**铅冶炼分银渣化学分析方法**

**第4部分： 锑量的测定**

**火焰原子吸收光谱法和硫酸铈滴定法**

**编制说明**

1 任务来源

根据工业和信息化部工信厅科[2017]40号）的文件精神，以及全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《铅冶炼分银渣化学分析方法》等18项标准任务落实会会议的通知”（有色标委[2017]62号）及相关会议纪要的文件精神，《铅冶炼分银渣化学分析方法 第4部分： 锑量的测定 火焰原子吸收光谱法和硫酸铈滴定法》由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂起草，北矿检测技术有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、湖南有色金属研究院、河南豫光金铅股份有限公司、贵研铂业有限股份公司、广东韶关市质量计量监督检测所、国标（北京）检验认证有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、江西铜业股份有限公司、湖南有色地质勘察研究院、长沙矿冶院等单位协助起草。项目计划编号：工信厅科[2017]40号2017-0180T-YS，完成年限2018年。

2 工作过程

2017年8月23日～27日全国有色金属标准化技术委员会在泰安市组织召开了《铅冶炼分银渣化学分析方法》等18项标准任务落实会议，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。

**3 起草单位及人员**

本部分负责起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂起草

**4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。

5 标准编写的目的和意义

铅冶炼分银渣是铅阳极泥在提取主要成分如铅和贵金属金、银后所留下的残渣。目前国内许多铅冶炼行业均产出这类物料。铅冶炼分银渣含有铅、铜、锑、铋、金、银等贵金属，是一种品位相当高的二次资源。在矿产资源日趋枯竭的今天，考虑以铅冶炼分银渣作为二次资源，最大化地提取铅、铜、锑、铋等有价金属，富集回收金银等贵金属，实现资源循环利用及有价金属材料生产，已成为有色金属再生循环领域研究中的热点。具有很高的经济和社会价值。

目前国内铅阳极泥处理由于工艺、设备的不同或者原料中成分含量不同，产出铅冶炼分银渣的物理形态、各元素品位差别较大。经过充分调研，铅冶炼分银渣中锑量的范围较宽，为0.1%~50%，因此铅冶炼分银渣中锑量测定分为：方法1火焰原子吸收光谱法和方法2 硫酸铈滴定法。

经标准查新，目前国内尚无统一的铅冶炼分银渣化学分析方法，导致贸易时常有争议。因此制定相应的铅冶炼分银渣化学分析方法，对促进生产和指导贸易具有重要的意义。

6国内外有关工作情况

锑的测定方法主要有火焰原子吸收光谱法、吸光光度法、极谱法和滴定法。低含量的锑方法主要有火焰原子吸收光谱法、孔雀绿光度法、盐酸—硫酸底液极谱法，考虑到原子吸收仪器应用比较普遍，选择性较好，本法选用火焰原子吸收光谱法。而高含量的锑方法常用氧化还原滴定法，按滴定剂分为KBrO3滴定法、Ce(SO4)2滴定法、KMnO4滴定法和碘量法。我们采用经典的硫酸铈滴定法，并就样品消解方式及共存元素干扰情况进行了深入研究，最终确定了分析步骤。

7标准制订的主要内容与论据

见附件1试验报告

8 协同试验

8.1 样品的准备

由中金岭南韶关冶炼厂、豫光金铅等单位提供样品。

8.2 精密度试验

在精密度试验方面，14个实验室（见表1）对5个水平的样品进行试验，根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。原始数据及统计结果见附件2。

表1 协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 方法1：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司  方法12：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 |
| 2 | 北矿检测技术有限公司 |
| 3 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |
| 4 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 5 | 湖南有色金属研究院 |
| 6 | 河南豫光金铅股份有限公司 |
| 7 | 贵研铂业有限股份公司 |
| 8 | 广东韶关市质量计量监督检测所 |
| 9 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 10 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |
| 11 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 12 | 江西铜业股份有限公司 |
| 13 | 湖南有色地质勘察研究院 |
| 14 | 长沙矿冶研究院 |

8.3 重复性

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

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WBi*/ % |  |  |  |  |  |
| *r*/ % |  |  |  |  |  |

8.4 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法求得：

表3再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W Bi/* % |  |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |  |

9 标准征求意见稿意见汇总与处理

在协同试验和标准预审过程中，征求的意见以及对意见的分析处理，详见意见汇总表。

**10 标准水平分析**

本标准在技术内容、文本结构上与相应的国内标准等同，具有国内先进水平。

**11 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准符合相关现行法律、法规和强制性国家标准，没有冲突。

**12 重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**13 贯彻标准的要求和措施建议**

建议颁布本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**14 废止现行有关标准的建议**

无

**15 其他应予说明的事项**

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001标准编写规则 第4部分：化学分析方法

GB/T 17433冶金产品化学分析基础术语

GB/T 11792测试方法的精密度 在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

2018年10月22日

**铅冶炼分银渣化学分析方法**

**第4部分： 锑含量的测定**

**方法一 火焰原子吸收光谱法**

精密度试验数据处理

1 背景

为了确定《铅冶炼分银渣化学分析方法 第4部 分：锑量的测定 火焰原子吸收光谱法》中锑量测定方法的重复性与再现性，14个实验室对5个水平的铅冶炼分银渣样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

2各实验室提供的锑含量实验数据

表1 各实验室提供的锑含量实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1中金岭南 | 0.115 | 0.733 | 2.489 | 3.598 | 6.147 |
| 0.115 | 0.753 | 2.476 | 3.522 | 6.367 |
| 0.110 | 0.707 | 2.642 | 3.876 | 6.436 |
| 0.116 | 0.708 | 2.454 | 3.564 | 6.086 |
| 0.108 | 0.746 | 2.434 | 3.663 | 6.242 |
| 0.101 | 0.728 | 2.419 | 3.813 | 6.352 |
| 0.103 | 0.747 | 2.656 | 3.617 | 6.409 |
| 0.103 | 0.754 | 2.507 | 3.460 | 6.358 |
| 0.114 | 0.748 | 2.475 | 3.620 | 6.312 |
| 0.110 | 0.748 | 2.512 | 3.455 | 6.265 |
| 0.111 | 0.769 | 2.422 | 3.641 | 6.174 |
| **平均值** | **0.110** | **0.740** | **2.499** | **3.621** | **6.286** |
| 2北矿检测 | 0.083 | 0.68 | 2.56 | 3.58 | 6.25 |
| 0.085 | 0.70 | 2.45 | 3.61 | 6.11 |
| 0.088 | 0.68 | 2.54 | 3.65 | 6.33 |
| 0.084 | 0.71 | 2.50 | 3.66 | 6.20 |
| 0.084 | 0.69 | 2.52 | 3.55 | 6.32 |
| 0.080 | 0.75 | 2.46 | 3.69 | 6.38 |
| 0.086 | 0.72 | 2.60 | 3.75 | 6.41 |
| **平均值** | **0.084** | **0.70** | **2.52** | **3.64** | **6.29** |
| 3恒邦冶炼 | 0.10 | 0.72 | 2.36 | 3.50 | 6.23 |
| 0.10 | 0.74 | 2.40 | 3.49 | 6.32 |
| 0.11 | 0.75 | 2.43 | 3.53 | 6.29 |
| 0.11 | 0.73 | 2.32 | 3.53 | 6.31 |
| 0.12 | 0.72 | 2.41 | 3.60 | 6.28 |
| 0.12 | 0.73 | 2.39 | 3.45 | 6.35 |
| 0.10 | 0.73 | 2.42 | 3.58 | 6.37 |
| 0.10 | 0.74 | 2.38 | 3.50 | 6.25 |
| 0.11 | 0.74 | 2.40 | 3.46 | 6.24 |
| 0.10 | 0.72 | 2.39 | 3.54 | 6.30 |
| 0.10 | 0.73 | 2.45 | 3.62 | 6.29 |
| **平均值** | 0.11 | **0.73** | **2.39** | **3.53** | **6.29** |
| 4中国有色  桂林矿产 | 0.109 | 0.73 | 2.63 | 3.65 | 6.47 |
| 0.105 | 0.76 | 2.62 | 3.84 | 6.57 |
| 0.112 | 0.74 | 2.51 | 3.82 | 6.50 |
| 0.102 | 0.75 | 2.64 | 3.87 | 6.67 |
| 0.104 | 0.77 | 2.61 | 3.62 | 6.58 |
| 0.104 | 0.74 | 2.45 | 3.70 | 6.55 |
| 0.107 | 0.73 | 2.44 | 3.70 | 6.52 |
| 0.106 | 0.74 | 2.55 | 3.68 | 6.57 |
| 0.107 | 0.72 | 2.52 | 3.67 | 6.54 |
| 0.105 | 0.75 | 2.58 | 3.64 | 6.54 |
| 0.103 | 0.74 | 2.62 | 3.79 | 6.59 |
| **平均值** | **0.106** | **0.74** | **2.56** | **3.73** | **6.56** |
| 5湖南有色 | 0.121 | 0.744 | 2.54 | 3.77 | 6.33 |
| 0.114 | 0.761 | 2.67 | 3.65 | 6.44 |
| 0.118 | 0.748 | 2.58 | 3.71 | 6.45 |
| 0.109 | 0.752 | 2.49 | 3.76 | 6.51 |
| 0.116 | 0.768 | 2.65 | 3.62 | 6.48. |
| 0.117 | 0.771 | 2.69 | 3.58 | 6.38 |
| 0.122 | 0.757 | 2.64 | 3.68 | 6.35 |
| 0.118 | 0.766 | 2.70 | 3.66 | 6.50 |
| 0.117 | 0.748 | 2.65 | 3.64 | 6.47 |
| 0.125 | 0.773 | 2.52 | 3.84 | 6.46 |
| 0.119 | 0.768 | 2.67 | 3.61 | 6.52 |
| **平均值** | **0.12** | **0.76** | **2.62** | **3.68** | **6.44** |
| 6豫光金铅 | 0.102 | 0.757 | 2.48 | 3.41 | 6.28 |
| 0.112 | 0.693 | 2.39 | 3.45 | 6.37 |
| 0.123 | 0.712 | 2.56 | 3.47 | 6.29 |
| 0.105 | 0.713 | 2.50 | 3.52 | 6.39 |
| 0.103 | 0.762 | 2.67 | 3.38 | 6.35 |
| 0.110 | 0.739 | 2.46 | 3.35 | 6.32 |
| 0.116 | 0.696 | 2.58 | 3.39 | 6.52 |
| 0.103 | 0.746 | 2.56 | 3.46 | 6.27 |
| 0.121 | 0.703 | 2.49 | 3.36 | 6.40 |
| 0.111 | 0.762 | 2.46 | 3.52 | 6.42 |
| 0.114 | 0.723 | 2.52 | 3.39 | 6.55 |
| **平均值** | **0.1109** | **0.7278** | **2.515** | **3.427** | **6.378** |
| 7贵研铂业 | 0.126 | 0.783 | 2.732 | 3.362 | 6.081 |
| 0.161 | 0.791 | 2.807 | 3.356 | 6.089 |
| 0.148 | 0.700 | 2.758 | 3.419 | 5.973 |
| 0.113 | 0.717 | 2.749 | 3.433 | 6.172 |
| 0.135 | 0.811 | 2.523 | 3.832 | 6.524 |
| 0.142 | 0.794 | 2.489 | 3.741 | 6.488 |
| 0.122 | 0.788 | 2.536 | 3.856 | 6.453 |
| 0.137 | 0.723 | 2.323 | 3.528 | 6.289 |
| 0.110 | 0.735 | 2.455 | 3.662 | 6.306 |
| 0.147 | 0.762 | 2.602 | 3.589 | 6.199 |
| 0.155 | 0.770 | 2.516 | 3.728 | 6.342 |
| **平均值** | **0.136** | **0.761** | **2.590** | **3.591** | **6.265** |
| 8韶关质计 | 0.12 | 0.75 | 2.58 | 3.64 | 6.42 |
| 0.13 | 0.77 | 2.56 | 3.61 | 6.43 |
| 0.14 | 0.74 | 2.75 | 3.58 | 6.41 |
| 0.12 | 0.75 | 2.66 | 3.54 | 6.38 |
| 0.12 | 0.74 | 2.59 | 3.52 | 6.37 |
| 0.12 | 0.72 | 2.76 | 3.55 | 6.51 |
| 0.13 | 0.74 | 2.56 | 3.46 | 6.37 |
| 0.12 | 0.71 | 2.51 | 3.49 | 6.42 |
| 0.12 | 0.73 | 2.55 | 3.58 | 6.41 |
| **平均值** | **0.1244** | **0.7389** | **2.6133** | **3.552** | **6.413** |
| 9国标（北京）  检验认证 | 0.098 | 0.72 | 3.11 | 4.38 | 6.50 |
| 0.092 | 0.71 | 3.10 | 4.34 | 6.48 |
| 0.092 | 0.69 | 3.07 | 4.54 | 6.37 |
| 0.094 | 0.68 | 3.02 | 4.35 | 6.44 |
| 0.095 | 0.67 | 3.12 | 4.44 | 6.42 |
| 0.093 | 0.68 | 3.08 | 4.45 | 6.42 |
| 0.093 | 0.67 | 3.04 | 4.50 | 6.37 |
| 0.098 | 0.71 | 3.12 | 4.36 | 6.35 |
| 0.094 | 0.70 | 3.08 | 4.37 | 6.42 |
| 0.097 | 0.70 | 3.04 | 4.42 | 6.44 |
| 0.092 | 0.69 | 3.04 | 4.41 | 6.48 |
| **平均值** | **0.094** | **0.69** | **3.07** | **4.41** | **6.43** |
| **10铜陵有色** | 0.164 | 0.867 | 2.68 | 4.07 | 6.50 |
| 0.177 | 0.868 | 2.68 | 4.05 | 6.42 |
| 0.179 | 0.864 | 2.69 | 4.06 | 6.47 |
| 0.167 | 0.872 | 2.72 | 4.01 | 6.46 |
| 0.178 | 0.870 | 2.76 | 4.11 | 6.45 |
| 0.166 | 0.871 | 2.67 | 3.91 | 6.51 |
| 0.178 | 0.860 | 2.65 | 3.95 | 6.50 |
| **平均值** | **0.173** | **0.867** | **2.69** | **4.02** | **6.47** |
| **11紫金矿业** | 0.100 | 0.76 | 2.74 | 3.68 | 6.25 |
| 0.101 | 0.72 | 2.44 | 3.54 | 6.37 |
| 0.100 | 0.75 | 2.42 | 3.65 | 6.36 |
| 0.106 | 0.78 | 2.63 | 3.70 | 6.31 |
| 0.105 | 0.77 | 2.68 | 3.64 | 6.42 |
| 0.104 | 0.78 | 2.65 | 3.70 | 6.35 |
| 0.114 | 0.81 | 2.70 | 3.75 | 6.37 |
| 0.109 | 0.71 | 2.68 | 3.73 | 6.45 |
| 0.118 | 0.81 | 2.66 | 3.78 | 6.35 |
| 0.108 | 0.75 | 2.78 | 3.78 | 6.31 |
| 0.106 | 0.73 | 2.71 | 3.73 | 6.37 |
| **平均值** | **0.106** | **0.76** | **2.64** | **3.70** | **6.36** |
| **12江铜集团**  **铅锌公司** | 0.107 | 0.699 | 2.26 | 3.88 | 6.45 |
| 0.108 | 0.698 | 2.18 | 3.89 | 6.65 |
| 0.099 | 0.716 | 2.19 | 4.00 | 6.29 |
| 0.110 | 0.711 | 2.30 | 3.92 | 6.35 |
| 0.113 | 0.720 | 2.14 | 3.95 | 6.36 |
| 0.115 | 0.731 | 2.29 | 3.96 | 6.48 |
| 0.109 | 0.709 | 2.30 | 3.79 | 6.49 |
| 0.114 | 0.721 | 2.15 | 3.95 | 6.38 |
| 0.105 | 0.709 | 2.31 | 3.98 | 6.43 |
| **平均值** | **0.109** | **0.713** | **2.24** | **3.92** | **6.43** |
| **13湖南有色**  **地质勘查** | 0.13 | 0.74 | 2.33 | 3.83 | 6.42 |
| 0.12 | 0.76 | 2.33 | 3.92 | 6.25 |
| 0.13 | 0.75 | 2.54 | 4.00 | 6.33 |
| 0.13 | 0.76 | 2.46 | 3.92 | 6.33 |
| 0.12 | 0.73 | 2.42 | 3.85 | 6.37 |
| 0.14 | 0.75 | 2.48 | 3.82 | 6.43 |
| 0.12 | 0.74 | 2.39 | 3.83 | 6.32 |
| 0.13 | 0.75 | 2.41 | 3.86 | 6.38 |
| 0.14 | 0.74 | 2.37 | 3.81 | 6.34 |
| **平均值** | **0.13** | **0.75** | **2.41** | **3.87** | **6.35** |
| **14长沙矿冶** | 0.108 | 0.768 | 2.45 | 3.63 | 6.588 |
| 0.116 | 0.789 | 2.42 | 3.7 | 6.588 |
| 0.105 | 0.783 | 2.463 | 3.62 | 6.485 |
| 0.12 | 0.746 | 2.453 | 3.77 | 6.496 |
| 0.115 | 0.752 | 2.458 | 3.7 | 6.495 |
| 0.117 | 0.758 | 2.449 | 3.78 | 6.496 |
| 0.105 | 0.765 | 2.461 | 3.65 | 6.562 |
| 0.116 | 0.772 | 2.436 | 3.72 | 6.536 |
| 0.121 | 0.777 | 2.445 | 3.8 | 6.489 |
| 0.109 | 0.758 | 2.458 | 3.76 | 6.482 |
| 0.113 | 0.768 | 2.449 | 3.67 | 6.583 |
| **平均值** | 0.113 | 0.767 | 2.449 | 3.709 | 6.527 |

2、单元平均值的计算

由表1的数据，计算单元平均值如表2

表2 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1(11) | 0.110 | 0.740 | 2.499 | 3.621 | 6.286 |
| 2(7) | 0.0843 | 0.704 | 2.519 | 3.641 | 6.286 |
| 3（11） | 0.106 | 0.732 | 2.395 | 3.527 | 6.294 |
| 4（11） | 0.106 | 0.743 | 2.561 | 3.725 | 6.555 |
| 5（11） | 0.118 | 0.760 | 2.618 | 3.684 | 6.441 |
| 6（11） | 0.111 | 0.728 | 2.515 | 3.427 | 6.378 |
| 7（11） | 0.136 | 0.761 | 2.590 | 3.591 | 6.265 |
| 8(9) | 0.124 | 0.739 | 2.613 | 3.552 | 6.413 |
| 9（11） | 0.0944 | 0.693 | 3.075 | 4.415 | 6.426 |
| 10（7） | 0.173 | 0.867 | 2.693 | 4.023 | 6.473 |
| 11(11) | 0.106 | 0.761 | 2.645 | 3.698 | 6.355 |
| 12（9） | 0.109 | 0.713 | 2.236 | 3.924 | 6.431 |
| 13（9） | 0.129 | 0.747 | 2.414 | 3.871 | 6.352 |
| 14（11） | 0.113 | 0.767 | 2.449 | 3.709 | 6.527 |
|  |  |  |  |  |  |

1. 单元离散度的计算

**表4 单元标准差**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 水平1# | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.005334 | 0.0193 | 0.080693 | 0.130815 | 0.113423 |
| 2 | 0.002498 | 0.025071 | 0.053675 | 0.067929 | 0.10565 |
| 3 | 0.00809 | 0.009816 | 0.035032 | 0.054971 | 0.043652 |
| 4 | 0.002857 | 0.014206 | 0.072174 | 0.088132 | 0.052414 |
| 5 | 0.004215 | 0.010347 | 0.07305 | 0.078902 | 0.066742 |
| 6 | 0.007245 | 0.026415 | 0.074882 | 0.060347 | 0.092392 |
| 7 | 0.016703 | 0.036824 | 0.152806 | 0.184608 | 0.179845 |
| 8 | 0.007265 | 0.017638 | 0.089722 | 0.057179 | 0.04272 |
| 9 | 0.002335 | 0.016787 | 0.035599 | 0.063932 | 0.048841 |
| 10 | 0.006676 | 0.004237 | 0.036384 | 0.070879 | 0.032514 |
| 11 | 0.005663 | 0.033303 | 0.114049 | 0.070117 | 0.053919 |
| 12 | 0.004986 | 0.010618 | 0.069841 | 0.063857 | 0.105053 |
| 13 | 0.007817 | 0.01 | 0.069841 | 0.062937 | 0.055176 |
| 14 | 0.005654 | 0.013034 | 0.012427 | 0.062523 | 0.044791 |
|  |  |  |  |  |  |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=13，科克伦检验5%临界值为0.291，1%临界值为0.243（科克伦检验没有n=7时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| S最大值= | 0.016703 | 0.036824 | 0.152806 | 0.184608 | 0.179845 |
| S最大2= | 0.00027899 | 0.001356007 | 0.02334967 | 0.0340801 | 0.032344224 |
| ∑S2 | 0.000710353 | 0.0055626 | 0.08368024 | 0.1057082 | 0.098276029 |
| C=Smax2/∑S2 | 0.392748708 | 0.243772134 | 0.2790345 | 0.3223979 | 0.329116107 |
| 离群值（Y/N） | Y | N | Y | Y | Y |
| 歧离值（Y/N） | Y | N | Y | Y | Y |

柯克伦检验显示，实验室7的水平1为离群值，舍弃。实验室7的水平3为离群值，舍弃。实验室7的水平3为离群值，舍弃。实验室7的水平5为离群值，舍弃。舍弃后，重新检验，无离群值。

3.2 格拉布斯检验

表6 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均 | 0.1156929 | 0.746786 | 2.558714286 | 3.743429 | 6.391571 |
| S= | 0.021077 | 0.041134 | 0.190233633 | 0.250768 | 0.091248 |
| GP=（XP-X平）/S | 2.7189397 | 2.922486 | 2.713956023 | 2.678062 | 1.79103 |
| G1=（X平-X1）/S | 1.4894354 | 1.307565 | 1.696410253 | 1.26184 | 1.387109 |
| 歧离值（Y/N） | N | Y | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | Y | N | N | N |
| p=13，格拉布斯检验，Gp或G1：5%临界值为2.462，1%临界值为2.699 | | | | | |
| Gp-1，p= | 0.2849657 | 0.284477 | 0.312430907 | 0.291896 | 0.507142 |
| G1，2= | 0.7306901 | 0.723333 | 0.636428095 | 0.760643 | 0.613435 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| p=13， Gp-1,p或G1,2：5%临界值为0.2836，1%临界值为0.2016 | | | | | |

进行格拉布斯检验，实验室10的水平2为离群值，舍弃。舍弃后，重新检验，无离群值。

4 Sr、SR、R与r的计算

表7 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 0.1156929 | 0.746786 | 2.558714286 | 3.743429 | 6.391571 |
| r | 0.01610 | 0.05822 | 0.19295 | 0.21042 | 0.19776 |
| R | 0.05470 | 0.08560 | 0.60313 | 0.77534 | 0.31298 |

以m为横坐标， r, R分别为纵坐标，绘制曲线图，可知相关性较好，能满足要求。得到函数关系式

r= R=

经校正后的r, R如下表：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 0.116 | 0.747 | 2.559 | 3.743 | 6.392 |
| r | 0.016 | 0.058 | 0.172 | 0.200 | 0.285 |
| R | 0.023 | 0.086 | 0.196 | 0.275 | 0.370 |

**方法二 硫酸铈滴定法**

精密度试验数据处理

1 背景

为了确定《铅冶炼分银渣化学分析方法 第4部 分：锑量的测定 硫酸铈滴定法》中锑量测定方法的重复性与再现性，14个实验室对5个水平的铅冶炼分银渣样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

2各实验室提供的锑含量实验数据

表1 各实验室提供的锑含量实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1中金岭南 | 7.27 | 14.09 | 28.04 | 35.51 | 41.24 |
| 7.62 | 14.01 | 28.23 | 35.65 | 41.39 |
| 7.71 | 13.83 | 28.01 | 35.54 | 40.95 |
| 7.37 | 13.93 | 27.98 | 35.21 | 41.41 |
| 7.65 | 13.69 | 28.17 | 35.04 | 41.35 |
| 7.61 | 14.22 | 27.97 | 35.37 | 41.26 |
| 7.51 | 13.85 | 28.12 | 34.95 | 41.60 |
| **平均值** | 7.534 | 13.946 | 28.074 | 35.324 | 41.314 |
| 2北矿检测 | 7.58 | 13.91 | 28.11 | 34.97 | 40.96 |
| 7.64 | 13.93 | 27.93 | 35.02 | 40.77 |
| 7.64 | 13.99 | 27.77 | 34.84 | 40.86 |
| 7.60 | 13.95 | 28.08 | 35.31 | 40.89 |
| 7.68 | 14.01 | 28.10 | 35.27 | 41.30 |
| 7.63 | 14.00 | 28.26 | 35.41 | 41.22 |
| 7.65 | 14.02 | 28.13 | 35.35 | 41.24 |
| **平均值** | **7.63** | **13.97** | **28.05** | **35.17** | **41.03** |
| 3恒邦冶炼 | 7.73 | 13.87 | 27.63 | 35.73 | 40.86 |
| 7.74 | 13.79 | 27.63 | 35.73 | 41.14 |
| 7.79 | 13.92 | 27.9 | 35.11 | 41.28 |
| 7.89 | 13.85 | 28.02 | 35.03 | 41.28 |
| 7.69 | 14.33 | 28.33 | 35.36 | 41.10 |
| 7.69 | 14.00 | 28.04 | 35.10 | 41.45 |
| 7.72 | 14.17 | 28.38 | 35.73 | 41.20 |
| 7.84 | 14.37 | 28.39 | 35.67 | 41.26 |
| 7.87 | 14.28 | 28.12 | 35.54 | 41.13 |
| 7.91 | 14.13 | 28.38 | 35.74 | 41.22 |
| 7.83 | 14.00 | 27.99 | 35.14 | 41.14 |
| **平均值** | **7.79** | **14.06** | **28.07** | **35.44** | **41.19** |
| 4中国有色  桂林矿产 | 7.60 | 13.84 | 27.92 | 35.32 | 41.43 |
| 7.45 | 13.88 | 27.93 | 35.48 | 41.61 |
| 7.52 | 13.98 | 28.14 | 35.46 | 41.60 |
| 7.48 | 13.97 | 27.97 | 35.51 | 41.33 |
| 7.58 | 13.89 | 27.98 | 35.39 | 41.56 |
| 7.63 | 13.99 | 28.19 | 35.49 | 41.50 |
| 7.52 | 13.92 | 28.05 | 35.41 | 41.56 |
| 7.55 | 13.96 | 27.99 | 35.36 | 41.46 |
| 7.49 | 13.94 | 28.11 | 35.39 | 41.39 |
| 7.47 | 13.88 | 28.03 | 35.45 | 41.44 |
| 7.53 | 13.95 | 27.96 | 35.55 | 41.42 |
| **平均值** | **7.53** | **13.93** | **28.02** | **35.44** | **41.48** |
| 5湖南有色 | 7.46 | 13.90 | 27.70 | 35.09 | 41.26 |
| 7.45 | 13.88 | 27.62 | 35.00 | 41.18 |
| 7.51 | 13.89 | 27.66 | 35.06 | 41.10 |
| 7.36 | 13.86 | 27.94 | 35.25 | 41.14 |
| 7.48 | 13.91 | 27.85 | 35.01 | 41.08 |
| 7.39 | 13.82 | 27.55 | 35.17 | 41.24 |
| 7.50 | 13.72 | 27.52 | 35.02 | 41.06 |
| 7.44 | 13.91 | 27.78 | 35.15 | 41.08 |
| 7.48 | 13.67 | 27.88 | 35.19 | 41.16 |
| 7.41 | 13.79 | 27.80 | 35.02 | 41.17 |
| 7.50 | 13.63 | 27.69 | 35.07 | 41.15 |
| **平均值** | **7.45** | **13.82** | **27.73** | **35.09** | **41.15** |
| 6豫光金铅 | 7.59 | 13.73 | 27.66 | 34.86 | 41.19 |
| 7.51 | 13.8 | 27.69 | 34.96 | 40.98 |
| 7.60 | 13.87 | 27.81 | 34.88 | 41.43 |
| 7.52 | 13.82 | 27.81 | 35.01 | 41.06 |
| 7.51 | 13.73 | 27.68 | 34.99 | 41.08 |
| 7.54 | 13.69 | 27.82 | 35.14 | 41.37 |
| 7.52 | 14.08 | 27.92 | 35.4 | 41.38 |
| 7.54 | 13.93 | 27.72 | 35.62 | 41.19 |
| 7.58 | 13.8 | 27.79 | 35.68 | 41.06 |
| 7.50 | 13.76 | 27.8 | 35.49 | 41.14 |
| 7.54 | 13.77 | 27.77 | 35.25 | 41.29 |
| **平均值** | **7.54** | **13.82** | **27.77** | **35.21** | **41.20** |
| 7贵研铂业 | 7.89 | 14.29 | 28.20 | 35.35 | 41.22 |
| 7.89 | 14.33 | 28.31 | 35.30 | 41.18 |
| 7.60 | 14.13 | 28.02 | 35.60 | 41.27 |
| 7.80 | 14.10 | 28.25 | 35.32 | 41.17 |
| 7.64 | 14.35 | 28.17 | 35.50 | 41.40 |
| 7.63 | 14.07 | 28.13 | 35.30 | 41.30 |
| 7.74 | 14.12 | 28.01 | 35.61 | 41.29 |
| **平均值** | **7.74** | **14.20** | **28.16** | **35.43** | **41.26** |
| 8韶关质计 | 7.53 | 14.21 | 28.2 | 35.34 | 41.46 |
| 7.48 | 14.32 | 28.31 | 35.26 | 41.53 |
| 7.51 | 14.25 | 28.41 | 35.24 | 41.35 |
| 7.39 | 14.28 | 28.26 | 35.19 | 41.39 |
| 7.46 | 14.37 | 28.33 | 35.17 | 41.44 |
| 7.34 | 14.26 | 28.27 | 35.26 | 41.29 |
| 7.38 | 14.27 | 28.31 | 35.31 | 41.35 |
| 7.49 | 14.32 | 28.41 | 35.41 | 41.27 |
| 7.51 | 14.09 | 28.19 | 35.18 | 41.30 |
| **平均值** | **7.4544** | **14.2633** | **28.2989** | **35.262** | **41.376** |
| 9国标（北京）  检验认证 | 7.654 | 14.060 | 27.978 | 35.251 | 41.286 |
| 7.650 | 13.890 | 27.989 | 35.271 | 41.287 |
| 7.649 | 13.967 | 28.049 | 35.262 | 41.256 |
| 7.633 | 13.942 | 28.031 | 35.236 | 41.243 |
| 7.642 | 13.988 | 27.982 | 35.233 | 41.262 |
| 7.651 | 13.970 | 27.997 | 35.377 | 41.244 |
| 7.660 | 13.952 | 28.015 | 35.261 | 41.253 |
| 7.648 | 13.972 | 28.022 | 35.249 | 41.272 |
| 7.654 | 13.974 | 27.984 | 35.231 | 41.266 |
| 7.630 | 14.032 | 28.034 | 35.226 | 41.298 |
| 7.652 | 14.050 | 27.896 | 35.240 | 41.259 |
| **平均值** | **7.648** | **13.982** | **27.998** | **35.258** | **41.266** |
| 10铜陵有色 | 7.51 | 14.03 | 27.96 | 35.30 | 41.20 |
| 7.44 | 14.10 | 28.08 | 35.50 | 41.42 |
| 7.51 | 14.06 | 28.05 | 35.56 | 41.48 |
| 7.47 | 13.95 | 28.12 | 35.55 | 41.35 |
| 7.49 | 14.10 | 27.98 | 35.44 | 41.30 |
| 7.56 | 13.99 | 28.04 | 35.40 | 41.26 |
| **平均值** | **7.50** | **14.04** | **28.04** | **35.46** | **41.34** |
| 11紫金矿业 | 7.449 | 14.001 | 28.194 | 35.280 | 41.610 |
| 7.488 | 13.987 | 28.103 | 35.341 | 41.515 |
| 7.495 | 13.971 | 28.222 | 35.244 | 41.519 |
| 7.534 | 14.013 | 28.209 | 35.319 | 41.591 |
| 7.434 | 13.963 | 28.276 | 35.442 | 41.446 |
| 7.465 | 13.969 | 28.122 | 35.220 | 41.745 |
| 7.507 | 14.011 | 28.095 | 35.303 | 41.615 |
| 7.395 | 14.008 | 28.144 | 35.333 | 41.555 |
| 7.407 | 14.013 | 28.171 | 35.257 | 41.578 |
| 7.415 | 13.945 | 28.150 | 35.324 | 41.570 |
| 7.440 | 13.930 | 28.103 | 35.347 | 41.626 |
| **平均值** | **7.457** | **13.983** | **28.163** | **35.310** | **41.579** |
| 12江铜集团  铅锌公司 | 7.32 | 13.71 | 27.40 | 35.49 | 41.81 |
| 7.23 | 13.75 | 27.21 | 35.58 | 41.68 |
| 7.48 | 13.64 | 27.61 | 35.51 | 41.51 |
| 7.54 | 13.69 | 27.54 | 35.56 | 41.59 |
| 7.26 | 13.81 | 27.51 | 35.48 | 41.83 |
| 7.35 | 13.85 | 27.36 | 35.24 | 41.96 |
| 7.46 | 13.86 | 27.65 | 35.79 | 41.63 |
| 7.32 | 13.63 | 27.24 | 35.63 | 41.42 |
| 7.34 | 13.68 | 27.55 | 35.57 | 41.66 |
| **平均值** | **7.37** | **13.74** | **27.45** | **35.54** | **41.68** |
| 13湖南有色  地质勘查 | 7.49 | 13.66 | 27.85 | 35.24 | 41.55 |
| 7.80 | 13.84 | 28.06 | 35.37 | 41.29 |
| 7.65 | 13.65 | 27.83 | 35.21 | 41.46 |
| 7.62 | 13.62 | 27.73 | 35.38 | 41.37 |
| 7.53 | 13.88 | 27.96 | 35.28 | 41.38 |
| 7.66 | 13.95 | 28.11 | 35.36 | 41.45 |
| 7.48 | 13.79 | 28.01 | 35.40 | 41.42 |
| 7.39 | 13.84 | 28.00 | 35.33 | 41.36 |
| 7.51 | 13.98 | 27.98 | 35.25 | 41.31 |
| **平均值** | **7.57** | **13.80** | **27.95** | **35.31** | **41.40** |
| 14长沙矿冶 | 7.56 | 14.06 | 28 | 35.57 | 41.38 |
| 7.50 | 13.96 | 28.12 | 35.44 | 41.6 |
| 7.65 | 13.85 | 28.02 | 35.63 | 41.37 |
| 7.78 | 13.77 | 28.17 | 35.43 | 41.56 |
| 7.72 | 14.12 | 28.06 | 35.27 | 41.47 |
| 7.60 | 14.21 | 27.96 | 35.84 | 41.64 |
| 7.72 | 14.15 | 28.13 | 35.58 | 41.51 |
| 7.78 | 14.2 | 28.22 | 35.53 | 41.56 |
| 7.68 | 14.18 | 28.25 | 35.13 | 41.46 |
| 7.63 | 13.97 | 28.19 | 35.16 | 41.48 |
| 7.63 | 14.05 | 28.24 | 35.5 | 41.59 |
| **平均值** | **7.66** | **14.05** | **28.12** | **35.46** | **41.51** |

2、单元平均值的计算

由表1的数据，计算单元平均值如表2

表2 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1(7) | 7.534 | 13.946 | 28.074 | 35.324 | 41.314 |
| 2(7) | 7.631 | 13.973 | 28.054 | 35.167 | 41.034 |
| 3（11） | 7.791 | 14.065 | 28.074 | 35.444 | 41.187 |
| 4（11） | 7.529 | 13.927 | 28.025 | 35.437 | 41.482 |
| 5（11） | 7.453 | 13.816 | 27.726 | 35.094 | 41.147 |
| 6（11） | 7.541 | 13.816 | 27.770 | 35.207 | 41.197 |
| 7（11） | 7.741 | 14.199 | 28.156 | 35.426 | 41.261 |
| 8(9) | 7.454 | 14.263 | 28.299 | 35.262 | 41.376 |
| 9（11） | 7.648 | 13.982 | 27.998 | 35.258 | 41.266 |
| 10（6） | 7.497 | 14.038 | 28.038 | 35.458 | 41.335 |
| 11（11） | 7.457 | 13.983 | 28.163 | 35.310 | 41.579 |
| 12(9) | 7.367 | 13.736 | 27.452 | 35.539 | 41.677 |
| 13(9) | 7.570 | 13.801 | 27.948 | 35.313 | 41.399 |
| 14（11） | 7.659 | 14.047 | 28.124 | 35.462 | 41.511 |

1. 单元离散度的计算

表4 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | |
| 水平1# | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.160609 | 0.177187 | 0.100475 | 0.265572 | 0.199571 |
| 2 | 0.032878 | 0.042706 | 0.158204 | 0.220206 | 0.213686 |
| 3 | 0.081173 | 0.203488 | 0.28115 | 0.299007 | 0.146703 |
| 4 | 0.056649 | 0.048804 | 0.08881 | 0.069439 | 0.091194 |
| 5 | 0.048804 | 0.101022 | 0.13574 | 0.084294 | 0.064821 |
| 6 | 0.034483 | 0.110478 | 0.076551 | 0.2987 | 0.151003 |
| 7 | 0.122669 | 0.119503 | 0.111931 | 0.140458 | 0.079881 |
| 8 | 0.067659 | 0.08 | 0.078969 | 0.079965 | 0.087194 |
| 9 | 0.009103 | 0.049738 | 0.04146 | 0.042037 | 0.018022 |
| 10 | 0.040825 | 0.06047 | 0.060139 | 0.099281 | 0.103489 |
| 11 | 0.044596 | 0.029226 | 0.057814 | 0.060642 | 0.076295 |
| 12 | 0.104283 | 0.086907 | 0.157938 | 0.145983 | 0.16778 |
| 13 | 0.123491 | 0.131856 | 0.121221 | 0.069642 | 0.080691 |
| 14 | 0.088029 | 0.145883 | 0.101121 | 0.210372 | 0.088256 |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=13，科克伦检验5%临界值为0.291，1%临界值为0.243（科克伦检验没有n=7时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 1 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| S最大值= | 0.160609 | 0.203488 | 0.28115 | 0.299007 | 0.213686 |
| S最大2= | 0.025795251 | 0.041407366 | 0.07904532 | 0.0894052 | 0.045661707 |
| ∑S2 | 0.097483135 | 0.173305362 | 0.22364881 | 0.4214149 | 0.215621822 |
| C=Smax2/∑S2 | 0.264612447 | 0.238927208 | 0.35343502 | 0.2121548 | 0.211767557 |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y | N | N |
| 歧离值（Y/N） | Y | N | Y | N | N |

柯克伦检验显示，实验室3的水平3为离群值，舍弃。实验室1的水平1为歧离值，留用。舍弃离群值后，重新检验，无离群值。

3.2 格拉布斯检验

表6 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均 | 7.5622857 | 13.97086 | 27.99292857 | 35.33579 | 41.34036 |
| S= | 0.1193717 | 0.149706 | 0.215175586 | 0.129677 | 0.17803 |
| GP=（XP-X平）/S | 1.915984 | 1.951447 | 1.422426372 | 1.567085 | 1.890932 |
| G1=（X平-X1）/S | 1.6359464 | 1.568791 | 2.513893795 | 1.864528 | 1.720817 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | Y | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| p=13，格拉布斯检验，Gp或G1：5%临界值为2.462，1%临界值为2.699 | | | | | |
| Gp-1，p= | 0.4702069 | 0.439603 | 0.770306256 | 0.696212 | 0.515227 |
| G1，2= | 0.6322386 | 0.6024 | 0.187355226 | 0.478872 | 0.592442 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y | N | N |
| p=13， Gp-1,p或G1,2：5%临界值为0.2836，1%临界值为0.2016 | | | | | |

进行格拉布斯检验，实验室10的水平2为离群值，舍弃。舍弃后，重新检验，无离群值。

4 Sr、SR、R与r的计算

表7 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 7.56 | 13.97 | 27.99 | 35.34 | 41.34 |
| r | 0.22733 | 0.31374 | 0.29061 | 0.48455 | 0.32955 |
| R | 0.40504 | 0.52145 | 0.69524 | 0.58548 | 0.59224 |

以m为横坐标， r, R分别为纵坐标，绘制曲线图，可知相关性较好，能满足要求。得到函数关系式

r= R=

经校正后的r, R如下表：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 7.56 | 13.97 | 27.99 | 35.34 | 41.34 |
| r | 0.13 | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.35 |
| R | 0.24 | 0.32 | 0.40 | 0.47 | 0.59 |