**粗锡化学分析方法**

**锡量的测定**

**碘酸钾滴定法**

**编制说明**

**云南锡业股份有限公司**

**2020年6月**

粗锡化学分析方法

第1部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法

　编制说明（送审稿）

一、工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程）

1、立项目的

锡是有色金属资源中紧缺品种。长期以来，我国每年需进口大量锡及锡制品（含锡精矿），同时，我国也是世界上最大的锡生产国。锡产能布局具有地域高度集中特性，主要分布在云锡和华锡几大生产企业，其他为数众多的中小企业产能仅占30%左右。

粗锡是冶炼精锡的原料。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。目前，我国冶炼精锡整体技术装备水平不高，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，火法冶炼的工艺与品控也不一样。

粗锡中常见的杂质有铅、铜、铋、锑、铁等。这些杂质对锡的冶炼工艺和锡的性质影响很大。冶炼工艺从很大程度上决定了有价金属的回收率和环保水平。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。

根据全国有色金属标准化技术委员会《2018年第一批有色金属行业标准项目计划表》文件精神，《粗锡化学分析方法 第1部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由云南锡业股份有限公司负责，项目计划编号为2018-0549T-YS，完成时间为2020年。

2. 任务来源

根据全国有色金属标准化技术委员会《2018年第一批有色金属行业标准项目计划表》文件精神，《粗锡化学分析方法 第1部分：锡含量的测定》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由云南锡业股份有限公司负责起草，项目计划编号为2018-0551T-YS，完成时间为2020年。

3 项目编制工作组单位简介

本部分由云南锡业股份有限公司、湖南有色金属研究院、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司、昆明冶金研究院、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、广东省工业分析检测中心共同编制。

3.1云南锡业股份有限公司

云南锡业股份有限公司于1998年11月由云南锡业公司作为主要发起人设立，于2000年2月21日获准在深圳证券交易所上市挂牌交易，成为上市公司。公司拥有世界最长、最完整的锡产业链，是我国最大的锡生产、加工、出口基地，拥有国家认定企业技术中心、国家认可实验室，科技创新实力雄厚，成果丰硕。公司现有年产8万吨锡、10万吨铜、10万吨锌（锌精矿含锌）、2.4万吨锡化工产品、2.9万吨锡材产品的生产能力。主要产品有锡锭、铟锭、阴极铜、锡铅焊料及无铅焊料，锡材、锡基合金、有机锡及无机锡化工产品等14个系列660多个品种。公司是全球最大的锡产品生产商和供应商，2005年以来，公司锡金属产销量连续稳居全球第一，2019年公司锡金属国内市场占有率48%，全球市场占有率21%。是国家锡产品主要研发和出口基地，产品远销日本、美国、欧洲等50多个国家和地区。

云锡历来高度重视标准化建设，投入大量的人力、物力和财力，发挥世界领先的锡生产技术及研发优势，积极采用国际先进标准，完成了与锡有关的产品标准、分析方法、能源标准、二次原料回收利用等多项国家、行业标准的制、修订工作。2000年以来先后主持或参与制、修订了122个国家标准，36个行业标准，27个标准达到国际先进水平，87个标准达到国内先进水平，有多个标准填补了国内空白。为规范锡行业发展，提高产品质量及调整产业结构，开发新产品促进新的经济增长点，促进锡生产企业推进技术进步，节能减排，综合回收锡资源，提升锡产业竞争力发挥了积极作用。5个标准分别获中国有色金属工业科学技术二等奖、三等奖。被国家标准化管理委员会指定承担锡及锡合金工作组秘书处工作。

公司技术力量雄厚、质量、环境、安全保证体系齐全、检测设备和仪器齐全，有从事锡金属冶炼整套成熟工艺，生产经验丰富，产品质量稳定，完全具备主编起草本标准的资格、基础和条件。

我单位为本标准的主编单位，负责该标准项目的调研、资料收集和制定试验方案，负责试验样品收集工作，负责具体的试验，技术参数的确定以及标准资料的编写、上报等工作。起草了方法1碘酸钾法测定粗锡中锡的含量，并参加其他方法的起草与验证，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，并提出有价值的意见建议，在编制组中发挥了重要作用。

3.2湖南有色金属研究院

湖南有色金属研究院58年成立。分析测试研究所隶属湖南有色金属研究院二级机构。

分析测试研究所现有职工24人，其中高级职称8人，中级职称12人；硕士学位6人。实验室面积2900m2，科研仪器设备200余台，总值2000余万元。1994～2019年负责或参与国家有色标委组织的国家（行业）标准起草100余项，多次获中国有色金属工业科学技术奖。

该单位积极参加编制组各次工作会议，参加方法1锡含量的第一验证工作，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，并提出有价值的意见建议。

3.3国标（北京）检验认证有限公司

国标（北京）检验认证有限公司作为国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构。国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，自2004年至今共承担了国家科技支撑计划、国家863计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目40余项；曾获国家科技进步奖6项，国家发明奖3项，省部级科技进步一等奖10项，二、三等奖107项；近5年获得国家发明专利20余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准300余项；国家标准物质/标准样品120个，在国内外科技期刊上发表论文800余篇，撰写论著22部。

该单位积极参加编制组各次工作会议，参加方法1锡含量的第一验证工作，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，并提出有价值的意见建议。

3.4广东省工业分析检测中心

广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准300余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

该单位为本标准的主编单位，负责该标准项目的调研、资料收集和制定试验方案，负责具体的试验，技术参数的确定以及标准资料的编写、上报等工作。

3.5 北矿检测技术有限公司

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。公司拥有多台电感耦合等离子体原子发射光谱仪，具备项目研究所需的仪器设备。公司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。

该单位为本标准的主编单位之一，负责该标准项目的调研、资料收集和制定试验方案，负责具体的试验，技术参数的确定以及标准资料的编写、上报等工作。起草了方法1火焰原子吸收光谱法测定粗锡中铜的含量，并参加其他方法的起草与验证，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，并提出有价值的意见建议，在编制组中发挥了重要作用。

3.6 中色桂林矿产地质研究院有限公司

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司坐落在山水甲天下的桂林,占地面积180余亩，建筑面积11万余平方米。其前身是重工业部地质局矿物检验所，1955年创建于北京， 1970年迁至桂林，1983年划归中国有色金属工业总公司，1999年转制为高科技企业，2011年成为中国有色矿业集团有限公司控股企业。总资产为7.2亿元，净资产4.84亿元；现有在册正式职工391人，其中：工程师132人，高级工程师67人，教授级高级工程师36人。具有博士学位人员20人，硕士90人。国家级“中青年有突出贡献专家”1人，享受国务院政府特殊津贴优秀专家6人，获广西优秀专家称号6人，获“中国有色金属系统跨世纪学术和技术带头人”称号4人，广西“十百千”拔尖人才第二层次人才6人，广西八桂学者1人，广西区政府专家2人，特聘专家2人。柔性引进高级人才18人(其中院士8人、教授10人)。

中国有色桂林矿产地质研究院下设矿产地质研究所、资源环境研究所、资源综合利用所、有色金属矿产地质测试中心和“国家特种矿物材料工程技术研究中心”等研究开发机构,拥有地质勘查、矿权经营与矿业开发、超硬材料研发及制品、资源环境工程公司、矿产品贸易等10余家全资子公司。承担国家、省部级科研项目、技术开发与技术服务等任务。建院以来共提交科研成果2900多项，获国家级科技成果奖20余项，其中：特等奖1项，一等奖1项，二等奖6项。省部级以上科技成果奖320多项，其中二等奖以上90余项。

该单位积极参加编制组各次工作会议，参加方法的验证，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，并提出有价值的意见建议，在编制组中发挥了重要作用。

3.7 昆明冶金研究院

昆明冶金研究院是云南冶金集团股份有限公司技术中心的核心研发机构，是云南省选冶新技术重点实验室、国家博士后科研工作站、国家科技部国际合作基地的依托单位，同时也是云南省湿法冶金工程技术研究中心、云南省铝电解节能减排工程技术研究中心、云南省铅冶金工程技术研究中心、云南省锰系列产品工程技术研究中心及云南省多晶硅产业化关键技术工程研究中心的主要依托单位，拥有云南省锗铜系列高新技术产品的技术开发创新团队、云南省铝电解冶金新技术创新团队、云南省加压湿法冶金技术应用研究创新团队、昆明市低成本多晶硅技术创新团队和昆明市铜及铜产品开发科技创新团队。主要从事矿产资源开发利用、技术研发与技术服务；冶金、环保技术开发与服务；新材料研究与开发；采、选、冶工程设计、民用建筑设计；矿石及金属产品中多元素分析、合金材料相分析和结构测定；矿物组成与赋存状态、各种材料成份结构分析等。分析测试研究部研究开发的分析方法汇编成方法集共23部，具有优良的科研传统和较强的研究能力；配备了目前世界上最为高端的诸多精密分析仪器，拥有ICP-AES、ICP-MS、GD-MS（辉光放电质谱）、X射线荧光光谱仪、X射线衍射仪、MLA（矿物解离度定量测定仪）、电子探针、光电直读光谱、原子荧光、原子吸收、分光光度计、高频红外碳硫分析仪等多套设备。

该单位积极参加编制组各次工作会议，参加方法的验证，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，并提出有价值的意见建议，在编制组中发挥了重要作用。

3.8 湖南柿竹园有色金属有限责任公司

湖南柿竹园有色金属有限责任公司是一个集采矿、选矿、冶炼、资源综合回收、产品研究开发于一体的国有大型矿山企业，现隶属于世界500强的中国五矿集团。公司矿产资源十分丰富，储量大、品种多、品类全，被中处地质专家誉为“世界有色金属博物馆”。 公司于2010年1月，成功爆响总装药量为821.3吨的“世界第一爆”，突破了空场面积大、充填成本高、采矿难度大的瓶颈，为高效安全采矿开拓了新路。针对多金属原矿品位低、嵌布颗粒细、成分过于复杂的选矿实际，公司在积累国家“八五”、“九五”科研攻关经验的基础上，与北京矿冶研究总院、广州有色金属研究院深度合作，采用钼铋等可浮、铋硫等可浮与CF——GY新药剂联合浮钨相结合的新工艺，使黑白钨混合矿石选矿技术达到国际领先水平。这一选矿技术后来叫做“柿竹园法”，以企业命名选矿法，在国内尚属首次，并于2001年荣获国家科技进步二等奖。2018年12月，柿竹园公司与中南大学、洛阳栾川钼业集团股份有限公司等单位完成的“钨氟磷含钙战略矿物资源浮选界面组装技术及应用”项目荣获国家科技进步二等奖。这是2018年度国家科技奖励大会上唯一一个钨选矿技术获奖的项目，是柿竹园公司团队开创“钨钼铋复杂多金属矿综合选矿新技术--柿竹园法”后在钨选矿领域取得的又一项引领国内科技前沿的重要成果。公司参与起草完成国家标准9项、参加起草行业标准13项，其中主持起草1项。

该单位积极参加编制组各次工作会议，参加方法的验证，及时准确的提供了试验数据，及本部分所需的相关统计数据，并提出有价值的意见建议，在编制组中发挥了重要作用。

4 主要工作过程（征求意见过程，讨论会情况）和工作内容

4.1 调研

从项目申报开始，云南锡业股份有限公司就组建了《粗锡化学分析方法 》项目小组，由长期负责标准制修订的、具有丰富工作经验高工担任组长，带领数名高级工程师、工程师进行项目研究。在立项阶段，项目组就开始广泛进行调研，充分查阅国内外粗锡的相关资料及企业、用户、检测机构的相关要求，征集关于粗锡中锡的测定要求、测定范围、测定方法，收集各类杂质组分不同的代表性样品，为整个项目的完成提供基础保障。

调研工作从粗锡的生产企业和用户两个方面进行。标准编制小组征集粗锡中锡的测定要求和测定范围，通过调研得知，作为非常重要的有色产品，云南锡业股份有限公司和广西华锡集团股份有限公司两大锡生产基地均有大量的粗锡原料，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，经过调研，发现各冶炼厂家和检测机构大都参照GB/T 1819-2004《锡精矿化学分析方法》、GB/T 10574-2003《锡铅焊料化学分析方法》并结合自己的经验进行检验。但是由于元素和含量存在较大的差异，实验室采用各自的方法进行检测，数据争议在所难免。因此，也有必要建立公认的、准确的检验方法，以规范检验过程，满足市场的需求。

根据各类样品的收集整理，粗锡中锡的含量为55%~99.x%,为此决定采用碘酸钾滴定法进行测定。该方法简单、快速、结果准确、应用广泛，是最经典锡含量分析方法。

**4.2 工作会议情况**

4.2.1 任务落实会

2018年7月26~27日，全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江省哈尔滨市召开了《粗锡化学分析方法》起草第一次工作会议，会上，各方法编制组介绍了《粗锡化学分析方法》前期的调研结果和通过调研确定的《粗锡化学分析方法》起草思路。与会专家同意了《粗锡化学分析方法》中各元素的检测方法和检测范围。

《粗锡化学分析方法第1部分：锡量的测定 碘酸钾滴定法》由云南锡业股份有限公司，湖南有色金属研究院，国标（北京）检验认证有限公司，中色桂林矿产地质研究院有限公司，昆明冶金研究院，广东省工业分析检测中心，北矿检测技术有限公司，湖南柿竹园有色金属有限责任公司共同进行起草工作。

4.2.2 预审会

2019年10月29日-10月31日，全国有色金属标准化技术委员会在山东泰安召开了《粗锡化学分析方法》第1部分~第5部分行业标准预审会。来自全国有色金属标准化技术委员会、广东省工业分析检测中心、云南锡业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、广西华锡集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、富民薪冶工贸有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、鲅鱼圈检验检疫局技术中心、西北有色金属研究院、昆明冶金研究院、湖南有色金属研究院、福建紫金矿冶测试技术有限公司、江西瑞林稀贵金属科技有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、贵州省分析测试研究院、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司等30余名代表出席了会议，对本标准（预审稿、编制说明）进行了详细分析和充分讨论，肯定了技术方案，并提出了意见和建议。会后，根据会议精神，标准编制小组对征求意见稿、试验报告、编制说明进行了认真修改、补充、完善。其主要意见分别如下：（1）规定试样为锯取，锯屑为粒度不大于1.25 mm。（2）规范化文本和编制说明。、（3）湖南柿竹园有色金属有限责任公司提出：对草案：“ 3.6 金属锡标准样品”进行修改，标明纯度，在草案中已修改。（4）对测定锡所使用的还原装置修改为盖式漏斗，会后在注中增加了盖式漏斗操作部分，在草案中已增加。（5）、北矿检测技术有限公司提出：对草案：“ 4.1 表1”进行修改，已删除配制体积和分取体积，在草案中已删除。（6）、华南理工大学戴凤英教授提出：试验报告中没有 As的干扰及消除试验？原报告“3.2.2 铜、锑、砷分离试验”里已有该试验内容。（7）对试验报告第5部分增加了“用F检验法来检验两组数据结果的精密度是否存在显著性差异”的内容。最后形成了送审稿、意见汇总表及编制说明。

二、标准的编制原则

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：以满足我国粗锡产品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。

# 确定标准主要内容的依据

碘酸钾滴定法具有测定结果准确度高、操作简便、无需昂贵的分析仪器等特点，目前被国内外实验室广泛采用。通过对碘酸钾法测定粗锡中锡的含量方法的测定条件和测定方法进行系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成了行业标准。本标准具有操作简便、准确度较好等优点。主要内容如下：

1干扰元素的消除

1.1 还原铁粉置换试验

1.1.1还原铁粉用量试验

移取一定量锡（1.12），置于150mL烧杯中，加入Cu 7.5 mg 、Sb 20 mg加入40 mL盐酸（1.9），加入0.5mL过氧化氢（1.11），立即盖上表面皿，加热煮沸2 min，取下， 稍冷，加入还原铁粉，以下步骤按试验方法（2.4.2）进行。结果见表2。

表2铁粉用量试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 耗KIO3  (ml)  锡量  （mg） | 还原铁粉用量（g） | | | | | |
| 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 3 | 4 |
| 50 | 15.50 | 15.60 | 15.65 | 15.62 | 15.68 | 15.65 |
| 100 | 31.15 | 31.25 | 31.30 | 31.32 | 31.38 | 31.35 |

从表2结果看，溶液中还原铁粉用量在1.5～4 g未见明显影响，考虑试样溶解时用了过氧化氢溶液，选择还原铁粉用量为3g。

1.1.2 铁粉置换酸度试验

取一定量锡，改变盐酸酸度，3.0g铁粉置换，溶液体积控制在80mL，过滤分离后总体积控制在100mL。按试验方法（2.4.2）选择分离酸度。结果见表3。

表3铁粉置换酸度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锡量（mg） | 盐酸（mol/L） | 测得锡量（mg） | 锡回收率（%） | 注 |
| 100 | 4.0 | 99.10 | 99.1 | 铝溶解较慢 |
| 100 | 4.5 | 99.60 | 99.6 | 铝溶解较慢 |
| 100 | 5.0 | 99.95 | 99.9 | 铝溶解较慢 |
| 100 | 5.5 | 99.75 | 99.5 | 正常 |
| 100 | 6.0 | 99.65 | 99.5 | 正常 |
| 100 | 6.5 | 99.80 | 99.8 | 正常 |
| 100 | 7.0 | 99.75 | 99.5 | 正常 |

从表3结果看，盐酸4 mol/L锡回收偏低，选择铁粉置换酸度为6 mol/L。

1.2 铅、铋、铜、锑、砷干扰分离试验

1.2 1 铅、铋、铜、锑、砷干扰试验

1.2.1.1 试验方法

称取0.05、0.1000 g锡，置于300mL锥形瓶中，分别加入不同量的铅、铋、锑、铜，加入1.5g还原铁粉量，加入100.00 mL盐酸（1.9），将锥形瓶接上还原装置，加热煮沸分解试液，滴加2滴过氧化氢至分解完全，加热煮沸试液至清亮有大气泡产生，在在二氧化碳气保护下，取下，稍冷，加入1.5g铝粒，连续摇动锥形瓶，以下步骤按试验方 法（2.4.2）进行。结果见表4。

表4干扰试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素及加入量 | | Sn测定量/mg | |
| 共存元素 | 加入量/mg | 50.00 mg耗标准溶液毫升数(mL) | 100.00 mg耗标准溶液毫升数(mL) |
|  | 0 | 15.70 | 31.40 |
| 0 | 15.70 | 31.40 |
| Pb | 30 | 15.65 | 31.38 |
| 30 | 15.68 | 31.30 |
| 50 | 15.67 | 31.34 |
| 50 | 15.72 | 31.43 |
| Bi | 10 | 15.70 | 31.40 |
| 10 | 15.75 | 31.45 |
| 20 | 15.72 | 31.43 |
| 20 | 15.72 | 31.43 |
| Cu | 1.5 | 15.70 | 31.40 |
| 1.5 | 15.68 | 31.38 |
| 2.0 | 15.80 | 31.50 |
| 2.0 | 15.80 | 31.53 |
| 2.5 | 15.70 | 31.40 |
| 2.5 | 15.72 | 31.43 |
| Sb | 2.0 | 15.70 | 31.40 |
| 2.0 | 15.68 | 31.35 |
| 5.0 | 31.65 | 31.33 |
| 5.0 | 15.70 | 31.43 |
| As | 1.0 | 15.68 | 31.40 |
| 1.0 | 15.70 | 31.38 |
| 5.0 | 15.73 | 31.45 |
| 5.0 | 15.75 | 31.43 |
| Cu+Sb | 1.0+1.0 | 15.65 | 31.35 |
| 1.0+1.0 | 15.73 | 31.46 |
| 2.0+2.0 | 15.78 | 31.56 |
| 2.0+2.0 | 15.80 | 31.56 |
| 3.0+5.0 | 15.8 | 31.47 |
| 3.0+5.0 | 15.85 | 31.37 |

表4试验总结说明：

（1）50 mg 铅，20 mg 铋的存在不干扰锡的测定。

（2）相对于铜的干扰：资料介绍，铜的干扰及其允许量与试验酸度，还原条件，还原剂种类，碘酸钾标准溶液中碘化钾浓度，滴定液中碘化钾浓度，共存元素，滴定速度等许多因素有关，试验中已发现，表中2.5 mg 铜不干扰锡的测定，但是，2.0 mg 时又干扰测定，为此，建议滴定液中铜量小于2.0 mg。

（3）对于锑砷的干扰，在没有铜的情况下，5 mg锑砷的存在不影响锡的测定，但是滴定溶液颜色较深，终点判断因分析员的熟练程度而言。

（4）铜锑共存时，溶液中存在铜2.0 mg锑2.0 mg干扰锡的测定，必须进行分离。

结论：粗锡中铜锑共存的情况较多，必须分离除杂质来消除干扰。

3.2.2 铜、锑、砷分离试验

称取一定锡量于150mL烧杯中，按粗锡代表样中铜锑砷最大量加入铜、锑、砷等元素，加入25 mL盐酸（1.8），吹水约10 mL，少量多次加入2 mL过氧化氢（1.11），盖上表面皿，低温加热至试样分解完全，取下，冷却，用盐酸（1.9）吹洗表皿和烧杯至溶液约50 mL，以下按试验方法（2.4.2）进行，考察干扰元素分离情况。用AAS法和分光光度法测定滤液中铜、锑、砷结果见表5。

表5铜、锑、砷分离试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 锡量（mg） | 加入  铜（mg） | 加入  锑（mg） | 加入  砷（mg） | 滤液中残余  As（mg） | 滤液中残余Sb（mg） | 滤液中残余Cu（mg） |
| 50 | 8 | 20 | 8 | 0.10 | 0.90 | 2.00 |
| 50 | 8 | 20 | 8 | 0.10 | 0.70 | 1.95 |
| 100 | 8 | 20 | 8 | 0.10 | 0.80 | 1.80 |
| 100 | 8 | 20 | 8 | 0.10 | 0.90 | 1.66 |

从表5结果来看，铁粉置换分离对砷、锑效果均好，铜残余量稍大一点。

若铜残余量稍大，采取在淀粉溶液中配入一定量碘化钾和硫氰酸钾来消除，以增大铜的允许量。

3.2.3 铜允许量试验

称取0.1000 g锡，置于300mL锥形瓶中，分别加入不同量的铜，加入1.5g还原铁粉量，加入100.00 mL盐酸（1.9），将锥形瓶接上还原装置，加热煮沸分解试液，滴加2滴过氧化氢至分解完全，加热煮沸试液至清亮有大气泡产生，在在二氧化碳气保护下，取下，稍冷，加入1.5g铝粒，连续摇动锥形瓶，反应至剩余少量铝时，通入二氧化碳气，加热煮沸试液至清亮有大气泡产生，将锥形瓶放入冷水槽中，在二氧化碳气保护下，冷却至室温，取下锥形瓶，立即塞上橡皮塞，移至滴定台，加入10 ml淀粉溶液（1.15），立即用碘酸钾标准滴定液滴定至紫蓝色为终点，结果见表6。

表6铜允许量试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样重（g） | 加入Cu元素（mg） | 消耗标液（ml） | 换算后标液（ml） |
| 0.1000 | 0 | 31.40 | 31.40 |
| 0.1007 | 0 | 31.58 | 31.36 |
| 0.0972 | 1 | 30.50 | 31.38 |
| 0.0996 | 1 | 31.30 | 31.43 |
| 0.0929 | 2 | 29.20 | 31.43 |
| 0.0919 | 2 | 28.9 | 31.45 |
| 0.0932 | 4 | 29.30 | 31.40 |
| 0.0995 | 4 | 31.30 | 31.46 |
| 0.0959 | 6 | 30.30 | 31.60 |
| 0.1009 | 6 | 31.90 | 31.62 |

从表6结果来看，铜元素的存在会影响本方法对于锡量的测定，但在淀粉溶液中加入碘化钾和硫氰酸钾之后，铜元素的允许量增大，4mg铜不影响测定，当铜元素达到6mg的时候，结果会明显偏高，按试验方法（2.4.2）进行粗锡中锡量的测定，测定溶液中铜的含量小于4 mg，不影响锡量的测定结果。

2 精密度试验

称取代表样品，按试验方法（2）进行锡量的测定，考察方法精密度。结果见表7。

表7精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 锡含量(%) | 平均值(%) | 标准偏差（%） | 相对标准偏差（%） |
| YT99 | 99.11、99.14、99.16、98.92、  99.26、99.13、99.07、99.05、  99.20、99.10、99.02 | 99.11 | 0.091 | 0.092 |
| YT97 | 96.51、96.66、96.66、96.82、  96.33、96.50、96.65、96.54、  96.72、96.62、96.88 | 96.63 | 0.15 | 0.16 |
| YT90 | 90.43、90.39、90.21、89.96、  90.12、90.42、90.48、90.16、  90.23、90.38、90.48 | 90.30 | 0.17 | 0.19 |
| YT88 | 86.37、86.30、86.23、86.06、  85.89、86.01、86.30、86.28、  86.11、86.18、86.03 | 86.16 | 0.15 | 0.18 |
| YT61 | 58.32、58.39、58.37、58.50、  58.31、58.75、58.32、58.64、  58.49、58.31、58.30 | 58.43 | 0.15 | 0.26 |
| YT54 | 52.60、52.83、53.09、52.78、  52.78、52.89、52.95、52.77、  53.08、52.75、53.06 | 52.87 | 0.16 | 0.30 |

结果表明，方法精密度好，标准偏差在0.091%—0.17% 之间，相对标准偏差在0.092%—0.30% 之间，满足分析测定的需要。

3 结果比较

方法1、称取代表样品，按本试验方法（2）进行锡量的测定；

方法2、称取代表样品，按氟化铵解蔽络合滴定法进行锡量的测定；

考察方法准确度，结果见表8。

表8结果比较

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 方法1锡含量(%) | 平均值(%) | 标准偏差（S） | 方法2锡含量(%) | 平均值(%) | 标准偏  差（S） |
| YT99 | 99.11、99.14、99.16、98.92、99.26、99.13、  99.07、99.05、99.20、99.10、99.02 | 99.11 | 0.091 | 99.14、99.06、99.08、99.19、99.20、99.12、  99.42、99.10、99.05、 | 99.15 | 0.11 |
| YT97 | 96.51、96.66、96.66、96.82、96.33、96.50、96.65、96.54、96.72、96.62、96.88 | 96.63 | 0.15 | 96.51、96.61、96.48、96.40、96.38、96.57、  96.80、96.85、96.45 | 96.56 | 0.17 |
| YT90 | 90.43、90.39、90.21、89.96、90.12、90.42、90.48、90.16、90.23、90.38、90.48 | 90.30 | 0.17 | 90.04、90.09、89.93、90.35、90.31、90.19  90.22、90.06、90.07 | 90.14 | 0.14 |
| YT88 | 86.37、86.30、86.23、86.06、85.89、86.01、  86.30、86.28、86.11、86.18、86.03 | 86.16 | 0.15 | 86．09、86．22、86．39、86．33、86．32、86．26  86．42、86．13、86．25 | 86.27 | 0.11 |
| YT61 | 58.32、58.39、58.37、58.50、58.31、58.75、58.32、58.64、58.49、58.31、58.30 | 58.43 | 0.15 | 58．37、58．30、58．19、58．33、58．67、58．71  58．60、58．48、58．24 | 58.43 | 0.19 |
| YT54 | 52.60、52.83、53.09、52.78、52.78、52.89、52.95、52.77、53.08、52.75、53.06 | 52.87 | 0.16 | 52．83、53．05、52．93、52.70、53.06、53.08、52.94、52.97、53.01 | 52.95 | 0.12 |

根据表8用F检验法来检验两组数据结果的精密度是否存在显著性差异，其F值表9

表9

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | F值 | Fµf1.f2(µ=0.05)显著水平 |
| YT99 | 1.46 | 3.07 |
| YT97 | 1.28 | 3.07 |
| YT90 | 1.47 | 3.35 |
| YT88 | 1.86 | 3.35 |
| YT61 | 1.60 | 3.07 |
| YT54 | 1.78 | 3.35 |

从表9可以看出，F＜Fµf1.f2(µ=0.05),由此可看出，两个方法结果无差异。

4 加标回收试验

称取样品YT99、YT88、YT54各6杯，分别加入不同量的锡，按试验方法(2)测定锡的含量，进行加标回收试验。结果见表10。

表10加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样重  （g） | 加入锡量（mg） | 测得锡量（mg） | 回收锡量（mg） | 回收率  （%） |
| YT99 | 0.5000 | 0.2500 | 0.7450 | 0.2495 | 99.8 |
| 0.5000 | 0.2500 | 0.7458 | 0.2503 | 100.1 |
| 0.5000 | 0.5000 | 0.9956 | 0.5000 | 100.0 |
| 0.5000 | 0.5000 | 0.9952 | 0.4997 | 99.9 |
| 0.5000 | 0.7500 | 1.2451 | 0.7496 | 99.9 |
| 0.5000 | 0.7500 | 1.2469 | 0.7514 | 100.2 |
| YT88 | 0.7500 | 0.2500 | 0.8965 | 0.2503 | 100.1 |
| 0.7500 | 0.2500 | 0.8980 | 0.2518 | 100.7 |
| 0.5000 | 0.5000 | 0.9308 | 0.5000 | 100.0 |
| 0.5000 | 0.5000 | 0.9320 | 0.5012 | 100.2 |
| 0.5000 | 0.7500 | 1.1800 | 0.7492 | 99.9 |
| 0.5000 | 0.7500 | 1.1780 | 0.7472 | 99.6 |
| YT54 | 0.7500 | 0.2500 | 0.6465 | 0.2500 | 100.0 |
| 0.7500 | 0.2500 | 0.6480 | 0.2515 | 100.6 |
| 0.5000 | 0.5000 | 0.7654 | 0.5010 | 100.2 |
| 0.5000 | 0.5000 | 0.7669 | 0.5025 | 100.5 |
| 0.5000 | 0.7500 | 1.0174 | 0.7530 | 100.4 |
| 0.5000 | 0.7500 | 1.0159 | 0.7515 | 100.2 |

从试验数据来看，方法采用还原铁粉—盐酸—双氧水分解样品；铁粉置换分离砷、铋、锑、铜等干扰元素，对粗锡中大量组分砷、铋、锑、铜、银等元素完全能满足分离要求。样品加标回收在99.6%～100.7%之间，标准偏差在0.091%—0.17% 之间，相对标准偏差在0.092%—0.30% 之间，满足粗锡中锡含量在55.00%～99.50%之间的测定。

5各个试验室精密度

由1）湖南有色金属研究院，2）国标（北京）检验认证有限公司， 3）昆明冶金研究院、4）广东省工业分析检测中心，、5）北矿检测技术有限公司，6）湖南柿竹园有色金属有限责任公司7）中色桂林矿产地质研究院有限公司，共同进行起草工作。按照标准草案要求对每个样品各进行不少于7次独立测定，依照GB/T 6379.2-2004计算重复性标准偏差及再现性标准偏差，其试验数据及精密度计算结果见以下表格。

5.1各实验室实验数据

表11锡元素分析结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cu | | | | | |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT90 | YT88 | YT61 | YT54 |
| 1湖南有色金属研究院  样品测定结果/% | 98.98 | 96.51 | 90.48 | 86.00 | 58.43 | 52.79 |
| 99.37 | 96.93 | 89.84 | 86.42 | 58.57 | 52.97 |
| 99.24 | 96.78 | 90.02 | 86.54 | 58.69 | 52.79 |
| 99.28 | 96.68 | 90.17 | 86.48 | 58.59 | 52.91 |
| 99.30 | 96.41 | 90.14 | 86.13 | 58.47 | 52.87 |
| 99.11 | 96.91 | 90.36 | 86.29 | 58.53 | 52.83 |
| 99.28 | 96.84 | 90.30 | 86.36 | 58.79 | 52.89 |
| 99.19 | 96.50 | 90.10 | 86.35 | 58.45 | 52.80 |
| 98.95 | 96.51 | 90.26 | 86.35 | 58.57 | 52.72 |
| 99.05 | 96.63 | 89.75 | 86.24 | 58.67 | 52.86 |
| 99.30 | 96.43 | 90.27 | 86.17 | 58.55 | 52.77 |
| 平均值/% | 99.18 | 96.72 | 90.15 | 86.30 | 58.57 | 52.84 |
| s/% | 0.14 | 0.14 | 0.21 | 0.15 | 0.10 | 0.086 |
| RSD/% | 0.14 | 0.15 | 0.22 | 0.16 | 0.11 | 0.072 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT90 | YT88 | YT61 | YT54 |
| 2国标（北京）检验认证有限公司  样品测定结果/% | 99.21 | 96.51 | 90.52 | 86.25 | 58.43 | 53.02 |
| 99.11 | 96.78 | 90.46 | 86.27 | 58.49 | 53.11 |
| 99.05 | 96.65 | 90.33 | 86.22 | 58.36 | 53.16 |
| 99.09 | 96.64 | 90.29 | 86.13 | 58.31 | 52.95 |
| 99.13 | 96.48 | 90.34 | 86.15 | 58.24 | 52.88 |
| 99.24 | 96.60 | 90.60 | 86.36 | 58.55 | 52.79 |
| 99.09 | 96.59 | 90.35 | 86.33 | 58.50 | 52.86 |
| 99.17 | 96.42 | 90.38 | 86.30 | 58.37 | 52.89 |
| 99.25 | 96.39 | 90.44 | 86.19 | 58.31 | 52.97 |
| 99.11 | 96.55 | 90.47 | 86.14 | 58.28 | 52.91 |
| 98.96 | 96.66 | 90.27 | 86.28 | 58.23 | 52.98 |
| 平均值/% | 99.13 | 96.57 | 90.40 | 86.24 | 58.37 | 52.96 |
| s/% | 0.082 | 0.11 | 0.098 | 0.075 | 0.10 | 0.10 |
| RSD/% | 0.083 | 0.11 | 0.11 | 0.087 | 0.18 | 0.20 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT90 | YT88 | YT61 | YT54 |
| 3昆明冶金研究院  样品测定结果/% | 98.94 | 96.82 | 90.00 | 86.20 | 58.72 | 53.20 |
| 99.24 | 96.08 | 89.91 | 86.22 | 58.81 | 53.21 |
| 98.87 | 96.51 | 90.25 | 86.33 | 58.84 | 53.06 |
| 99.00 | 96.38 | 89.89 | 86.12 | 59.02 | 52.96 |
| 99.23 | 96.53 | 90.28 | 86.26 | 58.65 | 53.22 |
| 99.13 | 96.30 | 90.17 | 86.20 | 58.79 | 53.36 |
| 99.19 | 96.19 | 90.06 | 86.40 | 58.56 | 53.13 |
| 平均值/% | 99.09 | 96.40 | 90.08 | 86.25 | 58.77 | 53.16 |
| s/% | 0.15 | 0.25 | 0.16 | 0.093 | 0.15 | 0.13 |
| RSD/% | 0.15 | 0.26 | 0.18 | 0.11 | 0.25 | 0.24 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT90 | YT88 | YT61 | YT54 |
| 4广东省工业分析检测中心样品测定结果/% | 99.13 | 96.73 | 90.19 | 86.07 | 58.46 | 52.57 |
| 99.01 | 96.43 | 89.97 | 86.21 | 58.68 | 52.56 |
| 99.03 | 96.58 | 90.12 | 85.97 | 58.23 | 52.95 |
| 99.23 | 96.63 | 90.23 | 86.13 | 58.27 | 52.86 |
| 99.18 | 96.80 | 90.29 | 86.10 | 58.81 | 52.62 |
| 99.17 | 96.42 | 90.31 | 86.15 | 58.55 | 52.48 |
| 99.01 | 96.39 | 90.02 | 86.24 | 58.62 | 52.79 |
| 99.19 | 96.25 | 90.19 | 86.18 | 58.39 | 52.66 |
| 99.20 | 96.59 | 90.11 | 86.02 | 58.44 | 52.83 |
| 99.28 | 96.60 | 90.13 | 86.33 | 58.66 | 52.50 |
| 99.06 | 96.32 | 90.25 | 86.26 | 58.39 | 52.49 |
| 平均值/% | 99.14 | 96.52 | 90.16 | 86.15 | 58.50 | 52.66 |
| s/% | 0.094 | 0.17 | 0.11 | 0.11 | 0.18 | 0.17 |
| RSD/% | 0.095 | 0.18 | 0.12 | 0.12 | 0.31 | 0.32 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT90 | YT88 | YT61 | YT54 |
| 5北矿检测技术有限公司  样品结果测定/% | 99.53 | 96.80 | 90.25 | 86.81 | 58.75 | 53.33 |
| 99.44 | 96.87 | 90.37 | 86.38 | 58.80 | 52.93 |
| 99.08 | 96.93 | 90.33 | 86.42 | 58.96 | 52.99 |
| 99.43 | 96.34 | 89.72 | 86.18 | 58.69 | 53.05 |
| 99.51 | 96.57 | 89.95 | 86.40 | 58.89 | 52.83 |
| 99.33 | 96.93 | 89.87 | 86.18 | 58.95 | 53.25 |
| 99.25 | 96.40 | 90.16 | 86.45 | 58.50 | 52.79 |
| 平均值/% | 99.37 | 96.69 | 90.08 | 86.36 | 58.79 | 53.02 |
| s/% | 0.16 | 0.25 | 0.25 | 0.15 | 0.16 | 0.20 |
| RSD/% | 0.16 | 0.26 | 0.28 | 0.18 | 0.28 | 0.38 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT90 | YT88 | YT61 | YT54 |
| 6湖南柿竹园有色金属有限责任公司  样品结果测定/% | 98.98 | 96.51 | 90.48 | 86.00 | 58.43 | 52.79 |
| 99.37 | 96.93 | 89.84 | 86.42 | 58.57 | 52.97 |
| 99.24 | 96.78 | 90.02 | 86.54 | 58.69 | 52.79 |
| 99.28 | 96.68 | 90.17 | 86.48 | 58.59 | 52.91 |
| 99.30 | 96.41 | 90.14 | 86.13 | 58.47 | 52.87 |
| 99.11 | 96.91 | 90.36 | 86.29 | 58.53 | 52.83 |
| 99.28 | 96.84 | 90.30 | 86.36 | 58.79 | 52.89 |
| 99.19 | 96.50 | 90.10 | 86.35 | 58.45 | 52.80 |
| 98.95 | 96.51 | 90.26 | 86.35 | 58.57 | 52.72 |
| 99.05 | 96.63 | 89.75 | 86.24 | 58.67 | 52.86 |
| 99.30 | 96.43 | 90.27 | 86.17 | 58.55 | 52.77 |
| 平均值/% | 99.18 | 96.72 | 90.15 | 86.30 | 58.57 | 52.84 |
| s/% | 0.14 | 0.14 | 0.21 | 0.15 | 0.10 | 0.068 |
| RSD/% | 0.14 | 0.15 | 0.22 | 0.16 | 0.11 | 0.072 |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT90 | YT88 | YT61 | YT54 |
| 7中国有色桂林矿产地质研究院有限公司  样品结果测定/% | 99.18 | 96.55 | 90.19 | 85.96 | 58.47 | 52.75 |
| 99.18 | 96.61 | 90.11 | 85.95 | 58.43 | 52.98 |
| 99.15 | 96.44 | 89.98 | 86.00 | 58.36 | 52.86 |
| 99.01 | 96.80 | 90.02 | 86.06 | 58.70 | 52.63 |
| 99.20 | 96.75 | 90.22 | 86.15 | 58.55 | 53.02 |
| 99.23 | 96.48 | 90.08 | 86.04 | 58.45 | 52.80 |
| 99.17 | 96.48 | 90.17 | 85.90 | 58.69 | 52.66 |
| 平均值/% | 99.16 | 96.58 | 90.11 | 86.01 | 58.52 | 52.81 |
| s/% | 0.071 | 0.14 | 0.089 | 0.083 | 0.13 | 0.15 |
| RSD/% | 0.071 | 0.14 | 0.09 | 0.084 | 0.13 | 0.15 |

5.2 单元平均值y的计算

5.2.1单元平均值y见表12，单位为质量百分数（%）。

表12 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | YT99 | YT97 | YT90 | YT88 | YT61 | YT54 |
| 1 | 99.18 | 96.72 | 90.15 | 86.30 | 58.57 | 52.84 |
| 2 | 99.13 | 96.57 | 90.40 | 86.24 | 58.37 | 52.96 |
| 3 | 99.09 | 96.40 | 90.08 | 86.25 | 58.77 | 53.16 |
| 4 | 99.14 | 96.52 | 90.16 | 86.15 | 58.50 | 52.66 |
| 5 | 99.37 | 96.69 | 90.08 | 86.36 | 58.79 | 53.02 |
| 6 | 99.12 | 96.63 | 90.26 | 86.17 | 58.49 | 52.79 |
| 7 | 99.16 | 96.58 | 90.11 | 86.01 | 58.52 | 52.81 |
| 8 | 99.11 | 96.63 | 90.30 | 86.16 | 58.43 | 52.87 |

5.2.2 总数据的极差见表13，单位为质量百分数（%）

表13

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | YT99 | YT97 | YT90 | YT88 | YT61 | YT54 |
| 最大 | 99.53 | 96.93 | 90.52 | 86.61 | 59.02 | 53.36 |
| 最小 | 98.87 | 96.08 | 89.72 | 85.89 | 58.23 | 52.48 |
| 极差 | 0.66 | 0.85 | 0.80 | 0.72 | 0.79 | 0.88 |

5.3 标准差s的计算

标准差见表14，单位为百分数（%）。

表14 各实验标准差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 YT99 | 水平2 YT97 | 水平3 YT90 | 水平4 YT88 | 水平5 YT61 | 水平6 YT54 |
| 1 | 0.14 | 0.14 | 0.21 | 0.15 | 0.10 | 0.068 |
| 2 | 0.082 | 0.11 | 0.098 | 0.075 | 0.10 | 0.10 |
| 3 | 0.15 | 0.25 | 0.16 | 0.093 | 0.15 | 0.13 |
| 4 | 0.17 | 0.18 | 0.11 | 0.11 | 0.17 | 0.094 |
| 5 | 0.20 | 0.16 | 0.15 | 0.25 | 0.25 | 0.16 |
| 6 | 0.092 | 0.073 | 0.077 | 0.13 | 0.13 | 0.12 |
| 7 | 0.071 | 0.14 | 0.089 | 0.083 | 0.13 | 0.15 |

表15 全部实验室平均标准差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 YT99 | 水平2 YT97 | 水平3 YT90 | 水平4 YT88 | 水平5 YT61 | 水平6 YT54 |
| 标准差 | 0.093 | 0.11 | 0.12 | 0.11 | 0.15 | 0.17 |
| 平均值 | 99.16 | 96.59 | 90.19 | 86.20 | 58.56 | 52.89 |

5.4 一致性和离群值的检查

5.4.1 柯克伦检验

对n=6，p=7，科克伦检验5%临界值为0.397，1%临界值为0.466。

对水平1，实验室5的s最大，∑s2=0.13123， 检验统计量值=0.305

对水平2，实验室3的s最大，∑s2=0.17713， 检验统计量值=0.353

对水平3，实验室1的s最大，∑s2=0.12775， 检验统计量值=0.345

对水平4，实验室5的s最大，∑s2=0.13516， 检验统计量值=0.462

对水平5，实验室5的s最大，∑s2=0.15770， 检验统计量值=0.396

对水平6，实验室5的s最大，∑s2=0.10286， 检验统计量值=0.249

这表明，水平4出现歧离值（可以保留继续参加后续计算），没有离群值。

5.4.2 格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，结果见表16。没有单个的歧离值或离群值，在水平4中，测试结果为歧离值，此歧离值在分析中予以保留。

表16 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 单个高值 | 2.15 | 1.18 | 1.83 | 1.36 | 1.47 | 1.59 |
| 单个低值 | 0.86 | 1.73 | 0.83 | 1.82 | 1.33 | 1.35 |
| 两个高值 | 0.11 | 0.91 | 0.67 | 0.82 | 1.33 | 0.76 |
| 两个低值 | 0.54 | 0.64 | 0.58 | 0.55 | 0.53 | 0.59 |
| |  | | --- | | G临界值 | | | 当p=7时，格拉布斯检验  单值上5%临界值为2.020， 上1%临界值为2.189；  双值下5%临界值为0.0708，下1%临界值为0.0308。 | | | | | |

5.5 Sr、SR、R与r的计算

表17 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均值 | 99.14 | 96.59 | 90.18 | 86.21 | 58.57 | 52.89 |
| T1 | 6443.75 | 6954.94 | 6494.82 | 6206.88 | 4214.56 | 3807.09 |
| T2 | 638798.73 | 671822.68 | 585871.53 | 535075.06 | 246702.92 | 201306.04 |
| T3 | 65 | 72 | 72 | 72 | 72 | 72 |
| T4 | 631 | 680 | 680 | 680 | 680 | 680 |
| T5 | 0.65044 | 1.7306 | 1.5587 | 0.9569 | 1.2404 | 1.2540 |
| sr2 | 0.01121 | 0.02704 | 0.02436 | 0.01495 | 0.01938 | 0.01959 |
| sL2 | 0.00027 | 0.00646 | 0.01128 | 0.00832 | 0.01870 | 0.02015 |
| sR2 | 0.01094 | 0.03350 | 0.03564 | 0.02327 | 0.03808 | 0.03974 |
| sr | 0.1059 | 0.1644 | 0.1561 | 0.1223 | 0.1392 | 0.1400 |
| sR | 0.1066 | 0.1830 | 0.1888 | 0.1526 | 0.1951 | 0.1995 |
| r | 0.30 | 0.46 | 0.44 | 0.34 | 0.39 | 0.39 |
| R | 0.30 | 0.51 | 0.53 | 0.43 | 0.55 | 0.56 |

**四、标准水平分析**

本标准采用碘滴酸钾滴定法测定粗锡中锡的含量，操作简便，分析结果准确、可靠，分析设备成本低，便于推广应用，能够准满足现有的产品标准要求，有一定的实用性、前瞻性和创新性。

**五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准所规定的内容，完全满足相关国家法律、法规和强制性国家标准要求。

**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的建议**

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**八、废止现行有关标准的建议**

无

《粗锡化学分析方法 第1部分：锡量的测定》标准编制说明

2019-10