|  |
| --- |
|  |
| 锡酸锌化学分析方法  第1部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法 |
| 编制说明  （送审稿） |
| 主编单位:云南锡业集团（控股）有限责任公司  2023.12 |
|  |

**锡酸锌化学分析方法**

**第1部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法**

**编制说明**

**一、工作简况**

**1.1任务来源**

根据中国有色金属工业协会（中色协科字 [2023]14号）文件精神、有色标委（[2023]22号）文件精神，《锡酸锌化学分析方法 第1部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法》由昆明冶金研究院有限公司负责起草，云南锡业集团（控股）有限责任公司等单位参与起草。

全国有色金属标准化技术委员会于2023年3月7日~10日在浙江省湖州市召开国家标准《铅锭》修订解读会议暨《再生铅及铅合金锭》等26项重金属标准工作会议，会议确定了《锡酸锌化学分析方法 第1部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法》协会标准由云南锡业集团（控股）有限责任公司负责起草，落实了验证单位及各项工作时间进度要求（会议纪要见有色标秘﹝2023﹞33号），该项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号为2023-004-T/CNIA，项目完成年限为2024年2月。

标准起草单位变更原因：根据中国有色金属工业协会文件《关于下达2023年第一批协会标准制修订计划的通知》（中色协科字 [2023]14号）精神，《锡酸锌化学分析方法》项目，计划编号2023-004-T/CNIA由昆明冶金研究院有限公司负责起草；2023年2月20日全国有色金属标准化技术委员会下达《关于转发2023年第一批有色金属国家、行业、协会标准制（修）订项目计划的通知》（有色标委[2023]22号），《锡酸锌化学分析方法》标准项目名称修改为《锡酸锌化学分析方法 第1部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法》，计划号2023-004-T/CNIA，牵头单位为昆明冶金研究院有限公司，云南锡业集团（控股）有限责任公司等单位参与起草。计划下达后，考虑到云南锡业集团（控股）有限责任公司为锡酸锌产品的主要生产使用企业，公司2001年开始生产锡酸锌产品，产量100-200吨/年，经过近20年的生产、销售和运营，现已经具有稳定的市场和用户，同时公司制定的锡酸锌企业标准为此次协会标准制定积累宝贵经验。经双方友好协商将《锡酸锌化学分析方法 第1部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法》协会标准的第一起草单位由昆明冶金研究院有限公司变更为云南锡业集团（控股）有限责任公司。

**1.2主要参加单位和工作成员所做的工作**

主编单位云南锡业集团（控股）[有限责任公司](https://baike.baidu.com/item/%E6%9C%89%E9%99%90%E8%B4%A3%E4%BB%BB%E5%85%AC%E5%8F%B8)是[云南省人民政府国有资产监督管理委员会](https://baike.baidu.com/item/%E4%BA%91%E5%8D%97%E7%9C%81%E4%BA%BA%E6%B0%91%E6%94%BF%E5%BA%9C%E5%9B%BD%E6%9C%89%E8%B5%84%E4%BA%A7%E7%9B%91%E7%9D%A3%E7%AE%A1%E7%90%86%E5%A7%94%E5%91%98%E4%BC%9A/6065945)直接监管的省属重点国有企业，是世界锡生产企业中产业链最长、最完整的企业，国家520户重点企业之一、云南省重点培育的十大企业集团之一，在世界锡行业中排名第一。经过120多年的发展，云南锡业集团（控股）[有限责任公司](https://baike.baidu.com/item/%E6%9C%89%E9%99%90%E8%B4%A3%E4%BB%BB%E5%85%AC%E5%8F%B8)已发展成拥有40多个全资、控股子公司，成为集[地质勘探](https://baike.baidu.com/item/%E5%9C%B0%E8%B4%A8%E5%8B%98%E6%8E%A2/1673180)、采矿、选矿、冶炼、锡化工、砷化工、锡材深加工、有色金属新材料、机械制造、仓储运输、国际物流、科研设计和产业化开发等为一体的国有特大型有色金属联合企业，成为世界最大的锡生产、加工基地和世界最大的锡化工中心、世界最大的锡材[加工中心](https://baike.baidu.com/item/%E5%8A%A0%E5%B7%A5%E4%B8%AD%E5%BF%83/474705)。

云南锡业集团（控股）[有限责任公司](https://baike.baidu.com/item/%E6%9C%89%E9%99%90%E8%B4%A3%E4%BB%BB%E5%85%AC%E5%8F%B8)在标准编制过程中，根据企业产品实际情况进行样品收集和试验方案研究实施并撰写试验报告，发放试验报告和样品，负责组织验证单位完成验证工作。公司能够带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，征求各家单位的修改意见，最终完成标准的编制工作。

昆明冶金研究院有限公司、来宾华锡冶炼有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南锡业矿冶检测中心有限公司等公司积极主动参见标准的一验工作，针对标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见，负责标准中主要试验条件以及精密度、准确度的验证和对标准文本的把关。

中国检验认证集团广西有限公司、云南华联锌铟股份有限公司、防城港东途矿产检测有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司积极主动参见标准的二验工作，认真为标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见。

云南省科学技术院积极参加标准工作会议，大力建设云南省新材料标准化技术平台，组织标准培训，帮助协调参编单位交流合作，为标准编制和编制说明的撰写提出了宝贵的意见和建议，在编制组中发挥骨干作用。

表1主要起草及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 李宏萍、彭巨擘、许金泉、鲍庆煌、符泽卫、潘飞 | 主起草，负责标准的工作指导，协调联系标准编制组成员，负责提出分析标准制订的实验方案、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，在标准完善过程中，调动编制组成员单位收集样品各项数据，组织进行验证试验，带领编制组成员单位认真细致修改标准文本及编制说明，并进行广泛的意见征集，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。 |
| 杨赟金、阮淑呈、吴劳欣、潘亮霓、  徐思婷、张永进、陈迁、薛莅凡、  徐佳、石如祥 | 负责方法的一验工作，对主起草单位试验报告中的条件试验进行验证，并完成回收率、精密度数据。 |
| 魏雅娟、梁海敏、李文有、杨绍辉、  韦庆球、黄翰便、夏兵伟、陈瑞杨 | 负责二验，提供精密度数据。 |
| 苗亦新、王志平 | 组织标准培训，协调参编单位交流合作，为标准编制和编制说明的撰写提出了宝贵的意见和建议，在编制组中发挥骨干作用。 |

**1.3主要工作过程**

云南锡业集团（控股）[有限责任公司](https://baike.baidu.com/item/%E6%9C%89%E9%99%90%E8%B4%A3%E4%BB%BB%E5%85%AC%E5%8F%B8)在接到标准制定任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

**1.3.1立项阶段**

2023年2月，根据中国有色金属工业协会（中色协科字 [2023]14号）文件精神、有色标委（﹝2023﹞22号）文件精神，以及全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《高纯铅化学分析方法 第1部分：银、镉、锰、铜、铋、铝、镍、锡、镁、锌和铁含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》等7项行业标准和团体标准任务落实会议纪要的通知”（有色标秘﹝2023﹞33号）及相关会议纪要文件精神，《锡酸锌化学分析方法 第1部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法》项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号为2023-004-T/CNIA，项目完成年限为2024年2月，标准主编单位为：云南锡业集团（控股）有限责任公司。

**1.3.2起草阶段**

2023年3月8日，由全国有色金属标准化技术委员会组织召开标准委员会组织召开《锡酸锌化学分析方法》等5项标准任务落实会议，会议确定了该5项标准制定的起草单位和参与验证单位，明确了提供样品单位以及该标准计划项目的进度安排和分工。

2023年4月至5月，标准编制组对锡酸锌样品进行收集、摸底和试验工作。2023年6月，通过标准编制组成员的不懈努力，完成此次试验并撰写试验报告，2023年7月初，向标准验证单位发放验证样品和验证报告，其后与验证单位通过微信群、电子邮件、电话等方式沟通验证实验情况。标准验证单位反馈实验数据和验证意见，根据反馈的验证意见和实验数据，对标准文本进行修改，2023年9月形成标准预审稿、意见汇总表及编制说明,2023年9月26日全国有色金属标准化技术委员会组织召开了本项目预审会。

**1.3.3征求意见阶段**

1.3.3.1预审讨论

2023年9月26日,全国有色金属标准化技术委员会在重庆市召开重金属标准工作会，云南锡业集团（控股）有限责任公司、云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南省科学院、昆明冶金研究院有限公司、防城港东途矿产检测有限公司、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、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、紫金铜业有限公司、江西铜业股份有限公司等多家单位的代表参加会议。会议对《锡酸锌化学分析方法 第1部分： 锡含量的测定 碘酸钾滴定法》团体标准编制说明、标准文本的预审稿进行讨论，提出一下修改意见和建议。

1. 标准文本补充“引言”部分，本系列3个项目引言同步增加。
2. 删除2规范性引用文件中“GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。”

（3） 5.3条款增加金属铝状态的描述。

（4） 删除5.4、5.5、5.6、5.7等未在6-11章中提及的试剂。

（5） 5.9条款标准溶液按照GB/T601-2002标准溶液配制要求进行配制。

（6） 标定“注”增加饱和碳酸氢钠加入量和取下盖氏漏斗的描述，从而保证还原过程中不吸入氧气；修改流水冷却表述，保证文本通俗易懂。

（7） 在“5试剂和材料条款”中加“盖氏漏斗”。

（8） 5.10条款“加入60 mL水”后面加“混匀”。

（9） 5.11饱和碳酸氢钠溶液移到5.10淀粉溶液之前。

（10） 删除5.12“二氧化碳气体(纯度≥99.90%)”。

（11） 把6仪器设备的“还原装置”改为“还原装置示意图”。

（12） 参照标定的“注”优化8.4.2的“注”。

（13） 调整重复性限和再现性限，（45.80%、46.85%两个含量R%调整为0.34；47.36%、47.62%、47.73%三个含量为一个水平），编制说明中补充统计检验数据。

（14）开展标准征求意见，并将意见处理表汇总表更新，送审前要列全征求意见单位，且不能含编制组单位。

（15） 编制说明中要给出分析数据的过程。

根据会议精神，对标准文本和编制说明进行了补充、修改、完善，形成征求意见稿对外进行意见征求。

1.3.3.2发函征求意见

共发征求意见函14份，其中科研院所7份，占比50%，用户5份，占比36%，生产厂商2份，占比14%，回函14份，回函有意见或建议的单位2份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

**二、编制原则依据**

**2.1符合性**

该标准按照GB/T1.1­­—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》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

**2.2合理性**

反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

2**.3先进性**

通过充分调研，采用操作简便、精密度和准确好、在行业内普及的分析方法，能很好地满足行业对锡酸锌中锡元素的分析测试需求，提高了本文件的可操作性和先进性。

**三、标准化文件主要内容的确定依据及主要试验**

本文件是首次制定，并且在充分调研了锡酸锌生产和应用的实际情况以及相关标准、文献的基础上完成的。通过试验确定了测定范围、试样、分析操作步骤、试验数据处理、等技术内容；通过锡酸锌样品验证及精密度试验确定了方法的重复性限和再现性限。本标准具有操作简单、分析结果准确、分析效率高等优点。

**3.1试验部分**

**3.1.1范围**

根据锡酸锌生产工艺的特点，结合产品标准《锡酸锌》中的锡含量的要求(锡含量≥46%)以及讨论会上专家的一致意见，将T/CNIA XXXX-20XX《锡酸锌化学分析方法 第1部分：锡含量的测定》测定范围定为40.00%~51.00%。

**3.1.2方法原理**

试料经盐酸溶解，用铁粉、金属铝将锡还原为二价锡，以淀粉为指示剂，用碘酸钾标准滴定溶液滴定试液呈蓝色为终点。

**3.1.3试样**

为保证待测的试样具有代表性，测试结果的重复性好，准确度高，试样需要密封保存。

**3.1.4样品溶解方法选择试验**

样品分解方法的选择关系到检测结果的准确度。本次试验分别对编号为锡酸锌1#～锡酸锌7#七个批次的锡酸锌代表样进行多个溶解方案比较。

1. 盐酸溶解：称取0.25g试料（精确至0.0001g），置于300mL锥形瓶中，加入20mL盐酸，置于电热板上低温溶解完全，取下稍冷，加入1g还原铁粉，60mL盐酸（1+1），补加20mL水，连接还原装置，按照实验方法进行测定。
2. 盐酸（1+1）溶解：称取0.25g试料（精确至0.0001g），置于300mL锥形瓶中，加入20mL盐酸（1+1）置于电热板上低温溶解完全，补加1g还原铁粉，80mL盐酸（1+1），连接还原装置，按照实验方法进行测定。

（3）盐酸（1+1）+铁粉溶解：称取0.25g试料（精确至0.0001g），置于300mL锥形瓶中，加入1g还原铁粉，100 mL盐酸（1+1），连接还原装置，按照实验方法进行测定。试验结果见表2。

表2 样品分解方法试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 盐酸分解结果 （%） | 盐酸分解结果平均值 （%） | 盐酸（1+1）分解结果 （%） | 盐酸（1+1）分解平均值（%） | 盐酸（1+1）+铁粉分解结果 （%） | 盐酸（1+1）+铁粉分解平均值（%） |
| 锡酸锌1# | 49.1049.01 48.99 48.98 | 49.02 | 49.15 48.86 49.02 49.12 | 49.04 | 48.99 49.03  49.0049.13 | 49.04 |
| 锡酸锌2# | 47.56 47.72  47.63 47.80 | 47.68 | 47.64 47.58  47.75 47.70 | 47.67 | 47.80 47.52  47.63 47.56 | 47.63 |
| 锡酸锌3# | 47.42 47.47  47.27 47.32 | 47.37 | 47.38 47.29  47.45 47.39 | 47.38 | 47.46 47.38  47.25 47.36 | 47.36 |
| 锡酸锌4# | 47.82 47.70  47.80 47.81 | 47.78 | 47.88 47.90  47.72 47.80 | 47.82 | 47.80 47.81 47.73 47.85 | 47.80 |
| 锡酸锌5# | 47.16 46.85  46.78 46.89 | 46.92 | 46.85 46.83 46.98 47.05 | 46.93 | 47.10 46.82  46.80 46.79 | 46.88 |
| 锡酸锌6# | 45.89 45.76  45.82 45.93 | 45.85 | 45.70 45.87  45.94 46.02 | 45.88 | 45.79 45.80  45.98 46.02 | 45.90 |
| 锡酸锌7# | 42.56 42.70 42.3942.54 | 42.55 | 42.59 42.60 42.38 42.50 | 42.52 | 42.73 42.45  42.66 42.42 | 42.56 |

在样品溶解过程中，锡酸锌1#、锡酸锌3#、锡酸锌5#、锡酸锌6#样品经过盐酸、盐酸（1+1）溶解稍慢，溶解后的试液有少许浑浊，盐酸（1+1）+铁粉溶解后试液清亮。对三种溶解方式的样品按照实验方法进行测定，检测结果基本一致，三种分解方法对检测结果没有影响，充分考虑实际，简便操作手续，选择盐酸（1+1）+铁粉溶解样品的方法作为溶解方法。

第一验证单位昆明冶金研究院有限公司、来宾华锡冶炼有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南锡业矿冶检测中心有限公司的验证试验证明采用上述溶样方式，溶解过程平稳，溶解完全，操作简便。表1为云南锡业集团（控股）有限责任公司的测定结果。

针对有的锡酸锌样品经过盐酸和盐酸（1+1）溶解后的试液有少许浑浊，考虑样品分解过程中是否有难容锡酸沉淀形成从而造成检测结果偏低，实验室参考GB/T23274.1-2009二氧化锡化学分析方法第1部分二氧化锡测定的试样熔融方法对锡酸锌样品进行测定，试验结果见表3。

表3 锌粉-氢氧化钠熔融试验

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 锌粉-氢氧化钠熔融试验结果（%） |
| 锡酸锌1# | 48.90 48.98 49.05 48.76 |
| 锡酸锌2# | 47.78 47.59 47.62 47.75 |
| 锡酸锌3# | 47.35 47.42 47.28 47.37 |
| 锡酸锌4# | 47.86 47.73 47.68 47.90 |
| 锡酸锌5# | 46.78 46.82 46.8546.88 |
| 锡酸锌6# | 45.86 45.84 46.10 45.75 |
| 锡酸锌7# | 42.49 42.73 42.65 42.52 |

试验结果表明，锌粉-氢氧化钠熔融试验方法与盐酸（1+1）+铁粉溶解样品试验方法检测结果基本一致，本文件采用的盐酸（1+1）+铁粉溶解样品的试验方法能够满足锡酸锌中锡含量测定要求。

**3.1.5共存元素干扰试验**

3.1.5.1 锌干扰试验

锌是一种还原剂，理论上不干扰锡的测定，通过查询资料，GB/T1819.2-2004锡精矿化学分析标准第2部分锡含量的测定、GB/T23274.1-2009二氧化锡化学分析方法第1部分二氧化锡的测定都采用锌粉进行试样熔融。由于锡酸锌的主要成分为锡和锌，所以对锌元素的干扰进行试验。

称取10份的锡标准样品99.99（%），置于一组300mL锥形瓶中，分别加入0 mg、50mg、100 mg、150 mg 、200mg的锌标准溶液，加入1g还原铁粉，80mL盐酸（1+1），20mL水，加热溶解完全，取下稍冷，按照实验方法进行还原滴定，做平行试验，测定结果见表4。

表4 锌干扰试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样重（g） | 加入Zn量（mg） | 消耗标准溶液（mL） | 换算为0.1000g消耗标准溶液（mL) |
| 0.1019 | 0 | 30.85 | 30.27 |
| 0.1003 | 0 | 30.35 | 30.26 |
| 0.1009 | 50 | 30.50 | 30.23 |
| 0.1004 | 50 | 30.40 | 30.28 |
| 0.1013 | 100 | 30.60 | 30.21 |
| 0.1006 | 100 | 30.40 | 30.22 |
| 0.1021 | 150 | 30.90 | 30.26 |
| 0.1006 | 150 | 30.45 | 30.27 |
| 0.1005 | 200 | 30.35 | 30.20 |
| 0.1002 | 200 | 30.30 | 30.24 |

称取0.25g试样进行测试时，计算锌的含量约为70 mg左右，加入锌量50mg ～200mg进行试验。结果表明200mg以内的锌存在不影响此方法测定。

第一验证单位昆明冶金研究院有限公司、来宾华锡冶炼有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南锡业矿冶检测中心有限公司验证结果均一致，表3为云南锡业集团（控股）有限责任公司的测定结果。

3.1.5.2其他元素扰试验

碘酸钾滴定法测定锡时，一般试样中主要干扰元素有砷、铜、锑、铋、银。对锡酸锌代表样品采用ICP-AES法测定杂质含量，结果如表5。

表5锡酸锌杂质元素的分析结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | As（%） | Cu（%） | Sb（%） | Bi（%） | Ag（%） |
| 锡酸锌1# | 0.00066 | 0.00041 | 0.0013 | ＜0.00010 | ＜0.00010 |
| 锡酸锌2# | 0.00018 | 0.00049 | 0.00040 | ＜0.00010 | ＜0.00010 |
| 锡酸锌3# | ＜0.00010 | 0.00028 | 0.00057 | ＜0.00010 | ＜0.00010 |
| 锡酸锌4# | ＜0.00010 | 0.00081 | 0.00049 | ＜0.00010 | ＜0.00010 |
| 锡酸锌5# | ＜0.00010 | 0.00041 | 0.0012 | ＜0.00010 | ＜0.00010 |
| 锡酸锌6# | ＜0.00010 | 0.00045 | 0.0014 | ＜0.00010 | ＜0.00010 |
| 锡酸锌7# | 0.00011 | 0.00010 | 0.0014 | ＜0.00010 | ＜0.00010 |

锡酸锌样品中各干扰元素测定结果较低，查阅相关资料，各杂质元素不干扰测定，测定方法不考虑以上杂质元素干扰。

第一验证单位昆明冶金研究院有限公司、来宾华锡冶炼有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南锡业矿冶检测中心有限公司验证结果均一致。

**3.1.6饱和碳酸氢钠影响试验**

盖氏漏斗法与直接通二氧化碳保护的原理不一样，由于采用盖氏漏斗作为还原装置，吸入的饱和碳酸氢钠中的溶解氧会对检测结果产生负干扰，所以对饱和碳酸氢钠的影响进行试验分析。

称取100～130 mg的金属锡置于300m锥形瓶中，加入1g还原铁粉，80mL盐酸，20mL水，将锥形瓶置于电热板上，加热使锡完全溶解，取下稍冷，加入1g金属铝，充分摇动至铝大部分金属铝溶解后，再补0.5g金属铝，用带橡皮塞的盖氏漏斗塞紧，在盖氏漏斗中分别加入不煮沸的饱和碳酸氢钠溶液或煮沸5min冷却后的饱和碳酸氢钠，充分摇动，待剩余少量金属铝时，加热至试液产生大气泡1min，取下，补加少量对应的饱和碳酸氢钠，置于流水冷却至室温。取下锥形瓶，立即加入5mL淀粉溶液（2.1.7），用碘酸钾标准滴定溶液（2.1.6）滴定。结果如表6。

表6 饱和碳酸氢钠的影响试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入锡量（g） | 消耗碘酸钾量（mL） | 换算为0.1000g锡耗碘酸钾的量（mL） | 备注 |
| 0.1039 | 33.40 | 32.15 | 饱和碳酸氢钠溶液未进行煮沸除去溶解氧 |
| 0.1006 | 32.50 | 32.31 |
| 0.1223 | 39.45 | 32.26 |
| 0.1197 | 38.75 | 32.37 |
| 0.1326 | 42.85 | 32.32 |
| 0.1312 | 42.50 | 32.39 |
| 0.1013 | 32.90 | 32.48 | 饱和碳酸氢钠溶液煮沸5min除去溶解氧 |
| 0.1016 | 32.95 | 32.43 |
| 0.1200 | 38.90 | 32.42 |
| 0.1218 | 39.55 | 32.47 |
| 0.1323 | 42.95 | 32.46 |
| 0.1359 | 44.15 | 32.49 |

试验结果表明， 采用盖氏漏斗法作为还原装置，由于还原后溶液冷却过程中有大量的碳酸氢钠溶液被吸入试液中，引入溶解在碳酸氢钠中的溶解氧，Fe（Ⅱ）不能完全消除溶解氧的干扰，造成结果偏低，并且干扰随着吸入的饱和碳酸氢钠溶液体积而发生变化，造成结果不稳定；饱和碳酸氢钠溶液经过煮沸5min处理，可以将大部分溶解氧去除，不干扰测定。

第一验证单位昆明冶金研究院有限公司、来宾华锡冶炼有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南锡业矿冶检测中心有限公司验证结果均一致，表5为云南锡业集团（控股）有限责任公司的测定结果。

**3.1.7加标回收率试验**

按照试验步骤在代表样品中加入适量的锡标准溶液进行加标回收率测定，样品的加标回收率在99.74%～100.28%之间，满足分析的要求。

表7 加标回收率试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量（g） | 样品含锡量（mg） | 加入锡量（mg） | 测得总锡量（mg） | 回收锡量（mg） | 回收率（%） |
| 锡酸锌1# | 0.2003 | 97.91 | 50 | 148.05 | 50.14 | 100.28 |
| 0.1006 | 49.17 | 100 | 149.15 | 99.98 | 99.98 |
| 锡酸锌7# | 0.2024 | 86.08 | 50 | 135.95 | 49.87 | 99.74 |
| 0.1028 | 43.72 | 100 | 143.75 | 100.03 | 100.03 |

第一验证单位昆明冶金研究院有限公司、来宾华锡冶炼有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、云南锡业锡化工材料有限责任公司、云南锡业矿冶检测中心有限公司验证结果均一致，表6为广东省科学院工业分析测试中心的测定结果。

**3.1.8精密度试验**

精密度试验是由10个实验室，按照拟定的分析方法分别对7个试样进行11次测定。各实验室的测定结果按照GB/T 6379.2进行统计分析，依据GB/T 14203标准13.2.1短期精密度：重复性(r)为2.8倍重复性标准偏差（Sr）；再现性(R)为2.8倍再现性标准偏差（SR）。

3.1.8.1 提供精密度数据的实验室

表8提供精密度数据的实验室

|  |  |
| --- | --- |
| 代码 | 单位名称 |
| A1 | [云南锡业集团（控股）有限责任公司](https://baike.baidu.com/item/%E6%9C%89%E9%99%90%E8%B4%A3%E4%BB%BB%E5%85%AC%E5%8F%B8) |
| A2 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| A3 | 来宾华锡冶炼有限公司 |
| A4 | 广东省科学院工业分析检测中心 |
| A5 | 云南锡业锡化工材料有限责任公司 |
| A6 | 云南锡业矿冶检测中心有限公司 |
| A7 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| A8 | 云南华联锌铟股份有限公司 |
| A9 | 防城港东途矿产检测有限公司 |
| A10 | 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 |

3.1.8.2精密度数据

表9 精密度数据统计表

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| A1 | 48.99 | 47.78 | 47.42 | 47.82 | 47.16 | 45.89 | 42.53 |
| 49.03 | 47.52 | 47.50 | 47.78 | 47.03 | 45.76 | 42.48 |
| 49.00 | 47.64 | 47.26 | 47.81 | 46.89 | 45.78 | 42.45 |
| 49.13 | 47.75 | 47.38 | 47.88 | 46.93 | 45.98 | 42.56 |
| 48.92 | 47.63 | 47.37 | 47.85 | 46.81 | 45.94 | 42.51 |
| 48.96 | 47.73 | 47.24 | 47.86 | 46.87 | 45.82 | 42.52 |
| 49.07 | 47.80 | 47.37 | 47.87 | 46.85 | 46.02 | 42.52 |
| 49.02 | 47.85 | 47.45 | 47.93 | 46.87 | 45.79 | 42.53 |
| 48.65 | 47.78 | 47.36 | 47.75 | 46.78 | 46.04 | 42.51 |
| 49.11 | 47.79 | 47.39 | 47.82 | 47.02 | 45.86 | 42.45 |
| 49.15 | 47.57 | 47.45 | 47.72 | 46.86 | 45.89 | 42.43 |
| A2 | 48.80 | 47.53 | 47.52 | 47.93 | 46.63 | 45.94 | 42.89 |
| 48.90 | 47.69 | 47.63 | 47.85 | 46.70 | 45.88 | 42.67 |
| 48.85 | 47.64 | 47.63 | 47.72 | 46.66 | 45.91 | 42.78 |
| 48.81 | 47.59 | 47.50 | 47.54 | 46.89 | 45.82 | 42.58 |
| 48.61 | 47.62 | 47.67 | 48.03 | 46.86 | 45.80 | 43.06 |
| 48.71 | 47.67 | 47.39 | 47.86 | 46.76 | 45.93 | 43.05 |
| 48.89 | 47.68 | 47.47 | 47.76 | 46.98 | 45.90 | 42.77 |
| 48.65 | 47.60 | 47.36 | 47.80 | 46.83 | 46.00 | 42.65 |
| 48.99 | 47.71 | 47.57 | 47.70 | 46.91 | 45.77 | 42.59 |
| 49.01 | 47.70 | 47.36 | 47.65 | 46.88 | 45.79 | 42.50 |
| 48.80 | 47.60 | 47.36 | 47.81 | 46.81 | 45.98 | 42.49 |
| A3 | 47.81 | 47.53 | 47.15 | 47.52 | 46.23 | 45.31 | 42.63 |
| 47.95 | 47.46 | 47.26 | 47.71 | 46.45 | 45.26 | 42.72 |
| 47.80 | 46.97 | 47.19 | 47.43 | 46.35 | 45.20 | 42.56 |
| 47.89 | 47.15 | 47.35 | 47.78 | 46.29 | 45.48 | 42.65 |
| 48.10 | 47.65 | 47.30 | 47.65 | 46.41 | 45.38 | 42.59 |
| 48.06 | 47.36 | 47.28 | 47.63 | 46.39 | 45.46 | 42.44 |
| 48.15 | 47.50 | 47.17 | 47.59 | 46.52 | 45.62 | 42.48 |
| 48.12 | 47.46 | 47.39 | 47.53 | 46.37 | 45.51 | 42.52 |
| 48.11 | 47.35 | 47.17 | 47.53 | 46.42 | 45.29 | 42.42 |
| 48.16 | 47.71 | 47.32 | 47.49 | 46.64 | 45.36 | 42.45 |
| 48.21 | 47.53 | 47.36 | 47.41 | 46.60 | 45.39 | 42.53 |
| A4 | 48.66 | 47.76 | 47.44 | 47.45 | 46.65 | 45.76 | 42.52 |
| 48.91 | 47.82 | 47.48 | 47.61 | 46.89 | 45.80 | 42.62 |
| 48.82 | 47.72 | 47.09 | 47.63 | 46.92 | 45.96 | 42.43 |
| 48.86 | 47.59 | 47.39 | 47.75 | 46.85 | 45.85 | 42.39 |
| 48.95 | 47.64 | 47.20 | 47.79 | 46.76 | 45.95 | 42.58 |
| 48.90 | 47.55 | 47.19 | 47.68 | 46.75 | 46.00 | 42.64 |
| 48.93 | 47.60 | 47.25 | 47.83 | 46.82 | 45.82 | 42.47 |
| 48.79 | 47.72 | 47.16 | 47.85 | 46.88 | 45.88 | 42.41 |
| 49.02 | 47.78 | 47.28 | 47.90 | 46.91 | 45.93 | 42.66 |
| 49.00 | 47.82 | 47.35 | 47.65 | 46.68 | 45.81 | 42.7 |
| 48.89 | 47.72 | 47.30 | 47.66 | 46.80 | 45.75 | 42.44 |
| A5 | 48.79 | 47.59 | 47.36 | 47.50 | 46.83 | 45.63 | 42.58 |
| 48.74 | 47.54 | 47.48 | 47.54 | 46.96 | 45.63 | 42.61 |
| 48.73 | 47.56 | 47.22 | 47.46 | 46.72 | 45.67 | 42.6 |
| 48.79 | 47.53 | 47.32 | 47.54 | 46.72 | 45.76 | 42.7 |
| 48.74 | 47.60 | 47.25 | 47.63 | 46.79 | 45.61 | 42.66 |
| 48.78 | 47.78 | 47.27 | 47.56 | 46.75 | 45.65 | 42.67 |
| 48.89 | 47.72 | 47.22 | 47.73 | 46.84 | 45.72 | 42.71 |
| 48.73 | 47.63 | 47.30 | 47.73 | 46.89 | 45.80 | 42.7 |
| 48.83 | 47.71 | 47.28 | 47.60 | 46.85 | 45.73 | 42.74 |
| 48.78 | 47.57 | 47.52 | 47.55 | 46.82 | 45.74 | 42.79 |
| 48.75 | 47.59 | 47.33 | 47.54 | 46.67 | 45.78 | 42.66 |
| A6 | 48.75 | 47.65 | 47.25 | 47.75 | 46.83 | 45.77 | 42.49 |
| 48.76 | 47.68 | 47.34 | 47.71 | 46.87 | 45.78 | 42.44 |
| 48.73 | 47.68 | 47.31 | 47.77 | 46.85 | 45.79 | 42.43 |
| 48.86 | 47.68 | 47.26 | 47.78 | 46.86 | 45.86 | 42.46 |
| 48.83 | 47.69 | 47.29 | 47.83 | 46.97 | 45.91 | 42.46 |
| 48.89 | 47.71 | 47.36 | 47.80 | 46.88 | 45.78 | 42.48 |
| 48.87 | 47.71 | 47.34 | 47.81 | 46.95 | 45.83 | 42.51 |
| 48.72 | 47.75 | 47.35 | 47.86 | 46.95 | 45.86 | 42.52 |
| 48.77 | 47.73 | 47.33 | 47.83 | 46.91 | 45.94 | 42.57 |
| 48.86 | 47.68 | 47.34 | 47.75 | 46.96 | 45.86 | 42.52 |
| 48.81 | 47.81 | 47.36 | 47.81 | 46.96 | 45.88 | 42.56 |
| A7 | 48.95 | 47.72 | 47.54 | 47.87 | 46.93 | 45.69 | 42.68 |
| 49.07 | 47.74 | 47.57 | 47.85 | 46.83 | 45.65 | 42.63 |
| 49.13 | 47.71 | 47.43 | 47.89 | 46.72 | 45.92 | 42.78 |
| 49.17 | 47.66 | 47.53 | 47.78 | 46.85 | 45.84 | 42.69 |
| 49.08 | 47.73 | 47.52 | 47.74 | 46.81 | 45.67 | 42.70 |
| 48.99 | 47.68 | 47.42 | 47.82 | 46.78 | 45.74 | 42.62 |
| 49.16 | 47.70 | 47.38 | 47.75 | 46.92 | 45.75 | 42.57 |
| 49.06 | 47.67 | 47.55 | 47.86 | 46.89 | 45.60 | 42.81 |
| 49.11 | 47.71 | 47.46 | 47.89 | 46.73 | 45.77 | 42.69 |
| 48.96 | 47.74 | 47.53 | 47.76 | 46.88 | 45.88 | 42.54 |
| 49.18 | 47.72 | 47.42 | 47.89 | 46.83 | 45.61 | 42.72 |
| A8 | 48.81 | 47.53 | 47.32 | 47.75 | 46.81 | 45.75 | 42.70 |
| 48.50 | 47.43 | 47.31 | 47.80 | 46.82 | 45.72 | 42.54 |
| 48.58 | 47.37 | 47.36 | 47.78 | 46.82 | 45.78 | 42.79 |
| 48.65 | 47.42 | 47.35 | 47.52 | 46.82 | 45.76 | 42.92 |
| 48.59 | 47.30 | 47.18 | 47.62 | 46.74 | 45.74 | 42.73 |
| 48.51 | 47.45 | 47.13 | 47.55 | 46.82 | 45.72 | 42.67 |
| 48.49 | 47.22 | 47.06 | 47.55 | 46.85 | 45.78 | 42.80 |
| 48.62 | 47.44 | 47.22 | 47.53 | 46.76 | 45.72 | 42.88 |
| 48.55 | 47.32 | 47.41 | 47.66 | 46.84 | 45.71 | 42.68 |
| 48.56 | 47.51 | 47.32 | 47.48 | 46.78 | 45.78 | 42.65 |
| 48.71 | 47.42 | 47.28 | 47.53 | 46.78 | 45.78 | 42.68 |
| A9 | 48.82 | 47.67 | 47.48 | 47.86 | 46.91 | 45.87 | 42.67 |
| 48.86 | 47.62 | 47.54 | 47.99 | 47 | 45.98 | 42.72 |
| 48.93 | 47.74 | 47.56 | 48.01 | 47.08 | 46.02 | 42.65 |
| 48.91 | 47.79 | 47.49 | 48.03 | 47.01 | 45.95 | 42.71 |
| 48.82 | 47.63 | 47.49 | 47.99 | 46.99 | 45.84 | 42.62 |
| 48.83 | 47.53 | 47.46 | 47.91 | 47.07 | 45.91 | 42.56 |
| 48.84 | 47.53 | 47.38 | 47.92 | 47 | 45.83 | 42.47 |
| 48.86 | 47.54 | 47.23 | 47.82 | 46.99 | 45.7 | 42.55 |
| 48.77 | 47.47 | 47.3 | 47.79 | 47.01 | 45.78 | 42.61 |
| 48.81 | 47.42 | 47.36 | 47.78 | 47 | 45.74 | 42.55 |
| 48.79 | 47.51 | 47.32 | 47.76 | 46.89 | 45.78 | 42.57 |
| A10 | 48.80 | 47.52 | 47.32 | 47.65 | 46.77 | 45.70 | 42.40 |
| 48.90 | 47.56 | 47.46 | 47.76 | 46.74 | 45.69 | 42.40 |
| 48.78 | 47.54 | 47.40 | 47.72 | 46.77 | 45.73 | 42.45 |
| 48.82 | 47.42 | 47.36 | 47.78 | 46.69 | 45.70 | 42.44 |
| 48.80 | 47.50 | 47.34 | 47.67 | 46.73 | 45.66 | 42.40 |
| 48.85 | 47.52 | 47.36 | 47.76 | 46.79 | 45.75 | 42.46 |
| 48.88 | 47.55 | 47.32 | 47.80 | 46.80 | 45.76 | 42.48 |
| 48.85 | 47.48 | 47.38 | 47.76 | 46.77 | 45.70 | 42.50 |
| 48.90 | 47.55 | 47.40 | 47.72 | 46.79 | 45.72 | 42.48 |
| 48.90 | 47.50 | 47.42 | 47.78 | 46.81 | 45.76 | 42.48 |
| 48.88 | 47.52 | 47.35 | 47.78 | 46.80 | 45.74 | 42.52 |

3.1.8.3分析结果平均值

由表9计算平均值，结果见表10。

表10 分析结果平均值 （%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| A1 | 49.00 | 47.71 | 47.38 | 47.83 | 46.92 | 45.89 | 42.53 |
| A2 | 48.82 | 47.64 | 47.50 | 47.79 | 46.81 | 45.88 | 42.73\*\* |
| A3 | 48.03\*\* | 47.42\*\* | 47.27 | 47.57 | 46.42\*\* | 45.39\*\* | 42.54 |
| A4 | 48.88 | 47.70 | 47.28 | 47.71 | 46.81 | 45.86 | 42.53 |
| A5 | 48.78 | 47.62 | 47.32 | 47.58 | 46.80 | 45.70 | 42.67 |
| A6 | 48.80 | 47.71 | 47.32 | 47.79 | 46.91 | 45.84 | 42.49 |
| A7 | 49.08 | 47.71 | 47.49 | 47.83 | 46.83 | 45.74 | 42.68 |
| A8 | 48.60 | 47.40\* | 47.27 | 47.62 | 46.80 | 45.75 | 42.73 |
| A9 | 48.84 | 47.59 | 47.42 | 47.90 | 47.00 | 45.85 | 42.61 |
| A10 | 48.85 | 47.51\* | 47.37 | 47.74 | 46.77 | 45.72 | 42.46 |

3.1.8.4分析结果的标准偏差

由表9计算各实验室内标准偏差，结果见表11。

表11 分析结果的标准偏差

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| A1 | 0.13719 | 0.10622 | 0.07778 | 0.06071 | 0.11210 | 0.09735 | 1.29×10-01 |
| A2 | 0.12775 | 0.05629 | 0.11818 | 0.13493 | 0.11072 | 0.07865 | 2.01×10-01\*\* |
| A3 | 0.14533\*\* | 0.21318\*\* | 0.08557 | 0.11463 | 0.12364\*\* | 0.12273\*\* | 9.59×10-02 |
| A4 | 0.10152 | 0.09390 | 0.12193 | 0.13003 | 0.09154 | 0.08525 | 1.11×10-01 |
| A5 | 0.04880 | 0.08161 | 0.09829 | 0.08649 | 0.08441 | 0.06646 | 6.27×10-02 |
| A6 | 0.06105 | 0.04411 | 0.03859 | 0.04369 | 0.05173 | 0.05689 | 0.046122 |
| A7 | 0.08232 | 0.02724 | 0.06546 | 0.05968 | 0.07032 | 0.10722 | 0.08165 |
| A8 | 0.09686 | 0.09192 | 0.10725 | 0.11484 | 0.03414 | 0.02844 | 0.10913 |
| A9 | 0.04796 | 0.11430 | 0.10709 | 0.09983 | 0.05628 | 0.10221 | 0.07630 |
| A10 | 0.04482 | 0.03984 | 0.04342 | 0.04822 | 0.03618 | 0.03208 | 0.04180 |

3.1.8.5 Cochran检验

实验室内数据变异的检验采用Cochran检验，Cochran统计量C见表12。

表12 Cochran检验统计量C

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| Smax | 0.1453(i3) | 0.2131(i3) | 0.1219(i4) | 0.1349(i2) | 0.1236(i3) | 0.1227(i3) | 0.2010(i2) |
| C | 0.2268 | 0.4492 | 0.1802 | 0.2015 | 0.2219 | 0.2169 | 0.4211 |

验室数p=10，测定次数n=11，显著水平为1%和5%时的Cochran统计量C的临界值分别为0.357和0.303，结果表明实验室3的水平2、实验室2的水平7的试样结果为离群值，将剔除离群值后的数据重新进行柯克伦检验，结果见表13。

表13 Cochran检验统计量C

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| Smax | 0.1453(i3) | 0.1143(i9) | 0.1219(i4) | 0.1349(i2) | 0.1236(i3) | 0.1227(i3) | 0.1110(i4) |
| C | 0.2268 | 0.2345 | 0.1802 | 0.2015 | 0.2219 | 0.2169 | 0.2239 |

验室数p=9、10，测定次数n=11，显著水平为1%和5%时的Cochran统计量C的临界值分别为0.387、0.357和0.329、0.303，结果表明均为正确值。

3.1.8.6 Grubbs检验

对实验室间的数据变异的检验采用Grubbs检验，Grubbs统计量G见表14。

表14 Grubbs统计量G

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 单个低值 | 单个高值 | 两个低值 | 两个高值 |
| 1 | 1.071 | 2.548 | 0.751 | 0.102 |
| 2 | 0.860 | 2.064 | 0.776 | 0.175 |
| 3 | 1.589 | 1.118 | 0.349 | 0.653 |
| 4 | 1.432 | 1.456 | 0.627 | 0.446 |
| 5 | 1.243 | 2.531 | 0.718 | 0.174 |
| 6 | 0.835 | 2.502 | 0.813 | 0.169 |
| 7 | 1.571 | 1.285 | 0.450 | 0.613 |

实验室数p=9、10，测定次数n=11，单个低值或高值统计量上1%点和上5%点的临界值分别为2.387、2.482和2.215、2.290，结果表明实验室3的水平1、实验室3的水平5、实验室3的水平6为离群值；将剔除离群值后的数据重新进行格拉布斯检验，其他水平均为准确值；结果见表15。

表15 Grubbs统计量G

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 单个低值 | 单个高值 | 两个低值 | 两个高值 |
| 1 | 1.857 | 1.669 | 0.430 | 0.358 |
| 2 | 2.064 | 0.860 | 0.175 | 0.776 |
| 3 | 1.118 | 1.589 | 0.653 | 0.349 |
| 4 | 1.456 | 1.432 | 0.446 | 0.627 |
| 5 | 1.100 | 1.982 | 0.746 | 0.262 |
| 6 | 1.354 | 1.102 | 0.503 | 0.630 |
| 7 | 1.285 | 1.571 | 0.613 | 0.450 |

实验室数p=9、10，测定次数n=11，单个低值或高值统计量上1%点和上5%点的临界值分别为2.387、2.482和2.215、2.290，均为准确值； p=9、10时，两个低值或两个高值统计下1%点和下5%的临界值分别为0.0851、0.1150和0.1492、0.1864，结果表明实验室8、实验室10的水平2为歧离值（用蓝色单星号标出），应保留参与后续计算，其它水平均为正确值。

3.1.8.7 总平均值、方差及重复性限和再现性限的计算

各水平的mj、Srj、SRj及重复性限和再现性限的计算结果见表16。

表16mj、Srj、SRj及重复性限r和再现性限R （%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平j | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| T1 | 4836.21000 | 4714.48000 | 5209.81000 | 5250.80000 | 4638.14000 | 4534.65000 | 4215.69000 |
| T2 | 236253.426 | 224509.300 | 246747.256 | 250645.815 | 217296.865 | 207708.088 | 1795160351 |
| T3 | 99 | 99 | 110 | 110 | 99 | 99 | 99 |
| T4 | 1089 | 1089 | 1210 | 1210 | 1089 | 1089 | 1089 |
| T5 | 7.20×10-01 | 5.57×10-01 | 8.25×10-01 | 9.04×10-01 | 5.36×10-01 | 5.44×10-01 | 7.04×10-01 |
| Sr2 | 8.00×10-03 | 6.19×10-03 | 8.25×10-03 | 9.04×10-03 | 5.96×10-03 | 6.04×10-03 | 7.82×10-03 |
| SL2 | 1.79×10-02 | 1.08×10-02 | 6.41×10-03 | 1.20×10-02 | 4.85×10-03 | 5.21×10-03 | 8.09×10-03 |
| SR2 | 2.59×10-02 | 1.70×10-02 | 1.47×10-02 | 2.10×10-02 | 1.08×10-02 | 1.13×10-02 | 1.59×10-02 |
| m | 48.85 | 47.62 | 47.36 | 47.73 | 46.85 | 45.80 | 42.58 |
| Sr | 0.0918 | 0.0787 | 0.0908 | 0.0951 | 0.0772 | 0.0777 | 0.0785 |
| SR | 0.1615 | 0.1304 | 0.1211 | 0.1449 | 0.1040 | 0.1061 | 0.1221 |
| r | 0.26 | 0.22 | 0.25 | 0.27 | 0.22 | 0.22 | 0.22 |
| R | 0.45 | 0.37 | 0.34 | 0.41 | 0.29 | 0.30 | 0.34 |

3.1.8.8 不同水平结果统计

表17 不同水平结果统计表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平 | 离群实验室序号 | 结果可接受的实验室个数 | 可接受的数据个数 | 平均值/% | 重复性限*r*/% | 再现性限*R*/% |
| 1 | A3 | 9 | 99 | 48.85 | 0.26 | 0.45 |
| 2 | A3 | 9 | 99 | 47.62 | 0.22 | 0.37 |
| 3 | 无 | 10 | 110 | 47.36 | 0.25 | 0.34 |
| 4 | 无 | 10 | 110 | 47.73 | 0.27 | 0.41 |
| 5 | A3 | 9 | 99 | 46.85 | 0.22 | 0.29 |
| 6 | A3 | 9 | 99 | 45.80 | 0.22 | 0.30 |
| 7 | A2 | 9 | 99 | 42.58 | 0.22 | 0.34 |

3.1.8.9 重复性

表18重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSn*/% | 42.58 | 45.80 | 46.85 | 47.36 | 47.62 | 47.73 | 48.85 |
| *r*% | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.25 | 0.22 | 0.27 | 0.26 |

3.1.8.10再现性

表19再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSn*/% | 42.58 | 45.80 | 46.85 | 47.36 | 47.62 | 47.73 | 48.85 |
| *R*% | 0.34 | 0.30 | 0.29 | 0.34 | 0.37 | 0.41 | 0.45 |

由于锡酸锌产品中锡含量相对稳定，提供试验研究的7个代表样品锡含量梯度不明显，对十家实验室数据进行统计分析，重复性限和再现性限相对平稳，不呈线性关系。主编单位在标准预审会上如实反映计算结果，与会专家进行讨论决定对重复性限和再现性限进行微调，45.80%、46.85%两个含量R%调整为0.34；47.62%含量的r%调整为0.25；47.36%、47.62%、47.73%三个含量为一个水平选取47.62%含量作为代表样品。

**3.1.9结论**

本方法采用盐酸（1+1）+铁粉溶解试料，用碘酸钾滴定法测定锡酸锌中锡的含量。测定的相对标准偏差为0.070%～0.31%之间，加标回收率在99.74%～100.28%之间，测定结果的准确度高、精密度好，能够满足锡酸锌锡含量的测定要求。可作为锡酸锌中锡含量测定的推荐性分析标准。

**四、标准中涉及的专利情况**

本文件不涉及专利问题。

**五、预期达到的社会效益等情况**

**5.1标准编写的目的和意义**

锡酸锌主要用作塑料工业中的阻燃剂及烟雾抑制剂，是一种绿色高效的阻燃剂和抑烟剂，可以广泛用于各类高分子材料的阻燃。研究表明，锡基阻燃剂具有比锑系抑烟剂高三倍的抑烟效率；同时与锑系阻燃剂有致癌风险相比，锡基阻燃剂环保无毒，可以满足REACH和TSCA等环保和健康相关法规要求，是锑系抑烟剂最有潜力的替代品。2021年2月科技部发布的《“十四五”国家重点研发计划“先进结构与复合材料”重点专项2021年度项目申报指南》，拟围绕高性能高分子材料及其复合材料等7个技术方向开展。其中“面向高端应用的阻燃高分子材料”作为重点扶持发展的领域位列其中。我国是世界上少数几个拥有锡矿资源的国家，且储量丰富，开发锡基阻燃剂及其应用技术优势和潜力巨大，市场前景广阔。

根据国内外的现行标准查阅结果，锡酸锌产品检测标准方法，现行的国家标准、行业标准及协会标准并没有锡酸锌检测方法相关的技术规范，仅部分生产企业按照各自的企业标准执行，不利于锡酸锌产品行业的标准化，极易产生纠纷。因此制定《锡酸锌化学分析方法》标准填补了锡酸锌产品中锡含量测定方法的空白，可作为产品供需方的交易检验标准及仲裁方的裁定标准，将对锡酸锌生产销售、锡基阻燃剂的开发、新型环保锡基阻燃材料行业做出重大贡献。锡是锡酸锌产品中的主量元素，也是决定锡酸锌产品阻燃性质的核心元素。了解锡酸锌中锡的含量，是此类产品质量检测中最重要的环节，也是锡酸锌化学分析方法中必不可少的部分。

**5.2标准预期的作用和效益**

本文件充分考虑我国锡酸锌生产企业和使用加工企业的生产工艺水平。本文件颁布执行后，能够与现行产品标准《锡酸锌》配套使用，有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

标准采用碘酸钾滴定法测定锡酸锌中的锡含量，方法具有检测灵敏度高，终点突变明显，抗干扰能力强等特点。在保证准确性的同时，有效的提高样品检测速度，满足产品需求，大大降低分析检测成本。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

**6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度**

经查，国外无相同类型的国际标准。

**6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析**

经查，国外无相同类型的国际标准。

**6.3与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况**

无。

**七、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**

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，能够与产品标准《锡酸锌》配套使用，整体达到国内先进水平。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

编制组严格按照既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

**九、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

建议本标准为推荐性团体标准，供相关组织参考采用。

**十、贯彻标准的要求和措施的建议**

建议发布即实施。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准为新制定标准，不涉及其它标准的废止。

**十二、其他应予说明的事项**

无。

《锡酸锌化学分析方法第1部分：锡含量的测定碘酸钾滴定法》编制组

2023年12月