中华人民共和国工业和信息化部 发布

××××-××-××实施

××××-××-××发布

混合铅锌精矿化学分析方法

第6部分：汞含量的测定

原子荧光光谱法和固体进样直接法

Methods for chemical analysis of lead zinc bulk concentrates—

Part 6: Determination of mercury content—

Atomic fluorescence spectrometry and direct mercury analysis with solid injection method

（报批稿）

YS/T 461.6—20XX

**代替YS/T 461.6-2013**

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

ICS 77.120.60

CCS H 13

前 言

本文件按照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》的规定起草。

本文件是YS/T 461《混合铅锌精矿化学分析方法》的第6部分。YS/T 461已经发布了以下部分:

——第1部分：铅量与锌量的测定 沉淀Na2EDTA滴定法；

——第2部分：铁量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第3部分：硫量的测定 燃烧-中和滴定法；

——第4部分：砷含量的测定 碘滴定法和原子荧光光谱法；

——第5部分：二氧化硅量的测定 钼蓝分光光度法；

——第6部分：汞含量的测定 原子荧光光谱法和固体进样直接法；

——第7部分：镉量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第8部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第9部分：银量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：金量与银量测定 火试金法；

——第11部分：砷、铋、镉、钴、铜、镍、锑量的测定 电感耦合等离子体-原子吸收光谱法。

本文件代替YS/T 461.6-2013《混合铅锌精矿化学分析方法 第6部分：汞量的测定 原子荧光光谱法》

与YS/T 461.6-2013相比，主要变化如下：

a）；

b）增加了“方法二固体进样直接法”；

c）增加了“试验报告”要求。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、连云港海关综合技术中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、鲅鱼圈海关综合技术服务中心、云南云铜锌业股份有限公司、防城海关综合技术服务中心、国标(北京）检验认证有限公司、南通海关综合技术中心、锦州海关综合技术服务中心、葫芦岛锌业股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、广西分析测试研究中心、大冶有色设计研究院有限公司、阿拉山海关综合技术服务中心、紫金铜业有限公司、郴州和俊检测有限公司、

本文件主要起草人：胡胭脂、乔柱、王恒、何剑文、刘贵华、赵秀荣、杨红仙、杨洪艳、张萍萍、张力久、谭晶晶、夏兵伟、李冬梅、栾海光、李野、孙剑、丁菊香、陈祝炳、王东、潘炜燕、伍斯静、叶玲玲、梁菲萍、黎香荣、邱敏敏、张月、王丽丽、何龙凉、莫达松、李晓瑜、吴彬、熊梅瑜、简小英、傅晓琴、蒋元久、袁名海、褚宁、施锦辉、丁艳、冯光毅、黄殿贵、孙莹。

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

——本文件2013年首次发布为YS/T 461.6-2013，本次是第一次修订。

引 言

混合铅锌精矿是铅、锌冶炼企业的重要原料，而其中的有害元素“汞”在运输、储存、冶炼过程中，会对人体健康和周围环境造成严重的危害，是国家重点关注和限制的有害元素,研究有色矿中重金属元素“汞”的检测技术方法及建立相关的标准方法十分必要。YS/T 461《混合铅锌精矿化学分析方法》由11个部分组成：

——第1部分：铅量与锌量的测定 沉淀Na2EDTA滴定法；

——第2部分：铁量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第3部分：硫量的测定 燃烧-中和滴定法；

——第4部分：砷量的测定 碘滴定法和原子荧光光谱法；

——第5部分：二氧化硅量的测定 钼蓝分光光度法；

——第6部分：汞含量的测定 原子荧光光谱法和固体进样直接法；

——第7部分：镉量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第8部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第9部分：银量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：金量与银量测定 火试金法；

——第11部分：砷、铋、镉、钴、铜、镍、锑量的测定 电感耦合等离子体-原子吸收光谱法。

该方法一作为行业标准已应用多年，随着物料越来越复杂，现代仪器的迅速发展，原有方法测定范围不再适用，随着现代仪器的迅速发展，需要完善补充高效与时俱进的方法势在必行，因此扩大测定范围和增加检测方法十分必要。固体进样直接测汞法简单快速，同时固体进样直接法可与原子荧光法互为补充。

本文件旨在满足铅锌混合精矿质量仲裁和检测的要求。

混合铅锌精矿化学分析方法

第6部分：汞含量的测定

原子荧光光谱法和固体进样直接法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1范围

本部分规定了混合铅锌精矿中汞含量的测定方法。

本部分适用于混合铅锌精矿中汞含量的测定。方法1 测定范围：0.000 1%～0.12%；方法2 测定范围：0.15 μg/g～20 μg/g。

2规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用

文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）

适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4方法1原子荧光光谱法

4.1 原理

试料用盐酸、硝酸溶解，在稀盐酸介质中，离子态的汞被硼氢化钾还原为原子态汞，由氩气导入石英炉原子化器中，在原子荧光光谱仪上测量汞的荧光强度。按标准曲线法计算汞的含量。

4.2 试剂

除非另有说明，在分析过程中仅使用确认为分析纯的试剂以及蒸馏水或相当纯度的水

4.2.1盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

4.2.2硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

4.2.3盐酸（1+19）

4.2.4硝酸（1+19）

4.2.5氢氧化钾（5 g/L）：称取5 g氢氧化钾溶于1 000 mL水，用时现配。

4.2.6硼氢化钾溶液（0.5 g/L）：称取0.5 g硼氢化钾溶解于1 000 mL氢氧化钾溶液（4.2.5）中，用时现配。

4.2.7重铬酸钾保护液：称取0.5 g重铬酸钾溶于1 000 mL硝酸（4.2.4）中。

4.2.8汞标准贮存液（100 μg/ mL）：称取置于硅胶干燥器充分干燥过的二氯化汞(≥99.9%）0.1354g于400 mL烧杯中，加入200 mL硝酸（4.2.4）溶解，用重铬酸钾保护液(4.2.7）将其移入1 000mL容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg汞。

4.2.9汞标准溶液(0.1μg/mL)：移取0.50 ml汞标准贮存液(4.2.8）于500 ml容量瓶中，用硝酸（4.2.4）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含0.1 μg汞。

4.3仪器

4.3.1分析天平：可精确至0.000 1g。

4.3.2原子荧光光谱仪，附Hg高强度空心阴极灯。屏蔽气和载气使用≥99.99%氩气。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

—检出限：不大于1.0 μg/L

—精密度：用5 μg/L的汞标准溶液测量10次荧光强度，其标准偏差不应超过平均荧光强度的5.0 %

—工作曲线相关系数不低于0.995。

4.4 试样

4.4.1 试样粒度应小于100 μm。

4.4.2 试样于在105 ℃±5 ℃烘箱中烘1 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

4.5分析步骤

4.5.1 试料

称取样品0.10 g，精确到0.000 1g。

4.5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1将试料(4.5.1)置于150 ml烧杯中，用少里水润湿，加入10 ml盐酸(4.2.1)，盖上表面皿，于80℃~100 ℃水浴加热10 min以除去硫化氢，加入5 ml硝酸(4.2.2)，继续水浴溶解完全，取下冷却至室温，移入100 ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，澄清。按表1分取试液于相应的容量瓶中，按表1加入盐酸(4.2.1)，用水稀释至刻度，混匀。

表1 分取体积

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Hg  % | 分取体积  m | 测定体积  ml | 加盐酸(4.2.1)体积  ml |
| 0.000 1~0.001 | 10.0 | 50 | 2.5 |
| >0.001~0.01 | 5.0 | 100 | 5 |
| >0.01~0.12 | 1.0 | 250 | 12.5 |

4.5.4.2在原子荧光光谱仪上，以盐酸（4.2.3）为载流，硼氢化钾溶液(4.2.6)为还原剂，以汞空心阴极灯为激发光源，以试样空白溶液为参比，测量汞的荧光强度，从工作曲线上查出汞的浓度。

4.6 工作曲线的绘制

4.6.1移取0 mL、0.5 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL汞标准溶液(4.2.9)于一组100 mL容量瓶中，分别加入5 ml盐酸(4.2.1)，以水稀释至刻度，混匀，此标准溶液系列所对应的浓度为0 ng/ mL、0.5 ng/ mL、1.00 ng/ mL、2.00 ng/ mL、3.00 ng/ mL、4.00 ng/ mL、5.00 ng/ mL。用时现配。

4.6.2在与测量试样溶液相同的条件下，测量标准溶液系列（4.6.1）中汞的荧光强度，减去“零”浓度标准溶液的荧光强度。以汞浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.7分析结果计算

汞的含量以汞的质量分数计，数值以%表示，按式（1）计算：

…………………（1）

式中：

*——*自工作曲线上查得汞的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V*1——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V*2——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V*3——测定试液体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料质量，单位为克（g）。

当0.000 1≤*w*(Hg)<0.010时，所得结果表示至四位小数；当0.010≤*w*(Hg)<0.050时，所得结果表示至三位小数；当*w*(Hg)≥0.050时，所得结果表示至二位小数。

4.8精密度

4.8.1重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测试值，在表2给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表2采用线性内插法求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Hg /% | 0.00020 | 0.0014 | 0.0048 | 0.011 | 0.032 | 0.112 |
| *r*/% | 0.00006 | 0.0002 | 0.0007 | 0.002 | 0.004 | 0.012 |

4.8.2再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测试值，在表3给出的平均值范围内，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3采用线性内插法求得：

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Hg /% | 0.00020 | 0.0014 | 0.0048 | 0.011 | 0.032 | 0.112 |
| *R*/% | 0.00006 | 0.0002 | 0.0007 | 0.002 | 0.004 | 0.012 |

5 方法2固体进样直接法

5.1原理

在氧气（空气）气氛中，试样在分解炉中高温灼烧及催热热分解后，汞被原子化，汞蒸气用金汞齐富集或直接通过载气（空气/氧气）带入检测器，在波长253.7 nm 处测量汞的吸光度（峰高或峰面积），采用标准曲线法计算汞量。

5.2试剂与材料

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

5.2.1氧化钙（分析纯）：使用前于（800±10）℃灼烧1 h。

5.2.2硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

5.2.3硝酸 (1+19)。

5.2.4重铬酸钾溶液（10 g/L）：称取1g重铬酸钾溶于100 mL水中。

5.2.5汞标准贮存溶液（1000 μg/mL）：称取1.354 0g预先用五氧化二磷干燥24 h的二氯化汞，溶于少量水中，加入50 mL硝酸（5.2.2）、10 mL重铬酸钾溶液（5.2.4），转移到1 000 mL容量瓶中，并用水定容至刻度，混匀。或者直接使用有证标准溶液。

5.2.6汞标准溶液A（100 μg/mL）：准确移取10.00 mL汞标准贮存溶液（5.2.5）于100 mL的容量瓶中，加入1mL重铬酸钾溶液（5.2.4），用硝酸（5.2.3）定容，混匀。

5.2.7汞标准溶液B（10 μg/mL）：准确移取10.00 mL汞标准溶液A（5.2.6）于100 mL的容量瓶中，加入1 mL重铬酸钾溶液（5.2.4），用硝酸（5.2.3）定容，混匀。

5.2.8汞标准溶液C（1 μg/mL）：准确移取10.00 mL汞标准溶液B（5.2.7）于100 mL的容量瓶中，加入1 mL重铬酸钾溶液（5.2.4），用硝酸（5.2.3）定容，混匀。此溶液每毫升含汞1 μg。

5.2.9氧气（纯度不小于99.99％）。

5.3仪器

5.3.1测汞仪：仪器参数见附录A。

5.3.2 分析天平：分度值0.1 mg。

5.3.3 样品舟：石英或镍制，适合仪器使用，容积不小于150 μL。

5.4样品

5.4.1 样品粒度应小于100 μm。

5.4.2 样品于（60±5）℃干燥箱中保持2 h以上，置于干燥器中冷却至室温备用。

5.5分析步骤

5.5.1试样

使用天平（5.3.2）称取按表1称取样品（5.4），精确至0.000 1 g。

表1 试料质量

|  |  |
| --- | --- |
| μg /g | 试料质量  g |
| <10 | 0.1 |
| 10~20 | 0.05 |

5.5.2平行试验

平行做两次试验，取其平均值。

5.5.3测定

5.5.3.1仪器准备

试料的分解温度设定为800 ℃，其余参数参照附录A中给出的仪器测量条件进行设定。

5.5.3.2空白测定

试料在测定前应对仪器及样品舟进行空白测定，即在不进行试料测定的情况下测定至空白值满足仪器规定的要求。

5.5.3.3试料测定

将试料（5.5.1）置于样品舟中，在测汞仪（5.3.1）上，于波长253.7 nm 处测定试料中汞的吸光度，从工作曲线中读取试料中汞的含量。在测定汞含量高的试料后应重做空白测定至满足要求。

注：使汞化型直接测汞仪时，可在样品舟中加入约0.05 g氧化钙（5.2.1）与试样混匀，再覆盖约0.05 g氧化钙后测定，用于降低含单质或还原态硫试样对仪器的影响。

5.5.4 工作曲线绘制

5.5.4.1 分别移取汞标准溶液C（5.2.8）0 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL，汞标准溶液B（5.2.7）2.00 mL、3.00 mL、10.00 mL，汞标准溶液A（5.2.6）2.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL于一组100 mL容量瓶中，分别加入1 mL重铬酸钾溶液（5.2.4），用硝酸（5.2.3）稀释至刻度，混匀。得到汞浓度分别为0 μg/mL，0.02 μg/mL，0.05 μg/mL，0.1 μg/mL，0.2 μg/mL，0.3 μg/mL，0.50 μg/mL，1.00 μg/mL，2.00 μg/mL，5.00 μg/mL，8.00 μg/mL，10.00 μg/mL系列标准工作溶液。

5.5.4.2 按照浓度由低到高的顺序，分别移取100 μL汞标准工作溶液于样品舟中，在测汞仪上测量汞的吸光度。每个标准工作溶液重复测量2次，取其平均值，以相应汞的质量（ng）为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

注：可根据仪器吸收池测量范围配制合适浓度的汞标准工作溶液。

* 1. 结果计算

汞的含量以质量分数*w*Hg计，数值以μg /g表示，按公式(1)计算：

式中：

*m*—— 从标准曲线上查得的汞的质量，单位为纳克（ng）；

*m*0——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果取两次测定的平均值。

当计算结果≥1μg /g时，保留至小数点后一位；当计算结果＜1μg /g时，保留至小数点后两位。

5.7 精密度

由12个实验室对8个水平的试样进行方法精密度试验，结果见表2。

表2 方法精密度

单位为微克每克

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 水平范围 | 重复性限*r* | 再现性限*R* |
| Hg | 0.15 ~ 20.0 | *r*= 0.065 1 *m* + 0.014 1 | *R* =0.079 9 *m*+ 0.075 4 |
| 注：*m*为两次测定结果的平均值。 | | | |

6 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

*——* 试验对象；

*——* 本文件编号；

*——* 所使用的方法；

*——* 分析结果及其表示；

*——* 与基本分析步骤的差异；

*——* 测定中观察的异常现象；

*——* 试验日期。

1. （资料性）

直接测汞仪推荐的仪器参数

ICS 77.120.30

H 13

A.1汞齐化型固体进样直接测汞仪测定混合铅锌精矿中汞含量推荐的测量条件如表A.1所示：

表A.1 仪器测量条件

|  |  |
| --- | --- |
| 干燥温度 ( ℃ ) | 200 |
| 干燥时间 ( s ) | 60 |
| 分解温度 ( ℃) | 800 |
| 分解时间 ( s) | 180 |
| 催化管加热温度 ( ℃ ) | 615 |
| 驱气吹扫管路时间 ( s ) | 60 |
| 齐化管加热温度 ( ℃ ) | 900 |
| 齐化管加热时间 ( s ) | 12 |
| 信号记录 ( s ) | 30 |
| 载气流量 ( mL/min ) | 200 |

A.2 赛曼型固体进样直接测汞仪测定混合铅锌精矿中汞含量推荐的测量条件如表A.2所示：

表A.2 仪器测量条件

|  |  |
| --- | --- |
| 热解炉程序升温时间 ( s ) | 600 |
| 光学池温度 ( ℃) | 750 |
| 载气（空气）流量 ( L/min ) | 3.0 |

附录B

(资料性）

精密度试验原始数据

原子荧光精密度数据是在2023年由13家实验室对5个不同水平汞含量的样品进行共同试验确定的，每个实验室对每个水平的汞含量在重复性条件下独立测定11次。精密度试验结果的原始数据见表A。

表B 精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 水平数 | WAs/ % | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1# | 0.000238 | 0.000205 | 0.000223 | 0.000204 | 0.000207 | 0.000196 | 0.000192 | 0.000225 | 0.000219 | 0.000232 | 0.000214 |
| 2# | 0.00138 | 0.00135 | 0.00151 | 0.00137 | 0.00145 | 0.00143 | 0.00148 | 0.00132 | 0.00142 | 0.0015 | 0.00136 |
| 3# | 0.00507 | 0.00489 | 0.00493 | 0.0049 | 0.00472 | 0.00477 | 0.00474 | 0.00503 | 0.00473 | 0.00519 | 0.00489 |
| 4# | 0.01035 | 0.01031 | 0.01065 | 0.01184 | 0.01171 | 0.01121 | 0.01089 | 0.01021 | 0.01092 | 0.01088 | 0.01062 |
| 5# | 0.1092 | 0.1073 | 0.1099 | 0.113 | 0.1125 | 0.1189 | 0.12 | 0.1201 | 0.1196 | 0.1099 | 0.1165 |
| 2 | 1# | 0.0004 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0004 | 0.0004 |  |  |  |  |
| 2# | 0.00127 | 0.00135 | 0.00142 | 0.00149 | 0.00132 | 0.0014 | 0.0015 |  |  |  |  |
| 3# | 0.00444 | 0.00399 | 0.00446 | 0.0045 | 0.00472 | 0.0043 | 0.00459 |  |  |  |  |
| 4# | 0.0129 | 0.0125 | 0.0128 | 0.0125 | 0.0116 | 0.0125 | 0.013 |  |  |  |  |
| 5# | 0.108 | 0.124 | 0.124 | 0.108 | 0.104 | 0.11 | 0.119 |  |  |  |  |
| 3 | 1# | 0.0002 | 0.000221 | 0.000236 | 0.000227 | 0.000225 | 0.000238 | 0.000216 |  |  |  |  |
| 2# | 0.0013 | 0.00126 | 0.00139 | 0.00123 | 0.00131 | 0.00141 | 0.00121 |  |  |  |  |
| 3# | 0.00531 | 0.00502 | 0.00531 | 0.00547 | 0.00546 | 0.00547 | 0.00556 |  |  |  |  |
| 4# | 0.0111 | 0.0115 | 0.0114 | 0.011 | 0.0121 | 0.0111 | 0.0111 |  |  |  |  |
| 5# | 0.106 | 0.114 | 0.105 | 0.11 | 0.106 | 0.104 | 0.115 |  |  |  |  |
| 4 | 1# | 0.00039 | 0.00037 | 0.00039 | 0.00039 | 0.00036 | 0.00037 | 0.00035 | 0.00035 | 0.00039 | 0.00036 | 0.00036 |
| 2# | 0.0016 | 0.0017 | 0.0015 | 0.0015 | 0.0016 | 0.0015 | 0.0017 | 0.0016 | 0.0016 | 0.0015 | 0.0015 |
| 3# | 0.0042 | 0.0047 | 0.0045 | 0.0046 | 0.0042 | 0.0047 | 0.0043 | 0.0041 | 0.0043 | 0.0042 | 0.0042 |
| 4# | 0.013 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.013 | 0.012 | 0.012 | 0.011 | 0.012 | 0.012 |
| 5# | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |
| 5 | 1# | 0.00015 | 0.00013 | 0.00014 | 0.00015 | 0.00015 | 0.00015 | 0.00015 | 0.00015 | 0.00015 | 0.00015 | 0.00015 |
| 2# | 0.0014 | 0.0016 | 0.0015 | 0.0015 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0015 | 0.0015 | 0.0015 | 0.0015 | 0.0015 |
| 3# | 0.0051 | 0.0053 | 0.0052 | 0.0055 | 0.0051 | 0.0053 | 0.0055 | 0.0055 | 0.0051 | 0.005 | 0.0049 |
| 4# | 0.0104 | 0.0106 | 0.0111 | 0.0118 | 0.0102 | 0.0112 | 0.0105 | 0.0108 | 0.0107 | 0.0108 | 0.0105 |
| 5# | 0.0988 | 0.1144 | 0.1108 | 0.1176 | 0.1095 | 0.1121 | 0.1168 | 0.1074 | 0.1053 | 0.1127 | 0.1092 |
| 6 | 1# | 0.00031 | 0.00031 | 0.00032 | 0.00031 | 0.00032 | 0.00032 | 0.00031 | 0.00031 | 0.0003 | 0.00032 | 0.00031 |
| 2# | 0.00125 | 0.00127 | 0.00126 | 0.00126 | 0.00126 | 0.00127 | 0.00128 | 0.00127 | 0.00125 | 0.00125 | 0.00126 |
| 3# | 0.00414 | 0.00399 | 0.00403 | 0.00398 | 0.00394 | 0.004 | 0.00392 | 0.00408 | 0.00403 | 0.00392 | 0.00405 |
| 4# | 0.0112 | 0.0115 | 0.0117 | 0.0114 | 0.0115 | 0.0114 | 0.0114 | 0.0113 | 0.0115 | 0.0115 | 0.0114 |
| 5# | 0.095 | 0.094 | 0.091 | 0.093 | 0.092 | 0.093 | 0.093 | 0.092 | 0.093 | 0.092 | 0.093 |
| 7 | 1# | 0.000333 | 0.000354 | 0.000325 | 0.000315 | 0.000361 | 0.00033 | 0.000304 | 0.000326 | 0.000318 | 0.000321 | 0.000346 |
| 2# | 0.00136 | 0.00135 | 0.00141 | 0.00132 | 0.0014 | 0.00134 | 0.00134 | 0.00133 | 0.00131 | 0.00143 | 0.00143 |
| 3# | 0.00446 | 0.00477 | 0.00487 | 0.00431 | 0.00461 | 0.00469 | 0.00455 | 0.0044 | 0.00453 | 0.00447 | 0.00447 |
| 4# | 0.0111 | 0.0107 | 0.0107 | 0.0116 | 0.0118 | 0.0114 | 0.0116 | 0.0115 | 0.0122 | 0.0118 | 0.0109 |
| 5# | 0.119 | 0.117 | 0.111 | 0.11 | 0.118 | 0.117 | 0.121 | 0.117 | 0.117 | 0.111 | 0.112 |
| 8 | 1# | 0.000237 | 0.000278 | 0.000293 | 0.000269 | 0.000291 | 0.000201 | 0.000243 | 0.000261 | 0.000216 | 0.000287 | 0.000254 |
| 2# | 0.00127 | 0.0015 | 0.00158 | 0.00124 | 0.00129 | 0.00136 | 0.00165 | 0.00161 | 0.00126 | 0.00144 | 0.00163 |
| 3# | 0.00463 | 0.00585 | 0.00379 | 0.00434 | 0.00621 | 0.00711 | 0.00742 | 0.00546 | 0.00672 | 0.00593 | 0.00417 |
| 4# | 0.00948 | 0.01261 | 0.01062 | 0.00963 | 0.01375 | 0.01146 | 0.01199 | 0.01043 | 0.01365 | 0.00917 | 0.01067 |
| 5# | 0.0994 | 0.0997 | 0.1261 | 0.1146 | 0.0948 | 0.0904 | 0.1105 | 0.1303 | 0.1137 | 0.1009 | 0.0989 |
| 9 | 1# | 0.000134 | 0.000133 | 0.000133 | 0.000145 | 0.000132 | 0.00014 | 0.000137 | 0.000134 | 0.000132 | 0.000145 | 0.00014 |
| 2# | 0.00151 | 0.00133 | 0.00127 | 0.00133 | 0.00145 | 0.00131 | 0.00139 | 0.00136 | 0.0015 | 0.00149 | 0.00148 |
| 3# | 0.00441 | 0.00446 | 0.00444 | 0.00441 | 0.00554 | 0.00491 | 0.00547 | 0.00448 | 0.00425 | 0.00448 | 0.00467 |
| 4# | 0.01233 | 0.01148 | 0.01235 | 0.01089 | 0.01287 | 0.01052 | 0.01042 | 0.0102 | 0.01018 | 0.01005 | 0.01009 |
| 5# | 0.1061 | 0.1078 | 0.1075 | 0.107 | 0.1078 | 0.1009 | 0.1045 | 0.1072 | 0.1065 | 0.1085 | 0.1088 |
| 10 | 1# | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 |
| 2# | 0.0012 | 0.0011 | 0.0013 | 0.0012 | 0.0017 | 0.0016 | 0.0014 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0016 | 0.0015 |
| 3# | 0.0048 | 0.0042 | 0.0041 | 0.0049 | 0.0044 | 0.0048 | 0.0043 | 0.0047 | 0.0043 | 0.0047 | 0.0043 |
| 4# | 0.011 | 0.008 | 0.01 | 0.01 | 0.011 | 0.011 | 0.01 | 0.01 | 0.011 | 0.011 | 0.01 |
| 5# | 0.1 | 0.1 | 0.11 | 0.11 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.09 | 0.09 | 0.09 |
| 11 | 1# | 0.000238 | 0.000244 | 0.000278 | 0.000309 | 0.000253 | 0.000316 | 0.000262 | 0.00028 | 0.00026 | 0.000285 | 0.000297 |
| 2# | 0.00132 | 0.00129 | 0.00133 | 0.00123 | 0.00137 | 0.00142 | 0.00127 | 0.00134 | 0.00131 | 0.0014 | 0.00125 |
| 3# | 0.00432 | 0.00406 | 0.00472 | 0.00451 | 0.00473 | 0.00485 | 0.00411 | 0.00414 | 0.00448 | 0.0049 | 0.00482 |
| 4# | 0.0114 | 0.011 | 0.0113 | 0.0111 | 0.0105 | 0.0117 | 0.0112 | 0.0107 | 0.0104 | 0.0109 | 0.0116 |
| 5# | 0.112 | 0.118 | 0.116 | 0.11 | 0.107 | 0.113 | 0.105 | 0.117 | 0.112 | 0.115 | 0.102 |
| 12 | 1# | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 |
| 2# | 0.0013 | 0.0013 | 0.0012 | 0.0012 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0012 | 0.0012 | 0.0012 | 0.0012 | 0.0012 |
| 3# | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006 |
| 4# | 0.011 | 0.011 | 0.01 | 0.01 | 0.011 | 0.011 | 0.01 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.011 |
| 5# | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |
| 13 | 1# | 0.00029 | 0.00028 | 0.0003 | 0.00031 | 0.0003 | 0.00029 | 0.00029 | 0.00028 | 0.00029 | 0.0003 | 0.00028 |
| 2# | 0.0013 | 0.0014 | 0.0014 | 0.0014 | 0.0013 | 0.0013 | 0.0014 | 0.0014 | 0.0014 | 0.0013 | 0.0014 |
| 3# | 0.0046 | 0.0047 | 0.0048 | 0.0047 | 0.0049 | 0.0048 | 0.005 | 0.0049 | 0.005 | 0.0049 | 0.0051 |
| 4# | 0.0092 | 0.0095 | 0.0095 | 0.0096 | 0.0096 | 0.0095 | 0.0097 | 0.0093 | 0.0092 | 0.0093 | 0.0094 |
| 5# | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |

附录C

(资料性）

原子荧光光谱法精密度试验原始数据

固体进样法精密度数据是在2023年由12家实验室对8个不同水平砷含量的样品进行共同试验确定的，每个实验室对每个水平的砷含量在重复性条件下独立测定11次。精密度试验结果的原始数据见表C。

表C 精密度试验原始数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 i | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| 1 | 0.171 | 0.425 | 1.31 | 1.86 | 4.28 | 8.68 | 13.99 | 18.36 |
| 0.165 | 0.461 | 1.29 | 1.89 | 4.23 | 8.39 | 13.78 | 18.54 |
| 0.182 | 0.435 | 1.28 | 2.07 | 4.31 | 8.75 | 13.87 | 19.09 |
| 0.181 | 0.429 | 1.33 | 2.05 | 4.57 | 8.81 | 14.37 | 19.67 |
| 0.162 | 0.458 | 1.34 | 1.87 | 4.27 | 8.76 | 14.03 | 19.67 |
| 0.170 | 0.446 | 1.32 | 1.91 | 4.46 | 9.47 | 14.52 | 19.03 |
| 0.165 | 0.446 | 1.40 | 1.95 | 4.23 | 8.39 | 14.21 | 19.73 |
| 0.167 | 0.453 | 1.29 | 1.88 | 4.41 | 9.51 | 14.33 | 19.52 |
| 0.170 | 0.437 | 1.29 | 2.15 | **4.72** | 8.61 | 14.68 | 19.58 |
| 0.168 | 0.442 | 1.32 | 2.02 | 4.59 | 8.94 | 14.57 | 19.89 |
| 0.172 | 0.400 | 1.31 | 2.06 | 4.66 | 8.67 | 14.87 | 19.18 |
| 2 | 0.192 | 0.535 | 1.44 | 2.05 | 4.39 | 8.78 | 13.85 | 19.09 |
| 0.194 | 0.529 | 1.42 | 2.08 | 4.32 | 8.82 | 13.99 | 18.88 |
| 0.198 | 0.553 | 1.45 | 2.03 | 4.43 | 8.53 | 14.03 | 19.27 |
| 0.195 | 0.556 | 1.48 | 2.06 | 4.49 | 8.69 | 13.90 | 19.15 |
| 0.199 | 0.547 | 1.46 | 2.01 | 4.42 | 8.42 | 14.21 | 18.73 |
| 0.192 | 0.539 | 1.49 | 2.00 | 4.47 | 8.60 | 14.11 | 18.96 |
| 0.201 | 0.550 | 1.51 | 1.95 | 4.48 | 8.77 | 14.05 | 19.21 |
| 0.199 | 0.533 | 1.43 | 1.99 | 4.45 | 8.83 | 13.81 | 19.66 |
| 0.197 | 0.544 | 1.48 | 2.03 | 4.50 | 8.55 | 13.98 | 19.78 |
| 0.200 | 0.528 | 1.50 | 2.06 | 4.38 | 8.39 | 14.26 | 18.86 |
| 0.182 | 0.541 | 1.41 | 2.08 | 4.17 | 8.08 | 14.47 | 20.88 |
| 3 | 0.193 | 0.502 | 1.41 | 1.98 | 4.11 | 8.56 | 14.06 | 18.47 |
| 0.214 | 0.500 | 1.45 | 1.93 | 4.09 | 8.02 | 14.28 | 19.18 |
| 0.195 | 0.542 | 1.42 | 2.01 | 4.18 | 8.10 | 14.68 | 19.32 |
| 0.183 | 0.486 | 1.45 | 2.00 | 4.31 | 8.14 | 14.06 | 20.50 |
| 0.192 | 0.504 | 1.47 | 1.91 | 4.23 | 8.54 | 14.47 | 18.45 |
| 0.194 | 0.467 | 1.45 | 1.93 | 4.28 | 8.72 | 13.77 | 19.10 |
| 0.202 | 0.502 | 1.48 | 2.00 | 4.31 | 8.56 | 13.70 | 19.35 |
| 0.214 | 0.551 | 1.50 | 1.95 | 4.23 | 8.60 | 14.28 | 18.22 |
| 0.183 | 0.542 | 1.48 | 1.99 | 4.11 | 8.14 | 14.05 | 18.40 |
| 0.192 | 0.489 | 1.49 | 2.02 | 4.17 | 8.25 | 14.17 | 19.73 |
| 0.195 | 0.511 | 1.46 | 1.98 | 4.20 | 8.34 | 14.18 | 19.24 |
| 4 | 0.191 | 0.531 | 1.49 | 1.99 | 4.35 | 8.99 | 13.74 | 18.67 |
| 0.192 | 0.505 | 1.51 | 1.96 | 4.63 | 8.75 | 14.15 | 18.48 |
| 0.194 | 0.497 | 1.51 | 1.99 | 4.37 | 8.89 | 14.08 | 18.32 |
| 0.199 | 0.505 | 1.53 | 2.01 | 4.38 | 8.76 | 14.05 | 18.66 |
| 0.191 | 0.471 | 1.52 | 2.02 | 4.33 | 8.62 | 14.23 | 18.27 |
| 0.192 | 0.490 | 1.51 | 2.03 | 4.41 | 8.88 | 14.20 | 18.60 |
| 0.192 | 0.488 | 1.51 | 1.90 | 4.35 | 8.22 | 14.22 | 18.41 |
| 0.187 | 0.512 | 1.52 | 1.99 | 4.41 | 8.76 | 14.20 | 18.66 |
| 0.183 | 0.522 | 1.51 | 1.96 | 4.42 | 8.52 | 14.21 | 18.78 |
| 0.213 | 0.514 | 1.53 | 2.01 | 4.37 | 8.22 | 14.31 | 18.98 |
| 0.193 | 0.498 | 1.48 | 2.05 | 4.36 | 8.65 | 14.10 | 19.21 |
| 5 | 0.166 | 0.477 | 1.45 | 2.08 | 4.40 | 8.96 | 14.59 | 18.24 |
| 0.161 | 0.511 | 1.46 | 2.10 | 4.39 | 8.85 | 14.25 | 18.76 |
| 0.162 | 0.472 | 1.47 | 2.14 | 4.43 | 8.85 | 14.20 | 18.81 |
| 0.159 | 0.450 | 1.48 | 2.13 | 4.44 | 9.04 | 14.51 | 18.63 |
| 0.166 | 0.489 | 1.49 | 2.08 | 4.42 | 9.21 | 15.16 | 19.25 |
| 0.167 | 0.498 | 1.52 | 2.09 | 4.41 | 8.71 | 14.72 | 18.60 |
| 0.170 | 0.457 | 1.49 | 2.17 | 4.37 | 8.82 | 14.43 | 18.33 |
| 0.163 | 0.448 | 1.46 | 2.10 | 4.37 | 9.03 | 15.36 | 18.48 |
| 0.160 | 0.453 | 1.50 | 2.16 | 4.40 | 9.22 | 15.07 | 18.96 |
| 0.162 | 0.470 | 1.53 | 2.09 | 4.38 | 8.84 | 14.02 | 18.50 |
| 0.158 | 0.441 | 1.50 | 2.17 | 4.41 | 8.75 | 14.62 | 18.64 |
| 6 | 0.205 | 0.556 | 1.46 | 2.09 | 4.36 | 8.69 | 13.92 | 19.21 |
| 0.200 | 0.562 | 1.52 | 2.00 | 4.41 | 8.81 | 14.15 | 20.30 |
| 0.198 | 0.571 | 1.48 | 2.15 | 4.50 | 8.47 | 14.21 | 19.54 |
| 0.195 | 0.559 | 1.55 | 2.03 | 4.47 | 9.12 | 14.18 | 18.87 |
| 0.201 | 0.560 | 1.50 | 2.08 | 4.39 | 9.08 | 13.94 | 19.08 |
| 0.209 | 0.566 | 1.47 | 2.01 | 4.42 | 8.45 | 14.07 | 19.03 |
| 0.212 | 0.568 | 1.56 | 2.10 | 4.53 | 8.59 | 14.16 | 19.16 |
| 0.202 | 0.565 | 1.52 | 2.13 | 4.48 | 9.16 | 14.35 | 20.01 |
| 0.197 | 0.539 | 1.57 | 2.07 | 4.54 | 8.79 | 14.33 | 19.18 |
| 0.204 | 0.542 | 1.48 | 2.05 | 4.46 | 8.66 | 13.88 | 20.19 |
| 0.201 | 0.533 | 1.51 | 2.11 | 4.54 | 8.44 | 14.07 | 18.69 |
| 7 | 0.174 | 0.480 | 1.60 | 2.14 | 4.16 | 9.58 | 14.88 | 19.32 |
| 0.188 | 0.556 | 1.58 | 2.19 | 4.21 | 8.88 | 15.16 | 19.69 |
| 0.186 | 0.484 | 1.61 | 2.16 | 4.08 | 9.04 | 14.74 | 19.03 |
| 0.179 | 0.517 | 1.52 | 2.09 | 4.10 | 9.15 | 14.70 | 18.69 |
| 0.193 | 0.511 | 1.54 | 2.22 | 4.06 | 8.68 | 14.44 | 19.01 |
| 0.185 | 0.446 | 1.60 | 2.08 | 4.07 | 9.13 | 14.63 | 18.82 |
| 0.201 | 0.511 | 1.57 | 2.24 | 4.21 | 8.76 | 14.37 | 19.47 |
| 0.188 | 0.477 | 1.63 | 2.17 | 4.16 | 8.84 | 14.98 | 18.95 |
| 0.196 | 0.503 | 1.56 | 2.11 | 4.10 | 9.10 | 14.69 | 19.12 |
| 0.179 | 0.516 | 1.49 | 2.12 | 4.16 | 9.15 | 14.90 | 19.30 |
| 0.192 | 0.492 | 1.55 | 2.17 | 4.09 | 8.96 | 14.54 | 18.98 |
| 8 | 0.191 | 0.583 | 1.59 | 2.05 | 4.51 | 8.74 | 13.90 | 19.90 |
| 0.173 | 0.566 | 1.57 | 2.04 | 4.33 | 8.91 | 13.80 | 20.60 |
| 0.186 | 0.563 | 1.62 | 2.01 | 4.48 | 8.77 | 14.40 | 20.40 |
| 0.178 | 0.557 | 1.55 | 2.11 | 4.38 | 8.69 | 13.90 | 19.80 |
| 0.183 | 0.588 | 1.66 | 2.06 | 4.25 | 8.98 | 13.70 | 19.70 |
| 0.172 | 0.607 | 1.53 | 1.97 | 4.31 | 8.91 | 14.30 | 20.20 |
| 0.177 | 0.567 | 1.64 | 2.05 | 4.35 | 8.94 | 14.10 | 19.00 |
| 0.173 | 0.574 | 1.67 | 2.01 | 4.37 | 8.52 | 13.80 | 20.50 |
| 0.184 | 0.586 | 1.64 | 2.08 | 4.33 | 8.97 | 14.10 | 20.30 |
| 0.174 | 0.573 | 1.56 | 2.06 | 4.29 | 8.71 | 13.70 | 19.70 |
| 0.179 | 0.556 | 1.58 | 1.98 | 4.16 | 9.15 | 13.90 | 20.80 |
| 9 | 0.184 | 0.501 | 1.42 | 2.09 | 4.29 | 8.52 | 14.44 | 18.92 |
| 0.171 | 0.497 | 1.48 | 2.03 | 4.25 | 8.57 | 14.61 | 19.19 |
| 0.174 | 0.491 | 1.41 | 2.04 | 4.24 | 8.47 | 14.62 | 19.77 |
| 0.181 | 0.499 | 1.47 | 2.05 | 4.20 | 8.50 | 14.53 | 19.44 |
| 0.179 | 0.490 | 1.47 | 2.05 | 4.29 | 8.58 | 14.47 | 19.53 |
| 0.174 | 0.489 | 1.49 | 2.04 | 4.26 | 9.06 | 14.49 | 19.27 |
| 0.178 | 0.492 | 1.42 | 2.04 | 4.27 | 8.73 | 14.53 | 19.47 |
| 0.173 | 0.497 | 1.49 | 2.01 | 4.29 | 8.59 | 14.55 | 19.36 |
| 0.175 | 0.493 | 1.49 | 2.09 | 4.21 | 8.72 | 14.62 | 19.07 |
| 0.177 | 0.495 | 1.46 | 2.02 | 4.25 | 8.77 | 14.58 | 18.98 |
| 0.176 | 0.493 | 1.44 | 2.01 | 4.27 | 8.56 | 14.42 | 19.29 |
| 10 | 0.205 | 0.522 | 1.56 | 2.16 | 4.57 | 8.89 | 14.11 | 18.92 |
| 0.200 | 0.509 | 1.56 | 2.04 | 4.74 | 8.62 | 13.93 | 19.33 |
| 0.198 | 0.513 | 1.56 | 2.09 | 4.49 | 8.69 | 14.08 | 19.01 |
| 0.202 | 0.507 | 1.57 | 2.12 | 4.44 | 8.77 | 14.19 | 19.43 |
| 0.196 | 0.503 | 1.59 | 2.23 | 4.58 | 8.41 | 14.02 | 18.98 |
| 0.211 | 0.516 | 1.48 | 2.25 | 4.42 | 8.56 | 13.99 | 19.08 |
| 0.206 | 0.525 | 1.53 | 2.08 | 4.68 | 8.85 | 14.22 | 19.35 |
| 0.201 | 0.507 | 1.51 | 2.18 | 4.46 | 8.72 | 14.15 | 19.24 |
| 0.215 | 0.530 | 1.58 | 2.22 | 4.68 | 8.59 | 14.06 | 19.06 |
| 0.199 | 0.506 | 1.56 | 2.23 | 4.55 | 8.47 | 14.28 | 19.47 |
| 0.207 | 0.527 | 1.48 | 2.23 | 4.46 | 8.64 | 14.13 | 19.36 |
| 11 | 0.168 | 0.493 | 1.46 | 2.04 | 4.28 | 8.53 | 14.01 | 19.63 |
| 0.165 | 0.501 | 1.50 | 2.13 | 4.23 | 8.52 | 14.11 | 19.63 |
| 0.173 | 0.483 | 1.52 | 2.04 | 4.21 | 8.55 | 14.16 | 19.61 |
| 0.179 | 0.492 | 1.44 | 2.00 | 4.35 | 8.47 | 14.10 | 19.57 |
| 0.169 | 0.491 | 1.52 | 2.01 | 4.30 | 8.56 | 14.03 | 19.52 |
| 0.181 | 0.506 | 1.49 | 2.12 | 4.28 | 8.50 | 13.99 | 19.51 |
| 0.169 | 0.483 | 1.51 | 2.05 | 4.30 | 8.59 | 14.10 | 19.62 |
| 0.186 | 0.493 | 1.50 | 2.01 | 4.24 | 8.46 | 13.96 | 19.67 |
| 0.173 | 0.489 | 1.48 | 2.09 | 4.27 | 8.47 | 14.07 | 19.54 |
| 0.174 | 0.500 | 1.43 | 2.11 | 4.22 | 8.47 | 14.05 | 19.55 |
| 0.172 | 0.486 | 1.53 | 2.13 | 4.34 | 8.54 | 14.11 | 19.60 |
| 12 | 0.201 | 0.559 | 1.50 | 2.08 | 4.44 | 9.14 | 14.00 | 18.63 |
| 0.202 | 0.584 | 1.55 | 2.12 | 4.50 | 8.52 | 13.82 | 19.09 |
| 0.200 | 0.567 | 1.50 | 2.09 | 4.47 | 8.55 | 14.24 | 19.33 |
| 0.221 | 0.533 | 1.54 | 2.13 | 4.53 | 8.65 | 14.73 | 20.37 |
| 0.192 | 0.523 | 1.49 | 2.04 | 4.52 | 8.56 | 14.38 | 19.58 |
| 0.205 | 0.539 | 1.52 | 2.08 | 4.49 | 8.67 | 14.21 | 19.36 |
| 0.201 | 0.528 | 1.49 | 2.10 | 4.38 | 8.48 | 14.02 | 19.23 |
| 0.204 | 0.565 | 1.50 | 2.08 | 4.46 | 9.06 | 13.85 | 18.69 |
| 0.202 | 0.543 | 1.52 | 2.14 | 4.54 | 8.53 | 14.21 | 19.18 |
| 0.200 | 0.539 | 1.54 | 2.05 | 4.53 | 8.63 | 14.38 | 19.35 |
| 0.201 | 0.546 | 1.47 | 2.06 | 4.43 | 8.70 | 14.30 | 20.32 |