推荐性国家标准（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

（送审稿）

连云港海关

株洲冶炼集团股份有限公司质量检测中心

2019年7月15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

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

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。根据资料显示：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、钙、铁等值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：在ISO、美国、英国及国标等标准中，一直没有铅精矿中的锑元素的检测方法。目前，虽然只有俄罗斯有铅精矿中锑等元素的检测标准，但是该检测标准颁布于1978年，存在检测方法范围小、流程复杂、时限长等问题，对我国技术人员在实际检测过程中的指导意义不强。因此，及时制定出铅精矿中的锑元素的标准检测方法，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。

1.2 标准适用范围

本部分适用于铅精矿中锑含量的测定。测定范围：1.00%~10.00%。

1.3 标准制定的可行性

国内化学分析工作者已将硫酸铈滴定法应用于铅精矿等矿种中的锑分析，但尚未制定方法标准。为起草该标准，起草单位为此做了前期准备工作，具备制定方法标准能力。

1.4 拟要解决的主要问题

目前锑的测定方法有滴定法[1-3]、原子荧光法[4-5]、原子吸收法[6]、等离子发射光谱法[7-8]等。仪器法具有测定灵敏度高的优点，但是对于含量较高的样品需减少称样量并多次稀释，手续繁琐且不一定准确，同时检测费用昂贵。滴定法[9-1２]作为一种传统的方法，具有仪器设备简单、应用广泛、准确度高的优点，在常量检测中具有不可替代的作用。有人采用硫酸肼作为还原剂，但是硫酸肼反应剧烈且本身易发生爆炸，现在国家严格管制易制爆试剂，购买和储存程序相当复杂不太方便。硫酸铈容量法作为测定常量锑的经典方法，主要利用已知浓度的高价铈将溶液中的还原态的三价锑氧化，结果准确。本法选择用硫酸和硝酸溶解，以滤纸作还原剂将Sb(Ⅴ)还原为Sb(Ⅲ)。在盐酸介质中,用磷酸掩蔽高价铁，以甲基橙和亚甲基蓝为指示剂,在80℃～90℃下，用硫酸铈标准溶液滴定至溶液突变至亮蓝色（铁高时为黄绿色）为终点，结果满意。

1.4.1国内外标准情况

**1.4.1.1 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

**1.4.1.2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

1.4.2 国内外标准存在的问题

国内铅精矿GB/T8151标准系列共包含13个元素的检测方法，具体为：铅、三氧化二铝、锌、砷、铋、铜、氧化镁、银、金、汞、镉、铊、二氧化硅；暂时还没有关铅精矿中锑元素的检测标准。

国外标准研究情况：目前ISO标准包含铅、金和银三个元素的检测方法，俄罗斯标准包含13个标准，包括铅、铜、锌等16个元素；目前涉及到铅精矿中的锑元素的标准检测方法，只有俄罗斯标准：GOST 14047.9-1978 lead concentrates. determination of antimony. photometric method 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，目前需要新的方法以供检测人员参考。

1.4.3 标准制定的意义

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。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. **任务来源**

计划批准文号：国标委综合[2017]128号

项目编号：220173506-T-610

项目名称：铅精矿化学分析方法 第15部分：锑量的测定 滴定法

计划完成年限：2019

3、起草单位、起草人及其所作工作

根据各起草单位的实际情况和要求，对2018年3月曲靖任务落实会确定的起草单位及其任务进行了调整，调整后的起草单位、起草人及其所作工作见表1。

表1 起草单位、起草人及其所作工作

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 主要起草单位 | 主要起草人 | 所作工作 |
| 1 | 中华人民共和国连云港海关 | 赵秀荣、姜郁、秦立俊 | 主起草单位、二验 |
| 2 | 株洲冶炼集团股份有限公司质量检测中心 | 郑丽霞、向德磊、周益 | 共同起草单位、一验 |
| 3 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 师世龙、黄萍 | 一验 |
| 4 | 国家再生有色金属橡胶塑材料质量监督检验中心 | XX | 一验 |
| 5 | 昆明冶金研究院 | 刘英波、杨伟 | 一验 |
| 6 | 云南驰宏锌锗股份有限公司 | XX | 一验 |
| 7 | 北矿检测技术有限公司 | XX | 一验 |
| 8 | 河南豫光锌业有限公司 | XX | 二验 |
| 9 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 张艳峰、栾海光 | 二验 |
| 10 | 国标(北京)检验认证有限公司 | XX | 二验 |
| 11 | 西安汉唐分析检测有限公司 | XX | 二验 |
| 12 | 广东先导稀材股份有限公司 | XX | 二验 |
| 13 | 华南理工大学 | 戴凤英、王安迪 | 二验 |

1. 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** | **开始时间** | **结束时间** |
| 1 | 立项 | 2017-12-28 | 2017-12-28 |
| 2 | 收集标准物质和具有代表性能用于实验室间协同试验的样品；按照相关标准要求编制行业标准草案和行业标准编制说明。 | 2018-01-01 | 2018-04-30 |
| 3 | 实验室实验 | 2018-03-01 | 2018-06-30 |
| 4 | 任务落实会议（云南省曲靖市） | 2018-03-14 | 2.018-03-14 |
| 5 | 独立实验室验证（一验）实验室间协同试验（精密度试验） | 2018-07-01 | 2018-10-30 |
| 6 | 数据统计分析、编制征求意见稿、征求意见 | 2018-11-01 | 2019-02-28 |
| 7 | 预审会（湖南省株洲市） | 2019-03-28 | 2019-03-29 |
| 8 | 补充准确度试验和精密度试验 | 2019-04-01 | 2019-06-30 |
| 9 | 编制送审稿 | 2019-07-01 | 2019-07-17 |
| 10 | 审定会（云南大理） | 2019-07-24 | 2019-07-24 |
| 11 | 编制报批稿及相关报批材料 | 2019-08-01 | 2019-09-20 |
| 12 | 报送报批材料 | 2019-09-20 | 2019-09-30 |

4.2 精密度试验

在精密度试验方面，共征集13个实验室（见表1）对5个锌精矿样品中锑含量进行精密度试验（协同试验），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。

表3 重复性限和再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测量成分 | 测定范围/% | *r*/% | *R*/% |
| Sb | 1.00~10.00 | r= .0179m+0.0478 | R= 0.0487m+0.0377 |

4.3 意见和建议的处理

4.3.1 向15个非验证单位发送了《征求意见稿》，收到11个单位回函，5个单位提出了14条建议或意见，采纳了所提出的13条建议和意见，见附件3《标准征求意见稿意见汇总处理表》。

4.3.2 2018年7月24日，全国有色金属标准化技术委员会在云南大理市对《铅精矿化学分析方法第15部分：锑量的测定 滴定法》（20173506-T-610）标准进行了审定，提出了XX条修改意见（见会议纪要）。

4.3.3 2019年3月27日～29日，全国有色金属标准化技术委员会在湖南省株洲市召开了《变形铝及铝合金化学成分》等109项有色标准工作会议，提出了5条修改意见，根据意见和实际情况进行了相应修改见下文。

1、编制说明表13中准确度方法比对部分，未对极差值进行评价。将对该部分数据补充评价过程。

2、引用的YB113-82的标准太老，建议查看一下YS/T319-2007的标准中的铅精矿化学成分表的规定。通过查询YS/T319-2007发现铅精矿的化学成分表的规定发生了改变，将引用新方案。

3、草案中6.4.2规定加热时间10-15min，不好控制，建议改成控制体积10mL左右接受：增加草案中说法“继续加热使样液冒浓白烟5-10min(控制样液剩余体积约10mL)”

4、4.11.2标定中直接冒完硫酸烟后直接用水冲洗会导致锑水解 改变添加顺序，先加入盐酸（1+1），然后再加入磷酸和水

5、对于表10中混合元素对锑的干扰，回收率93.8%结果偏低。根据YS/T319-2007中的规定，四等品铅精矿中砷的含量为0.7%，结合GB/T 20424-2006中的规定As不得大于0.7%及文献中的数据：铅精矿中铁含量最高在15%左右，起草单位将更改实验报告表10中共存元素对锑的干扰方案，重新验证。拟按照四等品中铅精矿的杂质限量（Cu:2.5%,Zn:7.0%, As:0.7%, MgO:2.0%,Al2O3:4.0%，重新验证混合元素对锑的干扰），回收率：98.38%～100.1%

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。

4.3.4 征求验证单位意见及处理情况

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0.5g，称取1g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，对滴定结果没有影响，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，应冷却加水，这样反应并不剧烈，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。不需要加入锑标准溶液带入新的误差。1、关于是否需要加入铅基体：本实验原理为氧化还原反应，理论上铅对滴定结果没有影响；同时从干扰元素实验中可以看出，70%的铅对锑的结果没有影响，所以空白无需加入铅基体。2、关于空白中是否需要加入锑标准溶液，由于样品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，不会参与反应，所以加入一定量的锑标准溶液，锑在浓硫酸等浓酸环境中被氧化为高价锑，后与滤纸反应，这样设计样品空白实验，没有问题，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℃。由于锑与硫酸铈反应温度在80-90℃条件下，滴定反应较快，而60-90℃，温度范围较大，60℃左右时，滴定速度较慢，所以本条建议不予采纳。

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。本草案即将在第二部分 规范性引用文件中引用“GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶样的制备”，所以不再单独规定。

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。”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。新版草案中含有锑标准溶液的配制方法，引用了国家标准GB/T602-2002的规定。

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，所以标准空白也无需加入滤纸（不需加入锑以消耗滤纸），此建议不予采纳。

1. 标准编制原则

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. 标准主要内容的确定依据

本标准的主要内容包括范围、规范性引用文件、方法提要、试剂或材料、仪器设备、试样、试验步骤、试验数据、精密度、试验报告。这些内容的确定依据详见附件1《铅精矿化学分析方法 第15部分：锑量的测定 滴定法》、附件2《铅精矿化学分析方法 第15部分：锑量的测定 滴定法 精密度试验数据统计分析》。

1. 标准水平分析

1、标准水平简析

按照实验方法测定了5个铅精矿样品中的锑，相对标准偏差小于2%(n=8)，加标回收率在96%～104%之间，与原子吸收法相比，并采用t检验法，两种结果在显著性水平为0.025时，没有显著性差异。满足铅精矿中锑批量检测需求，技术水平达到了国际先进水平。

2、标准创新点

1）以甲基蓝、亚甲基橙为混合指示剂；

2）能够准确得到样品空白的结果；

3）避免了使用易制爆试剂；

4）确定了锑含量测定结果的重复性限和再现性限。

1. 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

现行的法律法规、强制性国家标准没有对铅精矿中锑含量的化学分析方法的要求，本标准与现行法律法规、强制性国家标准无冲突。

本标准是GB/T 8152《铅精矿化学分析方法》系列标准的组成部分。

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

本标准为铅精矿化学分析方法标准之一，适用于铅精矿中锑含量的测定。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 《铅精矿化学分析方法 第15部分：锑量的测定 滴定法 实验报告》

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

附件3 标准征求意见稿意见汇总处理表

相关文献

[1] 国标委综合〔2017〕128号.国家标准委关于下达2017年第四批国家标准制修订计划的通知.

[2] 有色标委[2018]2号.关于转发2018年第一批有色金属国家标准制（修）订项目计划的通知.

[3] 有色标秘[2018]34号.关于印发《铅精矿化学分析方法 第13部分：锑量的测定 滴定法》等三项标准任务落实会会议纪要的通知.

[4] 有色标秘[2019]21号 全国有色金属标准化技术委员会关于印发《铜磁铁矿化学分析方法 第12部分：硫量的测定》等14项标准预审、任务落实会会议纪要的通知．

中华人民共和国连云港海关

2019年7月15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股份有限公司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实验部分**

**1.2.1 溶样方法的选择**

由于锑元素在盐酸溶液中容易挥发（五氯化锑在常压下140℃沸腾并分解为三氯化锑和氯气，而三氯化锑则在110℃即可挥发），加之锑化物在酸度较低时容易水解，通常选用硫酸、硝酸或二者的混合酸。起草单位选择了样品A1、A3和A5考察了溶样方法的影响，结果如表3所示：

 表3溶样方法的比较

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 浓硫酸（15mL） | 浓硝酸（15 mL） | 先加浓硫酸（15 mL），再滴加浓硝酸 |
| 现象 | 现象 | 现象 |
| A1 | 有黑渣 | 有黑渣,难以全部溶解 | 溶解较彻底 |
| A3 | 有黑渣 | 有黑渣,难以全部溶解 | 溶解较彻底 |
| A5 | 有黑渣 | 有黑渣,难以全部溶解 | 溶解较彻底 |

结果表明：通过先加入15mL浓硫酸，再滴加硝酸的方法溶样效果较好，推测可能是铅精矿样品中含有一部分碳，若样品未完全溶解，未溶解的部分可能会包含一部分锑，用硝酸将未溶解部分除尽后，结果稳定，拟确定为以下分析方法。

**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 | 0.5 | 3.5 |
| A2 | 0.5 | 8.3 |
| A3 | 0.5 | 20.6 |
| A4 | 0.5 | 31.8 |
| A5 | 0.2 | 18.8 |

起草单位选择了A1、A2和A5三个样品，按照表4分别称取0.5 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15-25mL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 还原剂及用量的选择**

文献中[1-2]一般选择硫酸联铵和滤纸作为还原剂这两种还原剂均能将溶液中Sb(Ⅴ)全部还原为Sb(Ⅲ)，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。

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

表6滤纸用量的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 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耗时较短，液颜色清晰，终点颜色不好判断 | 2.550、2.940耗时较短，样液颜色清晰，终点颜色不好判断 | / |
| 3 | 1.46 | 0.846、0.625耗时较短，样液颜色清晰，终点颜色不好判断 | 3.350、 3.510耗时较短，样液颜色清晰，终点颜色不好判断 | / |
| 5 | 1.46 | 0.854、0.960耗时短，样液颜色清晰，终点容易判断 | 7.804、7.855耗时短，样液颜色清晰，终点容易判断 | 5.799、11.159耗时短，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耗时短，样液清晰，终点颜色好判断 | 7.737、7.664耗时短，样液清晰，终点颜色好判断 | 11.144、11.219耗时短，样液清晰，终点颜色好判断 |
| 20  | / | 0.825、0.835耗时长，样液清晰，终点颜色比较清晰 | 7.612、7.623耗时长，样液清晰，终点颜色比较清晰 | 11.156、11.122耗时长，样液清晰，终点颜色比较清晰 |

已知样品空白中含有1 mg锑，1 mg锑的理论滴定体积为0.99mL；而起草单位在做标定空白时，实际滴定体积为0.35 mL，表6中样品空白滴定体积减去1 mg锑的理论滴定体积后分别为 0.13 mL、0.47 mL、 0.47 mL、 0.45mL，而根据经验可知，样白的滴定体积应等于或略高于标白，所以当滤纸面积在3-10 cm2时样白的结果稳定、可靠。

从A1、A4和A5的结果可以看出，当滤纸面积小于5 cm2时,耗时（加入滤纸后的还原反应时间）短，但是由于还原剂含量偏低（滤纸面积小）导致样品中的Sb(Ⅴ)无法被全部还原为Sb(Ⅲ)，导致结果偏低，而当滤纸面积为10-20cm2 时，对结果影响不大。综合上述结果，应控制滤纸用量为10 cm2。

**1.2.4滴定液酸度的影响**

起草单位选择了样品A3，考察了滴定前HCl加入量对结果的影响，加入40mL水，15mL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(1+1)体积/mL | wsb(%)/% | 现象 |
| 10 | / | 终点难以判断，无终点 |
| 20 | 4.95 | 终点不明显 |
| 30 | 5.00 | 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 |

结果表明：当 HCl(1+1)体积为10-20 mL时，终点难以判断；考虑可能是酸度较低导致Sb(Ⅲ)水解，致使终点也不好判断；当控制HCl(1+1)体积在35-50 mL 时，Sb的结果比较稳定：5.09%-5.12%，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，所以控制每次加入HCl(1+1)体积为35 mL。

**1.2.6滴定温度的影响**

硫酸铈与锑需在一定温度下才能反应[3]，起草单位选择了样品A3，分别控制滴定液温度为：35 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃、90℃,考察不同滴定温度对滴定结果的影响，结果见表8。

表8滴定温度的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 温度/℃ | 现象 | 结果wsb(%) |
| 35 | 反应较慢 | 5.18 （滴定时间较长） |
| 50 | 反应慢 | 4.96 |
| 60 | 反应较快 | 5.00 |
| 70 | 反应较快 | 5.02 |
| 80 | 反应快 | 5.01 |
| 90 | 反应快 | 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[3]，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，但是鉴于将温度控制在80-90℃时，反应速率快，建议统一将滴定液温度保持在80-90℃。

**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Sb的影响

铅精矿中主要含有Pb、Zn、Sb、Fe、Cu、Mg、Al等元素，标准YS/T319对铅精矿进行了分级，并对其主要化学成分进行了规定，以干矿品位计算，其成分见下表：

表9 YS/T319规定的铅精矿的主要元素含量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 品级 | Pb/%（不小于） | 杂质/%(不大于) |
| Cu | Zn | As | MgO | Al2O3 |
| 一等品 | 65 | 1.2 | 4.0 | 0.3 | 1.0 | 2.0 |
| 二等品 | 60 | 1.5 | 5.0 | 0.4 | 1.5 | 2.5 |
| 三等品 | 55 | 2.0 | 6.0 | 0.5 | 1.5 | 3.0 |
| 四等品 | 45 | 2.5 | 7.0 | 0.7 | 2.0 | 4.0 |

结合表1、2、9、相关文献[4-7]及GB20424-2006 重金属精矿产品中有害元素的限量规范（As<0.7%）给出了铅精矿中主要含有Pb、Zn、Fe、Cu、Mg、Al、As等元素，其中Fe、As可能会被滤纸还原，从而与硫酸铈反应，造成结果偏高。Pb、Zn、Cu、Mg、Al等元素不容易被滤纸还原，但是考虑到基体有可能会影响滴定结果，起草单位模拟称样量为0.5 g、锑含量为1%、向一组锥形瓶中分别加入相应的干扰元素（见表10）和锑标液（移取1 mL浓度为5 mg/mL的锑标准溶液），考察Pb、Zn、Fe、Cu、Mg、Al、As等元素存在的条件下对结果的影响。

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 | 加入杂质后锑回收率/% |
| Pb | 70 | 350 | 98.00 |
| Zn | 15 | 75 | 100.1 |
| Fe | 20 | 100 | 99.00 |
| Cu | 5 | 25 | 99.32 |
| As | 1 | 5 | 99.29 |
| Mg | 5 | 25 | 99.86 |
| Al | 5 | 25 | 98.99 |
| 共存元素Pb：350 mgZn: 35 mgFe: 75 mgCu: 12.5 mgAs: 3.5 mgMgO: 10 mgAl2O3: 20 mg | / | / | 98.38 |

1.2.7.2 Fe对样品中Sb的影响

考虑到样品中的基体比较复杂，而铁在滴定液中显黄色，与滴定剂颜色接近而影响终点判断，起草单位进一步验证了向样品中添加一定量的Fe对滴定结果的影响。起草单位选择了Sb含量低的样品A1和A2，称取0.50g，同时向样品中分别添加一部分Fe（样品中Fe含量6%左右，再加入20-60mg铁,即加入含量为4%-12%的铁，样液中铁含量为10%-18%），按照草案中的方法进行测定，考察Fe对结果的影响，结果见表11：

表11 铁干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品 | 加入铁含量（mg） | 结果$w\_{sb}$（%）/现象 |
| 1# | 20 | 0.879/终点容易判断 |
| 40 | 0.909/终点容易判断 |
| 60 | 0.881/终点容易判断 |
| 2# | 20 | 2.009/终点容易判断 |
| 40 | 2.016/终点容易判断 |
| 60 | 2.031/终点容易判断 |

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10、11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，起草单位选择了Fe含量大于6%的A2和大于10%的A5，考察了掩蔽剂含量对滴定结果的影响，结果见表12。

表12掩蔽剂含量的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 磷酸体积/mL | A2$w\_{sb}$（%）/现象 | A5$w\_{sb}$（%）/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10mL时，终点较难判断，掩蔽效果不好；而当磷酸体积大于10mL时，结果稳定且终点容易判断；当磷酸体积为15 mL时，结果最稳定，本实验选择控制磷酸加入量为15 mL。

1. **方法的精密度和准确度分析**

**2.1 精密度试验**

对各水平样品进行8次独立检测，检测结果见表13。

表13用本法对铅精矿样品测试结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本法测定值$w\_{sb}$（%） | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
| A1 | 0.893、 0.876、 0.887、0.875、0.886、0.902、0.842、0.865 | 0.878 | 0.0186 | 2.12 |
| A2 | 2.085、2.030、2.028、2.072、2.054、2.058、2.019、2.131 | 2.060 | 0.0367 | 1.78 |
| A3 | 4.971、4.914、4.894、4.991、4.995、4.966、5.002、5.105 | 4.980 | 0.0638 | 1.28 |
| A4 | 7.699、7.687、7.656、7.785、7.762、7.753、7.768、7.658 | 7.721 | 0.0519 | 0.67 |
| A5 | 11.444、11.353、11.498、11.339、 11.391、11.485、11.289、11.501 | 11.413 | 0.0811 | 0.71 |

按照GB/T 4883对各水平样品的分析数据进行格拉布斯（Grubbs）检验，没有离群值。各水平样品分析数据的相对标准偏差（变异系数）满足GB/T 27417-2017的实验室内变异系数要求。

**2.2 准确度试验**

**2.2.1方法比对试验**

鉴于市面上没有满足草案检测范围的铅精矿标准样品，起草单位选择采用硫酸铈滴定法（本法）和原子吸收法[8]分别对5个水平样品中的锑含量进行8次实验室内重复性测定，并对测定结果进行t检验，结果如下：

表14 本法与AAS法及法比对

|  |  |
| --- | --- |
| 统计参数 | 水平样品 |
| A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 本法 | AAS | 本法 | AAS | 本法 | AAS | 本法 | AAS | 本法 | AAS |
| 平均值y | 0.878 | 0.884 | 2.060 | 2.107 | 4.980 | 5.134 | 7.721 | 7.830 | 11.412 | 11.564 |
| 标准差S | 0.0186 | 0.0197 | 0.0367 | 0.0812 | 0.0638 | 0.0854 | 0.0519 | 0.0697 | 0.0811 | 0.0588 |
| 测量次数n | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 统计量t | 0.287 | 0.752 | 1.850 | 1.768 | 2.144 |
| t0.025,14 | 2.1458（GB/T 4086.3-1983） |

5个水平样品的统计量t＜t0.025,14 ，表明两个分析方法的测定结果没有显著性差异，分析铅精矿中锑含量选择本法或AAS法都是合适的。

按下式计算t-检验统计量t：

或

式中

s —— 标准偏差；

—— 平均值；

*n*—— 测定次数。

值按下式计算：



**2.2.2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。

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 |

方法的平均加标回收率为95.90-104.25%，满足GB/T 27417-2017对回收率的要求。

3 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。

参考文献：

[1]国家标准化管理委员会.GB/T 15925-2010 锑矿石化学分析方法锑量测定[S].北京：中国标准出版社，2010.

[2]国家标准化管理委员会.YS/T 556.1-2009 锑精矿化学分析方法 第1部分 锑量的测定 硫酸铈滴定法[S].北京：中国标准出版社，2010.

[3]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

[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

[8][代斌](http://kns.cnki.net/kns/popup/knetsearchNew.aspx?sdb=CJFQ&sfield=%e4%bd%9c%e8%80%85&skey=%e4%bb%a3%e6%96%8c&scode=)，[阳广彩](http://kns.cnki.net/kns/popup/knetsearchNew.aspx?sdb=CJFQ&sfield=%e4%bd%9c%e8%80%85&skey=%e9%98%b3%e5%b9%bf%e5%bd%a9&scode=)，[李云](http://kns.cnki.net/kns/popup/knetsearchNew.aspx?sdb=CJFQ&sfield=%e4%bd%9c%e8%80%85&skey=%e6%9d%8e%e4%ba%91&scode=) [火焰原子吸收光谱法测定含锑铅精矿中锑](http://kns.cnki.net/kns/detail/detail.aspx?QueryID=16&CurRec=11&recid=&FileName=YSGY2012S1125&DbName=CJFDPREP&DbCode=CJFQ&yx=&pr=&URLID=&bsm=QK0203;)[J]中国有色金属，

2012,12(31): 373-374

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

1、验证实验室

有13个实验室参加了验证试验（协同试验），详见表1。

表1 验证实验室及其编号

|  |  |
| --- | --- |
| 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 | 西安汉唐分析检测有限公司 |
| 11 | 广东先导稀材股份有限公司 |
| 12 | 华南理工大学 |
| 13 | 连云港海关 |

2、原始数据

根据各实验室提交的验证报告，将其原始数据列于表2。

表2 验证实验室原始数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 1 | 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 |
| 2 | 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 |
| 3 | 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 |
| 4 | 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 | 7.745 | 11.427 |
| 0.836 | 2.008 | 4.974 | 7.787 | 11.466 |
| 0.843 | 2.022 | 5.011 | 7.795 | 11.517 |
| 5 | 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 |
| 6 | 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 |
| 7 | 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 |
| 8 | 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 |
| 9 | 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 |
| 10 | 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 |
| 11 | 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 |
| 12 | 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 |
| 13 | 0.842 | 2.019 | 4.894 | 7.656 | 11.289 |
| 0.865 | 2.028 | 4.914 | 7.658 | 11.339 |
| 0.875 | 2.03 | 4.966 | 7.687 | 11.353 |
| 0.876 | 2.054 | 4.971 | 7.699 | 11.391 |
| 0.886 | 2.058 | 4.991 | 7.753 | 11.444 |
| 0.887 | 2.072 | 4.995 | 7.762 | 11.485 |
| 0.893 | 2.085 | 5.002 | 7.768 | 11.498 |
| 0.902 | 2.131 | 5.105 | 7.785 | 11.501 |

按照GB/T 4883-2008对表中单元值进行格拉布斯检验，n=5时，显著性水平为1%时的临界值为1.749；显著性水平为5%时的临界值为1.672；n=6时，显著性水平为1%时的临界值为1.944；显著性水平为5%时的临界值为1.822；n=7时，显著性水平为1%时的临界值为1.938；显著性水平为5%时的临界值为2.097；n=8时，显著性水平为1%时的临界值为2.221；显著性水平为5%时的临界值为2.032。

实验室1的A5样品的11.037、实验室4的A2样品的2.022、实验室7的A3样品的4.844、实验室9的A2样品的2.025为岐离值，保留这些岐离值。所有数据参加统计分析。

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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
|  | 测定结果 | 测定次数n | 测定结果 | 测定次数n | 测定结果 | 测定次数n | 测定结果 | 测定次数n | 测定结果 | 测定次数n |
| 1 | 0.872 | 7 | 2.050 | 7 | 5.089 | 7 | 7.731 | 7 | 11.302 | 7 |
| 2 | 0.814 | 6 | 2.072 | 6 | 5.083 | 6 | 7.756 | 6 | 11.394 | 6 |
| 3 | 0.817 | 6 | 2.030 | 6 | 4.903 | 6 | 7.585 | 6 | 10.948 | 6 |
| 4 | 0.822 | 6 | 2.006 | 6 | 4.958 | 6 | 7.739 | 6 | 11.429 | 6 |
| 5 | 0.891 | 6 | 2.053 | 6 | 4.944 | 6 | 7.666 | 6 | 11.362 | 6 |
| 6 | 0.858 | 6 | 2.047 | 6 | 5.009 | 6 | 7.808 | 6 | 11.293 | 6 |
| 7 | 1.057 | 6 | 2.133 | 6 | 4.995 | 6 | 7.780 | 6 | 11.165 | 6 |
| 8 | 0.866 | 6 | 2.096 | 6 | 5.022 | 6 | 7.628 | 6 | 11.452 | 6 |
| 9 | 0.877 | 6 | 2.084 | 6 | 4.834 | 6 | 7.737 | 6 | 11.735 | 6 |
| 10 | 0.848 | 6 | 2.034 | 6 | 5.250 | 6 | 7.803 | 6 | 11.807 | 6 |
| 11 | 0.789 | 6 | 1.910 | 6 | 4.812 | 6 | 7.699 | 6 | 11.213 | 6 |
| 12 | 0.896 | 6 | 2.109 | 6 | 5.057 | 6 | 7.777 | 6 | 11.410 | 6 |
| 13 | 0.878 | 8 | 2.060 | 8 | 4.980 | 8 | 7.721 | 8 | 11.413 | 8 |
|  | 0.878 | 81 | 2.060 | 81 | 4.980 | 81 | 7.721 | 81 | 11.413 | 81 |

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 |
| A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 1 | 0.0204 | 0.0469 | 0.0740 | 0.0511 | 0.1353 |
| 2 | 0.0444 | 0.1116 | 0.1597 | 0.1158 | 0.2082 |
| 3 | 0.0138 | 0.0107 | 0.0573 | 0.0392 | 0.0724 |
| 4 | 0.0145 | 0.0083 | 0.0350 | 0.0533 | 0.0650 |
| 5 | 0.0159 | 0.0313 | 0.0554 | 0.0523 | 0.0537 |
| 6 | 0.0159 | 0.0250 | 0.0216 | 0.0605 | 0.0813 |
| 7 | 0.0620 | 0.0258 | 0.0811 | 0.0696 | 0.2797 |
| 8 | 0.0069 | 0.0224 | 0.0171 | 0.1237 | 0.0409 |
| 9 | 0.0206 | 0.0305 | 0.0588 | 0.0503 | 0.1534 |
| 10 | 0.0123 | 0.0355 | 0.0422 | 0.0390 | 0.0625 |
| 11 | 0.0406 | 0.0661 | 0.0675 | 0.0902 | 0.0611 |
| 12 | 0.0234 | 0.0755 | 0.0573 | 0.0862 | 0.1140 |
| 13 | 0.0186 | 0.0367 | 0.0638 | 0.0519 | 0.0811 |

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 |
| A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 1 | 0.000417 | 0.002203 | 0.005483 | 0.002614 | 0.018318 |
| 2 | 0.001971 | 0.012451 | 0.025492 | 0.013416 | 0.043363 |
| 3 | 0.000191 | 0.000114 | 0.003279 | 0.001533 | 0.005243 |
| 4 | 0.000211 | 0.000069 | 0.001228 | 0.002845 | 0.004226 |
| 5 | 0.000251 | 0.000977 | 0.003071 | 0.002731 | 0.002880 |
| 6 | 0.000253 | 0.000624 | 0.000466 | 0.003663 | 0.006616 |
| 7 | 0.00385 | 0.00067 | 0.00657 | 0.00485 | 0.07822 |
| 8 | 0.000048 | 0.000501 | 0.000291 | 0.015308 | 0.001676 |
| 9 | 0.000426 | 0.000929 | 0.003456 | 0.002527 | 0.023539 |
| 10 | 0.000150 | 0.001259 | 0.001780 | 0.001525 | 0.003907 |
| 11 | 0.001650 | 0.004366 | 0.004553 | 0.008131 | 0.003734 |
| 12 | 0.000548 | 0.005703 | 0.003278 | 0.007431 | 0.013000 |
| 13 | 0.000346 | 0.001351 | 0.004069 | 0.002692 | 0.006578 |

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 |
| A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 1 | 0.0612 | -0.0544 | 0.8162 | 0.0775 | -0.3023 |
| 2 | -0.7801 | -0.4169 | -0.7988 | -1.8092 | -1.6923 |
| 3 | -0.7801 | -0.4169 | -0.7988 | -1.8092 | -1.6923 |
| 4 | -0.7036 | -0.8520 | -0.3213 | 0.1809 | 0.1963 |
| 5 | 0.3518 | 0.0000 | -0.4428 | -0.7624 | -0.0667 |
| 6 | -0.1530 | -0.1088 | 0.1216 | 1.0726 | -0.3377 |
| 7 | 2.8908 | 1.4502 | 0.0000 | 0.7107 | -0.8403 |
| 8 | -0.0306 | 0.7795 | 0.2344 | -1.2535 | 0.2866 |
| 9 | 0.1377 | 0.5620 | -1.3980 | 0.1551 | 1.3978 |
| 10 | -0.3059 | -0.3444 | 2.2142 | 1.0080 | 1.6805 |
| 11 | -1.2083 | -2.5923 | -1.5890 | -0.3360 | -0.6518 |
| 12 | 0.4283 | 1.0152 | 0.5383 | 0.6720 | 0.1217 |
| 13 | 0.1530 | 0.1269 | -0.1302 | -0.0517 | 0.1335 |

当p=13时，显著性水平为1%时的曼德尔h统计量的临界值h=2.27，显著性水平为5%时的曼德尔h统计量的临界值h=1.84。实验室10的A3的数值为岐离值；实验室7的A1样品和实验室11的A2样品的数值为离群值（剔除离群值）。

5.1.2 按照式（4）计算出曼德尔统计量k，结果列于表7，并绘制出图2。

…………………………………………………（4）

式中

—曼德尔统计量；

*Pj*—j水平下的实验室数；

*Sij*—单元标准偏差。

表7 曼德尔统计量k计算结果

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j |
| A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 1 | 0.7244 | 0.9571 | 1.0629 | 0.7001 | 1.0613 |
| 2 | 1.5766 | 2.2774 | 2.2938 | 1.5865 | 1.6331 |
| 3 | 0.4900 | 0.2184 | 0.8230 | 0.5370 | 0.5679 |
| 4 | 0.5149 | 0.1694 | 0.5027 | 0.7302 | 0.5098 |
| 5 | 0.5646 | 0.6387 | 0.7957 | 0.7165 | 0.4212 |
| 6 | 0.5646 | 0.5102 | 0.3102 | 0.8288 | 0.6377 |
| 7 | 2.2015 | 0.5265 | 1.1648 | 0.9535 | 2.1939 |
| 8 | 0.2450 | 0.4571 | 0.2456 | 1.6947 | 0.3208 |
| 9 | 0.7315 | 0.6224 | 0.8445 | 0.6891 | 1.2032 |
| 10 | 0.4368 | 0.7245 | 0.6061 | 0.5343 | 0.4902 |
| 11 | 1.4417 | 1.3489 | 0.9695 | 1.2357 | 0.4793 |
| 12 | 0.8309 | 1.5407 | 0.8230 | 1.1809 | 0.8942 |
| 13 | 0.6605 | 0.7489 | 0.9164 | 0.7110 | 0.6361 |

当p=13、n=6时，显著性水平为1%时的曼德尔k统计量的临界值k=1.68；显著性水平为5%时的曼德尔k统计量的临界值k=1.46；当p=13、n=7时，显著性水平为1%时的曼德尔k统计量的临界值k=1.63；显著性水平为5%时的曼德尔k统计量的临界值k=1.43；当p=13、n=8时，显著性水平为1%时的曼德尔k统计量的临界值k=1.58；显著性水平为5%时的曼德尔k统计量的临界值k=1.40。

实验室2的A1、A4、A5样品、实验室12的A2样品的数值为岐离值；实验室2的A2、A3样品，实验室7的A1和A5的数值，实验室8的A4的数值为离群值（剔除离群值）。

5.2 离群值检查

5.2.1科科伦检验

按照式（5）计算科科伦检验统计量C值，列入单元方差的科科伦检验表8。

……………………………………………………………（5）

式中—j水平科克伦检验的统计量值；s—标准偏差。

表8 科科伦检验统计量C值计算

|  |  |
| --- | --- |
| 统计量C | 水平j |
| A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| S2jmax | 0.00385 | 0.01245 | 0.02549 | 0.01531 | 0.07822 |
|  | 0.0103 | 0.0312 | 0.0630 | 0.0693 | 0.2113 |
| C值 | 0.3738 | 0.3990 | 0.4046 | 0.2209 | 0.3702 |
| S2jmax | 0.00197 | 0.00570 | 0.00657 |  | 0.04336 |
|  | 0.00646 | 0.01876 | 0.03752 |  | 0.1331 |
| C值 | 0.3050 | 0.3039 | 0.1751 |  | 0.3258 |
| S2jmax |  |  |  |  | 0.02354 |
|  |  |  |  |  | 0.0897 |
| C值 |  |  |  |  | 0.2624 |

查科克伦检验的临界值表得：当*p*=13、n=6，显著性水平为5%时的临界值C0.05为0.243，显著性水平为1%时的临界值C0.01为0.291。实验室2的A1、A2、A3和A5样品的数值，实验室7的A1和A5样品的数值，实验室12的A2样品的统计量C值大于临界值C0.01 ,为离群值。

5.2.2 格拉布斯检验

按照式（6）、式（7）和式（8）计算格拉布斯检验统计量G值，G值取Gmax和Gmin中最大值，列入单元平均值的格拉布斯检验表9。

………………………………………………（6）

………………………………………………（7）

…………………………………………（8）

式中 Gj—j水平格拉布斯检验的统计量值；—j水平下的总平均值；—单元平均值；—j水平下单元平均值的标准偏差。

表9 格拉布斯检验

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j |
| A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 最大值 | 1.057 | 2.133 | 5.25 | 7.808 | 11.807 |
| 最小值 | 0.789 | 1.91 | 4.812 | 7.585 | 10.948 |
| 平均值 | 0.868 | 2.053 | 4.995 | 7.725 | 11.379 |
| 标准偏差 | 0.0630 | 0.0529 | 0.1104 | 0.0640 | 0.2135 |
| Gmax | 2.9985 | 1.5197 | 2.3092 | 1.2916 | 2.0056 |
| Gmin | -1.2550 | -2.594 | -1.6583 | -2.1937 | -2.0170 |
| 最大值 | 0.896 |  |  |  |  |
| 最小值 | 0.789 |  |  |  |  |
| 平均值 | 0.843 |  |  |  |  |
| 标准偏差 | 0.0343 |  |  |  |  |
| Gmax | 1.5597 |  |  |  |  |
| Gmin | -1.5597 |  |  |  |  |

查格拉布斯检验的临界值表得：当p=13，显著性水平为5%时的临界值G0.05为2.331,显著性水平为1%时的临界值G0.01为2.607。实验室11的A2样品的数值为岐离值，实验室7的A1样品的数值为离群值。

5.2.3 结论

经讨论，剔除实验室2的全部（A1~A5）数值、实验室7的A1和A5样品的数值、实验室8的A4的数值、实验室11的A2样品的数值、实验室12的A2样品的数值。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 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
| 1 | 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 |
| 3 | 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 |
| 4 | 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 | 7.745 | 11.427 |
| 0.836 | 2.008 | 4.974 | 7.787 | 11.466 |
| 0.843 | 2.022 | 5.011 | 7.795 | 11.517 |
| 5 | 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 |
| 6 | 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 |
| 7 |  | 2.104 | 4.844 | 7.682 |  |
|  | 2.105 | 4.982 | 7.747 |  |
|  | 2.138 | 5.008 | 7.755 |  |
|  | 2.138 | 5.010 | 7.790 |  |
|  | 2.141 | 5.046 | 7.820 |  |
|  | 2.173 | 5.078 | 7.886 |  |
| 8 | 0.860 | 2.075 | 4.996 |  | 11.406 |
| 0.861 | 2.078 | 5.012 |  | 11.428 |
| 0.861 | 2.085 | 5.019 |  | 11.430 |
| 0.864 | 2.095 | 5.024 |  | 11.450 |
| 0.873 | 2.106 | 5.037 |  | 11.476 |
| 0.876 | 2.135 | 5.043 |  | 11.520 |
| 9 | 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 |
| 10 | 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 |
| 11 | 0.744 |  | 4.711 | 7.581 | 11.113 |
| 0.746 |  | 4.756 | 7.630 | 11.167 |
| 0.780 |  | 4.820 | 7.654 | 11.234 |
| 0.792 |  | 4.824 | 7.737 | 11.238 |
| 0.826 |  | 4.868 | 7.789 | 11.252 |
| 0.843 |  | 4.890 | 7.801 | 11.276 |
| 12 | 0.864 |  | 4.989 | 7.684 | 11.278 |
| 0.876 |  | 5.016 | 7.711 | 11.312 |
| 0.888 |  | 5.019 | 7.723 | 11.355 |
| 0.911 |  | 5.078 | 7.813 | 11.435 |
| 0.916 |  | 5.119 | 7.815 | 11.513 |
| 0.921 |  | 5.123 | 7.913 | 11.564 |
| 13 | 0.842 | 2.019 | 4.894 | 7.656 | 11.289 |
| 0.865 | 2.028 | 4.914 | 7.658 | 11.339 |
| 0.875 | 2.03 | 4.966 | 7.687 | 11.353 |
| 0.876 | 2.054 | 4.971 | 7.699 | 11.391 |
| 0.886 | 2.058 | 4.991 | 7.753 | 11.444 |
| 0.887 | 2.072 | 4.995 | 7.762 | 11.485 |
| 0.893 | 2.085 | 5.002 | 7.768 | 11.498 |
| 0.902 | 2.131 | 5.105 | 7.785 | 11.501 |

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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 |
|  | 0.857 | 2.060 | 4.989 | 7.731 | 11.396 |
|  | 0.006923 | 0.008018 | 0.083328 | 0.025456 | 0.326948 |
|  | 0.000406 | 0.000913 | 0.003194 | 0.003633 | 0.008277 |
|  | 0.02015 | 0.03022 | 0.05652 | 0.06027 | 0.09098 |
|  | 0.0564 | 0.0846 | 0.1582 | 0.1688 | 0.2547 |
|  | 0.006517 | 0.007105 | 0.080134 | 0.021823 | 0.318671 |
|  | 6.2666 | 6.2927 | 6.2448 | 6.2666 | 6.2666 |
|  | 0.001040 | 0.001129 | 0.012832 | 0.003482 | 0.050852 |
|  | 0.001446 | 0.002042 | 0.016026 | 0.007115 | 0.059129 |
|  | 0.0380 | 0.0452 | 0.1266 | 0.0844 | 0.2432 |
|  | 0.1065 | 0.1265 | 0.3545 | 0.2362 | 0.6809 |
|  | 11 | 10 | 12 | 11 | 11 |

6.2 精密度分析

绘制精密度对水平样品锑含量的散点图，见图3。



图3 精密度对铅精矿中锑含量的最小方差拟合曲线

图7显示，重复性限r、再现性限R与m关联，R2大于分别为0.9670、0.7916（R=8897），方法的精密度可用线性回归方程表示。

6.3 精密度表示

重复性限：r = 0.0179m+0.0478

再现性限：R = 0.0487m+0.0377

附件3

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：铅精矿化学分析方法 第15部分 锑量的测定 滴定法 承办人：赵秀荣

标准项目负责起草单位：连云港海关 电话：0518-82320050 2019年7月17日填写

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 前言 | 起草单位是: 中华人民共和国连云港出入境检验检疫局; 应更新 | 江苏中检泽泰检测技术服务有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 2 规范性引用文件 | “GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶样的制备”应改为“GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备” | 鲅鱼圈海关 | 采纳 |  |
| 3 | 8 精密度 | 精密度表述部分应重新修改 | 鲅鱼圈海关 | 采纳 |  |
| 4 | 1 | “1.00%-10.00%”建议改为“1.00 %~10.00 %” | 防城港海关 | 采纳 |  |
| 5 | 4.11.2 | “称取0.04000 g～0.05000 g金属锑”改为“称取0.040 g～0.050 g金属锑，精确至0.0001 g” | 防城港海关 | 采纳 |  |
| 6 | 5.2 | “100～105 ℃”改为“100 ℃～105 ℃” | 防城港海关 | 采纳 |  |
| 7 | 6.4.2 | “继续加热10～15 min”改为“继续加热10 min～15 min” | 防城港海关 | 采纳 |  |
| 8 | 4.4、4.5、4.6 | 硫酸（ρ1.84 g/mL）、磷酸（ρ1.70 g/mL）、硝酸（ρ1.42 g/mL） | 中条山有色金属集团有限公司 | 采纳 |  |
| 9 | 4.11 | 硫酸铈标准滴定溶液的浓度应是约等于0.02mol/L | 中条山有色金属集团有限公司 | 采纳 |  |
| 10 | 4.11.2 | 公式中的单位“mol/L”，锑的摩尔质量M（1/2Sb）——为锑的摩尔质量，数值为60.88。 | 中条山有色金属集团有限公司 | 采纳 |  |
| 11 | 6.4.1 | “5～10min”改为“5min～10min” | 中条山有色金属集团有限公司 | 采纳 |  |
| 12 | 2 | “凡是注日期的文件”改为：“凡是注日期的引用文件” | 镇江海关综合技术中心 | 采纳 |  |
| 13 | 4.7 | 乙醇（95%），请注明是体积比还是重量比 | 镇江海关综合技术中心 | 不采纳 | 溶剂是液体表示提及分数，常规表述无需解释 |
| 14 | 4.11.2/6.4.3 | “接近终点时补加2滴亚甲基蓝指示剂(4.13)”中“接近终点”能否具体化 | 镇江海关综合技术中心 | 采纳 | 详细表述接近终点表示“红色褪去” |
| 15 |  |  |  |  |  |
| 16 |  |  |  |  |  |
| 17 |  |  |  |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：15个；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：11个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：5个；

（4）没有回函的单位数：4个。