 | 0.144 | 0.146 | 0.144 | 0.146 | 0.146 | 0.001 | 1.712 | 1.261 | 无异常值 |
| 7 | 0.140 | 0.142 | 0.143 | 0.142 | 0.142 | 0.140 | 0.142 | 0.143 | 0.139 | 0.140 | 0.139 | 0.141 | 0.002 | 1.381 | 1.261 | 无异常值 |
| 8 | 0.155 | 0.137 | 0.151 | 0.144 | 0.143 | 0.142 | 0.139 | 0.149 | 0.134 | 0.137 | 0.145 | 0.143 | 0.006 | 1.434 | 1.813 | 无异常值 |
| 室间 | 0.141 | 0.140 | 0.134 | 0.145 | 0.142 | 0.146 | 0.141 | 0.143 |  |  |  | 0.141 | 0.004 | 1.860 | 1.163 | 无异常值 |
| ： | 柯克伦检验: 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.3768 柯克伦检验结论：实验室4的数据组离群（高度异常） | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.282 | 0.28 | 0.282 | 0.28 | 0.28 | 0.279 | 0.279 | 0.277 | 0.28 | 0.281 | 0.279 | 0.280 | 0.001 | 2.012 | 1.446 | 无异常值 |
| 2 | 0.275 | 0.278 | 0.278 | 0.28 | 0.281 | 0.282 | 0.276 | 0.279 | 0.28 | 0.278 | 0.279 | 0.279 | 0.002 | 1.815 | 1.593 | 无异常值 |
| 3 | 0.268 | 0.275 | 0.274 | 0.275 | 0.268 | 0.272 | 0.266 | 0.268 | 0.269 | 0.277 | 0.273 | 0.271 | 0.004 | 1.452 | 1.525 | 无异常值 |
| 4 | 0.278 | 0.28 | 0.281 | 0.275 | 0.276 | 0.278 | 0.274 | 0.28 | 0.283 | 0.279 | 0.274 | 0.278 | 0.003 | 1.348 | 1.685 | 无异常值 |
| 5 | 0.267 | 0.271 | 0.269 | 0.27 | 0.269 | 0.273 | 0.257 | 0.271 | 0.266 | 0.268 | 0.264 | 0.268 | 0.004 | 2.460 | 1.209 | 歧离(Xmin) |
| 6 | 0.269 | 0.272 | 0.272 | 0.265 | 0.272 | 0.269 | 0.272 | 0.266 | 0.265 | 0.267 | 0.272 | 0.269 | 0.003 | 1.397 | 0.941 | 无异常值 |
| 7 | 0.282 | 0.281 | 0.282 | 0.286 | 0.282 | 0.279 | 0.279 | 0.277 | 0.28 | 0.281 | 0.287 | 0.281 | 0.003 | 1.513 | 1.883 | 无异常值 |
| 8 | 0.277 | 0.288 | 0.315 | 0.289 | 0.283 | 0.297 | 0.279 | 0.289 | 0.311 | 0.295 | 0.314 | 0.294 | 0.014 | 1.266 | 1.520 | 无异常值 |
| 室间 | 0.280 | 0.279 | 0.271 | 0.278 | 0.268 | 0.269 | 0.281 | 0.294 |  |  |  | 0.278 | 0.009 | 1.158 | 1.962 | 无异常值 |
|  | 柯克伦检验:当实验室数 p =8，n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计量C=0.1658 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.488 | 0.49 | 0.483 | 0.486 | 0.485 | 0.473 | 0.472 | 0.473 | 0.476 | 0.471 | 0.471 | 0.479 | 0.007 | 1.056 | 1.481 | 无异常值 |
| 2 | 0.483 | 0.481 | 0.48 | 0.483 | 0.48 | 0.479 | 0.48 | 0.481 | 0.478 | 0.482 | 0.476 | 0.480 | 0.002 | 2.033 | 1.297 | 无异常值 |
| 3 | 0.479 | 0.471 | 0.475 | 0.468 | 0.476 | 0.465 | 0.473 | 0.462 | 0.476 | 0.468 | 0.477 | 0.472 | 0.005 | 1.800 | 1.316 | 无异常值 |
| 4 | 0.473 | 0.478 | 0.486 | 0.49 | 0.487 | 0.483 | 0.478 | 0.476 | 0.491 | 0.483 | 0.485 | 0.483 | 0.006 | 1.668 | 1.418 | 无异常值 |
| 5 | 0.476 | 0.475 | 0.486 | 0.479 | 0.477 | 0.482 | 0.478 | 0.48 | 0.483 | 0.469 | 0.485 | 0.479 | 0.005 | 2.056 | 1.408 | 无异常值 |
| 6 | 0.497 | 0.502 | 0.503 | 0.502 | 0.499 | 0.503 | 0.505 | 0.503 | 0.509 | 0.507 | 0.502 | 0.503 | 0.003 | 1.774 | 1.829 | 无异常值 |
| 7 | 0.486 | 0.49 | 0.483 | 0.486 | 0.485 | 0.486 | 0.472 | 0.48 | 0.476 | 0.489 | 0.476 | 0.483 | 0.006 | 1.817 | 1.258 | 无异常值 |
| 8 | 0.497 | 0.483 | 0.499 | 0.478 | 0.514 | 0.531 | 0.475 | 0.489 | 0.506 | 0.505 | 0.477 | 0.496 | 0.018 | 1.186 | 2.003 | 无异常值 |
| 室间 | 0.479 | 0.480 | 0.472 | 0.483 | 0.479 | 0.503 | 0.483 | 0.496 |  |  |  | 0.484 | 0.010 | 1.235 | 1.847 | 无异常值 |
| ： | 柯克伦检验:当实验室数 p =8，n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计量C=0.7398 柯克伦检验结论：实验室8的数据组离群（高度异常） | | | | | | | | | | | | | | | |

# 表附录C重复性限和再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法 | AFS | | | | | AAS | | |
| 水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 总平均值 | 0.001061 | 0.010476 | 0.047414 | 0.148409 | 0.286273 | 0.141534 | 0.27758 | 0.48427273 |
| T1 | 0.09338 | 0.92186 | 4.1724 | 13.06 | 25.192 | 12.455 | 24.427 | 42.616 |
| T2 | 9.93E-05 | 0.009675 | 0.197889 | 1.939289 | 7.221549 | 1.763808 | 6.786011 | 20.6456031 |
| T3 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 |
| T4 | 968 | 968 | 968 | 968 | 968 | 968 | 968 | 968 |
| T5 | 1.49E-07 | 1.2E-05 | 0.000141 | 0.001695 | 0.003515 | 0.000747 | 0.002514 | 0.00502091 |
| P | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| Sr2 | 1.87E-09 | 1.51E-07 | 1.77E-06 | 2.12E-05 | 4.39E-05 | 9.34E-06 | 3.14E-05 | 6.2761E-05 |
| SL2 | 2.36E-09 | 2.24E-07 | 6.29E-07 | 1.19E-05 | 0.000123 | 1.21E-05 | 6.95E-05 | 9.6068E-05 |
| SR2 | 4.23E-09 | 3.75E-07 | 2.4E-06 | 3.31E-05 | 0.000167 | 2.15E-05 | 0.000101 | 0.00015883 |
| Sr | 4.32E-05 | 0.000388 | 0.001329 | 0.004604 | 0.006629 | 0.003056 | 0.005606 | 0.00792221 |
| SR | 6.5E-05 | 0.000612 | 0.001548 | 0.005754 | 0.012914 | 0.004635 | 0.010049 | 0.01260274 |
| r | 0.000121 | 0.001086 | 0.003722 | 0.01289 | 0.018561 | 0.008558 | 0.015697 | 0.02218218 |
| R | 0.000182 | 0.001714 | 0.004334 | 0.016111 | 0.03616 | 0.012979 | 0.028136 | 0.03528768 |