国家推荐性标准（20173506-T-610）

铅精矿化学分析方法 第15部分：锑量的测定 滴定法

编制说明

（预审稿）

连云港出入境检验检疫局检验检疫综合技术中心

**赵秀荣**

2019年3月3日

铅精矿化学分析方法 第15部分：锑量的测定 滴定法

编制说明

1. **任务来源**

根据全国有色金属标准化技术委员会“有色标秘[2018]第34号《关于印发《铅精矿化学分析方法 第XX部分 锑量的测定-滴定法》等3项标准任务落实会会议纪要的通知》，标准《铅精矿化学分析方法 第XX部分 锑量的测定-滴定法》由连云港出入境检验检疫局负责主起草，株洲冶炼集团质量检测中心共同起草，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、云南驰宏锌锗股份有限公司、国家再生有色金属橡胶塑材料质量监督检验中心、昆明冶金研究院、北矿检测技术有限公司为独立验证单位，河南豫光锌业有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、西北有色金属研究院、广东先导稀材股份有限公司、华南理工大学为协同验证单位，定于2019年完成。

1. **标准编写原则和编写格式**

本标准是根据GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。

1. **标准编写的目的、意义及国内外有关工作情况**

锑是硫化铅精矿中的常见伴生元素之一，在铅精矿冶炼过程中对锑的范围有着严格的限制。根据相关显示：国内外铅冶炼厂在冶炼过程中对锑的含量有着严格的控制，以提高冶炼效率。所以，国内外铅精矿贸易双方不仅需要铅精矿中铅、金、银的含量作为重要计价依据，还需要锑值等作为双方结算的重要依据以控制冶炼过程。

在实际检测过程中发现：国内铅精矿GB/T8152标准系列共包含11个元素的检测方法，包括铅、三氧化二铝、锌、砷、铋等元素；ISO标准目前包含铅、金和银三个元素的检测方法，在ISO、美国、英国及国标等标准中，都没有铅精矿中的锑元素的检测方法；而俄罗斯标准包含13个标准，包括铅、铜、锌、锑等16个元素；但是，该标准颁布于1978年，采用的是分光光度法，检测范围小于1%，随着国内外铅精矿市场及技术的不断发展，该方法存在检测范围小、流程复杂等不适用性问题，对我国技术人员在实际检测过程中的指导意义不强。YS/T 1050有色行业标准有铅锑精矿中锑的检测方法，但是该方法的检测范围是10%-30%，对于Sb含量为小于10%的铅精矿，目前尚无相关标准。据了解，国内一些实验室一直依靠本实验室的非标方法或者参考其它矿产品的检测方法对铅精矿中的锑等元素进行检测，但是这些方法并不统一，可行性无法考证。一旦出现买卖双方的检测结果存在争议的情况，究竟该采用哪一方的结果就显得意义重大。

因此，及时制定出铅精矿中的锑元素的检测方法，为相关检验机构提供检测依据显得尤为迫切。为此，本课题组从目前市场需求角度出发，对铅精矿的标准体系开展基础性研究工作，建立锑元素的标准检测方法，并筛选梯度样品，研究方法的准确度、精密度、适应性等。通过建立该检测方法，不仅有利于为检验检疫机构提供检测依据，而且有利于弥补锑元素在现行铅精矿国家标准体系中的空白，为建立和完善目前的铅精矿标准体系提出解决方案。

1. **铅精矿中锑铁检测标准研究现状**

**4.1 国内外研究现状**

铅精矿中常量锑的分析方法一般选择硫酸铈滴定法。目前的铅精矿检测标准有ISO、ASTM和BS为代表的铅精矿标准体系中只包含As、Pb、Au、Ag四个元素的检测标准，俄罗斯铅精矿检测标准体系则相对健全，包含16个元素的检测方法，但是该标准颁布于1978年，方法存在滞后性；而我国国家检测标准GB/T8152系列目前包含Pb、Cd、Hg、Zn等11个元素的检测方法，尚无Sb的检测方法；YS/T 1050有色行业标准有铅锑精矿中锑的检测方法，但是该方法的检测范围是10%-30%，对于Sb含量为1%-10%的铅精矿，目前尚无相关标准。

**4.2 国内外相关标准**

**4.2.1 国外在用标准**

[1]ISO 10378-2016 Copper, lead and zinc sulfide concentrates -- Determination of gold and silver - Fire assay gravimetric and flame atomic absorption spectrometric method

[2]ISO 11441-1995 Lead sulfide concentrates. Determination of lead content. Back titration of edta after precipitation of lead sulfate first edition

[3]GOST 14047.2-1978 lead concentrates. determination of copper and zinc by polarographic, complexometric and atomic absorption methods"

[4]GOST 14047.3-1981 lead concentrates. methods for the determination of gold and silver

[5]GOST 14047.4-1978 "lead concentrates. determination of bismuth content. photometric, polarographic and atomic absorption methods"

[6]GOST 14047.5-1978 lead concentrates. determination of arsenic. photometric and titrimetric methods

[7]GOST 14047.6-1978 lead concentrates. determination of sulphur. gravimetric method

[8]GOST 14047.7-1978 lead concentrates. determination of cobalt. photometric method

[9]GOST 14047.8-1978 lead concentrates. determination of iron. complexometric method

[10]GOST 14047.9-1978 lead concentrates. determination of antimony. photometric method

[11]GOST 14047.10-1978 lead concentrates. determination of silicon dioxide. photometric and gravimetric methods

[12]GOST 14047.11-1978 lead concentrates. determination of aluminium. photometric and atomic absorption methods

[13]GOST 14047.12-1978 lead concentrates. determination of calcium oxide and magnesium oxide. titrimetric, gravimetric and atomic absorption methods

[14]GOST 14047.13-1978 lead concentrates. determination of germanium. photometric method

**4.2.2 国内在用标准**

[1]铅量的测定 酸溶解-EDTA滴定法 GB/T 8152.1-2006

[2]铅量的测定 硫酸铅沉淀―EDTA返滴定法 GB/T 8152.2-2006

[3]三氧化二铝量的测定铬天青S分光光度法 GB/T 8152.3-2006

[4]锌量的测定EDTA滴定法 GB/T8152.4-2006

[5]砷量的测定 原子荧光光谱法 GB/T 8152.5-2006;

[6]极谱法测定铋量 GB/T 8152.6-1987

[7]铜量的测定 火焰原子吸收光谱法 GB/T 8152.7-2006

[8]二硫代二安替比林甲烷分光光度法测定铋量GB/T 8152.8-1987

[9]氧化镁的测定火焰原子吸收光谱法GB/T 8152.9-2006

[10]银量和金量的测定 铅析或灰吹火试金和火焰原子吸收光谱法 GB/T 8152.10-2006

[11]汞量的测定 原子荧光光谱法 GB/T 8152.11-2006

[12]镉量的测定 火焰原子吸收光谱法 GB/T 8152.12-2006

[13]进出口铅矿中砷、镉、铜、镍、铅、锌的测定 电感耦合等离子体原子发射法SN/T3510-2013

[14]铅锑精矿化学分析方法 第2部分：锑量的测定 硫酸铈滴定法 YS/T 1050.2-2015

1. **适用范围**

本标准适用于测定铅精矿中锑量，测定范围（质量分数）：1％～10％。

**6** 实验部分

试验部分见附件1。

7 精密度试验

* 1. 样品的准备

由株洲冶炼集团质量检测中心搜集提供5个不同梯度的铅精矿样品A1、A2、A3、A4、A5。

* 1. 精密度试验

在精密度试验方面，共征集12个实验室（见表1）对5个铅精矿样品中锑量进行精密度试验（协同试验），依据GB/T6379.2-2004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2。数据处理过程及方法的重复性标准差、再现性标准差与水平值的函数关系，详见附件2。

表1 参加协同试验的实验室

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 株洲冶炼集团质量检测中心 |
| 2 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 3 | 国家再生有色金属橡胶塑材料质量监督检验中心 |
| 4 | 昆明冶金研究院 |
| 5 | 云南驰宏锌锗股份有限公司 |
| 6 | 北矿检测技术有限公司 |
| 7 | 河南豫光锌业有限公司 |
| 8 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |
| 9 | 国标(北京)检验认证有限公司 |
| 10 | 西北有色金属研究院 |
| 11 | 广东先导稀材股份有限公司 |
| 12 | 华南理工大学 |

表2 重复性限和再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSb* /％ |  |  |  |  |  |
| *r*/％ |  |  |  |  |  |
| *R/%* |  |  |  |  |  |

1. 意见和建议的处理

8.1征求意见处理情况

向12个单位发送了《征求意见稿》，收到12个单位回函，5个单位提出了13条建议，采纳了所提出的4条建议，根据意见和实际情况进行了相应修改见下文。

一、 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司提出：

1、 A1称样量改为0.5 g，称取1 g溶样时间较长且结果基本不变，采纳此意见。

2、 建议硫酸用量改为20-25 mL；根据条件试验的结果看来，硫酸用量在15-25 mL时，对结果影响不大，此条意见不予采纳。

3、建议加入1g脲素除硝酸，由于本方法已通过加水后加热除去硝酸的方法，完全能够将硝酸除尽，如果觉得反应剧烈，可以稍微冷却，所以不采纳本条建议。

4、建议普查样品中铬和钒的含量，铅精矿中铬和钒的含量较低，所以不采纳本条建议。

5、建议在A1样品中加入11%左右铁做干扰实验，由于共同起草方已完成该部分数据，所以不再重复验证。

6、空白试验：建议加入相当与试验称样量一致的铅基做空白试验。不需要加入锑标准带入新的误差。由于空白中无氧化性物质，加入滤纸后，滤纸无法参与反应，不能去除，影响后面的滴定，而铅基体比较稳定，不会参与反应，同样会造成滤纸无法参与反应的情况，所以不予采纳。

7、不建议从1%开始，但是通过验证发现：1%的样品验证结果较好，所以本条不予采纳。

二、云南驰宏

1、建议扩大温度范围至60-90℃。本部分试验已经完成了温度对结果的影响，范围为30-90℃。

2、 建议考虑Fe含量高时对低Sb的影响，掩蔽剂加入量建议增加至15ml。由于共同起草方已完成该部分数据，在A1和A2样品中加入不同含量的铁(2%-6%,4%-12%)，对10mL磷酸作为掩蔽剂进行验证，所以不再重复试验。掩蔽剂改为15 mL，予以采纳。

三、北京检测技术有限公司

建议：在硫酸铈滴定溶液的标定中，应增加关于标定次数及标定允许的极差值的内容，予以采纳。

四、西北有色：

将4.9“盐酸（10%）”改为“盐酸（1+9）”；4.10“硫酸（8%）”改为“硫酸（8+92）”；6.4.1“逐滴加入硝酸（4.6）至碳化完全”改为“逐滴加入硝酸（4.6）至碳化完全，试料黑色退去。”此建议符合国家标准书写规定，予以采纳。

五、华南理工大学

1、建议使用统一的“锑标准溶液”，即配制一定浓度的锑标准溶液，如2mg/L。这样，可准确测定标准空白值及试剂空白值。草案中锑标准溶液配制方法符合在用国家标准GB/T602-2002的规定，不予采纳。

2、若采用文中6.4.4试剂空白的测定方法，建议标准空白也采用类似的方法测定，尤其是由有氧化还原特性的显色剂引起的空白值。如滴定40mg锑量消耗的体积为V1，再准确加入40mg锑量，滴定体积为V2，即标准空白值V0=V1-V2。标定过程未引入滤纸，所以标准空白不需加入锑以消耗滤纸，此建议不予采纳。

9、附件

附件1：《铅精矿化学分析方法 第15部分 锑量的测定 滴定法》试验报告

附件2：《铅精矿化学分析方法 第15部分 锑量的测定 滴定法》精密度试验数据处理

参考文献：

[1] 高春英，王琳，范世华，自动电位滴定法测定锑矿石渣锑[J]，分析试验室，2016,35（12）:1441-1444

[2] 邱友林，冶金分析，1996，（3）:1

[3] GB/T 15925-2010 锑矿石化学分析法锑量测定

[4] 高云，宋召霞，硫化钠还原-硫酸铈滴定法测定含锑金精矿中锑[J]，冶金分析，2017,37（3:39-43）

[5] 陈忠书 硫酸铈滴定法快速测定锑矿石中锑[J].贵州化工，2008,33（3）：33-34.

[6] 管辖 锑矿石中锑的准确快速测定法[J].云南地质，2015,34（3）:476-479

[7] 刘海明，解原，向靖 容量法测锑矿石中锑的评述[J]广州化工，2014,17（41）：283

连云港出入境检验检疫局检验检疫综合技术中心

2019年3月20日

附件1：

## 铅精矿化学分析方法 第15部分 锑量的测定 滴定法

试验报告

**1.1 样品来源与基本情况**

样品由株洲冶炼集团质量检测中心搜集提供，主要来自国内不同矿山，样品用Ｘ射线荧光光谱仪进行分析，参考值见表1。

表１　铅精矿试样参考值，%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Pb | Zn | Ag | Cu | Fe | Sb | SiO2 | S | As | Bi | Al2O3 | MgO |
| A1 | 65.90 | 5.59 | 0.0490 | 1.24 | 2.73 | 0.7144 | 2.15 | 14.81 | 0.061 | 0.084 | 0.2181 | 0.00 |
| A2 | 56.05 | 4.84 | 0.1222 | 0.82 | 5.26 | 1.9652 | 1.77 | 16.68 | 0.828 | 0.277 | 0.2874 | 0.00 |
| A3 | 47.44 | 4.54 | 0.1524 | 1.63 | 5.99 | 5.4711 | 2.55 | 18.42 | 0.292 | 0.347 | 0.3469 | 0.07 |
| A4 | 45.73 | 2.59 | 0.1588 | 0.39 | 6.40 | 9.2146 | 3.05 | 19.32 | 0.421 | 0.036 | 0.4735 | 0.12 |
| A5 | 33.92 | 3.57 | 0.0667 | 4.20 | 8.49 | 14.3193 | 2.50 | 25.35 | 0.000 | 0.068 | 0.3010 | 0.00 |

本室在收到样品后，采用微波消解-ICP方法进行验证，结果如下表所示：

表2　铅精矿主要元素参考值，%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Pb | Zn | Cu | Fe | Sb | Hg | Cd | As | Bi | Al | Mg |
| A1 | 70.50 | 4.72 | 1.45 | 1.81 | 0.81 | 0.0060 | 0.032 | 0.063 | 0.022 | 0.13 | 0.34 |
| A2 | 59.56 | 4.55 | 1.00 | 6.64 | 2.01 | 0.0062 | 0.048 | 1.20 | 0.27 | 0.32 | 0.076 |
| A3 | 46.46 | 4.72 | 1.98 | 6.38 | 5.02 | 0.0030 | 0.042 | 0.36 | 0.38 | 0.46 | 0.12 |
| A4 | 40.90 | 2.92 | 0.48 | 8.75 | 7.68 | 0.0089 | 0.035 | 0.55 | 0.041 | 0.58 | 0.21 |
| A5 | 38.64 | 4.40 | 5.00 | 10.07 | 11.21 | 0.0010 | 0.052 | 0.12 | 0.13 | 0.29 | 0.064 |

**1.2 样品前处理条件的选择**

**1.2.1 溶样条件的影响**

分别选择三种方法对A1、A3、A5样品进行前处理，现象如下：

表 3 溶样方法的比较

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 浓硫酸+硝酸  （10 mL+5 mL） | 王水（浓盐酸+浓硝酸）  （10 mL） | 逆王水  （10 mL） |
| A1 | 溶解完全 | 有黑渣，难以全溶解 | 有黑渣，难以全溶解 |
| A3 | 溶解完全 | 有黑渣，难以全溶解 | 有黑渣，难以全溶解 |
| A5 | 溶解完全 | 有黑渣，难以全溶解 | 有黑渣，难以全溶解 |

**1.2.2 称样量与硫酸用量的影响**

考虑到滴定管的体积最大为50 mL，根据所需理论滴定体积测算，A1-A5样品所需称样量见下表4。

表4 称样量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品号 | 称样量/g | 理论体积/mL |
| A1 | 1.0 | 6.4 |
| A2 | 0.5 | 8.3 |
| A3 | 0.5 | 20.6 |
| A4 | 0.5 | 31.8 |
| A5 | 0.2 | 18.8 |

从中选择了A1、A2和A5三个样品，按照表2分别称取1.0 g、0.5 g、0.2g，分别加入5、10、15、20、25 mL浓硫酸，其他条件按照草案中进行，考察硫酸用量对样品中Sb含量的影响，实验结果见下表5。

表5 硫酸用量的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 硫酸加入量/mL | A1, wsb(%)及现象 | A2, wsb(%)及现象 | A5, wsb(%)及现象 |
| 5 | -/难以溶解 | -/难以溶解 | -/难以溶解 |
| 10 | 终点难以判断 | 2.07 | 11.17 |
| 15 | 0.88 | 2.08 | 11.40 |
| 20 | 0.83 | 2.05 | 11.38 |
| 25 | 0.80 | 2.03 | 11.38 |

根据实验结果可知，当硫酸用量小于10 mL时，有的样品结果偏低，甚至无法溶解；当硫酸加入体积为15-25 mL时，硫酸体积变化对结果影响不大，根据实验现象综合考虑，本实验选择硫酸用量为15 mL。

**1.2.3 还原剂的选择**

分别选择了硫酸联铵和滤纸作为不同的还原剂，但是考虑到硫酸联铵有毒且有强烈的还原作用，遇氧化剂容易导致爆炸，而滤纸成本低，没有毒性、相对安全，所以本实验选择采用滤纸作为还原剂。

**1.2.4 还原剂用量的选择：**

根据样液中的锑含量，本实验选择样品空白、A1、A4和A5，考察滤纸加入量对滴定结果的影响。结果如下：

表6 还原剂用量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 滤纸面积/cm2 | 样品空白（加1 mg锑）V/mL | A1, wsb(%)及现象 | A4, wsb(%)及现象 | A5, wsb(%)及现象 |
| 1 | 1.12 | 0.571、0.612  反应很快样，液颜色清晰，终点颜色不好判断 | 2.550、2.940  反应很快，样液颜色清晰，终点颜色不好判断 | / |
| 3 | 1.46 | 0.846、0.625  反应很快，样液颜色清晰，终点颜色不好判断 | 3.350、 3.510  反应很快，样液颜色清晰，终点颜色不好判断 | / |
| 5 | 1.46 | 0.854、0.960  反应快，样液颜色清晰，终点容易判断 | 7.804、7.855  反应快，样液颜色清晰，终点容易判断 | 5.799、11.159  反应快，样液颜色清晰，终点较好判断 |
| 10 | 1.44  样液清晰，终点颜色好判断 | 0.854、0.855  反应速率中等，样液清晰，终点颜色好判断 | 7.737、7.664  反应速率中等，样液清晰，终点颜色好判断 | 11.144、11.219  还原反应速率中等，样液清晰，终点颜色好判断 |
| 20 | / | 0.825、0.835  反应速率慢，样液清晰，终点颜色比较清晰 | 7.612、7.623  反应速率慢，样液清晰，终点颜色比较清晰 | 11.156、11.122  反应速率慢，样液清晰，终点颜色比较清晰 |

对于样品空白，根据滴定体积可知，减去理论体积0.99 mL后，滴定体积分别为 0.13 mL、0.47 mL、 0.47 mL、 0.45 mL，而标定空白的滴定体积为0.35 mL，根据经验可知，样白的滴定体积应等于或略高于表白，所以，当滤纸面积在3-10 cm2时的结果稳定、可靠。

从A1、A4和A5的结果可以看出，当滤纸小于5 cm2 ,还原反应较快，但是由于还原剂（滤纸面积小）含量偏低导致样品中的Sb(Ⅴ)无法被全部还原为Sb(Ⅲ)，导致结果偏低，而当滤纸10-20 cm2 时，对结果影响不大。综合上述结果，选择滤纸面积为10 cm2作为加入量。

**1.2.5 滴定液酸度**

选择了A3样品，考察了滴定前HCl加入量对结果的影响，加入40mL水，10mL磷酸，改变HCl(1+1)加入体积（10 mL、20 mL、30 mL、35 mL、40 mL、50 mL）对测定结果的影响，实验结果见下表7。

表7 滴定液盐酸浓度的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| HCl体积/mL | wsb(%)/% | 现象 |
| 10 | / | 终点难以判断，无终点 |
| 20 | 5.00 | 终点不明显 |
| 30 | 4.95 | 较易判断 |
| 35 | 5.09 | 容易判断 |
| 40 | 5.10 | 容易判断 |
| 50 | 5.12 | 容易判断 |

当 HCl 用量小于10 mL时，由于酸度较低Sb(Ⅲ)容易水解，所以终点不好判断，当HCl(1+1)用量从 20 mL到50 mL 时，Sb的结果为4.95%-5.12%，说明HCl(1+1)用量在 20 mL～50 mL 范围变化时，不影响Sb的结果，考虑到加入35 mL 终点容易判断，且在获得稳定测定结果范围内，所以本方法选择每次加35 mLHCl(1+1)。

**1.2.6 滴定温度**

本文考察了A3样品滴定液温度分别加热到35 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃、90 ℃对滴定结果的影响，结果见表8。

表8 滴定液温度的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 温度/℃ | 结果 wsb(%)/现象 |
| 35 | 5.18 （滴定时间较长） |
| 50 | 4.96 |
| 60 | 5.00 |
| 70 | 5.02 |
| 80 | 5.01 |
| 90 | 5.02 |

实验发现，当温度为35 ℃时，可能是由于亚甲基蓝易变成稳定的红色络合物，导致终点拖长[1-2]，容易过量；当滴定液温度控制在50～90 ℃，结果为4.96 %-5.02 %， 结果较稳定，鉴于本人试验中溶解后的样品在加入水和磷酸后煮沸，迅速加入盐酸后的溶液温度在60-70度左右，所以本实验室不再选择控制温度，但是考虑到不同实验室的温度湿度、人员熟练程度的差异，建议统一将滴定液温度控制在80-90度。

**1.2.7常见干扰离子及掩蔽剂含量的影响**

1.2.7.1单元素及多元素对纯Sb的影响

铅精矿中主要含有Pb、Zn、Sb、Fe、Cu、Mg、Al等元素，根据标准YB113-82的规定，铅精矿的化学成分应符合下表规定，分为7个等级，以干矿品位计算，其成分见下表：

表9 YB113-82标准规定的主要元素含量

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 品级 | Pb/%（不小于） | 杂质/%(不大于) | | | | |
| Cu | Zn | As | MgO | Al2O3 |
| 一等品 | 70 | 1.5 | 5 | 0.30 | 2 | 4 |
| 二等品 | 65 | 1.5 | 5 | 0.35 | 2 | 4 |
| 三等品 | 60 | 1.5 | 5 | 0.4 | 2 | 4 |
| 四等品 | 55 | 2.0 | 6 | 0.5 | 2 | 4 |
| 五等品 | 50 | 2.0 | 7 | 协议 | 2 | 4 |
| 六等品 | 45 | 2.5 | 8 | 协议 | 2 | 4 |
| 七等品 | 40 | 3.0 | 9 | 协议 | 2 | 4 |

结合相关资料[3-5]及表9中的规定，应主要考察Zn、Fe、Cu、As对Sb结果的影响，根据多个实验室长期的积累发现：影响铅精矿中锑结果的元素还有Fe和As等杂质元素；铅精矿样品中Fe的结果一般小于10%，As的结果一般小于1%。

按本方法称取0.5 g样品，以锑含量最低为2%（考虑到1%的话，滴定结果偏差较大）计算，计算出测定液中的最大干扰量，按照下表中的干扰量向一组锥形瓶中分别加入相应的干扰元素和锑标液（移取2 mL浓度为5 mg/mL的锑标准溶液），考察干扰元素对纯锑的影响。

表10 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | 拟定干扰上限 | 测定液中最大干扰量/mg | 加入杂质后锑测定值/mg |
| Pb | 80% | 400 | 9.71 |
| Zn | 30% | 150 | 10.04 |
| Fe | 30% | 150 | 9.90 |
| Cu | 5% | 25 | 9.89 |
| As | 2% | 10 | 9.52 |
| Mg | 5% | 25 | 9.86 |
| Al | 5% | 25 | 9.99 |
| 共存元素  Pb：400 mg  Zn: 150 mg  Fe: 150 mg  Cu: 25 mg  As: 10 mg  Mg: 25 mg  Al: 25 mg | / | / | 9.38 |

1.2.7.2单元素对样品中Sb的影响

考虑到样品中的基体比较复杂，综合比较五个样品的杂质含量，本次选择A3，称取0.50g样品，同时向样品中分别添加一部分Zn、Fe、Cu、As，模拟各元素的干扰上限，按照草案中的方法进行测定，考察这些元素对结果的影响，测定结果如下表：

表11 单元素对结果的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 占样品百分比% | 含量/mg | 加入量/mg | 加入量占样品百分比%（干扰上限） | Sb% | 不加杂质Sb原值% |
| Zn | 4.72 | 23.6 | 50、100 | 10、20 | 4.883、 4.835 | 5.001 |
| Fe | 6.38 | 31.9 | 50、100 | 10、20 | 4.772、4.742 |
| Cu | 1.98 | 9.9 | 10、20 | 2.0、4.0 | 4.883、4.900 |
| As | 0.36 | 1.8 | 2.5、5.0 | 0.5、1.0 | 4.883、4.806 |

铅精矿中的杂质一般不超过上表中的添加量的最高限，由表11中结果可知采用硫酸铈滴定法测定锑量，其共存元素对测定结果基本无影响。

1.2.7.3 掩蔽剂含量的影响

铅精矿中一般含锌、铜、硅、硫、铁等共存元素，锌、铜、硅、硫等这些元素一般不干扰锑的滴定，而含铁时，溶液会呈黄色，可以通过加入磷酸掩蔽的方法消除干扰，本实验根据样品中的Fe含量高低，选择了Fe含量大于6 %的A2和大于10 %的A5，对掩蔽剂含量对滴定结果的影响进行了验证，结果见表12。

表12 掩蔽剂含量的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 磷酸体积/mL | A2（%）/现象 | A5（%）/现象 |
| 0 | -/终点难以判断 | -/终点难以判断 |
| 5 | 2.061/终点较难判断 | 11.05/终点较难判断 |
| 10 | 2.085/终点容易判断 | 11.17/终点容易判断 |
| 15 | 2.129/终点容易判断 | 11.26/终点容易判断 |
| 20 | 2.090/终点容易判断 | 11.17/终点容易判断 |

实验结果发现，当磷酸体积小于10 mL时，终点较难判断，掩蔽效果不好；而当磷酸体积大于10 mL时，结果稳定且终点容易判断；综上，本实验选择10 mL磷酸作为加入量。

1. **方法的重复性和准确性分析**

**2.1 准确度试验**

本实验室按照不同方法对5个样品，进行检测，结果如下：

表13 原子吸收法及等离子发射光谱法比对

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 手工法 | 原子吸收法 | 等离子发射法 | 极差 |
| A1 | 0.88 | 0.82 | 0.81 | 0.07 |
| A2 | 2.06 | 2.03 | 2.01 | 0.05 |
| A3 | 4.98 | 5.06 | 5.02 | 0.08 |
| A4 | 7.72 | 7.82 | 7.68 | 0.14 |
| A5 | 11.41 | 11.47 | 11.21 | 0.26 |

**2.2 重复性试验**

对不同水平同一样品进行8次独立检测，检测结果见表14。

表14 用本法对铅精矿样品测试结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本法测定值（%） | 平均值（%） | 标示值（%） | RSD（%） |
| A1 | 0.893、 0.876、 0.887、0.875、  0.886、0.902、0.842、0.865 | 0.878 | - | 2.12 |
|
|
| A2 | 2.085、2.030、2.028、2.072、  2.054、2.058、2.019、2.131 | 2.060 | - | 1.78 |
|
|
| A3 | 4.971、4.914、4.894、4.991、  4.995、4.966、5.002、5.105 | 4.980 | - | 1.28 |
|
|
| A4 | 7.699、7.687、7.656、7.785、  7.762、7.753、7.768、7.658 | 7.721 | - | 0.37 |
|
|
| A5 | 11.444、11.353、11.498、11.339、 11.391、11.485、11.289、11.501 | 11.412 | - | 0.71 |
|
|

对上述5个水平样品数据进行分析，采用格拉布斯（Grubbs）检验方法，分析其异常值情况，分析结果见表15。

表15 不同水平样品异常值分析

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值 | 标准偏差 | G8 | 舍弃界限值n=8，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.878 | 0.019 | 1.28 | 2.032 | 无异常值 |
| A2 | 2.060 | 0.037 | 1.94 | 无异常值 |
| A3 | 4.985 | 0.076 | 1.96 | 无异常值 |
| A4 | 7.721 | 0.052 | 1.23 | 无异常值 |
| A5 | 11.412 | 0.081 | 1.09 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法，查表得，n=8，a=0.05的舍弃界限为2.032。由表12数据可知，不同锑含量的试料的8次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

* 1. **加标回收试验**

考虑到滴定体积不得超过50 mL，本实验室选择了A1、A3和A5，考虑到滴定体积超过50 mL后影响结果准确度，本实验对A1分别添加了0.5、1倍、1.5 倍，对A3添加了约0.5倍、1.0倍，对A5添加了0.5倍、1.0倍的锑，用本方法对样品进行了加标回收试验。结果如表15所示，方法的平均加标回收率为95.90-104.25%，回收效果良好，能满足分析需要。

表15 标准样品的加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 测定值（mg） | 加标值（mg） | 测得总值（mg） | 平均回收率（%） |
| A1 | 8.78 | 4 | 12.63 | 96.25 |
| A1 | 8.78 | 8 | 16.67 | 98.62 |
| A1 | 8.78 | 12 | 21.01 | 101.92 |
| A3 | 24.92 | 10 | 34.51 | 95.90 |
| A3 | 24.92 | 20 | 41.62 | 96.00 |
| A5 | 22.82 | 10 | 32.87 | 97.50 |
| A5 | 22.82 | 20 | 43.67 | 104.25 |

结论：

通过对溶样体积、还原剂选择及用量、滴定液酸度，滴定温度、常见干扰元素及掩蔽剂含量选择试验、准确性试验、精密度试验和回收率试验等实验的考察，可以确定本方法适用于铅精矿中锑含量的测定。

附件2：

铅精矿化学分析方法 锑量的测定 滴定法

精密度试验数据处理

为了方便统计分析，将参与实验室间协同试验的12个实验室进行编号，编号情况列于表1内，在以下的数据统计过程中，将不再显示实验室名称。

表1 协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 株洲冶炼集团质量检测中心 |
| 2 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 3 | 国家再生有色金属橡胶塑材料质量监督检验中心 |
| 4 | 昆明冶金研究院 |
| 5 | 云南驰宏锌锗股份有限公司 |
| 6 | 北矿检测技术有限公司 |
| 7 | 河南豫光锌业有限公司 |
| 8 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |
| 9 | 国标(北京)检验认证有限公司 |
| 10 | 西北有色金属研究院 |
| 11 | 广东先导稀材股份有限公司 |
| 12 | 华南理工大学 |

1. **原始数据**

根据各实验室的验证报告，将原始数据整理于表2中。

表2 1号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.844 | 1.989 | 5.001 | 7.645 | 11.037 |
| 0.847 | 2.016 | 5.023 | 7.712 | 11.263 |
| 0.864 | 2.023 | 5.050 | 7.719 | 11.281 |
| 0.879 | 2.029 | 5.054 | 7.734 | 11.324 |
| 0.881 | 2.089 | 5.142 | 7.739 | 11.344 |
| 0.890 | 2.099 | 5.160 | 7.753 | 11.409 |
| 0.896 | 2.107 | 5.190 | 7.816 | 11.457 |
| 平均值/% | 0.872 | 2.050 | 5.089 | 7.731 | 11.302 |
| s/% | 0.020 | 0.047 | 0.074 | 0.051 | 0.135 |
| RSD/% | 2.34 | 2.29 | 1.46 | 0.66 | 1.20 |

表3 不同水平样品异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值 | 标准偏差S/% | G1 | G8 | 舍弃界限值n=7，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.872 | 0.020 | 1.350 | 1.196 | 1.938 | 无异常值 |
| A2 | 2.050 | 0.047 | 1.306 | 1.208 | 无异常值 |
| A3 | 5.089 | 0.074 | 1.183 | 1.370 | 无异常值 |
| A4 | 7.731 | 0.051 | 1.685 | 1.660 | 无异常值 |
| A5 | 11.302 | 0.136 | 1.959 | 1.144 | 有异常值 |

采用格拉布斯检验方法，当n=7，α=0.05时临界值为1.938，其中,，分析结果见表3。其中A5样品的1号结果11.037%的G值偏高，超出临界值，应舍去。

表4 2号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.758 | 1.931 | 4.900 | 7.652 | 11.188 |
| 0.785 | 1.995 | 4.963 | 7.660 | 11.228 |
| 0.796 | 2.020 | 4.966 | 7.673 | 11.320 |
| 0.813 | 2.085 | 5.164 | 7.755 | 11.345 |
| 0.862 | 2.189 | 5.222 | 7.890 | 11.549 |
| 0.871 | 2.213 | 5.283 | 7.905 | 11.733 |
| 平均值/% | 0.814 | 2.072 | 5.083 | 7.756 | 11.394 |
| s/% | 0.044 | 0.112 | 0.160 | 0.116 | 0.208 |
| RSD/% | 5.45 | 5.38 | 3.14 | 1.49 | 1.83 |

表5 不同水平样品异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值 | 标准偏差/% | G1 | G8 | 舍弃界限值n=7，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.872 | 0.044 | 1.265 | 1.280 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 2.050 | 0.112 | 1.265 | 1.262 | 无异常值 |
| A3 | 5.089 | 0.160 | 1.146 | 1.253 | 无异常值 |
| A4 | 7.731 | 0.116 | 0.896 | 1.288 | 无异常值 |
| A5 | 11.302 | 0.208 | 0.988 | 1.629 | 无异常值 |

采用格拉布斯检验方法，当n=6，α=0.05时临界值为1.822，其中,，分析结果见表5。结果表明本方法不同水平6次分析数据无异常值，方法重复性好。

表6 3号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.801 | 2.020 | 4.811 | 7.540 | 10.840 |
| 0.804 | 2.022 | 4.859 | 7.555 | 10.876 |
| 0.811 | 2.022 | 4.910 | 7.577 | 10.964 |
| 0.825 | 2.031 | 4.932 | 7.578 | 10.994 |
| 0.829 | 2.034 | 4.952 | 7.613 | 11.003 |
| 0.834 | 2.048 | 4.955 | 7.647 | 11.011 |
| 平均值/% | 0.817 | 2.030 | 4.903 | 7.585 | 10.948 |
| s/% | 0.014 | 0.011 | 0.057 | 0.039 | 0.072 |
| RSD/% | 1.69 | 0.52 | 1.17 | 0.52 | 0.66 |

表7 不同水平样品异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值/% | 标准偏差S/% | G1 | G6 | 舍弃界限值n=6，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.817 | 0.014 | 1.180 | 1.204 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 2.030 | 0.011 | 0.892 | 1.736 | 无异常值 |
| A3 | 4.903 | 0.057 | 1.610 | 0.905 | 无异常值 |
| A4 | 7.585 | 0.039 | 1.149 | 1.583 | 无异常值 |
| A5 | 10.948 | 0.072 | 1.492 | 0.870 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法，查表得，n=6，a=0.05的舍弃界限为1.822。由表7数据可知，不同锑含量的试料的6次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

表8 4号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.807 | 1.998 | 4.906 | 7.649 | 11.320 |
| 0.809 | 2.003 | 4.942 | 7.714 | 11.418 |
| 0.817 | 2.003 | 4.949 | 7.744 | 11.426 |
| 0.821 | 2.004 | 4.964 | 7.74 5 | 11.427 |
| 0.836 | 2.008 | 4.974 | 7.787 | 11.466 |
| 0.843 | 2.022 | 5.011 | 7.795 | 11.517 |
| 平均值/% | 0.822 | 2.006 | 4.958 | 7.739 | 11.429 |
| s/% | 0.015 | 0.008 | 0.035 | 0.053 | 0.065 |
| RSD/% | 1.77 | 0.41 | 0.71 | 0.69 | 0.57 |

表9 不同水平数据异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值/% | 标准偏差S/% | G1 | G6 | 舍弃界限值n=6，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.822 | 0.015 | 1.043 | 1.433 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 2.006 | 0.008 | 1.003 | 1.885 | 有异常值 |
| A3 | 4.958 | 0.035 | 1.474 | 1.522 | 无异常值 |
| A4 | 7.739 | 0.053 | 1.687 | 1.050 | 无异常值 |
| A5 | 11.429 | 0.065 | 1.677 | 1.354 | 无异常值 |

采用格拉布斯检验方法，当n=6，α=0.05时临界值为1.822，其中,，分析结果见表9。A2样品的结果2.022%的G值超出临界值，舍去。

表10 5号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.867 | 2.029 | 4.856 | 7.596 | 11.292 |
| 0.882 | 2.030 | 4.921 | 7.607 | 11.293 |
| 0.889 | 2.030 | 4.932 | 7.686 | 11.388 |
| 0.891 | 2.049 | 4.951 | 7.689 | 11.395 |
| 0.905 | 2.076 | 4.987 | 7.691 | 11.398 |
| 0.911 | 2.105 | 5.015 | 7.727 | 11.403 |
| 平均值/% | 0.891 | 2.053 | 4.944 | 7.666 | 11.362 |
| s/% | 0.016 | 0.031 | 0.055 | 0.052 | 0.054 |
| RSD/% | 1.78 | 1.52 | 1.12 | 0.68 | 0.47 |

表11 不同水平数据异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值/% | 标准偏差S/% | G1 | G6 | 舍弃界限值n=6，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.891 | 0.016 | 1.503 | 1.272 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 2.053 | 0.031 | 0.773 | 1.659 | 无异常值 |
| A3 | 4.944 | 0.055 | 1.582 | 1.287 | 无异常值 |
| A4 | 7.666 | 0.052 | 1.339 | 1.167 | 无异常值 |
| A5 | 11.362 | 0.054 | 1.295 | 0.773 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法，查表得，n=6，a=0.05的舍弃界限为1.822。由表11数据可知，不同锑含量的试料的6次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

表12 6号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.837 | 2.011 | 4.971 | 7.737 | 11.203 |
| 0.848 | 2.039 | 4.997 | 7.764 | 11.221 |
| 0.857 | 2.043 | 5.014 | 7.789 | 11.248 |
| 0.858 | 2.048 | 5.019 | 7.806 | 11.315 |
| 0.865 | 2.055 | 5.025 | 7.845 | 11.368 |
| 0.884 | 2.088 | 5.028 | 7.906 | 11.401 |
| 平均值/% | 0.858 | 2.047 | 5.009 | 7.808 | 11.293 |
| s/% | 0.016 | 0.025 | 0.022 | 0.061 | 0.081 |
| RSD/% | 1.85 | 1.22 | 0.43 | 0.78 | 0.72 |

表13 不同水平数据异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值/% | 标准偏差S/% | G1 | G6 | 舍弃界限值n=6，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.858 | 0.016 | 1.330 | 1.623 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 2.047 | 0.025 | 1.454 | 1.628 | 无异常值 |
| A3 | 5.009 | 0.022 | 1.760 | 0.880 | 无异常值 |
| A4 | 7.808 | 0.061 | 1.170 | 1.622 | 无异常值 |
| A5 | 11.293 | 0.081 | 1.102 | 1.332 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法，查表得，n=6，a=0.05的舍弃界限为1.822。由表13数据可知，不同锑含量的试料的6次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

表14 7号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.978 | 2.104 | 4.844 | 7.682 | 10.884 |
| 0.990 | 2.105 | 4.982 | 7.747 | 10.952 |
| 1.068 | 2.138 | 5.008 | 7.755 | 11.089 |
| 1.068 | 2.138 | 5.010 | 7.790 | 11.191 |
| 1.102 | 2.141 | 5.046 | 7.820 | 11.200 |
| 1.136 | 2.173 | 5.078 | 7.886 | 11.674 |
| 平均值/% | 1.057 | 2.133 | 4.995 | 7.780 | 11.165 |
| s/% | 0.062 | 0.026 | 0.081 | 0.070 | 0.280 |
| RSD/% | 5.87 | 1.21 | 1.62 | 0.90 | 2.50 |

表15 不同水平数据异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值/% | 标准偏差S/% | G1 | G6 | 舍弃界限值n=6，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 1.057 | 0.062 | 1.274 | 1.274 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 2.133 | 0.026 | 1.129 | 1.541 | 无异常值 |
| A3 | 4.995 | 0.081 | 1.859 | 1.028 | 有异常值 |
| A4 | 7.780 | 0.070 | 1.407 | 1.522 | 无异常值 |
| A5 | 11.165 | 0.280 | 1.005 | 1.820 | 无异常值 |

采用格拉布斯检验方法，当n=6，α=0.05时临界值为1.822，其中,，分析结果见表15。结果A3样品的4.844%的G值结果偏高，超出临界值，应舍去。

表16 8号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.860 | 2.075 | 4.996 | 7.450 | 11.406 |
| 0.861 | 2.078 | 5.012 | 7.555 | 11.428 |
| 0.861 | 2.085 | 5.019 | 7.569 | 11.430 |
| 0.864 | 2.095 | 5.024 | 7.679 | 11.450 |
| 0.873 | 2.106 | 5.037 | 7.742 | 11.476 |
| 0.876 | 2.135 | 5.043 | 7.771 | 11.520 |
| 平均值/% | 0.866 | 2.096 | 5.022 | 7.628 | 11.452 |
| s/% | 0.007 | 0.022 | 0.017 | 0.124 | 0.041 |
| RSD/% | 0.80 | 1.07 | 0.34 | 1.62 | 0.36 |

表17 不同水平数据异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值/% | 标准偏差S/% | G1 | G6 | 舍弃界限值n=6，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.866 | 0.007 | 0.844 | 1.471 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 2.096 | 0.022 | 0.923 | 1.756 | 无异常值 |
| A3 | 5.022 | 0.017 | 1.514 | 1.241 | 无异常值 |
| A4 | 7.628 | 0.124 | 1.436 | 1.158 | 无异常值 |
| A5 | 11.452 | 0.041 | 1.116 | 1.669 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法，查表得，n=6，a=0.05的舍弃界限为1.822。由表17数据可知，不同锑含量的试料的6次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

表18 9号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.851 | 2.025 | 4.771 | 7.685 | 11.509 |
| 0.862 | 2.076 | 4.785 | 7.688 | 11.604 |
| 0.866 | 2.096 | 4.794 | 7.706 | 11.735 |
| 0.885 | 2.098 | 4.852 | 7.761 | 11.783 |
| 0.889 | 2.103 | 4.899 | 7.774 | 11.875 |
| 0.907 | 2.104 | 4.903 | 7.805 | 11.901 |
| 平均值/% | 0.877 | 2.084 | 4.834 | 7.737 | 11.735 |
| s/% | 0.021 | 0.030 | 0.059 | 0.050 | 0.153 |
| RSD/% | 2.35 | 1.46 | 1.22 | 0.65 | 1.31 |

表19 不同水平数据异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值/% | 标准偏差S/% | G1 | G6 | 舍弃界限值n=6，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.877 | 0.021 | 1.244 | 1.470 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 2.084 | 0.030 | 1.925 | 0.667 | 有异常值 |
| A3 | 4.834 | 0.059 | 1.072 | 1.174 | 无异常值 |
| A4 | 7.737 | 0.050 | 1.025 | 1.363 | 无异常值 |
| A5 | 11.735 | 0.153 | 1.470 | 1.085 | 无异常值 |

采用格拉布斯检验方法，当n=6，α=0.05时临界值为1.822，其中,，分析结果见表19。A2样品的结果2.025%结果超出临界值，应舍去。

表20 10号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.833 | 1.987 | 5.188 | 7.748 | 11.700 |
| 0.838 | 2.014 | 5.217 | 7.776 | 11.780 |
| 0.843 | 2.015 | 5.249 | 7.802 | 11.810 |
| 0.851 | 2.043 | 5.260 | 7.805 | 11.820 |
| 0.862 | 2.063 | 5.277 | 7.830 | 11.850 |
| 0.862 | 2.083 | 5.306 | 7.859 | 11.880 |
| 平均值/% | 0.848 | 2.034 | 5.250 | 7.803 | 11.807 |
| s/% | 0.012 | 0.035 | 0.042 | 0.039 | 0.063 |
| RSD/% | 1.44 | 1.74 | 0.80 | 0.50 | 0.53 |

表21 不同水平数据异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值/% | 标准偏差S/% | G1 | G6 | 舍弃界限值n=6，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.848 | 0.012 | 1.238 | 1.129 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 2.034 | 0.035 | 1.330 | 1.377 | 无异常值 |
| A3 | 5.250 | 0.042 | 1.458 | 1.339 | 无异常值 |
| A4 | 7.803 | 0.039 | 1.417 | 1.426 | 无异常值 |
| A5 | 11.807 | 0.063 | 1.707 | 1.173 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法，查表得，n=6，a=0.05的舍弃界限为1.822。由表21数据可知，不同锑含量的试料的6次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

表22 11号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.744 | 1.835 | 4.711 | 7.581 | 11.113 |
| 0.746 | 1.853 | 4.756 | 7.630 | 11.167 |
| 0.780 | 1.874 | 4.820 | 7.654 | 11.234 |
| 0.792 | 1.926 | 4.824 | 7.737 | 11.238 |
| 0.826 | 1.984 | 4.868 | 7.789 | 11.252 |
| 0.843 | 1.987 | 4.890 | 7.801 | 11.276 |
| 平均值/% | 0.789 | 1.910 | 4.812 | 7.699 | 11.213 |
| s/% | 0.041 | 0.066 | 0.067 | 0.090 | 0.061 |
| RSD/% | 5.15 | 3.46 | 1.40 | 1.17 | 0.54 |

表23 不同水平数据异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值/% | 标准偏差S/% | G1 | G6 | 舍弃界限值n=6，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.789 | 0.041 | 1.096 | 1.342 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 1.910 | 0.066 | 1.133 | 1.168 | 无异常值 |
| A3 | 4.812 | 0.067 | 1.489 | 1.163 | 无异常值 |
| A4 | 7.699 | 0.090 | 1.305 | 1.135 | 无异常值 |
| A5 | 11.213 | 0.061 | 1.642 | 1.025 | 无异常值 |

采用格拉布斯检验方法，当n=6，α=0.05时临界值为1.822，其中,，分析结果见表23。结果表明本方法不同水平6次分析数据无异常值，方法重复性好。

表24 12号实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 样品测定结果/% | 0.864 | 2.011 | 4.989 | 7.684 | 11.278 |
| 0.876 | 2.043 | 5.016 | 7.711 | 11.312 |
| 0.888 | 2.089 | 5.019 | 7.723 | 11.355 |
| 0.911 | 2.138 | 5.078 | 7.813 | 11.435 |
| 0.916 | 2.159 | 5.119 | 7.815 | 11.513 |
| 0.921 | 2.213 | 5.123 | 7.913 | 11.564 |
| 平均值/% | 0.896 | 2.109 | 5.057 | 7.777 | 11.410 |
| s/% | 0.023 | 0.076 | 0.057 | 0.086 | 0.114 |
| RSD/% | 2.61 | 3.58 | 1.13 | 1.11 | 1.00 |

表25 不同水平数据异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 平均值/% | 标准偏差S/% | G1 | G6 | 舍弃界限值n=6，a=0.05 | 结论 |
| A1 | 0.896 | 0.023 | 1.367 | 1.068 | 1.822 | 无异常值 |
| A2 | 2.109 | 0.076 | 1.295 | 1.379 | 无异常值 |
| A3 | 5.057 | 0.057 | 1.194 | 1.147 | 无异常值 |
| A4 | 7.777 | 0.086 | 1.073 | 1.583 | 无异常值 |
| A5 | 11.410 | 0.114 | 1.153 | 1.355 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法，查表得，n=6，a=0.05的舍弃界限为1.822。由表25数据可知，不同锑含量的试料的6次检测数据无异常值，表明该方法重复性较好，精密度较高。

对样品含量和r、R进行线性拟合，并进行反算并修约，结果如表17所示。

**表26 精密度计算**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *WSb*/% | Sr/% | r/% | SR/% | R/% |
| A1 |  |  |  |  |  |
| A2 |  |  |  |  |  |
| A3 |  |  |  |  |  |
| A4 |  |  |  |  |  |
| A5 |  |  |  |  |  |