粗锡化学分析方法

第4部分：火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

编制说明

广西中检检测技术服务有限公司

北矿检测技术有限公司

2019年10月

粗锡化学分析方法

第4部分：火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

编制说明

1. **工作简况**

1.1 方法概况

1.1.1 项目的必要性

粗锡是锡矿、再生锡、锡合金等还原熔炼出来冶炼精锡的原料。粗锡冶炼精锡有火法冶金和湿法冶金（电解）两种方法。其中，因为火法冶金的生产能力高，金属不会长期停滞在生产过程中，积压的锡量少，特别是新的除杂技术与设备的使用与投入，使火法冶炼成为主流。因为原料的来源与成分、精矿冶炼前的处理作业及处理的工艺流程等，各冶炼厂生成的粗锡成分波动范围很大。而各冶炼厂粗锡所含杂质不同，生产规模不同，以及原材料供应和设备条件不同，火法冶炼的流程与品控也不一样。粗锡中常见的杂质有铅、铜、铋、锑等。这些杂质对锡的冶炼流程和锡的性质影响很大，因此，准确检测出粗锡中锡及杂质元素的含量对生产工艺及最后成品精锡都有重要的作用，而且，根据杂质含量的不同，生产厂家还能提高原料的综合利用率并减轻对环境的污染。

作为非常重要的有色产品，国内各检测机构每年都会接到大量粗锡的委托检验。因为没有相应的标准方法，各检测机构大都参照GB/T 1819-2004《锡精矿化学分析方法》、GB/T 1819-2004《锡铅焊料化学分析方法》等进行检验。而对于粗锡中铋量的测定各检测机构均按照GB/T 1819.7-2004《锡精矿化学分析方法 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法》进行检验，但是由于粗锡与锡精矿的成分、杂质元素和含量存在较大的差异，而且粗锡中铋的含量有时高至5%, 超过了锡精矿标准中测定铋含量的检测范围，若实验室采用各自的方法进行检测，质量争议有时在所难免。因此，有必要建立公认的、准确的粗锡中测铋的检验方法，以规范检验过程，满足市场的需求。

1.1.2 适用范围

本标准适用于粗锡中铋含量的测定。方法1测定范围：0.02％～5.00%；方法2测定范围：>4.00%～10.00%。

1.1.3可行性

广西中检检测技术服务有限公司，是中国检验认证集团的一级子公司，总部位于南宁，是以“检验鉴定、认证、测试 ”为主业的独立第三方检验认证机构。下设 15 个分公司、3 个办事处、6 个全资子公司、2 个合资公司、1 个合作公司，3 个海外服务网点。本公司拥有独立的实验室体系，其中综合实验室下设矿产品实验室、食品实验室、化工品实验室、煤炭实验室、石化实验室、有色金属实验室、林化实验室、环境监测实验室、油液检测实验室、技术研发室等十个分室，另有计量校准实验室、汽车检测实验室。综合实验室凭借雄厚的技术实力获得全球最大的有色金属交易所即伦敦金属交易所（LME）认可，成为 LME 指定的全球十家、全国三家金属分析检测实验室之一。目前有 1 个国家外贸转型升级专业型示范基地（水产品基地）公共检测服务平台；1 个海洋生物中试技术研发与检测公共服务平台。广西中检检测技术服务有限公司多次参与有色行业国家标准和行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的经验。综合实验室拥有X-射线荧光光谱仪、等离子体发射光谱仪、等离子体发射质谱仪、离子色谱仪、原子吸收光谱仪、紫外可见分光光度计、碳硫测定仪、原子荧光光谱仪、超级微波消解仪等200余台套。标准起草人员多次参与有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

北矿检测技术有限公司为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位。标准起草人员多次参与有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

目前国内市场上粗锡的产量和交易达数十万吨，本标准的建立对企业在后续生产及市场交易提供有力的指导。本标准在起草、调研中得到了西北有色金属研究院、云南锡业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、昆明冶金研究院、紫金铜业有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司等单位的积极响应。

1.1.4 要解决的主要问题

 目前国内尚无统一的粗锡化学分析方法，导致贸易时常有争议。粗锡中含有较高含量的铋，可以作为二次资源回收利用。准确测定此类物料中铋含量，建立铋的检测分析方法，可为后续生产和市场交易提供依据。现行粗锡化学分析方法标准中铋的检测方法为空白，而对粗锡样品进行统计分析发现，铋的含量在0.02%~10%，因此为了填补现有标准的空白，满足目前粗锡产品的检测需求，需制定一个通用、准确、快速、先进且环保的检测方法。

1.2 任务来源

2018年7月份全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江哈尔滨举行， 2018年7月25-27日，全国有色金属标准化委员会在哈尔滨召开了有色金属标准工作会，来自全国有色金属标准化技术委员会、北矿检测技术有限公司、云南锡业股份有限公司、广东省工业分析检测中心、中国检验认证集团广西公司、西北有色金属研究院、湖南柿竹园有色金属有限公司、昆明冶金研究院公司等20家单位的多位代表参加了会议。会议对《粗锡化学分析方法》、《铜冶炼烟尘化学分析方法》、《镍钴铝三元素复合氢氧化物化学化学分析方法》等国家、行业标准进行了任务落实。根据2018年7月全国有色金属标准化技术委员会有色标委【2018】41号文关于印发7月26日黑龙江哈尔滨重金属项目任务，关于《粗锡化学分析方法》行业标准项目制修订工作任务落实会会议纪要函的通知：粗锡系列标准由云南锡业股份有限公司、广东工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司负责起草。计划采用火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法对粗锡中的铋进行测定。方法1由广西中检检测技术服务有限公司起草，由西北有色金属研究院、云南锡业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、昆明冶金研究院、紫金铜业有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司协助共同起草。方法2即Na2EDTA滴定法由北矿检测技术有限公司起草，由云南锡业股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、有研工程技术研究院、南通出入境检验检疫局、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、富民薪冶工贸有限公司 、紫金铜业有限公司协同共同起草。本标准技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。项目计划编号为工信厅科[2018]31号2018-0552T-YS。

1.3 本标准编制单位、起草人及所做工作

本标准方法1由广西中检检测技术服务有限公司起草，主要起草人：邬景荣，叶玲玲主要负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。本方法参加起草单位包括西北有色金属研究院、云南锡业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、昆明冶金研究院、紫金铜业有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司；参与起草人有\*\*\*，主要负责本标准方法1的验证工作。

本标准方法2由北矿检测技术有限公司起草，主要起草人：陈殿耿、阮桂色，主要负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。本方法参加起草单位包括云锡股份有限公司、大冶有色金属有限责任公司、有研工程技术研究院有限公司（原北京有色金属研究总院）、南通出入境检验检疫局、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、富民薪冶工贸有限公司 、紫金铜业有限公司；参与起草人有：\*\*\*，主要负责本标准方法2的验证工作。

1.4 主要工作过程

（1）任务落实会议

 2018年7月25-27日，全国有色金属标准化委员会在哈尔滨召开了有色金属标准工作会，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如下：

1、2018年11月底前——样品采集单位完成样品采集

2、2018年12月底前——将收集的样品 → 主起草单位；

3、2019年5月底前——主起草单将样品+实验报告→一验二验单位；

4、2019年8月底前——一验二验单位完成实验报告并将验证报告返回；

5、2019年9月底前——主起草单位准备--试验报告+验证报告+编制说明+标准预审稿→预审会；

6、2019年11月底前——主起草单位--试验报告+验证报告+编制说明+征求意见汇总处理表+标准送审稿→审定会。

⑦ 《粗锡化学分析方法 第4部分 铋量的测定：火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》中参加起草单位分工如下表1。

## 表1参加起草单位分工

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 方法 | 起草单位 | 一验单位 | 二验单位 |
| 火焰原子吸收光谱法 | 广西中检检测技术服务有限公司 | 西北有色金属研究院、云南锡业股份有限公司、北矿检测技术有限公司 | 昆明冶金研究院、紫金铜业有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司 |
| Na2EDTA滴定法 | 北矿检测技术有限公司 | 云南锡业股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、有研工程技术研究院 | 南通出入境检验检疫局、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、富民薪冶工贸有限公司 、紫金铜业有限公司 |

## （2）标准预审会

## （3）标准审定会

**二、标准编制原则**

1、符合性：该标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

 2、合理性：以满足我国粗锡实际生产和使用的需要为原则，与实际相结合，提高标准的适用性。反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置，提高了标准的可操作性。

 3、先进性：该方法操作简便，系统稳定，工作效率高，精密度和准确度好，能很好地满足产品的需要。

**三、确定标准主要内容的论据**

## 3.1 方法1：火焰原子吸收光谱法标准编制依据

## 3.1.1确定标准主要内容的依据

火焰原子吸收光谱法测定铋元素的含量在冶金行业已广泛应用。大量实践证明：原子吸收光谱法测定铋元素，具有灵敏度高、干扰少、操作简便、快速等特点。

3.1.2样品分解条件的确定

试样经盐酸、硝酸溶解完全，在高氯酸介质中，以氢溴酸排除大量锡。实验选择加入15mL盐酸+5mL硝酸+2mL 高氯酸+适量氢溴酸进行溶样，即可满足测定要求。

## 3.1.3仪器最佳工作条件的选择

由于铋量的测定，需要用到原子吸收光谱仪，分别对分析线、灯电流、负高压、燃烧器高度、狭缝宽度、乙炔流量及工作曲线工作条件进行了优化，实验表明，波长为223.1nm、乙炔流量1200mL/min、燃烧器高度7.0mm、灯电流3.0mA、狭缝宽度0.2nm,铋量在0～10 µg/mL范围内呈线性关系，相关系数R=0.9999，即工作曲线线性满足要求，在设定工作条件下，铋的方法检出限为0.0033µg/mL

3.1.4 酸度的选择

由于粗锡中铅含量高达40%，如果使用盐酸介质，最终溶液中的铅以PbCl2 形式存在，而PbCl2难溶于稀盐酸，因此在稀盐酸介质中容易析出，对铋产生吸附，因此本试验以硝酸作为介质。分别试验了不同浓度的硝酸对1.00µg/mL铋标准溶液吸光度值的影响，经验证发现5%~20%硝酸的存在对吸光度的测定基本没有影响，考虑到粗锡中含铋为易水解的元素，为防止水解和保证一定的酸度，使溶液更加澄清透亮，本方案选用10%的硝酸作为测定介质。

## 3.2 方法2：Na2EDTA滴定法标准编制依据

3.2.1铋含量范围确定及使用检测手段确定

根据云锡等单位提供的粗锡试样以及在实际生产中遇到的样品，铋含量的测定范围为0.04%~10.00%。其中对于试样中4.00%~10.00%铋含量的检测，从普及程度及成本方面考虑，最终选择了Na2EDTA滴定法。

3.2.2溶样方式的确定

对比了三种不同的溶样方式，从酸种类的选择、消解方式的选择，从而选择了较优的溶样方式，见实验报告。

3.2.3干扰及消除

粗锡中主要存在元素有基体Sn以及其它Pb、Sb、Cu、Feg等元素。试料用盐酸、氢溴酸和高氯酸分解，挥发除去大部分锡、锑、砷，加入硝酸溶解铋，加入硫脲、酒石酸、抗坏血酸掩蔽铜、铁及少量的锡、锑、砷等元素，用乙酸钠溶液调节溶液pH值为1.5~1.7，以二甲酚橙为指示剂，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定。溶液中各杂质元素对测定基本无干扰。

3.2.4样品加标回收率

按拟定的分析方法对2个粗锡样品进行了加标回收试验，其结果列于表2。铋的加标回收率为 98.63%~100.25%，本方法加标回收率好，可以满足分析要求

表2 加标回收率实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品含铋量/mg | 加标量/mg | 测得总量/mg | 回收率/% |
| YT90 | 45.4 | 20.00 | 65.45 | 100.25 |
| 45.4 | 40.00 | 85.25 | 99.62 |
| YT88 | 62.9 | 30.00 | 92.49 | 98.63 |
| 62.9 | 60.00 | 122.65 | 99.58 |

3.3 验证试验结果

在精密度试验方面，方法1 中8个实验室对5个水平的样品进行试验（表3），方法2 中8个实验室对3个水平的样品进行试验（表4）.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,计算得到重复性限和再现性限。原始数据及统计结果方法1见附件1；方法2见附件2。

## 表3 火焰原子吸收光谱法协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 广西中检检测技术服务有限公司 |
| 2 | 西北有色金属研究院 |
| 3 | 云南锡业股份有限公司 |
| 4 | 北矿检测技术有限公司 |
| 5 | 昆明冶金研究院 |
| 6 | 紫金铜业有限公司 |
| 7 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 8 | 防城港市东途矿产检测有限公司 |

## 表4 Na2EDTA滴定法协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 北矿检测技术有限公司 |
| 2 | 云锡股份有限公司 |
| 3 | 大冶有色金属有限责任公司 |
| 4 | 有研工程技术研究院有限公司 |
| 5 | 湖南柿竹园有色金属有限责任公司 |
| 6 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 7 | 富民薪冶工贸有限公司 |
| 8 | 紫金铜业有限公司 |

## 3.4 重复性和再现性

3.4.1 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)，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5、表6采用线性内插法求得。

## 表5 火焰原子吸收光谱法重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi*/ % |  |  |  |  |  |
| r / % |  |  |  |  |  |

## 表6 Na2EDTA滴定法重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Bi / % | 4.51 | 6.28 | 9.43 |
| *r*/ % | 0.142 | 0.162 | 0.218 |

## 3.4.2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7、表8数据采用线性内插法得。

## 表7 火焰原子吸收光谱法再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi*/% |  |  |  |  |  |
| R / % |  |  |  |  |  |

## 表8 Na2EDTA滴定法

## 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Bi / % | 4.51 | 6.28 | 9.43 |
| *R*/% | 0.177 | 0.179 | 0.219 |

**三、标准水平分析**

目前国内外测定低含量铋的检测方法如下：

GB/T 1819.7-2004《锡精矿化学分析方法 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法》：试样经盐酸、硝酸溶解，在稀王水介质中，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长223.1nm处，测量铋的吸光度，计算铋量。测定范围：0.005%~2.00%。

GB/T3260.3-2013《锡化学分析方法 铋量的测定 碘化钾分光光度法和火焰原子吸收光谱法》：试样经盐酸、硝酸溶解，在稀硫酸介质中，以盐酸-氢溴酸除去大量的锡，使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长223.1nm处，测量铋的吸光度，计算铋量。测定范围：0.0003%~0.2%。

GB/T 10574.3-2003《锡铅焊料化学分析方法 铋量的测定》：试料用王水溶解，在硫酸介质中，控制适当温度，加入盐酸-氢溴酸挥发除锑，在盐酸介质中，于原子吸收光谱仪波长223.1nm处测量铋的吸光度。测定范围：0.0010%~0.050%。

BS 3338-8-1961《锡锭、锡-铅焊料和白色金属承轴合金中铋的测定 光度计法》：在高氯酸的存在下，锡与锑与溴水-氢溴酸溶液发生反应生成溴化物而被除掉，溶液中的铋与硫脲反应显色，可用光度计测定其吸光度，适用于测定铋含量（质量分数）≤0.07%的样品。

本标准针对目前粗锡的产品特点，提出了两个分析方法，即火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法，这两个分析方法的制定完全能够满足粗锡的检测需求。与会代表一致认为：《粗锡化学分析方法 第4部分：铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》标准的编写符合GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》的编制要求。经过资料检索，国际标准和国外国家或组织均没有相同标准和规范。本标准是首次制定，填补了国际、国内粗锡中铋含量测定标准的空白。该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰，达到了国内先进水平。

**四、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性**

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，本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

**五、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明**

无

**六、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**七、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**八、贯彻标准的要求和措施建议**

无

**九、废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

**十、其他应予说明的事项**

本标准在制定过程中，调研了国内多家生产企业、贸易公司和检测机构，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，综合水平达到了国内先进水平，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准在制定过程中，调研了国内多家冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为粗锡中铋含量的测定提供依据，有利于企业提高粗锡生产工艺指导控制精锡产品质量和提升对有价元素的的综合回收利用。

**十一、预期效果**

该标准的发布和实施，将为生产企业、第三方检测机构、科研院所等机构提供了检测方法和依据，推动了科技的进步，为社会的和谐发展提供了保障。

十二、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果

（1）提高了产品质量
　　质量是企业在市场竞争中得以生存和发展的基础保证，因此质量的好坏在很大程度上影响着企业的经济效益，而产品质量的好坏需要一个标准来衡量，使其在满足相关法规标准和顾客需求的前提下，也能够最大程度降低产品的成本，而标准化的实施使得这些问题迎刃而解。
（2）消除对外贸易技术壁垒
　　自从我国加入WTO后，对外贸易已经成为影响我国经济发展的重要组成部分，然而长期以来，由于我国出口的产品经常遭受国外技术壁垒，也就是增加产品的技术标准等指标来限制我国产品出口，造成巨大的经济损失，因此，加强标准化工作，能够提高我们出口产品的竞争力，从而达到增加贸易额的目的。

附件1

**粗锡化学分析方法**

**第4部分：铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法**

**方法1：火焰原子吸收光谱法**

## 精密度试验数据处理

附件2：

**方法2：Na2EDTA滴定法**

**精密度试验统计分析**

为了确定《粗锡化学分析方法 第4部分 铋量的测定 Na2EDTA滴定法》中铋量测定方法的重复性与再现性，8个实验室对每个元素3个水平的粗锡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。

1 原始实验数据和格拉布斯检验

汇总了各实验室试验原始数据，在柯克伦检验之前，为防止一个试验室内较高的变异来自某个测试结果，对各试验室内每个水平的的数据进行格拉布斯检验。通过格拉布斯检验，未发现异常值。

表1-1 北矿检测技术有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Bi 1 | Bi 2 | Bi 3 |
| 测定结果/% | 4.44 | 6.17 | 9.46 |
| 4.56 | 6.19 | 9.61 |
| 4.65 | 6.32 | 9.49 |
| 4.56 | 6.31 | 9.32 |
| 4.48 | 6.3 | 9.45 |
| 4.52 | 6.24 | 9.38 |
| 4.61 | 6.26 | 9.31 |
| 4.57 | 6.4 | 9.37 |
| 4.51 | 6.35 | 9.5 |
| 4.6 | 6.38 | 9.52 |
| 4.48 | 6.31 | 9.48 |
| 均值/% | 4.54 | 6.29 | 9.44 |
| 标准偏差 | 0.0638 | 0.0730 | 0.0911 |
| Max | 4.65 | 6.4 | 9.61 |
| Min | 4.44 | 6.17 | 9.31 |
| Gmax | 1.668 | 1.458 | 1.815 |
| Gmin | 1.625 | 1.694 | 1.476 |
| 当n=11，α=0.05时临界值为2.355，α=0.01时临界值为2.564。 |

表1-2 云锡股份有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Bi 1 | Bi 2 | Bi 3 |
| 测定结果/% | 4.55 | 6.25 | 9.3 |
| 4.54 | 6.22 | 9.52 |
| 4.59 | 6.3 | 9.44 |
| 4.56 | 6.3 | 9.53 |
| 4.57 | 6.28 | 9.53 |
| 4.49 | 6.22 | 9.55 |
| 4.56 | 6.26 | 9.33 |
| 4.59 | 6.3 | 9.39 |
| 4.58 | 6.25 | 9.42 |
| 4.48 | 6.22 | 9.48 |
| 4.6 | 6.34 | 9.6 |
| 均值/% | 4.56 | 6.27 | 9.46 |
| 标准偏差 | 0.0393 | 0.0400 | 0.0953 |
| Max | 4.6 | 6.34 | 9.6 |
| Min | 4.48 | 6.22 | 9.3 |
| Gmax | 1.132 | 1.817 | 1.440 |
| Gmin | 1.918 | 1.181 | 1.708 |
| 当n=11，α=0.05时临界值为2.355，α=0.01时临界值为2.564。 |

表1-4 福建紫金矿冶测试技术有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Bi 1 | Bi 2 | Bi 3 |
| 测定结果/% | 4.61 | 6.24 | 9.26 |
| 4.45 | 6.37 | 9.36 |
| 4.39 | 6.19 | 9.52 |
| 4.52 | 6.32 | 9.47 |
| 4.56 | 6.35 | 9.38 |
| 4.51 | 6.4 | 9.44 |
| 4.55 | 6.25 | 9.46 |
| 均值/% | 4.51 | 6.30 | 9.41 |
| 标准偏差 | 0.0732 | 0.0774 | 0.0865 |
| Max | 4.61 | 6.4 | 9.52 |
| Min | 4.39 | 6.19 | 9.26 |
| Gmax | 1.327 | 1.255 | 1.238 |
| Gmin | 1.679 | 1.458 | 1.766 |
| 当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139。 |

表1-5 富民薪冶工贸有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Bi 1 | Bi 2 | Bi 3 |
| 测定结果/% | 4.46 | 6.23 | 9.41 |
| 4.43 | 6.13 | 9.4 |
| 4.45 | 6.23 | 9.38 |
| 4.4 | 6.21 | 9.39 |
| 4.42 | 6.16 | 9.43 |
| 4.52 | 6.26 | 9.44 |
| 4.55 | 6.25 | 9.42 |
| 均值/% | 4.46 | 6.21 | 9.41 |
| 标准偏差 | 0.0546 | 0.0480 | 0.0216 |
| Max | 4.55 | 6.26 | 9.44 |
| Min | 4.4 | 6.13 | 9.38 |
| Gmax | 1.622 | 1.043 | 1.389 |
| Gmin | 1.125 | 1.668 | 1.389 |
| 当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139。 |

表1-6 紫金铜业有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Bi 1 | Bi 2 | Bi 3 |
| 测定结果/% | 4.51 | 6.34 | 9.49 |
| 4.51 | 6.33 | 9.49 |
| 4.45 | 6.21 | 9.4 |
| 4.45 | 6.21 | 9.37 |
| 4.51 | 6.34 | 9.42 |
| 4.46 | 6.3 | 9.46 |
| 4.49 | 6.32 | 9.41 |
| 均值/% | 4.48 | 6.29 | 9.43 |
| 标准偏差 | 0.0287 | 0.0582 | 0.0465 |
| Max | 4.51 | 6.34 | 9.49 |
| Min | 4.45 | 6.21 | 9.37 |
| Gmax | 0.946 | 0.810 | 1.198 |
| Gmin | 1.145 | 1.423 | 1.383 |
| 当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139。 |

2 柯克伦检验

柯克伦检验结果见表2，检验结果表明无异常值。

表2 柯克伦检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| Smax | 0.0732 | 0.0774 | 0.0953 |
| C | 0.354 | 0.298 | 0.278 |
| C临界值 | 0.423（1%） | 0.423（1%） | 0.423（1%） |
| 0.360（5%） | 0.360（5%） | 0.360（5%） |

3 Sr、SR、r与R的计算

表3铋的精密度计算

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 总平均值 | 4.51 | 6.28 | 9.43 |
| T1 | 225.53 | 313.91 | 471.48 |
| T2 | 1017.35 | 1970.84 | 4445.90 |
| T3 | 50.00 | 50.00 | 50.00 |
| T4 | 438.00 | 438.00 | 438.00 |
| T5 | 0.113242 | 0.148158 | 0.265577 |
| sr2 | 0.002574 | 0.003367 | 0.006036 |
| sL2 | 0.001445 | 0.000697 | 0.000064 |
| sR2 | 0.004018 | 0.004064 | 0.006100 |
| sr | 0.050731 | 0.058028 | 0.077691 |
| sR | 0.0063389 | 0.063751 | 0.078101 |
| r | 0.142 | 0.162 | 0.218 |
| R | 0.177 | 0.179 | 0.219 |