|  |
| --- |
| ICS 77.120.60CCS H13 |

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 461.4—202X

代替YS/T 461.4—2013

混合铅锌精矿化学分析方法

第4部分：砷含量的测定

碘滴定法和原子荧光光谱法

Methods for chemical analysis of lead zinc bulk concentrates—

Part 4: Determination of arsenic content—

Iodimetricic method and atomic fluorescence spectrometry

|  |
| --- |
| （送审稿） |
|  |

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部  发布

前  言

本部分按照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》给出的规则起草。

本文件是YS/T461《混合铅锌精矿化学分析方法》的第4部分。YS/T461已经发布了以下部分；

—第1部分：铅量与锌量的测定沉淀分离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：铜含量的测定火焰原子吸收光谱法和碘量法；

—第9部分：银和金含量的测定火焰原子吸收光谱法和火试金法；

—第10部分：金量与银量的测定火试金法；

—第11部分：砷、铋、镉、钴、铜、镍、锑含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本部分代替YS/T 461.4-2013《混合铅锌精矿化学分析方法 第4部分：砷量的测定 碘滴定法》与YS/T 461.4-2013相比，主要变化如下：

1. 更改了测定范围，由“0.10%～1.00%”改为“方法1测定范围：0.10%～2.00%；方法2测定范围：0.0050%～1.00%”；
2. 更改了过滤条件，由“脱脂棉过滤”改为“脱脂棉加滤纸浆过滤”；
3. 增加了方法2 原子荧光光谱法。

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/TC243)提出并归口。

本文件方法1起草单位：中金岭南有色金属股份有限公司、云南云铜锌业股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、长沙矿冶院检测技术有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、连云港海关综合技术中心、白银有色集团股份有限公司。

本文件方法1主要起草人：林叶、左红毅、乔柱、江敏敏、艾显文、冯祺、魏雅娟、姜润生、唐莉福、吕长宽、王利亮、胡瑞芬、李志辉、漆欢、常庆瑞、姚璎芷、姚应锋、方彦霞。

本文件方法2起草单位：北矿检测技术股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、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、广西壮族自治区分析测试研究中心、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、株洲冶炼集团股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、紫金铜业有限公司、防城海关综合技术服务中心、葫芦岛锌业股份有限公司、白银有色集团技术中心。

本文件方法2主要起草人：罗海霞、陈殿耿、阮桂色、林叶、陈兰、陈祝炳、班雁华、魏雅娟、江敏敏、曾静、潘炜燕、姜润生、黄一凡、阮雄杰、谢喜清、严鹏、侯慧 、黄路路、蒋作昌、李冬梅、王源瑞、余昉、雷素函、王洋、黄翰便、罗明贵、孙博、孙帅楠、李野。

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

—2003年首次发布为YS/T 461.4-2003，2013年第一次修订，本次是第二次修订。

引言

自然界中铅锌常与多种金属伴生在一起，由于现代选矿技术的局限性，多以生产混合铅锌精矿为产品。YS/T 461《混合铅锌精矿化学分析方法》描述了混合铅锌精矿中各元素含量的化学分析方法，旨在满足混合铅锌精矿国内外贸易。

YS/T 461由11个部分组成：

—第1部分：铅量与锌量的测定 沉淀分离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：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法；

—第9部分：银和金含量的测定 火焰原子吸收光谱法和火试金法；

—第10部分：金量与银量的测定火试金法；

—第11部分：砷、铋、镉、钴、铜、镍、锑含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

砷作为混合铅锌精矿中最主要的有害元素之一，对人体的危害很大，为了满足绿色环保的社会需求，建立一套准确、快速、先进、高效的砷测定标准分析方法，对我国混合铅锌精矿生产、加工和产品进出口贸易有着重要意义。

混合铅锌精矿化学分析方法

第4部分：砷含量的测定

碘滴定法和原子荧光光谱法

1范围

本文件描述了混合铅锌精矿中砷含量的测定方法。

本文件适用于混合铅锌精矿中砷含量的测定，方法1 碘滴定法测定范围：0.10%～2.00%；方法2 原子荧光光谱法测定范围：0.0050%～1.00%。

2规范性引用文件

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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170数值修约规则与极限数值的表示和判定

3术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4方法1：碘滴定法

4.1 方法原理

试料以硝酸、硫酸分解，硫酸冒烟除去氮的氧化物，在盐酸（1+1）介质中，用次亚磷酸钠将砷还原为单质砷，过滤，与共存元素分离。在碳酸氢钠弱碱性介质中，用过量的碘标准滴定溶液溶解单质砷，加入一定体积过量的亚砷酸钠溶液与剩余的碘标准滴定溶液反应，再以淀粉为指示剂，用碘标准滴定溶液滴定过量的亚砷酸钠溶液，根据消耗碘标准滴定溶液与亚砷酸钠溶液的体积计算砷的含量。

4.2试剂

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

水。

4.2.1 次亚磷酸钠

4.2.2 碳酸氢钠

4.2.3 硝酸（ρ1.42g/mL）

4.2.4 硫酸（ρ1.84g/mL）

4.2.5 盐酸（ρ1.19g/mL）

4.2.6 盐酸(1+1)

4.2.7 硫酸(1+3)

4.2.8 硫酸铜溶液(50 g/L)

4.2.9 氯化亚锡溶液(100 g/L)

4.2.10 次亚磷酸钠洗液(5 g/L),用时现配

4.2.11 氯化铵洗液(50 g/L)

4.2.12酒石酸溶液（250g/L）

4.2.13 碘标准滴定溶液

a）配制：称取6.4g碘、20.0g碘化钾于400mL烧杯中，加入200mL水，搅拌溶解完全，过滤于1000mL棕色容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。放置一周后标定。

b）标定：称取0.060g(精确至0.0001g)三氧化二砷(预先在105℃±5℃烘1h，置于干燥器中冷却至室温)于250mL烧杯中，加入0.5 g氢氧化钠、50mL水，低温加热溶解完全，取下冷却。加1滴酚酞指示剂（4.2.15），滴加硫酸(4.2.7)至红色刚褪，加3g碳酸氢钠（4.2.2）、5mL淀粉指示剂（4.2.16）,用碘标准滴定溶液滴定至溶液变为蓝色为终点.随同标定做空白试验。

按式（1）计算碘标准滴定溶液的实际浓度：

c=……………………………………(1)

*c*——碘标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每毫升（moL/mL）；

*m*1——基准物三氧化二砷的质量，单位为克（g）

*v*1——标定时,滴定基准物三氧化二砷所消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*v*0——标定时，空白溶液所消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

197.84——基准物三氧化二砷的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/ moL）。

平行标定四份，测定值保留四位有效数字，其极差值不大于1×10-7moL/mL时，取其平均值。否则重新标定。

4.2.14 亚砷酸钠标准溶液

a)配制：称取1.6 g亚砷酸钠于250 mL烧杯中，用水溶解，加入4.0g碳酸氢钠(4.2.2)，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

b)标定：移取5.00 mL亚砷酸钠标准溶液于250 mL烧杯中,加3g碳酸氢钠(4.2.2)、80mL水、5mL淀粉指示剂（4.2.16），用碘标准滴定溶液（4.2.13）滴定至蓝色出现为终点。

按式（2）计算碘标准滴定溶液对亚砷酸钠标准溶液的比值K：

K=V2/V3 ………………………………………(2)

式中：

*K*——碘标准滴定溶液对亚砷酸钠标准溶液的比值，无量纲；

*V*2——标定时,滴定亚砷酸钠标准溶液所消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升（mL）；

*V*3——移取亚砷酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）。

4.2.15 酚酞指示剂(1 g/L)：称取0.1 g酚酞，用100 mL乙醇溶解。

4.2.16 淀粉指示剂（5 g/L）：称取0.5g可溶性淀粉于200mL烧杯中，加少量水调成糊状，加100mL沸水，充分搅拌，煮沸至透明。用时现配。

4.3样品

4.3.1样品粒度应不大于100μm。

4.3.2样品应预先于100℃±5℃烘1h，并置于干燥器中冷却至室温。

4.4试验步骤

4.4.1试料

按照表1准确称取样品，精确至0.0001g，

表1

|  |  |
| --- | --- |
| 砷含量（质量分数）% | 试料量g |
| ＜0.20 | 1.00 |
| 0.20~1.00 | 0.50 |
| ＞1.00~2.00 | 0.20 |

4.4.2平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

4.4.3空白试验

随同试料做空白试验。

4.4.4测定

4.4.4.1 将试料（4.4.1）置于250mL烧杯中，用少量水润湿，加15mL硝酸（4.2.3），盖上表面皿，于电热板上低温溶解5min，用水吹洗表面皿及杯壁，加入5mL硫酸（4.2.4），加热冒烟至体积2mL，取下冷却。

4.4.4.2 用水吹洗表面皿及杯壁，加100mL盐酸（4.2.6）（当试料中锑、铋含量高时，加入3mL酒石酸溶液（4.2.12）），1mL硫酸铜溶液（4.2.8），滴加氯化亚锡溶液（4.2.9）至黄色褪去，加5g次亚磷酸钠（4.2.1），盖上表面皿，加热，微沸30 min，取下冷却至室温。

4.4.4.3 将脱脂棉置于漏斗中，润湿后反复压紧，加少量滤纸浆，将溶液（4.4.4.2）过滤，用次亚磷酸钠洗液（4.2.10）洗涤烧杯与沉淀各4次，再用氯化铵洗液（4.2.11）洗涤烧杯与沉淀各4次，把砷沉淀连同脱脂棉、滤纸浆移入原烧杯中，并用少量脱脂棉擦净漏斗，合并于原烧杯中。

4.4.4.4 加入3g碳酸氢钠（4.2.2）、80mL水，在不断搅拌的条件下滴加碘标准滴定溶液（4.2.13）至黑色单质砷全部溶解并过量2mL；准确滴加亚砷酸钠标准溶液（4.2.14）至溶液的黄色消失并过量，记下读数。加5 mL淀粉指示剂（4.2.15），继续用碘标准滴定溶液（4.2.13）滴定至溶液变蓝色为终点。

4.5 试验数据处理

按式（3）计算砷的质量分数ω（As）：

ω（As）=……………………（3）

式中：

*c*---碘标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每毫升（moL/mL）

*V*4---滴定时，所消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（ml）；

*K*---碘标准溶液对亚砷酸钠标准溶液的比值，无量纲；

*V*5---加入亚砷酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（ml）；

*V*6---滴定时，空白溶液所消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

74.92---砷的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/moL）

*m*0---试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至两位小数。数值修约按照GB/T 8170规定执行。

4.6 精密度

4.6.1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，在表2给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法求得。

表2 重复性限（*r*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*As/ % | 0.12 | 0.30 | 1.01 | 1.48 | 1.78 |
| *r* / % | 0.03 | 0.05 | 0.08 | 0.10 | 0.12 |

4.6.2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，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数据采用线性内插法求得。

表3 再现性限（*R*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*As/ % | 0.12 | 0.30 | 1.01 | 1.48 | 1.78 |
| *R* / % | 0.05 | 0.08 | 0.17 | 0.21 | 0.25 |

5方法2：原子荧光光谱法

5.1 方法原理

试料以盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸溶解，在稀盐酸介质中，用硫脲-抗坏血酸将砷预还原，掩蔽铜、铁、锰等杂质元素，在氢化物发生器中砷被硼氢化物还原为氢化物，用氩气导入石英炉原子化器中，于原子荧光光谱仪上测量砷的荧光强度，采用标准曲线法计算砷的含量。

5.2试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

5.2.1盐酸（ρ1.19 g/mL)，优级纯。

5.2.2硝酸（ρ1.42 g/mL)，优级纯。

5.2.3氢氟酸（ρ1.15g/mL），优级纯。

5.2.4高氯酸（ρ1.67g/mL），优级纯。

5.2.5盐酸（1+1）。

5.2.6盐酸（5＋95）。

5.2.7氢氧化钾溶液（100 g/L）。

5.2.8硫脲-抗坏血酸混合溶液（50g/L）：称取硫脲、抗坏血酸各25g，溶于500 mL水中，用时现配。

5.2.9硼氢化钾溶液（15g/L）：称取2g氢氧化钾溶于约200 mL水中，加入7.5g硼氢化钾并使之溶解，用水稀释至500 mL，混匀，用时现配。

5.2.10砷标准贮存溶液：称取0.1320g三氧化二砷(*w*As2O3≥99.99%，预先在100℃~105℃烘1h，置于干燥器中冷却至室温)于100mL烧杯中，加入10mL氢氧化钾溶液(5.2.7)，低温加热使其溶解，加入50mL水，2滴酚酞乙醇溶液(1g/L)，用盐酸(5.2.5)中和至红色刚消失，再过量2mL，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100ug砷。或使用有证的国家标准溶液。

5.2.11砷标准溶液：移取5.00 mL砷标准贮存溶液（5.2.10)于500 mL容量瓶中，加入50 mL盐酸(5.2.1)，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含1 µg砷。

5.2.12氩气（*w*Ar≥99.99％）。

5.3样品

5.3.1样品粒度应不大于100μm。

5.3.2样品应预先于100℃±5℃烘1h，并置于干燥器中冷却至室温。

5.4试验步骤

5.4.1试料

称取0.10g样品（5.3），精确至0.0001g。

表4 分取试液体积

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 砷质量分数% | 分取试液体积mL | 测定试液体积mL | 补加盐酸（5.2.5)体积mL | 硫脲-抗坏血酸溶液(5.2.8)体积mL |
| >0.0050～0.050 | 20.00 | 50 | 5 | 5 |
| >0.050～0.50 | 10.00 | 250 | 25 | 25 |
| >0.50～1.00 | 5.00 | 250 | 25 | 25 |

5.4.2平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

5.4.3空白试验

随同试料做空白试验。

5.4.4测定

5.4.4.1将试料（5.4.1）置于200mL聚四氟乙烯烧杯中，用少量水润湿，缓慢加入10 mL硝酸（5.2.2)，低温加热溶解5min，取下稍冷，加入5mL盐酸（5.2.1），5mL氢氟酸（5.2.3），3mL高氯酸（5.2.4），在中低温电热板上加热冒高氯酸烟至湿盐状，取下冷却，加入20mL（5.2.5）盐酸，用少量水冲洗杯壁，温热溶解盐类，移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

按表4分取试液、补加盐酸（5.2.5）及硫脲-抗坏血酸溶液（5.2.8），用水稀释至刻度，混匀。室温下放置30 min。

5.4.4.2在原子荧光光谱仪上，以盐酸（5.2.5)为载流剂，硼氢化钾溶液（5.2.9)为还原剂，测量砷的荧光强度，减去试料空白溶液的荧光强度，从标准工作曲线上查得相应的砷浓度。

5.4.5工作曲线的绘制

5.4.5.1移取0mL、1.00mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL砷标准溶液（5.2.11）于一组100 mL容量瓶中，分别加入10 mL盐酸（5.2.5）和10 mL硫脲-抗坏血酸溶液（5.2.8)，用水稀释至刻度，混匀，室温下放置30 min。

5.4.5.2测量标准溶液的荧光强度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的荧光强度，以砷浓度为横坐标，荧光强度值为纵坐标，绘制工作曲线。

5.5 试验数据处理

砷的含量以砷的质量分数*wAs*计，数值以%表示，按公式（4）计算：

……………………………（4）

式中：

*ρ*——试液中砷的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*ρ0*——空白溶液中砷的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

*V0*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V1*——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V2*——测定试液体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试样质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位，若质量分数小于0.10%时，计算结果保留两位有效数字。数值修约按照GB/T 8170规定执行。

5.6 精密度

5.6.1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，在表5给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表5数据采用线性内插法求得。

表5重复性限（*r*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*As/ % | 0.0080  | 0.059  | 0.30  | 0.69  | 0.95  |
| *r* / % | 0.0009  | 0.0054  | 0.024  | 0.045  | 0.044  |

5.6.2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，在表6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6数据采用线性内插法求得。

表6再现性限（*R*）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*As/ % | 0.0080  | 0.059  | 0.30  | 0.69  | 0.95  |
| *R* / % | 0.0017  | 0.011  | 0.036  | 0.073  | 0.064  |

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；

——观察到的异常现象；

——试验日期。

附录A

(资料性）

碘滴定法精密度试验原始数据

碘滴定法精密度数据是在2023年由10家实验室对5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A。

表A 碘滴定法精密度试验原始数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 水平数 | *W*As/ % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1# | 0.129 | 0.102 | 0.115 | 0.119 | 0.113 | 0.121 | 0.115 | 0.123 | 0.116 | 0.118 | 0.120 |
| 2# | 0.314 | 0.329 | 0.303 | 0.332 | 0.321 | 0.308 | 0.309 | 0.316 | 0.306 | 0.311 | 0.302 |
| 3# | 1.09 | 1.07 | 1.08 | 1.02 | 1.05 | 1.00 | 1.06 | 1.01 | 1.04 | 1.09 | 1.03 |
| 4# | 1.44 | 1.47 | 1.49 | 1.52 | 1.46 | 1.50 | 1.51 | 1.48 | 1.39 | 1.51 | 1.45 |
| 5# | 1.72 | 1.78 | 1.78 | 1.71 | 1.76 | 1.79 | 1.71 | 1.80 | 1.75 | 1.79 | 1.81 |
| 2 | 1# | 0.15(\*) | 0.17(\*) | 0.16(\*) | 0.17(\*) | 0.16(\*) | 0.15(\*) | 0.15(\*) | 0.17(\*) | 0.16(\*) | 0.16(\*) | 0.17(\*) |
| 2# | 0.26 | 0.27 | 0.29 | 0.27 | 0.32 | 0.32 | 0.30 | 0.31 | 0.30 | 0.29 | 0.28 |
| 3# | 1.35(\*\*) | 1.36(\*\*) | 1.39(\*\*) | 1.35(\*\*) | 1.33(\*\*) | 1.34(\*\*) | 1.38(\*\*) | 1.37(\*\*) | 1.38(\*\*) | 1.38(\*\*) | 1.39(\*\*) |
| 4# | 1.46 | 1.46 | 1.47 | 1.47 | 1.43 | 1.47 | 1.47 | 1.46 | 1.46 | 1.46 | 1.47 |
| 5# | 1.85 | 1.86 | 1.90 | 1.86 | 1.97 | 1.95 | 1.94 | 1.96 | 1.93 | 1.95 | 1.94 |
| 3 | 1# | 0.12 | 0.11 | 0.13 | 0.15 | 0.13 | 0.12 | 0.14 | 0.12 | 0.11 | 0.13 | 0.14 |
| 2# | 0.33 | 0.32 | 0.31 | 0.32 | 0.30 | 0.29 | 0.32 | 0.33 | 0.34 | 0.32 | 0.31 |
| 3# | 1.01 | 1.04 | 1.03 | 0.99 | 1.08 | 1.02 | 0.98 | 1.06 | 1.05 | 0.97 | 1.04 |
| 4# | 1.52 | 1.48 | 1.49 | 1.48 | 1.51 | 1.49 | 1.46 | 1.51 | 1.52 | 1.49 | 1.50 |
| 5# | 1.77 | 1.81 | 1.79 | 1.76 | 1.84 | 1.82 | 1.77 | 1.83 | 1.82 | 1.76 | 1.80 |
| 4 | 1# | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.11 |
| 2# | 0.28 | 0.30 | 0.27 | 0.26 | 0.29 | 0.30 | 0.26 | 0.25 | 0.27 | 0.28 | 0.27 |
| 3# | 0.89 | 0.87 | 0.85 | 0.86 | 0.84 | 0.88 | 0.90 | 0.93 | 0.94 | 0.90 | 0.94 |
| 4# | 1.45 | 1.50 | 1.44 | 1.41 | 1.45 | 1.47 | 1.44 | 1.50 | 1.40 | 1.43 | 1.43 |
| 5# | 1.73 | 1.73 | 1.76 | 1.78 | 1.76 | 1.80 | 1.82 | 1.77 | 1.75 | 1.73 | 1.77 |
| 5 | 1# | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |
| 2# | 0.31 | 0.32 | 0.33 | 0.32 | 0.32 | 0.29 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.30 | 0.30 |
| 3# | 1.01 | 1.07 | 1.04 | 1.05 | 1.06 | 1.06 | 1.09 | 1.09 | 1.09 | 1.12 | 1.10 |
| 4# | 1.47 | 1.51 | 1.50 | 1.45 | 1.44 | 1.46 | 1.42 | 1.48 | 1.51 | 1.44 | 1.50 |
| 5# | 1.80 | 1.74 | 1.73 | 1.81 | 1.81 | 1.77 | 1.76 | 1.81 | 1.76 | 1.75 | 1.74 |
| 6 | 1# | 0.12 | 0.11 | 0.13 | 0.14 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.13 |
| 2# | 0.32 | 0.33 | 0.30 | 0.32 | 0.32 | 0.30 | 0.31 | 0.30 | 0.31 | 0.32 | 0.31 |
| 3# | 1.02 | 1.00 | 1.01 | 1.08 | 1.09 | 1.10 | 1.11 | 1.07 | 1.08 | 1.09 | 1.07 |
| 4# | 1.62(\*) | 1.54(\*) | 1.69(\*) | 1.53(\*) | 1.59(\*) | 1.58(\*) | 1.57(\*) | 1.56(\*) | 1.52(\*) | 1.60(\*) | 1.65(\*) |
| 5# | 1.84 | 1.88 | 1.87 | 1.75 | 1.73 | 1.76 | 1.82 | 1.85 | 1.82 | 1.79 | 1.84 |
| 7 | 1# | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.14 | 0.13 |
| 2# | 0.26 | 0.27 | 0.26 | 0.30 | 0.29 | 0.28 | 0.29 | 0.29 | 0.28 | 0.29 | 0.30 |
| 3# | 0.99 | 0.99 | 0.97 | 0.98 | 0.99 | 0.96 | 0.96 | 0.96 | 0.95 | 0.93 | 0.96 |
| 4# | 1.35 | 1.34 | 1.34 | 1.34 | 1.40 | 1.36 | 1.38 | 1.40 | 1.40 | 1.38 | 1.37 |
| 5# | 1.69 | 1.66 | 1.67 | 1.68 | 1.67 | 1.65 | 1.64 | 1.66 | 1.67 | 1.66 | 1.65 |
| 8 | 1# | 0.13 | 0.10 | 0.15 | 0.13 | 0.11 | 0.13 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.13 | 0.10 |
| 2# | 0.31 | 0.30 | 0.31 | 0.32 | 0.29 | 0.32 | 0.30 | 0.31 | 0.29 | 0.29 | 0.31 |
| 3# | 1.09 | 0.97 | 0.97 | 1.02 | 1.05 | 1.09 | 0.98 | 1.03 | 1.05 | 1.03 | 1.02 |
| 4# | 1.50 | 1.47 | 1.50 | 1.47 | 1.52 | 1.47 | 1.49 | 1.50 | 1.50 | 1.47 | 1.48 |
| 5# | 1.81 | 1.82 | 1.78 | 1.75 | 1.76 | 1.80 | 1.79 | 1.82 | 1.81 | 1.80 | 1.82 |
| 9 | 1# | 0.10 | 0.11 | 0.09 | 0.10 | 0.11 | 0.12 | 0.10 |  |  |  |  |
| 2# | 0.27 | 0.29 | 0.28 | 0.26 | 0.29 | 0.30 | 0.28 |  |  |  |  |
| 3# | 1.10 | 1.06 | 1.07 | 1.08 | 1.05 | 1.10 | 1.05 |  |  |  |  |
| 4# | 1.47 | 1.50 | 1.47 | 1.46 | 1.51 | 1.50 | 1.53 |  |  |  |  |
| 5# | 1.85 | 1.92 | 1.90 | 1.86 | 1.82 | 1.90 | 1.84 |  |  |  |  |
| 10 | 1# | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.11 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |
| 2# | 0.31 | 0.29 | 0.29 | 0.30 | 0.31 | 0.29 | 0.31 | 0.28 | 0.30 | 0.29 | 0.28 |
| 3# | 0.95 | 0.96 | 0.99 | 1.01 | 1.02 | 0.99 | 1.02 | 0.99 | 0.97 | 0.99 | 1.00 |
| 4# | 1.44 | 1.44 | 1.45 | 1.52 | 1.48 | 1.50 | 1.49 | 1.47 | 1.47 | 1.46 | 1.52 |
| 5# | 1.68 | 1.73 | 1.70 | 1.80 | 1.80 | 1.79 | 1.77 | 1.75 | 1.73 | 1.72 | 1.79 |
| 注：带“\*”的为歧离值，参与计算；带“\*\*”的为离群值，不参与计算。 |

附录B

(资料性）

原子荧光光谱法精密度试验原始数据

原子荧光光谱法精密度数据是在2023年由14家实验室对5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B。

表B 原子荧光光谱法精密度试验原始数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 水平数 | *W*As/ % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 1# | 0.0082 | 0.0081 | 0.0088 | 0.0076 | 0.0078 | 0.0075 | 0.0079 | 0.0081 | 0.0083 | 0.0084 | 0.0083 |
| 2# | 0.060 | 0.062 | 0.06 | 0.061 | 0.057 | 0.059 | 0.058 | 0.061 | 0.057 | 0.059 | 0.058 |
| 3# | 0.30 | 0.31 | 0.30 | 0.29 | 0.30 | 0.29 | 0.30 | 0.29 | 0.30 | 0.29 | 0.30 |
| 4# | 0.68 | 0.70 | 0.68 | 0.70 | 0.69 | 0.68 | 0.67 | 0.70 | 0.69 | 0.68 | 0.67 |
| 5# | 0.95 | 0.94 | 0.95 | 0.93 | 0.95 | 0.94 | 0.95 | 0.96 | 0.95 | 0.96 | 0.93 |
| 2 | 1# | 0.0083 | 0.0082 | 0.0084 | 0.0083 | 0.0079 | 0.0078 | 0.008 | 0.0081 | 0.0082 | 0.0081 | 0.0079 |
| 2# | 0.060 | 0.063 | 0.064 | 0.061 | 0.058 | 0.058 | 0.059 | 0.061 | 0.060 | 0.059 | 0.061 |
| 3# | 0.30 | 0.31 | 0.29 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.30 | 0.29 | 0.30 | 0.31 | 0.30 |
| 4# | 0.67 | 0.70 | 0.65 | 0.67 | 0.67 | 0.67 | 0.69 | 0.66 | 0.68 | 0.67 | 0.67 |
| 5# | 0.97 | 0.97 | 0.95 | 0.96 | 0.96 | 0.97 | 0.95 | 0.94 | 0.95 | 0.94 | 0.96 |
| 3 | 1# | 0.0085 | 0.0081 | 0.0086 | 0.0087 | 0.0083 | 0.0079 | 0.0085 | 0.0084 | 0.0086 | 0.0086 | 0.0081 |
| 2# | 0.057 | 0.056 | 0.058 | 0.057 | 0.056 | 0.054 | 0.059 | 0.056 | 0.055 | 0.058 | 0.057 |
| 3# | 0.29 | 0.29 | 0.31 | 0.31 | 0.29 | 0.31 | 0.31 | 0.32 | 0.31 | 0.29 | 0.32 |
| 4# | 0.67 | 0.68 | 0.66 | 0.67 | 0.69 | 0.65 | 0.68 | 0.67 | 0.69 | 0.68 | 0.65 |
| 5# | 0.96 | 0.97 | 0.99 | 0.95 | 0.98 | 0.99 | 0.97 | 1.00 | 0.97 | 1.01 | 0.98 |
| 4 | 1# | 0.0067 | 0.0061 | 0.0072 | 0.0072 | 0.0072 | 0.0068 | 0.0067 | 0.0069 | 0.0078 | 0.0067 | 0.0063 |
| 2# | 0.054 | 0.053 | 0.054 | 0.052 | 0.051 | 0.050 | 0.056 | 0.051 | 0.050 | 0.056 | 0.053 |
| 3# | 0.335 | 0.306 | 0.308 | 0.302 | 0.310 | 0.320 | 0.320 | 0.353 | 0.322 | 0.322 | 0.308 |
| 4# | 0.683 | 0.666 | 0.643 | 0.641 | 0.626 | 0.600 | 0.700 | 0.688 | 0.677 | 0.695 | 0.685 |
| 5# | 0.914 | 0.874 | 0.918 | 0.917 | 0.941 | 0.938 | 0.997 | 0.941 | 0.897 | 0.924 | 0.902 |
| 5 | 1# | 0.0083 | 0.0087 | 0.0084 | 0.0088 | 0.0082 | 0.0082 | 0.0081 | 0.0085 | 0.0082 | 0.0079 | 0.0080 |
| 2# | 0.059 | 0.062 | 0.062 | 0.060 | 0.063 | 0.063 | 0.061 | 0.063 | 0.062 | 0.062 | 0.060 |
| 3# | 0.29 | 0.30 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.30 | 0.29 | 0.31 | 0.30 | 0.31 | 0.30 |
| 4# | 0.66 | 0.67 | 0.68 | 0.65 | 0.66 | 0.68 | 0.69 | 0.65 | 0.66 | 0.70 | 0.66 |
| 5# | 0.96 | 0.95 | 0.97 | 0.96 | 0.96 | 0.95 | 0.94 | 0.93 | 0.92 | 0.93 | 0.96 |
| 6 | 1# | 0.0077 | 0.0077 | 0.0072 | 0.0077 | 0.0078 | 0.0079 | 0.0078 | 0.0075 | 0.0078 | 0.0074 | 0.0077 |
| 2# | 0.057 | 0.056 | 0.056 | 0.056 | 0.052 | 0.052 | 0.057 | 0.055 | 0.054 | 0.057 | 0.054 |
| 3# | 0.30 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.30 | 0.30 | 0.31 | 0.30 | 0.31 | 0.31 | 0.32 |
| 4# | 0.69 | 0.70 | 0.67 | 0.67 | 0.66 | 0.65 | 0.72 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 |
| 5# | 0.97 | 0.94 | 0.94 | 0.93 | 0.92 | 0.94 | 0.99 | 0.97 | 0.96 | 0.99 | 0.94 |
| 7 | 1# | 0.0075 | 0.0072 | 0.0065 | 0.0074 | 0.0068 | 0.0070 | 0.0073 | 0.0069 | 0.0075 | 0.0066 | 0.0069 |
| 2# | 0.053 | 0.054 | 0.055 | 0.053 | 0.050 | 0.052 | 0.051 | 0.049 | 0.053 | 0.055 | 0.057 |
| 3# | 0.28 | 0.29 | 0.27 | 0.29 | 0.28 | 0.28 | 0.27 | 0.29 | 0.27 | 0.26 | 0.29 |
| 4# | 0.65 | 0.64 | 0.61 | 0.68 | 0.66 | 0.64 | 0.63 | 0.64 | 0.65 | 0.63 | 0.64 |
| 5# | 0.93 | 0.90 | 0.92 | 0.94 | 0.90 | 0.94 | 0.92 | 0.91 | 0.93 | 0.93 | 0.92 |
| 8 | 1# | 0.0075 | 0.0079 | 0.0074 | 0.0073 | 0.0075 | 0.0075 | 0.0074 | 0.0075 | 0.0074 | 0.0075 | 0.0079 |
| 2# | 0.063 | 0.061 | 0.066 | 0.067 | 0.064 | 0.066 | 0.064 | 0.066 | 0.061 | 0.060 | 0.061 |
| 3# | 0.29 | 0.32 | 0.31 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.31 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| 4# | 0.71 | 0.70 | 0.71 | 0.70 | 0.69 | 0.69 | 0.74 | 0.70 | 0.69 | 0.73 | 0.73 |
| 5# | 0.93 | 0.95 | 0.93 | 0.94 | 0.95 | 0.94 | 0.94 | 0.95 | 0.98 | 0.96 | 0.96 |
| 9 | 1# | 0.0083 | 0.0086 | 0.0086 | 0.0086 | 0.0080 | 0.0079 | 0.0078 | 0.0087 | 0.0079 | 0.0079 | 0.0080 |
| 2# | 0.061 | 0.063 | 0.060 | 0.061 | 0.062 | 0.060 | 0.064 | 0.065 | 0.062 | 0.062 | 0.059 |
| 3# | 0.32 | 0.31 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.31 | 0.32 | 0.31 | 0.30 | 0.31 | 0.31 |
| 4# | 0.71 | 0.71 | 0.72 | 0.73 | 0.72 | 0.73 | 0.71 | 0.72 | 0.73 | 0.71 | 0.69 |
| 5# | 0.97 | 0.97 | 0.96 | 0.94 | 0.95 | 0.97 | 0.99 | 0.94 | 0.93 | 0.94 | 0.93 |
| 10 | 1# | 0.0082 | 0.0081 | 0.0088 | 0.0076 | 0.0078 | 0.0075 | 0.0079 | 0.0081 | 0.0083 | 0.0084 | 0.0083 |
| 2# | 0.060 | 0.062 | 0.060 | 0.061 | 0.057 | 0.059 | 0.058 | 0.061 | 0.057 | 0.059 | 0.058 |
| 3# | 0.30 | 0.31 | 0.30 | 0.29 | 0.30 | 0.29 | 0.30 | 0.29 | 0.30 | 0.32 | 0.30 |
| 4# | 0.68 | 0.71 | 0.69 | 0.71 | 0.70 | 0.69 | 0.68 | 0.70 | 0.70 | 0.69 | 0.68 |
| 5# | 0.96 | 0.95 | 0.96 | 0.94 | 0.96 | 0.95 | 0.96 | 0.97 | 0.96 | 0.97 | 0.94 |
| 11 | 1# | 0.0084 | 0.0082 | 0.0082 | 0.0084 | 0.0081 | 0.0080 | 0.0080 | 0.0082 | 0.0082 | 0.0078 | 0.0079 |
| 2# | 0.060 | 0.061 | 0.062 | 0.060 | 0.060 | 0.058 | 0.057 | 0.058 | 0.060 | 0.062 | 0.057 |
| 3# | 0.31 | 0.31 | 0.32 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.29 | 0.30 | 0.32 | 0.31 | 0.31 |
| 4# | 0.72 | 0.70 | 0.69 | 0.70 | 0.69 | 0.69 | 0.69 | 0.71 | 0.73 | 0.72 | 0.72 |
| 5# | 0.95 | 0.94 | 0.98 | 0.95 | 0.95 | 0.98 | 0.94 | 0.97 | 0.96 | 0.95 | 0.95 |
| 12 | 1# | 0.0080 | 0.0081 | 0.0088 | 0.0082 | 0.0088 | 0.0087 | 0.0086 | 0.0085 | 0.0088 | 0.0082 | 0.0082 |
| 2# | 0.0630 | 0.0600 | 0.0581 | 0.0594 | 0.0596 | 0.0611 | 0.0612 | 0.0604 | 0.0596 | 0.0597 | 0.0612 |
| 3# | 0.300 | 0.316 | 0.302 | 0.305 | 0.300 | 0.300 | 0.304 | 0.298 | 0.299 | 0.294 | 0.291 |
| 4# | 0.675 | 0.715 | 0.683 | 0.690 | 0.680 | 0.702 | 0.711 | 0.706 | 0.701 | 0.694 | 0.688 |
| 5# | 1.000 | 1.006 | 0.976 | 1.000 | 0.978 | 0.988 | 0.968 | 0.998 | 0.978 | 0.978 | 0.993 |
| 13 | 1# | 0.0090 | 0.0080 | 0.0084 | 0.0081 | 0.0077 | 0.0085 | 0.0079 | 0.0080 |  |  |  |
| 2# | 0.058 | 0.057 | 0.061 | 0.056 | 0.062 | 0.063 | 0.06 | 0.062 |  |  |  |
| 3# | 0.28 | 0.29 | 0.30 | 0.29 | 0.30 | 0.27 | 0.28 | 0.29 |  |  |  |
| 4# | 0.67 | 0.70 | 0.66 | 0.68 | 0.67 | 0.71 | 0.68 | 0.70 |  |  |  |
| 5# | 0.95 | 0.94 | 0.92 | 0.93 | 0.93 | 0.92 | 0.92 | 0.96 |  |  |  |
| 14 | 1# | 0.0090 | 0.0093 | 0.0085 | 0.0087 | 0.0081 | 0.0095 |  |  |  |  |  |
| 2# | 0.060 | 0.0610 | 0.058 | 0.060 | 0.060 | 0.059 |  |  |  |  |  |
| 3# | 0.32 | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.32 | 0.31 |  |  |  |  |  |
| 4# | 0.72 | 0.72 | 0.73 | 0.71 | 0.73 | 0.71 |  |  |  |  |  |
| 5# | 1.05 | 1.07 | 1.02 | 1.00 | 1.04 | 1.03 |  |  |  |  |  |