碲锌镉化学分析方法 锌量、镉量的测定

 电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

（审定稿）

广东先导稀材股份有限公司

2021年8月30日

碲锌镉化学分析方法 锌量、镉量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

一、工作简况

1、试验方法概况和立项目的

1.1 标准制定的必要性

1.1.1碲锌镉包括薄膜太阳能用碲锌镉靶材及高能射线探测与成像用材料用碲锌镉晶体，一般以CdTe和ZnTe固溶而成，碲、锌、镉三个元素组成的配比一般是固定的。碲锌镉(CZT)材料是先进太阳能靶材材料及高能射线探测与成像用材料，是国家发布的《2017年重点新材料首批次应用示范指导目录》之（四）项先进无机非金属材料之（21）明确示范的先进材料，也是国办发{2015}89号文《国家标准化体系建设发展规划（2016-2020） 》明确提出的要重点开展制定标准工作的新材料。

1.1.2、碲锌镉材料中碲、锌、镉的质量分数的配比是碲锌镉研发与生产的重要指标，其质量分数的允许差不大于0.5%，质量分数的准确测定是企业提高碲锌镉靶材或晶体的生产能力和质量品质及技术水平的前提和基础。碲锌镉材料中三元素的测定一般会使用重量法检测碲含量，使用电感耦合等离子发射光谱法检测锌、镉含量，或使用碘化钾络合滴定法检测镉含量。使用重量法检测碲含量的检测过程虽然较为繁琐、时间很长，但此方法准确可靠，可以使用；而因为锌和镉在检测时的化学性质的相似性，使用容量法检测检测锌和镉只能采用预先除去碲后再用碘化钾络合法检测镉含量，然后通过碲及镉的检测结果得到锌含量。因为化学法操作繁琐步骤很多并且滴定终点变化不是很敏锐，所以滴定法检测镉量产生的允许差较高，会很容易出现碲、锌、镉的配比不符合要求的情况。所以需要制定一个检测方法，可以方便、准确、快速检测锌、镉含量。

1.2 标准适用范围

本部分适用于碲锌镉中锌量、镉量的测定,测定范围（质量分数）：锌量：1.00 %~30.00 %、镉量：20.00 %~46.00 %。

1.3 标准制定的可行性

广东先导稀材股份有限公司是中国碲生产企业，也是全球最大的高纯碲生产企业，也是全球最大的薄膜太阳能原材料碲锌镉的生产企业，同时也是最高主要的探测用碲锌镉晶体原料供应商，产品品种齐全，检测方法齐备，具备制定方法标准能力。

1.4 拟要解决的主要问题

1.4.1、目前国内碲锌镉材料中碲量和镉量的含量的检测标准，因为镉、锌的化学性质相近似的原因，无法使用传统的EDTA标准溶液滴定法检测，而使用一般的仪器测定法的误差相对较大，本标准的制定就是为了解决无测定方法的问题和需要。

1.4.2、该标准的制定可以使得生产企业可以准确测定产品中锌和镉的含量，有助于生产企业控制产品质量，提高国内企业的生产水平的提高。

1.5 国内外标准情况

 国内外无类似标准，现有的方法为碲量的检测可以参考《YS/T1227.1 粗碲化学分析方法》及《YS/T 227.9 碲中碲量的测定》，锌和镉因为性质相近，一般选择使用等离子发射光谱或原子吸收。有时也会用XRF测定。但这些方法均不能同时测定并且因为不是同时测定导致三元素之和和理论之和100%经常差距较大，影响对产品质量的判断。。

1. **任务来源**

计划批准文号：

项目编号：20210815-T-610

项目名称：碲锌镉化学分析方法 锌量、镉量的测定 电感耦合等离子发射光谱法

计划完成年限：2022

3、起草单位、起草人及其所作工作

在2021年1月28日进行的任务落实会议上，根据各起草单位的实际情况和要求，确定了的起草单位和验证单位见下表1。

表1 起草单位和验证单位

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 起草或验证情况 |
| 1 | 广东先导稀材股份有限公司 | 起草单位 |
| 2 | 北矿检测技术有限公司 | 一验单位 |
| 3 | 成都中建材光电材料有限公司 | 一验单位 |
| 4 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 一验单位 |
| 5 | 紫金铜业有限公司 | 一验单位 |
| 6 | 株洲冶炼集团有限责任公司 | 二验单位 |
| 7 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 二验单位 |
| 8 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 二验单位 |
| 9 | 广东省工业分析检测中心 | 二验单位 |
| 10 | 国合通（青岛）测试评价有限公司 | 二验单位 |
| 11 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 二验单位 |

4、主要工作过程

4.1 主要工作过程

主要工作过程（内容与步骤）见表2。

表2 主要工作内容与步骤

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **编号** | **工作内容** | **时间** |
| 1 | 有色金属标委会认证立项 | 2019-11 |
| 2 | 任务落实会议（网络会议） | 2021-01-28 |
| 3 | 样品准备 | 2021-03 |
| 4 | 起草单位精密度试验及试验报告提出，发各家验证单位 | 2021-04 |
| 5 | 独立实验室验证（一验）实验室间协同试验（精密度试验），形成预审稿 | 2021-05 |
| 6 | 2021年7月在甘肃省张掖市举行了标准预审会议，根据会议专家的意见，形成送审稿 | 2021-07 |

4.2 精密度试验

在精密度试验方面，选择4个碲锌镉样品进行精密度试验，依据GB/T 6379.2-2004测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）对精密度试验数据进行了处理，得出重复性限和再现性限见表3和表4。

4.2.1重复性限

在重复性条件下获得两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于重复性限（r），以大于重复性限（r）的情况不超过5 %为前提，重复性限(r)按表3数据采用线性内插法求得。

表3 重复性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  Zn% |  |  |  |  |  |
| *r* / % |  |  |  |  |  |
| Cd% |  |  |  |  |  |
| *r* / % |  |  |  |  |  |

4.2.2再现性限

在再现性条件下获得两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于重复性限（R），以大于重复性限（R）的情况不超过5 %为前提，重复性限(R)按表4数据采用线性内插法求得。

表4 重复性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  Zn% |  |  |  |  |  |
| *R*/ % |  |  |  |  |  |
| Cd% |  |  |  |  |  |
| *R*/ % |  |  |  |  |  |

1. 标准水平分析
2. 与现行法律法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准与现行法律法规、强制性国家标准无冲突。

1. 标准中涉及专利情况

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

1. 重大分歧意见的处理经过和依据

 无。

1. 作为推荐性标准的建议

本标准适用于碲锌镉材料中锌量、镉的测定。建议作为推荐性国家标准发布实施。

1. 贯彻标准的要求和措施建议

 无。

1. 废止现行有关标准的建议

 无。

十一、其他事项

 无。

附件：

附件1 《碲锌镉化学分析方法 锌量、镉量的测定 电感藕合等离子发射光谱法》 实验报告

附件2 《碲锌镉化学分析方法 锌量、镉量的测定 电感藕合等离子发射光谱法》 精密度试验数据统计分析

附件3 标准征求意见稿意见汇总处理表

广东先导稀材股份有限公司

2021年8月30日

附件1：

《碲锌镉化学分析方法 锌量、镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》

实验报告

**1、试验范围**

本部分规定了碲锌镉中锌量、镉量的测定方法。

本部分适用于碲锌镉中锌量、镉量的测定,测定范围（质量分数）：锌量：1.00 %~30.00 %、镉量：20.00 %~46.00 %。

**2 试验原理**

试料经硝酸、盐酸溶解后，以钇为内标元素，用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定试料溶液中待测元素特征谱线的强度，通过内标标准曲线法计算出试料中锌量、镉量。

**3.试剂和仪器**

除另有说明外，分析中仅使用确认为分析纯的试剂，所用水为二级水。

3.1 盐酸（ρ1.19 g/mL）。

3.2 盐酸（1+10）。

3.3 硝酸（ρ1.42g/mL）。

3.4 锌标准溶液：称取0.10g金属锌（ωZn≥99.99 %）（精确到0.0001g）于250 mL烧杯中，加入15 mL盐酸（3.1）、5 mL硝酸（3.3），低温加热至完全溶解，取下，冷却至室温，用少量水冲洗表面皿，将试液转移入预先烘干称重的250 mL容量瓶（m1）中，用水稀释至刻度，称取质量(m2)，混匀，此溶液约每g含锌量为400ug。

3. 5 镉标准溶液：称取0.10g金属镉（ωCd≥99.99 %）（精确到0.0001g）于250 mL烧杯中，加入15 mL盐酸（3.1）、5 mL硝酸（3.3），低温加热至完全溶解，取下，冷却至室温，用少量水冲洗表面皿，将试液转移入预先烘干称重的250 mL容量瓶（m3）中，用水稀释至刻度，称取质量(m4)，混匀，此溶液约每g含镉量为400ug。

3. 6 钇标准溶液 称取0.1270g三氧化二钇（ωY2O3≥99.99 %），置于250 mL烧杯中，加入30 mL盐酸（3.2），加热溶解，取下冷却至室温，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含0.10mg钇。

3.7 碲溶液：称取0.20g碲（ωTe≥99.99 %）（精确到0.0001g）于250 mL烧杯中，加入15 mL盐酸（3.1）、5 mL硝酸（3.3），低温加热至完全溶解，取下，冷却至室温，用盐酸（3.2）冲洗表面皿，将试液转移入100 mL容量瓶，用盐酸（3.2））稀释至刻度，混匀。

**4 试验步骤**

4.1 样品处理

 称取0.4g（精确到0.0001g）试料置于250 mL烧杯中，少许水润湿试料，加入5mL硝酸（3.3）、15mL盐酸（3.1），盖上表面皿，低温加热至完全溶解，取下，冷却至室温，用盐酸（1+10）冲洗烧杯和表面皿，将试液转移入100 mL干容量瓶（质量m5）中，稀释至刻度，称取质量并记录m6，混匀。

4.2 按照下表1移取上述试液于100 mL于容量瓶（质量m7）中,称取移取的溶液质量（m8）,加入10.00 mL钇标准溶液（3.7），加入用盐酸（3.2）稀释至刻度，称取质量并记录m9,混匀待测。

 表1 分取的溶液体积

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品中的锌含量（%） | 移取的溶液体积（mL） | 样品中的镉含量（%） |  移取的溶液体积（mL） |
| 1～4 | 10 | 10～50 | 2 |
| 4～10 | 5 |  |  |
| 10～30 | 2 |  |  |

注：当根据样品中的镉含量分取的溶液体积和根据样品中的锌含量分取的溶液体积相同时，可以分取一份同时检测镉含量和锌含量，否则需要分取两份分别测定镉含量和锌含量。

4.3 标准溶液

4.3.1.1 分别移取0mL、1.0mL、5.0mL、10.0mL锌标准溶液（3.5）于4个已预先称重的100mL干容量瓶中，称重。然后再分别移取0mL、1.0mL、5.0mL、10.0mL镉标准溶液（3.6）于这4个容量瓶中，称重。

4.3.2 以上4个容量瓶中分别加入10.00 mL钇标准溶液（3.8），再根据移取的样品中的碲量加入相应体积数的碲溶液，用盐酸（3.2）稀释至刻度，称取质量并记录。混匀。

4.4 测量

 将空白试验溶液、分析试液与标准系列溶液同时用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定。

**5 结果与讨论**

**5.1 容量法的考察**：

5.1.1 直接用EDTA容量法测定锌含量，因为镉和锌的性质相近，不能直接测定锌含量，并且碲在酸度较低的情况下易水解析出，严重影响容量法的测定。

5.1.2 用碘化钾络合镉置换EDTA滴定法测定镉含量，因为样品中含有较高碲，碲在酸度较低的情况下易水解析出，严重影响镉的容量法的测定，所以镉也不能用容量法直接检测。沉淀分离碲后可以进行测定镉，但该方法需要沉淀过滤，蒸发驱离滤液这还原剂，浓缩体积，因为试验周期长、步骤多、并且碘置换滴定本来允许差较大，所以整个方法的准确度比内标法更差，并且不能同时检测锌、镉含量。

**5.2 酸溶解试验**：

因为样品中含有较高的碲，碲易水解，所以用5毫升硝酸+15毫升盐酸溶解试样，用盐酸（1+10）洗涤烧杯和稀释定容，保持较高碲浓度时[H+]在2.5N以上。

**5.3 实验仪器条件的确定**

测试条件的不同，会直接影响实验的测试结果，因此，在测试之前，要确定最优的测试条件。分别测试样品中锌、镉在下列条件下的参数，仪器的条件参数见下表2。

 表2 仪器条件参数试验表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **激发功率（雾化气流0.7、辅助气流1.0、等离子气流12、观测高度8mm）** |  |  |  |  |
| 序号 | 参 数 | Cd 214.439 nm c/s | Cd 226.502 nm c/s | Zn 206.200 nm c/s | Zn 213.857 nm c/s |
| 1 | 1.1KW | 122175.78 | 103874.14 | 38208.29 | 93692.4 |
| 2 | 1.15KW | 134041.72 | 112811.93 | 42568.69 | 97857.76 |
| 3 | 1.2KW | 146640.16 | 122078.81 | 47188.74 | 102244.15 |
| 4 | 1.25KW | 158544.59 | 130567.29 | 51724.86 | 106263.2 |
| 5 | 1.3KW | 179324.16 | 145678.07 | 59515.23 | 112867.74 |
| 6 | 1.35KW | 190272.64 | 153539.43 | 63685.88 | 115904.91 |
| 7 | 1.4KW | 201647.16 | 161949.09 | 68073.83 | 119285.53 |
| 8 | 1.45KW | 221230.75 | 176120.45 | 75701.84 | 124320.92 |
| 9 | 1.5KW | 231646.26 | 183336.34 | 79791.62 | 126704.28 |
| **雾化气流(激发功率1.25KW、辅助气流1.0、等离子气流12、观测高度8mm)** |  |  |  |  |
| 序号 | 参 数（L/min） | Cd 214.439 nm c/s | Cd 226.502 nm c/s | Zn 206.200 nm c/s | Zn 213.857 nm c/s |
| 1 | 0.5 | 120318.07 | 93605.97 | 40586.67 | 72119.97 |
| 2 | 0.6 | 151723.8 | 120869.83 | 50291.81 | 95138.68 |
| 3 | 0.7 | 147815.84 | 123286.87 | 47656.54 | 103136.01 |
| 4 | 0.8 | 106754.63 | 95424.3 | 33085.02 | 91329.32 |
| 5 | 0.9 | 58832.31 | 59020.29 | 17462.43 | 67422.61 |
| 6 | 0.65 | 155635.32 | 126607.5 | 50996.88 | 102049.57 |
| **辅助气流（雾化气流0.7、激发功率1.25KW、等离子气流12、观测高度8mm)** |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| 序号 | 参 数(L/min) | Cd 214.439 nm c/s | Cd 226.502 nm c/s | Zn 206.200 nm c/s | Zn 213.857 nm c/s |
| 1 | 0.5 | 168051.46 | 137669.38 | 54346.15 | 110616.75 |
| 2 | 0.6 | 164691.03 | 135081.13 | 53219.19 | 109113.1 |
| 3 | 0.7 | 159963.12 | 132000.64 | 51662.15 | 107644.65 |
| 4 | 0.8 | 155427.89 | 128626.06 | 50190.56 | 105808.46 |
| 5 | 0.9 | 150883.14 | 125358.89 | 48613.91 | 103898.26 |
| 6 | 1.0 | 147355.8 | 122810.49 | 47456.41 | 102744.17 |
| **等离子体气流(辅助气流1.0、雾化气流0.7、激发功率1.25KW、观测高度8mm)** |  |  |  |  |
| 序号 | 参 数(L/min) | Cd 214.439 nm c/s | Cd 226.502 nm c/s | Zn 206.200 nm c/s | Zn 213.857 nm c/s |
| 1 | 12 | 146885.99 | 122845.5 | 47201.84 | 103227.9 |
| 2 | 13 | 145943.57 | 121580.14 | 46842.48 | 102363.02 |
| 3 | 14 | 145582.33 | 121228.76 | 46735.76 | 102510.64 |
| 4 | 15 | 145406.39 | 120933.78 | 46599.49 | 102828.44 |
| **观测高度（等离子体气流12、辅助气流1.0、雾化气流0.7、激发功率1.25KW)** |  |  |  |  |
| 序号 | 参 数(mm) | Cd 214.439 nm c/s | Cd 226.502 nm c/s | Zn 206.200 nm c/s | Zn 213.857 nm c/s |
| 1 | 0 | 120842.04 | 109917.95 | 43610.29 | 106845.01 |
| 2 | 1 | 160637.12 | 140941.07 | 55946.06 | 123017.64 |
| 3 | 2 | 182388.03 | 156042.99 | 62845.73 | 125906.65 |
| 4 | 3 | 194035.86 | 163244.92 | 66258.14 | 126398.15 |
| 5 | 4 | 193983.85 | 161869.97 | 65687.89 | 123633.43 |
| 6 | 5 | 189766.1 | 157206 | 63506.67 | 121307.11 |
| 7 | 6 | 180131.96 | 149041.35 | 59660.45 | 117338.54 |
| 8 | 7 | 167020.63 | 138301.03 | 54609.54 | 112135.4 |
| 9 | 8 | 147811.13 | 123183.27 | 47450.4 | 102666 |
| 10 | 10 | 114327.24 | 95454.09 | 35822.75 | 87046.64 |
| 11 | 12 | 86861.74 | 73679.21 | 26423.79 | 73514.03 |
| 12 | 14 | 64715.29 | 55917.32 | 19069.07 | 60755.26 |

结论：起草单位的仪器条件选择为激发功率1.25KW、雾化气流为0.7l/min、辅助气流为0.5L/min、等离子气流为12L/min、观察高度为3mm。

结论：起草单位的仪器条件选择为激发功率1.25KW、雾化气流为0.7l/min、辅助气流为0.5L/min、等离子气流为12L/min、观察高度为3mm。

5.4谱线的选择

 对于碲锌镉样品来说，三个元素之间不互相干扰测定，由于锌、镉均为含量均为>1%的测定，所以选择普线波长可估计波长稳定性和灵敏度结合来确定，下表3为各谱线的分析检测中的情况：

 表3 镉、锌测定谱线统计表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元 素 | 谱线（nm） | 稳定性 | 灵敏度-（20ug/mL溶液的发射强度）  |
| Cd | 214.439  | 好 | 410334.39 |
| 226.502  | 好 | 373680.82 |
| 228.802 | 差 | 125066.33 |
| 361.051 | 差 | 13069.51 |
| Zn | 202.548 | 差 | 443512.44 |
| 206.200 | 差 | 156081.25 |
| 213.857 | 好 | 320583.49 |
| 334.502 | 最好 | 28592.00 |

根据以上情况，Cd选择谱线为214.439nm（也可选226.502nm），Zn选择谱线为213.857nm（也可选334.502nm，该谱线虽然强度较低，但稳定性最好，也可以推荐）。

**5.5 基体和共存元素干扰的影响**

 5.5.1对锌而言有酸、碲和镉基体，对镉而言有酸、碲和锌基体，进行如下试验：

用王水分别溶解一份A碲、B镉、C锌样品溶液，每个样品溶液各200毫升（浓度为1000ug/g左右），然后进行以下表4试验：

 表4 基体及共存元素的干扰试验方案

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 要 求 | 用单元素锌标准溶液（0、2、4、8ug/g左右）测定或单元素镉标准溶液（0、2、4、8ug/g左右）测定 | 用混合元素碲（4个标准溶液均为10ug/g）、锌(4个标准溶液浓度分别为0、2、4、8ug/g左右)、镉(4个标准溶液浓度分别为0、2、4、8ug/g左右) |
| 移取1毫升B，用水定容于100毫升，称重 | 测定镉值 | 测定镉值 |
| 移取1毫升C，用水定容于100毫升，称重 | 测定锌值 | 测定锌值 |
| 各移取1毫升A、B, 用水定容于100毫升，称重 | 测定镉值 | 测定镉值 |
| 各移取1毫升A、C, 用水定容于100毫升，称重 | 测定锌值 | 测定锌值 |
| 各移取1毫升A、B、C, 用水定容于100毫升，称重 | 测定镉值、锌值 | 测定镉值、锌值 |

试验情况见下表5：

 表5 基体及共存元素的干扰试验情况表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 使用的标准溶液的元素组成和浓度情况 | 配制的待测溶液样品名称及样品溶液中的元素配制浓度 |  检测结果（ug/g）  |
| Cd214.439nm | Cd226.502nm  | Zn213.857nm  | Zn334.502nm  |
| 单元素Cd标准系列溶液：0、2.18、4.40、8.81（ug/g） | 单元素Cd样品B-1：Cd浓度为10.9981ug/g | 10.8 | 10.91 |  |  |
| 单元素Zn标准系列溶液：0、1.95、3.93、7.89（ug/g） | 单元素Zn样品C-1：Zn浓度为：9.8446ug/g |  |  | 9.73 | 9.84 |
| 单元素Cd标准系列溶液：0、2.18、4.40、8.81（ug/g） | 混合Te、Cd样品AB-1：Te浓度为10ug/g，Cd浓度为11.0003ug/g | 10.94 | 11.02 |  |  |
| 单元素Zn标准系列溶液：0、1.95、3.93、7.89（ug/g） | 混合Te、Zn样品AC-1：Te浓度为10ug/g,Zn，浓度为9.8456ug/g |  |  | 9.79 | 9.86 |
| 使用单元素Cd标准系列溶液：0、2.18、4.40、8.81（ug/g）测定Cd值，使用单元素Zn标准系列溶液：0、1.95、3.93、7.89测定锌值 | 混合Te、Cd、Zn样ABC-1：Te浓度为10，Cd浓度为11.0199，Zn浓度为9.8496（ug/g） | 10.89 | 10.99 | 9.85 | 9.82 |
| Te、Cd、Zn混合标准溶液，元素Te（4个标准溶液均为10ug/g）、元素Cd(4个标准溶液浓度分别为0、2.17、4.38、8.75)、元素Zn(4个标准溶液浓度分别为0、1.98、3.95、7.90) | B-1 | 10.97 | 10.88 | 0 | -0.01 |
| C-1 | 0 | 0 | 9.73 | 9.78 |
| AB-1 | 10.96 | 10.95 |  |  |
| AC-1 | 0 | 0 | 9.90 | 9.90 |
| ABC-1 | 10.91 | 10.9 | 9.70 | 9.78 |

5.5.2 试验结论：碲、锌对镉的检测不干扰；碲、镉对锌的检测不干扰；

 **5.6 内标元素的选择**

选择4#样按照方法要求进行检测，然后分别用Y、Sc、In做内标元素，考察测定结果见下表6：

 表6 内标元素的选择试验情况

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **内标元素及谱线(nm)** | **Y360.074** | **Y224.303** | **Sc 361.383** | **Sc 335.372** | **In 325.609** | **In410.176** |
| blank | 发 射强 度 | 1431489.51 | 79754.35 | 2208656.67 | 1453142.02 | 53130.96 | 80385.7 |
| 4#-1 | 1393346.88 | 77102.34 | 2157784.8 | 1410535.65 | 51487.83 | 78233.66 |
| 4#-2 | 1389326.84 | 76734.78 | 2152777.39 | 1405181.67 | 51393.12 | 78022.59 |
| 4#-3 | 1391398.19 | 76717.61 | 2152538.68 | 1400568.23 | 51507.06 | 78236.19 |
| 4#-4 | 1393761.31 | 76890.54 | 2157957.23 | 1406323.18 | 51619.68 | 78445.41 |
| 4#-5 | 1394395.3 | 76630.01 | 2158456.29 | 1405456.05 | 51500.37 | 78212 |
|  | **测定元素及谱线（nm）** | **Cd214.439** | **Cd214.439** | **Cd214.439** | **Cd214.439** | **Cd214.439** | **Cd214.439** |
| 4#-1 | 检 测 结 果（%） | 19.03 | 19.02 | 18.94 | 19.06 | 19.07 | 19.06 |
| 4#-2 | 18.98 | 19.01 | 18.89 | 19.04 | 19.00 | 19.01 |
| 4#-3 | 18.92 | 18.98 | 18.86 | 19.07 | 18.93 | 18.93 |
| 4#-4 | 18.94 | 18.99 | 18.86 | 19.04 | 18.94 | 18.93 |
| 4#-5 | 18.84 | 18.96 | 18.76 | 18.95 | 18.89 | 18.89 |
| Sd |  | 0.06 | 0.02 | 0.06 | 0.04 | 0.06 | 0.06 |
| 平 均结 果 |  | 18.94 | 18.99 | 18.86 | 19.03 | 18.96 | 18.97 |
| RSD |  | 0.34% | 0.11% | 0.31% | 0.21% | 0.33% | 0.33% |
|  | **测定元素及谱线（nm）** | **Cd226.502**  | **Cd226.502**  | **Cd226.502**  | **Cd226.502**  | **Cd226.502**  | **Cd 226.502**  |
| 4#-1 | 检 测 结 果（%） | 19.06 | 19.00 | 19.00 | 19.03 | 19.15 | 19.17 |
| 4#-2 | 19.02 | 19.00 | 18.94 | 19.01 | 19.09 | 19.12 |
| 4#-3 | 18.97 | 18.98 | 18.93 | 19.05 | 19.03 | 19.05 |
| 4#-4 | 19.00 | 19.01 | 18.94 | 19.04 | 19.05 | 19.06 |
| 4#-5 | 18.92 | 19.00 | 18.86 | 18.97 | 19.02 | 19.04 |
| Sd |  | 0.05 | 0.01 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.05 |
| 平 均结 果 |  | 18.99 | 19.00 | 18.93 | 19.02 | 19.07 | 19.08 |
| RSD |  | 0.25% | 0.04% | 0.23% | 0.14% | 0.26% | 0.26% |
|  | **测定元素及谱线（nm）** | **Zn213.857**  | **Zn213.857**  | **Zn213.857**  | **Zn213.857**  | **Zn213.857**  | **Zn 213.857**  |
| 4#-1 | 检 测 结 果（%） | 20.22 | 20.10 | 20.08 | 20.29 | 20.23 | 20.26 |
| 4#-2 | 20.27 | 20.20 | 20.12 | 20.36 | 20.26 | 20.32 |
| 4#-3 | 20.25 | 20.21 | 20.13 | 20.44 | 20.23 | 20.27 |
| 4#-4 | 20.25 | 20.20 | 20.11 | 20.39 | 20.21 | 20.25 |
| 4#-5 | 20.14 | 20.17 | 20.01 | 20.30 | 20.16 | 20.21 |
| Sd |  | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.06 | 0.03 | 0.03 |
| 平 均结 果 |  | 20.23 | 20.18 | 20.09 | 20.36 | 20.22 | 20.26 |
| RSD |  | 0.22% | 0.19% | 0.21% | 0.27% | 0.15% | 0.17% |
|  |  | **Zn334.502**  | **Zn334.502**  | **Zn334.502**  | **Zn334.502**  | **Zn334.502**  | **Zn334.502**  |
| 4#-1 | 检 测 结 果（%） | 20.15 | 20.11 | 20.10 | 20.12 | 20.17 | 20.14 |
| 4#-2 | 20.29 | 20.28 | 20.22 | 20.27 | 20.29 | 20.27 |
| 4#-3 | 20.22 | 20.26 | 20.19 | 20.30 | 20.21 | 20.18 |
| 4#-4 | 20.23 | 20.25 | 20.18 | 20.26 | 20.21 | 20.16 |
| 4#-5 | 20.13 | 20.23 | 20.09 | 20.19 | 20.17 | 20.14 |
| Sd |  | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.04 | 0.05 |
| 平 均结 果 |  | 20.20 | 20.23 | 20.15 | 20.23 | 20.21 | 20.18 |
| RSD |  | 0.27% | 0.30% | 0.25% | 0.33% | 0.21% | 0.23% |

结论：根据以上检测结果，Y、Sc、In均可以作为内标元素使用，考虑到Y相对廉价和不易引入样品，用Y做内标元素，谱线选择为360.074nm。

6 **精密度的测定**

本次试验使用4个样品进行方法验证，每个样品待测元素进行11次测定，进行精密度考察，检测结果见下表7：

表7 Zn的精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 检测结果（%） | SD | 平均值（%） | RSD(%) |
| 1# | 1.057 | 1.044 | 1.049 | 1.050 | 1.055 | 1.054 | 1.047 | 1.053 | 1.057 | 1.056 | 1.057 | 0.0043 | 1.053 | 0.41 |
| 2# | 5.008 | 5.029 | 5.053 | 5.009 | 5.039 | 5.029 | 5.046 | 5.019 | 5.048 | 5.023 | 5.029 | 0.015 | 5.030 | 0.29 |
| 3# | 14.97 | 14.93 | 14.99 | 14.99 | 15.06 | 15.00 | 15.03 | 15.02 | 15.09 | 15.08 | 15.14 | 0.058 | 15.03 | 0.39 |
| 4# | 20.14 | 20.12 | 20.13 | 20.16 | 20.08 | 20.20 | 20.17 | 20.19 | 20.17 | 20.08 | 19.99 | 0.059 | 20.13 | 0.29 |

表8 Cd的精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 检测结果（%） | SD | 平均值（%） | RSD(%) |
| 1# | 45.39 | 45.26 | 45.19 | 45.49 | 45.48 | 45.32 | 45.64 | 45.53 | 45.32 | 45.36 | 45.51 | 0.127 | 45.41 | 0.28 |
| 2# | 39.81 | 39.95 | 39.84 | 39.96 | 40.01 | 39.80 | 39.82 | 39.86 | 39.86 | 40.06 | 39.79 | 0.088 | 39.89 | 0.22 |
| 3# | 25.99 | 25.89 | 25.94 | 25.84 | 25.95 | 25.92 | 25.90 | 25.96 | 25.95 | 26.06 | 25.93 | 0.054 | 25.94 | 0.21 |
| 4# | 18.98 | 18.89 | 18.84 | 18.86 | 18.98 | 19.00 | 18.94 | 19.05 | 18.99 | 18.96 | 18.98 | 0.061 | 18.95 | 0.32 |

**7 加标回收试验**

称取1#、2#、3#、4#样品各两份，在烧杯中按照下表加入相应的金属镉或金属锌（其中1#、2#样的锌为加入标准溶液），按照4.1步骤溶解样品，转移至100毫升容量瓶中，定容，称重，然后按照4.2、4.3、4.4测定，

表9 加标回收率的测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 待测元素 | 样品编号 | 称取的样品重量（g） | 样品中待测元素的量（g） | 加入的待测元素的量（g） | 实测值(g) | 回收率/% |
| Cd | 1# | 0.4001 | 0.1817 | 0 |  |  |
| 2# | 0.4012 | 0.1605 | 0 |  |  |
| 3# | 0.4023 | 0.1044 | 0.0852 | 0.1879 | 99.10 |
| 4# | 0.4007 | 0.07593 | 0.1012 | 0.1756 | 99.14 |
| Zn | 1# | 0.4110 | 0.0043 | 0.0520 | 0.0562 | 99.82 |
| 2# | 0.4069 | 0.02047 | 0.0362 | 0.05636 | 99.46 |
| 3# | 0.4118 | 0.06189 | 0.0215 | 0.08381 | 100.50 |
| 4# | 0.4056 | 0.08112 | 0 |  |  |

上表是示例，表中的称取的样品的质量是假设，表中的待测元素的量要根据完成了11次精密度试验的得到每个样品的镉和碲含量之后才能算出。

**8 准确度试验**

根据4个样品的锌、镉含量，用对照碲、单质锌、单质镉配制4个近似的A、B、C、D样品（其中A、B样的锌为加入标准溶液），根据方法进行测试，检测结果见下表：

 表10 准确度试验表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 元素 | 配制的含量（%）） | 检测值（%）） | 回收率（%） | 备注 |
| A | Cd | 45.81 | 45.55 | 99.43 | Te为余量 |
| Zn | 1.10 | 1.08 | 99.22 |
| B | Cd | 38.29 | 38.07 | 99.43 |
| Zn | 4.39 | 4.46 | 101.59 |
| C | Cd | 24.87 | 24.79 | 99.68 |
| Zn | 16.44 | 16.37 | 99.56 |
| D | Cd | 19.41 | 19.41 | 100.00 |
| Zn | 18.85 | 18.95 | 100.53 |

**9 结论**

9.1、该方法是一个创新方法，有一定的创新技术水平

9.2、 该方法适应于碲锌镉的过程生产控制及销售，方法简单易掌握。

9.3、该方法可以作为行业标准推荐使用。

**附件2：**

精密度试验数据处理

1、验证实验室验证情况

有12实验室参加了验证试验，广东先导稀材股份有限公司是起草单位，一验单位4家，二验单位为7家，详见表1。

表1 验证实验室及其编号

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 起草或验证情况 |
| 1 | 广东先导稀材股份有限公司 | 起草单位 |
| 2 | 北矿检测技术有限公司 | 一验单位 |
| 3 | 成都中建材光电材料有限公司 | 一验单位 |
| 4 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 一验单位 |
| 5 | 紫金铜业有限公司 | 一验单位 |
| 6 | 株洲冶炼集团有限责任公司 | 二验单位 |
| 7 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 二验单位 |
| 8 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 二验单位 |
| 9 | 广东省工业分析检测中心 | 二验单位 |
| 10 | 国合通（青岛）测试评价有限公司 | 二验单位 |
| 11 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 二验单位 |
| 12 | 韶关市质量计量监督检测所 | 二验单位 |

2、原始数据

根据各实验室提交的验证报告，将其原始镉、锌检测数据列于表2。

表2 各验证实验室锌量、镉量的原始数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 1# | 2# | 3# | 4# |
| Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd |
| 1（广东先导） | 1.057 | 45.39 | 5.008 | 39.81 | 14.97 | 25.99 | 20.14 | 18.98 |
| 1.044 | 45.26 | 5.029 | 39.95 | 14.93 | 25.89 | 20.12 | 18.89 |
| 1.049 | 45.19 | 5.053 | 39.84 | 14.99 | 25.94 | 20.13 | 18.84 |
| 1.050 | 45.49 | 5.009 | 39.96 | 14.99 | 25.84 | 20.16 | 18.86 |
| 1.055 | 45.48 | 5.039 | 40.01 | 15.06 | 25.95 | 20.08 | 18.98 |
| 1.054 | 45.32 | 5.029 | 39.80 | 15.00 | 25.92 | 20.20 | 19.00 |
| 1.047 | 45.64 | 5.046 | 39.82 | 15.03 | 25.90 | 20.17 | 18.94 |
| 1.053 | 45.53 | 5.019 | 39.86 | 15.02 | 25.96 | 20.19 | 19.05 |
| 1.057 | 45.32 | 5.048 | 39.86 | 15.09 | 25.95 | 20.17 | 18.99 |
| 1.056 | 45.36 | 5.023 | 40.06 | 15.08 | 26.06 | 20.08 | 18.96 |
| 1.057 | 45.51 | 5.029 | 39.79 | 15.14 | 25.93 | 19.99 | 18.98 |
| 2（北矿检测） | 1.010 | 45.54 | 5.020 | 39.86 | 14.88 | 25.90 | 19.95 | 19.01 |
| 1.020 | 45.43 | 5.070 | 40.15 | 14.95 | 26.14 | 19.92 | 19.04 |
| 1.000 | 45.66 | 5.050 | 40.08 | 15.06 | 25.79 | 19.71 | 19.24 |
| 1.020 | 45.47 | 4.980 | 39.68 | 15.10 | 25.81 | 19.75 | 19.15 |
| 1.030 | 45.92 | 5.010 | 39.89 | 14.93 | 26.11 | 20.03 | 19.13 |
| 0.990 | 45.63 | 5.020 | 40.13 | 14.85 | 25.75 | 19.93 | 18.88 |
| 0.990 | 45.65 | 4.990 | 39.74 | 15.00 | 26.26 | 20.08 | 19.08 |
| 3（成都中建材） | 1.001 | 45.53 | 5.09 | 40.12 | 15.16 | 25.98 | 20.17 | 18.97 |
| 1.001 | 45.39 | 5.11 | 39.92 | 15.33 | 26.01 | 20.43 | 19.07 |
| 1.002 | 44.48 | 5.12 | 39.84 | 14.94 | 25.93 | 20.07 | 19.01 |
| 0.989 | 45.33 | 5.05 | 40.05 | 14.99 | 25.89 | 20.23 | 19.11 |
| 1.001 | 45.43 | 5.13 | 40.15 | 15.40 | 25.99 | 20.45 | 18.98 |
| 0.998 | 45.64 | 5.06 | 39.97 | 15.35 | 26.01 | 20.15 | 19.09 |
| 0.991 | 45.67 | 5.11 | 39.88 | 15.33 | 25.88 | 20.43 | 18.85 |
| 0.999 | 45.43 | 5.09 | 40.25 | 14.96 | 25.89 | 20.29 | 19.08 |
| 0.999 | 45.22 | 5.13 | 39.95 | 15.22 | 25.96 | 20.44 | 18.96 |
| 1.002 | 45.48 | 5.07 | 40.24 | 15.16 | 25.66 | 20.12 | 19.98 |
| 1.000 | 45.44 | 5.14 | 39.69 | 15.15 | 25.97 | 20.33 | 18.98 |
| 4（深圳市中金岭南韶关冶炼厂） | 1.030 | 45.22 | 5.010 | 40.17 | 15.31 | 26.37 | 20.35 | 19.16 |
| 1.030 | 45.45 | 4.990 | 40.44 | 15.13 | 26.36 | 20.18 | 19.38 |
| 1.090 | 44.90 | 4.960 | 40.22 | 15.66 | 26.42 | 19.96 | 19.12 |
| 1.050 | 45.23 | 5.080 | 39.80 | 15.47 | 26.45 | 20.02 | 19.13 |
| 1.060 | 45.66 | 5.170 | 39.62 | 15.66 | 26.28 | 20.00 | 19.24 |
| 1.030 | 45.38 | 5.240 | 39.76 | 15.47 | 26.54 | 20.29 | 19.26 |
| 1.060 | 45.33 | 5.110 | 40.04 | 15.12 | 26.23 | 20.00 | 19.29 |
| 1.090 | 45.61 | 5.060 | 40.61 | 15.05 | 26.33 | 20.05 | 19.28 |
| 1.080 | 45.32 | 4.970 | 40.35 | 15.09 | 26.27 | 20.17 | 19.37 |
| 1.060 | 45.39 | 5.030 | 40.12 | 15.04 | 26.28 | 20.15 | 19.64 |
| 1.010 | 45.56 | 5.060 | 39.96 | 15.06 | 26.36 | 20.31 | 19.36 |
| 5（紫金铜业） | 1.092 | 45.06 | 5.066 | 39.93 | 14.96 | 25.79 | 20.19 | 18.88 |
| 1.091 | 45.38 | 5.088 | 39.96 | 14.97 | 25.68 | 20.32 | 19.07 |
| 1.092 | 45.16 | 5.116 | 40.11 | 15.10 | 25.86 | 20.32 | 18.89 |
| 1.086 | 45.29 | 5.102 | 40.16 | 14.98 | 25.88 | 20.27 | 19.06 |
| 1.090 | 45.20 | 5.102 | 40.08 | 14.98 | 25.75 | 20.19 | 19.03 |
| 1.088 | 45.28 | 5.090 | 39.89 | 15.10 | 25.89 | 20.27 | 18.89 |
| 1.090 | 45.11 | 5.101 | 39.98 | 15.11 | 25.86 | 20.25 | 18.97 |
| 6（株洲冶炼集团） | 1.053 | 45.30 | 5.070 | 39.86 | 14.90 | 25.85 | 19.94 | 19.15 |
| 1.052 | 45.40 | 5.082 | 39.66 | 15.01 | 25.66 | 20.11 | 18.89 |
| 1.070 | 45.55 | 5.055 | 40.02 | 15.16 | 25.98 | 20.25 | 19.06 |
| 1.068 | 45.45 | 5.048 | 39.92 | 14.95 | 26.11 | 20.06 | 18.90 |
| 1.048 | 45.49 | 5.061 | 40.10 | 14.92 | 26.05 | 20.02 | 18.85 |
| 1.050 | 45.55 | 5.029 | 39.80 | 15.06 | 25.92 | 20.20 | 19.10 |
| 1.062 | 45.76 | 5.036 | 39.82 | 15.03 | 25.88 | 19.90 | 18.99 |
| 7（中检集团广西） | 1.042 | 45.49 | 4.990 | 40.19 | 15.14 | 26.16 | 20.33 | 19.07 |
| 1.045 | 45.20 | 4.980 | 40.01 | 15.17 | 26.13 | 20.39 | 18.97 |
| 1.046 | 45.26 | 4.979 | 40.03 | 15.14 | 26.05 | 20.25 | 19.06 |
| 1.048 | 45.22 | 4.985 | 39.98 | 15.15 | 26.05 | 20.21 | 19.08 |
| 1.048 | 45.56 | 5.000 | 40.07 | 15.22 | 26.21 | 20.26 | 19.03 |
| 1.042 | 45.32 | 4.995 | 40.20 | 15.13 | 26.18 | 20.26 | 19.14 |
| 1.056 | 45.50 | 5.009 | 40.16 | 15.12 | 26.05 | 20.25 | 19.03 |
| 8（国标（北京）检验认证） | 1.038 | 45.44 | 5.011 | 39.88 | 14.96 | 25.77 | 19.99 | 18.88 |
| 1.042 | 45.29 | 4.991 | 40.02 | 14.89 | 25.78 | 20.03 | 18.99 |
| 1.049 | 45.61 | 4.989 | 40.11 | 15.02 | 25.91 | 19.98 | 18.91 |
| 1.041 | 45.58 | 5.012 | 39.85 | 15.01 | 25.84 | 20.09 | 18.88 |
| 1.051 | 45.34 | 5.003 | 39.94 | 14.94 | 25.92 | 20.01 | 18.98 |
| 1.054 | 45.28 | 5.026 | 39.91 | 14.88 | 25.87 | 20.07 | 19.02 |
| 1.047 | 45.48 | 5.016 | 39.82 | 15.06 | 25.79 | 20.11 | 19.05 |
| 1.053 | 45.38 | 4.995 | 39.88 | 15.09 | 25.85 | 19.98 | 18.89 |
| 1.057 | 45.37 | 4.985 | 39.86 | 14.91 | 25.91 | 19.99 | 18.79 |
| 1.039 | 45.44 | 5.014 | 40.01 | 14.96 | 25.94 | 20.04 | 18.94 |
| 1.045 | 45.61 | 5.019 | 39.77 | 15.03 | 25.88 | 19.95 | 18.98 |
| 9（广东省工业分析检测中心） | 1.031 | 46.01 | 5.057 | 40.57 | 15.33 | 26.49 | 19.99 | 18.79 |
| 1.018 | 45.66 | 5.029 | 40.36 | 15.24 | 26.15 | 20.35 | 18.98 |
| 1.024 | 45.78 | 5.037 | 40.28 | 15.41 | 26.33 | 20.40 | 18.81 |
| 1.037 | 45.73 | 5.021 | 40.34 | 15.27 | 26.21 | 20.04 | 18.62 |
| 1.028 | 45.61 | 5.018 | 40.12 | 15.39 | 26.04 | 20.22 | 19.01 |
| 1.013 | 45.38 | 5.045 | 40.07 | 15.19 | 26.12 | 20.31 | 18.75 |
| 1.017 | 45.85 | 5.022 | 40.01 | 15.26 | 25.98 | 20.14 | 18.82 |
| 1.033 | 45.92 | 5.051 | 40.17 | 15.30 | 26.04 | 20.35 | 18.95 |
| 1.025 | 45.73 | 5.034 | 39.98 | 15.38 | 26.15 | 20.08 | 18.77 |
| 1.012 | 45.54 | 5.036 | 40.21 | 15.25 | 25.87 | 20.27 | 18.83 |
| 1.026 | 45.62 | 5.025 | 40.06 | 15.34 | 25.95 | 20.31 | 18.92 |
| 10（国合通（青岛）测试评价） | 1.026 | 45.60 | 4.900 | 40.13 | 15.12 | 26.04 | 20.33 | 19.09 |
| 1.031 | 45.64 | 4.798 | 40.09 | 15.15 | 26.29 | 20.61 | 19.21 |
| 1.024 | 45.59 | 4.870 | 40.19 | 15.13 | 26.03 | 20.48 | 19.21 |
| 1.034 | 45.68 | 4.847 | 39.95 | 15.17 | 26.26 | 20.33 | 19.19 |
| 1.022 | 45.63 | 4.882 | 40.24 | 15.12 | 26.20 | 20.24 | 18.87 |
| 1.044 | 45.44 | 4.908 | 40.20 | 15.25 | 25.88 | 20.30 | 19.10 |
| 1.022 | 45.44 | 4.815 | 40.07 | 15.22 | 26.07 | 20.47 | 19.07 |
| 1.043 | 45.32 | 4.816 | 40.05 | 15.27 | 26.11 | 20.33 | 19.08 |
| 1.043 | 45.73 | 4.895 | 40.22 | 15.25 | 26.06 | 20.35 | 19.05 |
| 1.034 | 45.73 | 4.913 | 40.05 | 15.21 | 26.07 | 20.29 | 18.94 |
| 1.034 | 45.33 | 4.948 | 40.05 | 15.25 | 26.02 | 20.40 | 18.84 |
| 11（中国有色桂林地矿） | 1.051 | 45.32 | 4.935 | 39.65 | 15.31 | 26.13 | 20.36 | 19.18 |
| 1.050 | 45.34 | 4.972 | 39.54 | 15.28 | 26.08 | 20.29 | 19.08 |
| 1.054 | 45.45 | 4.935 | 39.56 | 15.26 | 26.03 | 20.23 | 19.16 |
| 1.051 | 45.14 | 4.966 | 39.42 | 15.31 | 26.12 | 20.25 | 19.09 |
| 1.049 | 45.13 | 4.956 | 39.68 | 15.21 | 26.11 | 20.32 | 19.12 |
| 1.056 | 45.36 | 4.939 | 39.65 | 15.27 | 26.04 | 20.36 | 19.17 |
| 1.048 | 45.16 | 4.971 | 39.56 | 15.18 | 26.11 | 20.28 | 19.16 |
| 1.049 | 45.12 | 4.956 | 39.46 | 15.22 | 25.98 | 20.39 | 19.21 |
| 1.046 | 45.27 | 4.965 | 39.66 | 15.25 | 25.96 | 20.38 | 19.03 |
| 1.054 | 45.26 | 4.942 | 39.42 | 15.19 | 25.97 | 20.23 | 19.18 |
| 1.055 | 45.36 | 4.966 | 39.69 | 15.18 | 26.03 | 20.32 | 19.15 |
| 12(韶关市质计所) | 1.060 | 45.32 | 5.110 | 40.46 | 15.02 | 25.98 | 20.29 | 18.87 |
| 1.090 | 45.19 | 5.060 | 40.05 | 15.05 | 26.27 | 20.02 | 18.94 |
| 1.080 | 45.16 | 4.970 | 40.12 | 14.91 | 25.82 | 20.05 | 18.79 |
| 1.060 | 45.23 | 5.030 | 39.96 | 15.04 | 25.89 | 19.89 | 19.13 |
| 1.010 | 45.36 | 5.060 | 39.92 | 15.06 | 26.01 | 20.05 | 19.04 |
| 1.030 | 45.38 | 5.010 | 39.76 | 15.07 | 26.04 | 20.11 | 18.78 |
| 1.060 | 45.35 | 4.980 | 40.04 | 14.95 | 25.89 | 20.00 | 19.09 |
| 1.010 | 45.31 | 5.060 | 40.31 | 15.05 | 26.03 | 20.05 | 19.01 |
| 1.080 | 45.32 | 4.970 | 40.35 | 15.09 | 26.27 | 20.17 | 19.02 |
| 1.060 | 45.39 | 4.920 | 40.12 | 15.05 | 26.08 | 20.15 | 19.05 |
| 1.010 | 45.56 | 5.060 | 39.93 | 15.06 | 26.06 | 20.31 | 18.94 |

3、单元平均值

按式（1）计算表2中各单元平均值，列于表3.

…………………………………………………（1）

表3 单元平均值（n=7）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 1# | 2# | 3# | 4# |
| Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd |
| 1 | 1.05 | 45.41 | 5.03 | 39.89 | 15.03 | 25.94 | 20.13 | 18.95 |
| 2 | 1.01 | 45.61 | 5.02 | 39.93 | 14.97 | 25.97 | 19.91 | 19.08 |
| 3 | 1.00 | 45.37 | 5.10 | 40.01 | 15.18 | 25.92 | 20.28 | 19.10 |
| 4 | 1.05 | 45.37 | 5.06 | 40.10 | 15.28 | 26.35 | 20.13 | 19.29 |
| 5 | 1.09 | 45.21 | 5.10 | 40.02 | 15.03 | 25.82 | 20.26 | 18.97 |
| 6 | 1.06 | 45.50 | 5.05 | 39.88 | 15.00 | 25.92 | 20.07 | 18.99 |
| 7 | 1.05 | 45.36 | 4.99 | 40.09 | 15.15 | 26.12 | 20.28 | 19.05 |
| 8 | 1.05 | 45.44 | 5.01 | 39.91 | 14.98 | 25.86 | 20.02 | 18.94 |
| 9 | 1.02 | 45.71 | 5.03 | 40.20 | 15.31 | 26.12 | 20.22 | 18.84 |
| 10 | 1.03 | 45.56 | 4.87 | 40.11 | 15.19 | 26.09 | 20.38 | 19.06 |
| 11 | 1.05 | 45.26 | 4.95 | 39.57 | 15.24 | 26.05 | 20.31 | 19.14 |
| 12 | 1.05 | 45.32 | 5.02 | 40.09 | 15.03 | 26.03 | 20.10 | 18.97 |
| 　 | 1.04 | 45.43 | 5.02 | 39.98 | 15.12 | 26.02 | 20.17 | 19.03 |

4、单元标准差和单元方差

4.1 单元标准差

计算表2中的单元标准差，列于表4。

表4 单元标准差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j |
| 1# | 2# | 3# | 4# |
| Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd |
| 1 | 0.0045 | 0.1336 | 0.0151 | 0.0924 | 0.0607 | 0.0566 | 0.0612 | 0.0638 |
| 2 | 0.0157 | 0.1620 | 0.0316 | 0.1897 | 0.0916 | 0.2016 | 0.1360 | 0.1150 |
| 3 | 0.0044 | 0.3208 | 0.0303 | 0.1747 | 0.1636 | 0.0998 | 0.1426 | 0.3020 |
| 4 | 0.0266 | 0.2125 | 0.0859 | 0.3028 | 0.2460 | 0.0908 | 0.1385 | 0.1472 |
| 5 | 0.0022 | 0.1120 | 0.0158 | 0.1011 | 0.0703 | 0.0785 | 0.0537 | 0.0843 |
| 6 | 0.0090 | 0.1445 | 0.0186 | 0.1463 | 0.0903 | 0.1476 | 0.1286 | 0.1157 |
| 7 | 0.0048 | 0.1490 | 0.0110 | 0.0908 | 0.0335 | 0.0684 | 0.0607 | 0.0526 |
| 8 | 0.0064 | 0.1206 | 0.0137 | 0.0992 | 0.0699 | 0.0595 | 0.0510 | 0.0756 |
| 9 | 0.0082 | 0.1783 | 0.0128 | 0.1780 | 0.0703 | 0.1774 | 0.1400 | 0.1150 |
| 10 | 0.0083 | 0.1501 | 0.0476 | 0.0907 | 0.0580 | 0.1175 | 0.1066 | 0.1280 |
| 11 | 0.0032 | 0.1126 | 0.0145 | 0.1027 | 0.0487 | 0.0630 | 0.0585 | 0.0534 |
| 12 | 0.0300 | 0.1091 | 0.0559 | 0.2097 | 0.0540 | 0.1431 | 0.1248 | 0.1165 |

4.2 单元方差

计算表2中的单元方差，列于表5。

表5 单元方差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j |
| 1# | 2# | 3# | 4# |
| Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd |
| 1 | 0.000020  | 0.017856  | 0.000229  | 0.008542  | 0.003682  | 0.003209  | 0.003740  | 0.004076  |
| 2 | 0.000248  | 0.026229  | 0.001000  | 0.035990  | 0.008390  | 0.040629  | 0.018500  | 0.013229  |
| 3 | 0.000019 | 0.102922 | 0.000920 | 0.030507 | 0.026769 | 0.009967 | 0.020322 | 0.091176 |
| 4 | 0.000705  | 0.045176  | 0.007376  | 0.091709  | 0.060496  | 0.008245  | 0.019187  | 0.021665  |
| 5 | 0.000005  | 0.012548  | 0.000248  | 0.010229  | 0.004948  | 0.006162  | 0.002881  | 0.007100  |
| 6 | 0.000081  | 0.020867  | 0.000346  | 0.021390  | 0.008162  | 0.021781  | 0.016548  | 0.013381  |
| 7 | 0.000023  | 0.022195  | 0.000120  | 0.008248  | 0.001124  | 0.004681  | 0.003681  | 0.002762  |
| 8 | 0.000041  | 0.014556  | 0.000188  | 0.009845  | 0.004882  | 0.003540  | 0.002596  | 0.005722  |
| 9 | 0.000067  | 0.031776  | 0.000163  | 0.031682  | 0.004947  | 0.031469  | 0.019605  | 0.013229  |
| 10 | 0.000070  | 0.022522  | 0.002266  | 0.008222  | 0.003367  | 0.013805  | 0.011367  | 0.016389  |
| 11 | 0.000010  | 0.012687  | 0.000211  | 0.010556  | 0.002376  | 0.003969  | 0.003420  | 0.002849  |
| 12 | 0.000900  | 0.011907  | 0.003129  | 0.043975  | 0.002916  | 0.020489  | 0.015569  | 0.013569  |

5 检验

5.1 曼德尔一致性检查

5.1.1 按照式（3）计算出曼德尔统计量h，结果列于表6，并绘制出图1。

…………………………………………（3）

式中

—曼德尔统计量；

*pj*—j水平下的实验室数；

—j水平下的总平均值；

—单元平均值。

表6 曼德尔统计量h计算结果

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j |
| 1# | 2# | 3# | 4# |
| Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd |
| 1 | 0.4134 | -0.1327 | 0.1640 | -0.5859 | -0.7205 | -0.5300 | -0.3257 | -0.6869 |
| 2 | -1.4135 | 1.2826 | 0.0001 | -0.3086 | -1.2096 | -0.3471 | -1.9391 | 0.3783 |
| 3 | -1.8330 | -0.4136 | 1.2878 | 0.1331 | 0.5292 | -0.6299 | 0.7943 | 0.5715 |
| 4 | 0.4548 | -0.4073 | 0.6732 | 0.7028 | 1.3205 | 2.3172 | -0.2924 | 2.2520 |
| 5 | 1.9565 | -1.4837 | 1.2073 | 0.1955 | -0.7099 | -1.3773 | 0.6172 | -0.5306 |
| 6 | 0.6180 | 0.4978 | 0.5543 | -0.6128 | -0.9074 | -0.6513 | -0.7762 | -0.3463 |
| 7 | 0.1679 | -0.4341 | -0.4644 | 0.6561 | 0.3011 | 0.7027 | 0.7638 | 0.1941 |
| 8 | 0.1759 | 0.0733 | -0.2326 | -0.4255 | -1.1272 | -1.0732 | -1.1191 | -0.8119 |
| 9 | -0.7739 | 1.9523 | 0.2269 | 1.3001 | 1.5423 | 0.7188 | 0.3610 | -1.6405 |
| 10 | -0.4233 | 0.8911 | -2.3822 | 0.7857 | 0.6402 | 0.5315 | 1.4744 | 0.2354 |
| 11 | 0.3531 | -1.1190 | -1.0491 | -2.5051 | 1.0247 | 0.2380 | 0.9943 | 0.9232 |
| 12 | 0.3041 | -0.7070 | 0.0147 | 0.6646 | -0.6835 | 0.1006 | -0.5524 | -0.5384 |

当p=12时，显著性水平为1%时的曼德尔h统计量的临界值h=2.25，显著性水平为5%时的曼德尔h统计量的临界值h=1.83。实验室3的A1样品，实验室2的A7样品，实验室5的A1样品，实验室9的A2样品的数值为岐离值；实验室4的A6、A8样品，实验室10的A3样品，实验室11的A4样品的数值为离群值。经过讨论，这些数据均予以剔除统计。

5.2 有效的精密度试验有效数据见表10。

表10 精密度试验有效数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 1# | 　 | 2# | 　 | 3# | 　 | 4# |
| Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd |
| 1 | 1.057 | 45.39 | 5.008 | 39.81 | 14.97 | 25.99 | 20.14 | 18.98 |
| 1.044 | 45.26 | 5.029 | 39.95 | 14.93 | 25.89 | 20.12 | 18.89 |
| 1.049 | 45.19 | 5.053 | 39.84 | 14.99 | 25.94 | 20.13 | 18.84 |
| 1.050 | 45.49 | 5.009 | 39.96 | 14.99 | 25.84 | 20.16 | 18.86 |
| 1.055 | 45.48 | 5.039 | 40.01 | 15.06 | 25.95 | 20.08 | 18.98 |
| 1.054 | 45.32 | 5.029 | 39.80 | 15.00 | 25.92 | 20.20 | 19.00 |
| 1.047 | 45.64 | 5.046 | 39.82 | 15.03 | 25.90 | 20.17 | 18.94 |
| 1.053 | 45.53 | 5.019 | 39.86 | 15.02 | 25.96 | 20.19 | 19.05 |
| 1.057 | 45.32 | 5.048 | 39.86 | 15.09 | 25.95 | 20.17 | 18.99 |
| 1.056 | 45.36 | 5.023 | 40.06 | 15.08 | 26.06 | 20.08 | 18.96 |
| 1.057 | 45.51 | 5.029 | 39.79 | 15.14 | 25.93 | 19.99 | 18.98 |
| 2 | 1.010 | 45.54 | 5.020 | 39.86 | 14.88 | 25.90 |  | 19.01 |
| 1.020 | 45.43 | 5.070 | 40.15 | 14.95 | 26.14 |  | 19.04 |
| 1.000 | 45.66 | 5.050 | 40.08 | 15.06 | 25.79 |  | 19.24 |
| 1.020 | 45.47 | 4.980 | 39.68 | 15.10 | 25.81 |  | 19.15 |
| 1.030 | 45.92 | 5.010 | 39.89 | 14.93 | 26.11 |  | 19.13 |
| 0.990 | 45.63 | 5.020 | 40.13 | 14.85 | 25.75 |  | 18.88 |
| 0.990 | 45.65 | 4.990 | 39.74 | 15.00 | 26.26 |  | 19.08 |
| 3 |  | 45.53 | 5.09 | 40.12 | 15.16 | 25.98 | 20.17 | 18.97 |
|  | 45.39 | 5.11 | 39.92 | 15.33 | 26.01 | 20.43 | 19.07 |
|  |  | 5.12 | 39.84 | 14.94 | 25.93 | 20.07 | 19.01 |
|  | 45.33 | 5.05 | 40.05 | 14.99 | 25.89 | 20.23 | 19.11 |
|  | 45.43 | 5.13 | 40.15 | 15.40 | 25.99 | 20.45 | 18.98 |
|  | 45.64 | 5.06 | 39.97 | 15.35 | 26.01 | 20.15 | 19.09 |
|  | 45.67 | 5.11 | 39.88 | 15.33 | 25.88 | 20.43 | 18.85 |
|  | 45.43 | 5.09 | 40.25 | 14.96 | 25.89 | 20.29 | 19.08 |
|  | 45.22 | 5.13 | 39.95 | 15.22 | 25.96 | 20.44 | 18.96 |
|  | 45.48 | 5.07 | 40.24 | 15.16 | 25.66 | 20.12 |  |
|  | 45.44 | 5.14 | 39.69 | 15.15 | 25.97 | 20.33 | 18.98 |
| 4 | 1.030 | 45.22 | 5.010 | 40.17 | 15.31 |  | 20.35 |  |
| 1.030 | 45.45 | 4.990 |  | 15.13 |  | 20.18 |  |
| 1.090 |  | 4.960 | 40.22 |  |  | 19.96 |  |
| 1.050 | 45.23 | 5.080 | 39.80 | 15.47 |  | 20.02 |  |
| 1.060 | 45.66 |  | 39.62 |  |  | 20.00 |  |
| 1.030 | 45.38 |  | 39.76 | 15.47 |  | 20.29 |  |
| 1.060 | 45.33 | 5.110 | 40.04 | 15.12 |  | 20.00 |  |
| 1.090 | 45.61 | 5.060 |  | 15.05 |  | 20.05 |  |
| 1.080 | 45.32 | 4.970 | 40.35 | 15.09 |  | 20.17 |  |
| 1.060 | 45.39 | 5.030 | 40.12 | 15.04 |  | 20.15 |  |
| 1.010 | 45.56 | 5.060 | 39.96 | 15.06 |  | 20.31 |  |
| 5 | 1.092 | 45.06 | 5.066 | 39.93 | 14.96 | 25.79 | 20.19 | 18.88 |
| 1.091 | 45.38 | 5.088 | 39.96 | 14.97 | 25.68 | 20.32 | 19.07 |
| 1.092 | 45.16 | 5.116 | 40.11 | 15.10 | 25.86 | 20.32 | 18.89 |
| 1.086 | 45.29 | 5.102 | 40.16 | 14.98 | 25.88 | 20.27 | 19.06 |
| 1.090 | 45.20 | 5.102 | 40.08 | 14.98 | 25.75 | 20.19 | 19.03 |
| 1.088 | 45.28 | 5.090 | 39.89 | 15.10 | 25.89 | 20.27 | 18.89 |
| 1.090 | 45.11 | 5.101 | 39.98 | 15.11 | 25.86 | 20.25 | 18.97 |
| 6 | 1.053 | 45.30 | 5.070 | 39.86 | 14.90 | 25.85 | 19.94 | 19.15 |
| 1.052 | 45.40 | 5.082 | 39.66 | 15.01 | 25.66 | 20.11 | 18.89 |
| 1.070 | 45.55 | 5.055 | 40.02 | 15.16 | 25.98 | 20.25 | 19.06 |
| 1.068 | 45.45 | 5.048 | 39.92 | 14.95 | 26.11 | 20.06 | 18.90 |
| 1.048 | 45.49 | 5.061 | 40.10 | 14.92 | 26.05 | 20.02 | 18.85 |
| 1.050 | 45.55 | 5.029 | 39.80 | 15.06 | 25.92 | 20.20 | 19.10 |
| 1.062 | 45.76 | 5.036 | 39.82 | 15.03 | 25.88 | 19.90 | 18.99 |
| 7 | 1.042 | 45.49 | 4.990 | 40.19 | 15.14 | 26.16 | 20.33 | 19.07 |
| 1.045 | 45.20 | 4.980 | 40.01 | 15.17 | 26.13 | 20.39 | 18.97 |
| 1.046 | 45.26 | 4.979 | 40.03 | 15.14 | 26.05 | 20.25 | 19.06 |
| 1.048 | 45.22 | 4.985 | 39.98 | 15.15 | 26.05 | 20.21 | 19.08 |
| 1.048 | 45.56 | 5.000 | 40.07 | 15.22 | 26.21 | 20.26 | 19.03 |
| 1.042 | 45.32 | 4.995 | 40.20 | 15.13 | 26.18 | 20.26 | 19.14 |
| 1.056 | 45.50 | 5.009 | 40.16 | 15.12 | 26.05 | 20.25 | 19.03 |
| 8 | 1.038 | 45.44 | 5.011 | 39.88 | 14.96 | 25.77 | 19.99 | 18.88 |
| 1.042 | 45.29 | 4.991 | 40.02 | 14.89 | 25.78 | 20.03 | 18.99 |
| 1.049 | 45.61 | 4.989 | 40.11 | 15.02 | 25.91 | 19.98 | 18.91 |
| 1.041 | 45.58 | 5.012 | 39.85 | 15.01 | 25.84 | 20.09 | 18.88 |
| 1.051 | 45.34 | 5.003 | 39.94 | 14.94 | 25.92 | 20.01 | 18.98 |
| 1.054 | 45.28 | 5.026 | 39.91 | 14.88 | 25.87 | 20.07 | 19.02 |
| 1.047 | 45.48 | 5.016 | 39.82 | 15.06 | 25.79 | 20.11 | 19.05 |
| 1.053 | 45.38 | 4.995 | 39.88 | 15.09 | 25.85 | 19.98 | 18.89 |
| 1.057 | 45.37 | 4.985 | 39.86 | 14.91 | 25.91 | 19.99 | 18.79 |
| 1.039 | 45.44 | 5.014 | 40.01 | 14.96 | 25.94 | 20.04 | 18.94 |
| 1.045 | 45.61 | 5.019 | 39.77 | 15.03 | 25.88 | 19.95 | 18.98 |
| 9 | 1.031 | 46.01 | 5.057 |  | 15.33 | 26.49 | 19.99 | 18.79 |
| 1.018 | 45.66 | 5.029 | 40.36 | 15.24 | 26.15 | 20.35 | 18.98 |
| 1.024 | 45.78 | 5.037 | 40.28 | 15.41 | 26.33 | 20.40 | 18.81 |
| 1.037 | 45.73 | 5.021 | 40.34 | 15.27 | 26.21 | 20.04 | 18.62 |
| 1.028 | 45.61 | 5.018 | 40.12 | 15.39 | 26.04 | 20.22 | 19.01 |
| 1.013 | 45.38 | 5.045 | 40.07 | 15.19 | 26.12 | 20.31 | 18.75 |
| 1.017 | 45.85 | 5.022 | 40.01 | 15.26 | 25.98 | 20.14 | 18.82 |
| 1.033 | 45.92 | 5.051 | 40.17 | 15.30 | 26.04 | 20.35 | 18.95 |
| 1.025 | 45.73 | 5.034 | 39.98 | 15.38 | 26.15 | 20.08 | 18.77 |
| 1.012 | 45.54 | 5.036 | 40.21 | 15.25 | 25.87 | 20.27 | 18.83 |
| 1.026 | 45.62 | 5.025 | 40.06 | 15.34 | 25.95 | 20.31 | 18.92 |
| 10 | 1.026 | 45.60 | 4.900 | 40.13 | 15.12 | 26.04 | 20.33 | 19.09 |
| 1.031 | 45.64 | 4.798 | 40.09 | 15.15 | 26.29 | 20.61 | 19.21 |
| 1.024 | 45.59 | 4.870 | 40.19 | 15.13 | 26.03 | 20.48 | 19.21 |
| 1.034 | 45.68 | 4.847 | 39.95 | 15.17 | 26.26 | 20.33 | 19.19 |
| 1.022 | 45.63 | 4.882 | 40.24 | 15.12 | 26.20 | 20.24 | 18.87 |
| 1.044 | 45.44 | 4.908 | 40.20 | 15.25 | 25.88 | 20.30 | 19.10 |
| 1.022 | 45.44 | 4.815 | 40.07 | 15.22 | 26.07 | 20.47 | 19.07 |
| 1.043 | 45.32 | 4.816 | 40.05 | 15.27 | 26.11 | 20.33 | 19.08 |
| 1.043 | 45.73 | 4.895 | 40.22 | 15.25 | 26.06 | 20.35 | 19.05 |
| 1.034 | 45.73 | 4.913 | 40.05 | 15.21 | 26.07 | 20.29 | 18.94 |
| 1.034 | 45.33 | 4.948 | 40.05 | 15.25 | 26.02 | 20.40 | 18.84 |
| 11 | 1.051 | 45.32 | 4.935 |  | 15.31 | 26.13 | 20.36 | 19.18 |
| 1.050 | 45.34 | 4.972 |  | 15.28 | 26.08 | 20.29 | 19.08 |
| 1.054 | 45.45 | 4.935 |  | 15.26 | 26.03 | 20.23 | 19.16 |
| 1.051 | 45.14 | 4.966 |  | 15.31 | 26.12 | 20.25 | 19.09 |
| 1.049 | 45.13 | 4.956 |  | 15.21 | 26.11 | 20.32 | 19.12 |
| 1.056 | 45.36 | 4.939 |  | 15.27 | 26.04 | 20.36 | 19.17 |
| 1.048 | 45.16 | 4.971 |  | 15.18 | 26.11 | 20.28 | 19.16 |
| 1.049 | 45.12 | 4.956 |  | 15.22 | 25.98 | 20.39 | 19.21 |
| 1.046 | 45.27 | 4.965 |  | 15.25 | 25.96 | 20.38 | 19.03 |
| 1.054 | 45.26 | 4.942 |  | 15.19 | 25.97 | 20.23 | 19.18 |
| 1.055 | 45.36 | 4.966 |  | 15.18 | 26.03 | 20.32 | 19.15 |
| 12 | 1.060 | 45.32 | 5.110 |  | 15.02 | 25.98 | 20.29 | 18.87 |
| 1.090 | 45.19 | 5.060 | 40.05 | 15.05 | 26.27 | 20.02 | 18.94 |
| 1.080 | 45.16 | 4.970 | 40.12 | 14.91 | 25.82 | 20.05 | 18.79 |
| 1.060 | 45.23 | 5.030 | 39.96 | 15.04 | 25.89 | 19.89 | 19.13 |
| 1.010 | 45.36 | 5.060 | 39.92 | 15.06 | 26.01 | 20.05 | 19.04 |
| 1.030 | 45.38 | 5.010 | 39.76 | 15.07 | 26.04 | 20.11 | 18.78 |
| 1.060 | 45.35 | 4.980 | 40.04 | 14.95 | 25.89 | 20.00 | 19.09 |
| 1.010 | 45.31 | 5.060 | 40.31 | 15.05 | 26.03 | 20.05 | 19.01 |
| 1.080 | 45.32 | 4.970 | 40.35 | 15.09 | 26.27 | 20.17 | 19.02 |
| 1.060 | 45.39 |  | 40.12 | 15.05 | 26.08 | 20.15 | 19.05 |
| 1.010 | 45.56 | 5.060 | 39.93 | 15.06 | 26.06 | 20.31 | 18.94 |

6 精密度计算及分析

6.1 重复性、再现性及其标准差计算

按式（9）~式（12）计算表10中数据的总平均值和方差（、、、）。

总平均值****的计算

=…………………………………………（9）

重复性方差的计算

……………………………………………（10）

实验室间方差的计算

…………………………………………………（11）

其中

再现性方差的计算

…………………………………………………………（12）

再计算、Sr、r、SR、R，结果列于表11。

表11 重复性标准偏差、再现性标准差、重复性限、再现性限计算结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd | Zn | Cd |
|  | 1.04 | 45.41 | 5.03 | 39.98 | 15.12 | 25.99 | 20.19 | 19.00 |
|  | 0.0019 | 0.11 | 0.0168 | 0.083 | 0.13 | 0.09 | 0.12 | 0.0064 |
|  | 0.00022 | 0.018 | 0.00075 | 0.021 | 0.0085 | 0.0138 | 0.0113 | 0.0098 |
|  | 0.015 | 0.13 | 0.027 | 0.14 | 0.092 | 0.117 | 0.10 | 0.099 |
|  | 0.04 | 0.36 | 0.08 | 0.39 | 0.25 | 0.32 | 0.28 | 0.27 |
|  | 0.00022 | 0.0099 | 0.0021 | 0.0067 | 0.012 | 0.008 | 0.01 | 0.0058 |
|  | 0.00044 | 0.028 | 0.0029 | 0.028 | 0.021 | 0.0219 | 0.021 | 0.015 |
|  | 0.021 | 0.18 | 0.053 | 0.16 | 0.14 | 0.15 | 0.14 | 0.12 |
|  | 0.059 | 0.49 | 0.14 | 0.44 | 0.39 | 0.42 | 0.39 | 0.34 |

**验证说明**

2021年1月28日，全国有色金属标准化技术委员会召开了《碲锌镉化学分析方法 锌量、镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》网络任务落实会议，会议确定有先导公司提供4个梯度的验证样品，12家验证单位参与验证，3月前完成样品制备，5月完成样品验证报告，7月预审，9月审定。

1. **原始数据及检验（2021年共12家），各家单位的验证原始数据见下表1～**

 表1 先导公司 的验证

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品编号 | 检测结果（%） | SD | 平均值（%） | RSD(%) |
| Zn | 1# | 1.057 | 1.044 | 1.049 | 1.050 | 1.055 | 1.054 | 1.047 | 1.053 | 1.057 | 1.056 | 1.057 | 0.0043 | 1.053 | 0.41 |
| 2# | 5.008 | 5.029 | 5.053 | 5.009 | 5.039 | 5.029 | 5.046 | 5.019 | 5.048 | 5.023 | 5.029 | 0.015 | 5.030 | 0.29 |
| 3# | 14.97 | 14.93 | 14.99 | 14.99 | 15.06 | 15.00 | 15.03 | 15.02 | 15.09 | 15.08 | 15.14 | 0.058 | 15.03 | 0.39 |
| 4# | 20.14 | 20.12 | 20.13 | 20.16 | 20.08 | 20.20 | 20.17 | 20.19 | 20.17 | 20.08 | 19.99 | 0.059 | 20.13 | 0.29 |
| Cd | 1# | 45.39 | 45.26 | 45.19 | 45.49 | 45.48 | 45.32 | 45.64 | 45.53 | 45.32 | 45.36 | 45.51 | 0.127 | 45.41 | 0.28 |
| 2# | 39.81 | 39.95 | 39.84 | 39.96 | 40.01 | 39.80 | 39.82 | 39.86 | 39.86 | 40.06 | 39.79 | 0.088 | 39.89 | 0.22 |
| 3# | 25.99 | 25.89 | 25.94 | 25.84 | 25.95 | 25.92 | 25.90 | 25.96 | 25.95 | 26.06 | 25.93 | 0.054 | 25.94 | 0.21 |
| 4# | 18.98 | 18.89 | 18.84 | 18.86 | 18.98 | 19.00 | 18.94 | 19.05 | 18.99 | 18.96 | 18.98 | 0.061 | 18.95 | 0.32 |

 表2 北矿检测技术有限公司的试验数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品编号 | 检测数据 | SD | 平均值% | RSD% |
| Zn | 1# | 1.01  | 1.02  | 1.00  | 1.02  | 1.03  | 0.99  | 0.99  | 0.015  | 1.01 | 1.53  |
| 2# | 5.02  | 5.07  | 5.05  | 4.98  | 5.01  | 5.02  | 4.99  | 0.032  | 5.02 | 0.63  |
| 3# | 14.88  | 14.95  | 15.06  | 15.10  | 14.93  | 14.85  | 15.00  | 0.092  | 14.97 | 0.61  |
| 4# | 19.95  | 19.92  | 19.71  | 19.75  | 20.03  | 19.93  | 20.08  | 0.134  | 19.91 | 0.67  |
| Cd | 1# | 45.54  | 45.43  | 45.66  | 45.47  | 45.92  | 45.63  | 45.65  | 0.162  | 45.61 | 0.35  |
| 2# | 39.86  | 40.15  | 40.08  | 39.68  | 39.89  | 40.13  | 39.74  | 0.191  | 39.93 | 0.48  |
| 3# | 25.90  | 26.14  | 25.79  | 25.81  | 26.11  | 25.75  | 26.26  | 0.201  | 25.96 | 0.77  |
| 4# | 19.01  | 19.04  | 19.24  | 19.15  | 19.13  | 18.88  | 19.08  | 0.115  | 19.08 | 0.60  |

表3 成都中建材光电材料有限公司实验数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品编号 | 检测结果（%） | SD | 平均值（%） | RSD(%) |
| Zn | 1# | 1.001 | 1.004 | 0.989 | 1.002 | 1.004 | 1.006 | 0.989 | 0.995 | 0.991 | 0.999 | 0.997 | 0.0058 | 0.998 | 0.59 |
| 2# | 5.11 | 5.14 | 5.12 | 5.04 | 5.11 | 5.17 | 5.13 | 5.06 | 5.10 | 5.09 | 5.16 | 0.037 | 5.11 | 0.73 |
| 3# | 15.36 | 15.33 | 15.44 | 15.39 | 15.40 | 15.35 | 15.33 | 15.46 | 15.22 | 15.16 | 15.45 | 0.089 | 15.35 | 0.58 |
| 4# | 20.77 | 20.93 | 20.77 | 20.73 | 20.95 | 20.89 | 20.93 | 20.79 | 20.94 | 20.92 | 20.83 | 0.078 | 20.86 | 0.38 |
| Cd | 1# | 44.53 | 44.49 | 44.48 | 44.83 | 44.83 | 44.64 | 44.87 | 44.53 | 44.52 | 44.48 | 44.49 | 0.150 | 44.61 | 0.34 |
| 2# | 39.92 | 39.52 | 39.54 | 39.75 | 39.80 | 39.76 | 39.67 | 39.55 | 39.76 | 39.64 | 39.69 | 0.118 | 39.69 | 0.30 |
| 3# | 25.82 | 26.03 | 25.89 | 25.85 | 26.01 | 26.04 | 25.86 | 25.89 | 25.83 | 25.66 | 25.97 | 0.107 | 25.90 | 0.41 |
| 4# | 19.37 | 19.47 | 19.41 | 19.51 | 19.38 | 19.49 | 19.35 | 19.48 | 19.36 | 19.48 | 19.38 | 0.058 | 19.43 | 0.30 |

表4 中金岭南韶关冶炼厂的实验数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品编号 | 检测结果（%） | SD | 平均值（%） | RSD(%) |
| Zn | 1# | 1.03  | 1.03  | 1.09  | 1.05  | 1.06  | 1.03  | 1.06  | 1.09  | 1.08  | 1.06  | 1.01  | 1.05  | 0.03  | 2.52  |
| 2# | 5.01  | 4.99  | 4.96  | 5.08  | 5.17  | 5.24  | 5.11  | 5.06  | 4.97  | 5.03  | 5.06  | 5.06  | 0.09  | 1.70  |
| 3# | 15.31  | 15.13  | 15.66  | 15.47  | 15.66  | 15.47  | 15.12  | 15.05  | 15.09  | 15.04  | 15.06  | 15.28  | 0.25  | 1.61  |
| 4# | 20.35  | 20.18  | 19.96  | 20.02  | 20.00  | 20.29  | 20.00  | 20.05  | 20.17  | 20.15  | 20.31  | 20.13  | 0.14  | 0.69  |
| Cd | 1# | 45.22  | 45.45  | 44.90  | 45.23  | 45.66  | 45.38  | 45.33  | 45.61  | 45.32  | 45.39  | 45.56  | 45.37  | 0.21  | 0.47  |
| 2# | 40.17  | 40.44  | 40.22  | 39.80  | 39.62  | 39.76  | 40.04  | 40.61  | 40.35  | 40.12  | 39.96  | 40.10  | 0.30  | 0.76  |
| 3# | 26.37  | 26.36  | 26.42  | 26.45  | 26.28  | 26.54  | 26.23  | 26.33  | 26.27  | 26.28  | 26.36  | 26.35  | 0.10  | 0.37  |
| 4# | 19.16  | 19.38  | 19.12  | 19.13  | 19.24  | 19.26  | 19.29  | 19.28  | 19.37  | 19.64  | 19.36  | 19.29  | 0.10  | 0.50  |

 表5 紫金铜业有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品编号 | 检测数据（%） | SD | 平均值% | RSD% |
| Zn | 1# | 1.092 | 1.091 | 1.092 | 1.086 | 1.090 | 1.088 | 1.090 | 0.002  | 1.090  | 0.20  |
| 2# | 5.066 | 5.088 | 5.116 | 5.102 | 5.102 | 5.090  | 5.101  | 0.016  | 5.095 | 0.31  |
| 3# | 14.96 | 14.97 | 15.10 | 14.98 | 14.98 | 15.10 | 15.11 | 0.070  | 15.03  | 0.47  |
| 4# | 20.19 | 20.32 | 20.32 | 20.27 | 20.19 | 20.27 | 20.25 | 0.054  | 20.26  | 0.26  |
| Cd | 1# | 45.06 | 45.38 | 45.16 | 45.29 | 45.20 | 45.28 | 45.11 | 0.112  | 45.21  | 0.25  |
| 2# | 39.93 | 39.96 | 40.11 | 40.16 | 40.08 | 39.89 | 39.98 | 0.101  | 40.01  | 0.25  |
| 3# | 25.79 | 25.68 | 25.86 | 25.88 | 25.75 | 25.89 | 25.86 | 0.078  | 25.82  | 0.30  |
| 4# | 18.88 | 19.07 | 18.89 | 19.06 | 19.03 | 18.89 | 18.97 | 0.084  | 18.97  | 0.44  |

 表6 株洲冶炼集团有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品编号 | 检测数据（%） | SD | 平均值% | RSD% |
| Zn | 1# | 1.053 | 1.052 | 1.070 | 1.068 | 1.048 | 1.050 | 1.062 | 0.0090 | 1.058 | 0.85 |
| 2# | 5.070 | 5.082 | 5.055 | 5.048 | 5.061 | 5.029 | 5.036 | 0.019 | 5.054 | 0.37 |
| 3# | 14.90 | 15.01 | 15.16 | 14.95 | 14.92 | 15.06 | 15.03 | 0.090 | 15.00 | 0.60 |
| 4# | 19.94 | 20.11 | 20.25 | 20.06 | 20.02 | 20.20 | 19.90 | 0.129 | 20.07 | 0.64 |
| Cd | 1# | 45.30 | 45.40 | 45.55 | 45.45 | 45.49 | 45.55 | 45.76 | 0.144 | 45.50 | 0.32 |
| 2# | 39.86 | 39.66 | 40.02 | 39.92 | 40.10 | 39.80 | 39.82 | 0.146 | 39.88 | 0.37 |
| 3# | 25.85 | 25.66 | 25.98 | 26.11 | 26.05 | 25.92 | 25.88 | 0.148 | 25.92 | 0.57 |
| 4# | 19.15 | 18.89 | 19.06 | 18.90 | 18.85 | 19.10 | 18.99 | 0.116 | 18.99 | 0.61 |

表7 中国检验认证集团广西有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品编号 | 检测数据（%） | SD | 平均值% | RSD% |
| Zn | 1# | 1.042 | 1.045 | 1.046 | 1.048 | 1.048 | 1.042 | 1.056 | 0.005 | 1.047 | 0.45 |
| 2# | 4.99 | 4.98 | 4.979 | 4.985 | 5 | 4.995 | 5.009 | 0.011 | 4.991 | 0.22 |
| 3# | 15.14 | 15.17 | 15.14 | 15.15 | 15.22 | 15.13 | 15.12 | 0.033 | 15.15 | 0.22 |
| 4# | 20.33 | 20.39 | 20.25 | 20.21 | 20.26 | 20.26 | 20.25 | 0.034 | 20.26 | 0.17 |
| Cd | 1# | 45.49 | 45.2 | 45.26 | 45.22 | 45.56 | 45.32 | 45.5 | 0.150 | 45.36 | 0.33 |
| 2# | 40.19 | 40.01 | 40.03 | 39.98 | 40.07 | 40.2 | 40.16 | 0.092 | 40.09 | 0.23 |
| 3# | 26.16 | 26.13 | 26.05 | 26.05 | 26.21 | 26.18 | 26.05 | 0.068 | 26.12 | 0.26 |
| 4# | 19.07 | 18.97 | 19.06 | 19.08 | 19.03 | 19.14 | 19.03 | 0.051 | 19.05 | 0.27 |

 表8 国标（北京）检验认证有限公司的验证数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 试样编号 | 检测结果（%） | SD | 平均值（%） | RSD(%) |
| Zn | 1# | 1.038 | 1.042 | 1.049 | 1.041 | 1.051 | 1.054 | 1.047 | 1.053 | 1.057 | 1.039 | 1.045 | 0.0065 | 1.047 | 0.62 |
| 2# | 5.011 | 4.991 | 4.989 | 5.012 | 5.003 | 5.026 | 5.016 | 4.995 | 4.985 | 5.014 | 5.019 | 0.014 | 5.006 | 0.28 |
| 3# | 14.96 | 14.89 | 15.02 | 15.01 | 14.94 | 14.88 | 15.06 | 15.09 | 14.91 | 14.96 | 15.03 | 0.070 | 14.98 | 0.47 |
| 4# | 19.99 | 20.03 | 19.98 | 20.09 | 20.01 | 20.07 | 20.11 | 19.98 | 19.99 | 20.04 | 19.95 | 0.051 | 20.02 | 0.26 |
| Cd | 1# | 45.44 | 45.29 | 45.61 | 45.58 | 45.34 | 45.28 | 45.48 | 45.38 | 45.37 | 45.44 | 45.61 | 0.12 | 45.44 | 0.27 |
| 2# | 39.88 | 40.02 | 40.11 | 39.85 | 39.94 | 39.91 | 39.82 | 39.88 | 39.86 | 40.01 | 39.77 | 0.10 | 39.91 | 0.25 |
| 3# | 25.77 | 25.78 | 25.91 | 25.84 | 25.92 | 25.87 | 25.79 | 25.85 | 25.91 | 25.94 | 25.88 | 0.060 | 25.86 | 0.24 |
| 4# | 18.88 | 18.99 | 18.91 | 18.88 | 18.98 | 19.02 | 19.05 | 18.89 | 18.79 | 18.94 | 18.98 | 0.076 | 18.94 | 0.40 |

 表9 广东省工业检测中心验证数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 试样编号 | 检测结果（%） | SD | 平均值（%） | RSD(%) |
| Zn | 1# | 1.031 | 1.018 | 1.024 | 1.037 | 1.028 | 1.013 | 1.017 | 1.033 | 1.025 | 1.012 | 1.026 | 0.0082 | 1.024 | 0.8 |
| 2# | 5.057 | 5.029 | 5.037 | 5.021 | 5.018 | 5.045 | 5.022 | 5.051 | 5.034 | 5.036 | 5.025 | 0.0128 | 5.034 | 0.25 |
| 3# | 15.33 | 15.24 | 15.41 | 15.27 | 15.39 | 15.19 | 15.26 | 15.3 | 15.38 | 15.25 | 15.34 | 0.07 | 15.3 | 0.46 |
| 4# | 19.99 | 20.35 | 20.4 | 20.04 | 20.22 | 20.31 | 20.14 | 20.35 | 20.08 | 20.27 | 20.31 | 0.14 | 20.22 | 0.69 |
| Cd | 1# | 46.01 | 45.66 | 45.78 | 45.73 | 45.61 | 45.38 | 45.85 | 45.92 | 45.73 | 45.54 | 45.62 | 0.1782 | 45.71 | 0.39 |
| 2# | 40.57 | 40.36 | 40.28 | 40.34 | 40.12 | 40.07 | 40.01 | 40.17 | 39.98 | 40.21 | 40.06 | 0.178 | 40.19 | 0.44 |
| 3# | 26.49 | 26.15 | 26.33 | 26.21 | 26.04 | 26.12 | 25.98 | 26.04 | 26.15 | 25.87 | 25.95 | 0.1774 | 26.12 | 0.68 |
| 4# | 18.79 | 18.98 | 18.81 | 18.62 | 19.01 | 18.75 | 18.82 | 18.95 | 18.77 | 18.83 | 18.92 | 0.115 | 18.84 | 0.61 |

 表10 国合通（青岛）测试评价有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 试样编号 | 检测结果（%） | SD | 平均值（%） | RSD(%) |
| Zn | 1# | 1.026 | 1.031 | 1.024 | 1.034 | 1.022 | 1.044 | 1.022 | 1.043 | 1.043 | 1.034 | 1.034 | 0.008 | 1.032 | 0.8 |
| 2# | 4.900 | 4.798 | 4.870 | 4.847 | 4.882 | 4.908 | 4.815 | 4.816 | 4.895 | 4.913 | 4.948 | 0.048 | 4.872 | 0.99 |
| 3# | 15.12 | 15.15 | 15.13 | 15.17 | 15.12 | 15.25 | 15.22 | 15.27 | 15.25 | 15.21 | 15.25 | 0.057 | 15.19 | 0.38 |
| 4# | 20.33 | 20.61 | 20.48 | 20.33 | 20.24 | 20.30 | 20.47 | 20.33 | 20.35 | 20.29 | 20.40 | 0.11 | 20.37 | 0.52 |
| Cd | 1# | 45.60  | 45.64  | 45.59  | 45.68  | 45.63  | 45.44  | 45.44  | 45.32  | 45.73  | 45.73  | 45.33  | 0.15 | 45.56 | 0.33 |
| 2# | 40.13  | 40.09  | 40.19  | 39.95  | 40.24  | 40.20  | 40.07  | 40.05  | 40.22  | 40.05  | 40.05  | 0.09 | 40.11 | 0.23 |
| 3# | 26.04 | 26.29 | 26.03 | 26.26 | 26.20 | 25.88 | 26.07 | 26.11 | 26.06 | 26.07 | 26.02 | 0.12 | 26.09 | 0.45 |
| 4# | 19.09 | 19.21 | 19.21 | 19.19 | 18.87 | 19.10 | 19.07 | 19.08 | 19.05 | 18.94 | 18.84 | 0.13 | 19.06 | 0.67 |

 表11 有色桂林矿产地质研究院有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 试样编号 | 检测结果（%） | SD | 平均值（%） | RSD(%) |
| Zn | 1# | 1.051 | 1.050 | 1.054 | 1.051 | 1.049 | 1.056 | 1.048 | 1.049 | 1.046 | 1.054 | 1.055 | 0.0032 | 1.051 | 0.30 |
| 2# | 4.935 | 4.972 | 4.935 | 4.966 | 4.956 | 4.939 | 4.971 | 4.956 | 4.965 | 4.942 | 4.966 | 0.015 | 4.955 | 0.29 |
| 3# | 15.31 | 15.28 | 15.26 | 15.31 | 15.21 | 15.27 | 15.18 | 15.22 | 15.25 | 15.19 | 15.18 | 0.049 | 15.24 | 0.32 |
| 4# | 20.36 | 20.29 | 20.23 | 20.25 | 20.32 | 20.36 | 20.28 | 20.39 | 20.38 | 20.23 | 20.32 | 0.059 | 20.31 | 0.29 |
| Cd | 1# | 45.32 | 45.34 | 45.45 | 45.14 | 45.13 | 45.36 | 45.16 | 45.12 | 45.27 | 45.26 | 45.36 | 0.113 | 45.26 | 0.25 |
| 2# | 39.65 | 39.54 | 39.56 | 39.42 | 39.68 | 39.65 | 39.56 | 39.46 | 39.66 | 39.42 | 39.69 | 0.103 | 39.57 | 0.26 |
| 3# | 26.13 | 26.08 | 26.03 | 26.12 | 26.11 | 26.04 | 26.11 | 25.98 | 25.96 | 25.97 | 26.03 | 0.062 | 26.05 | 0.24 |
| 4# | 19.18 | 19.08 | 19.16 | 19.09 | 19.12 | 19.17 | 19.16 | 19.21 | 19.03 | 19.18 | 19.15 | 0.053 | 19.14 | 0.28 |

 表12 韶关市质量计量监督检验所验证数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 试样编号 | 检测结果（%） | SD | 平均值（%） | RSD(%) |
| Zn | 1# | 1.06 | 1.09 | 1.08 | 1.06 | 1.01 | 1.03 | 1.06 | 1.01 | 1.08 | 1.06 | 1.01 | 0.03 | 1.05 | 2.86 |
| 2# | 5.11 | 5.06 | 4.97 | 5.03 | 5.06 | 5.01 | 4.98 | 5.06 | 4.97 | 4.92 | 5.06 | 0.06 | 5.02 | 1.11 |
| 3# | 15.02 | 15.05 | 14.91 | 15.04 | 15.06 | 15.07 | 14.95 | 15.05 | 15.09 | 15.05 | 15.06 | 0.05 | 15.03 | 0.36 |
| 4# | 20.29 | 20.02 | 20.05 | 19.89 | 20.05 | 20.11 | 20 | 20.05 | 20.17 | 20.15 | 20.31 | 0.13 | 20.10 | 0.62 |
| Cd | 1# | 45.32 | 45.19 | 45.16 | 45.23 | 45.36 | 45.38 | 45.35 | 45.31 | 45.32 | 45.39 | 45.56 | 0.11 | 45.33 | 0.24 |
| 2# | 40.46 | 40.05 | 40.12 | 39.96 | 39.92 | 39.76 | 40.04 | 40.31 | 40.35 | 40.12 | 39.93 | 0.21 | 40.09 | 0.52 |
| 3# | 25.98 | 26.27 | 25.82 | 25.89 | 26.01 | 26.04 | 25.89 | 26.03 | 26.27 | 26.08 | 26.06 | 0.14 | 26.03 | 0.55 |
| 4# | 18.87 | 18.94 | 18.79 | 19.13 | 19.04 | 18.78 | 19.09 | 19.01 | 19.02 | 19.05 | 18.94 | 0.12 | 18.97 | 0.61 |

结论：各家单位的验证结果全部满足条件，说明此方法准确可靠。