粗锡化学分析方法

第4部分：铋含量的测定 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

2020年7月

粗锡化学分析方法

第4部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

编制说明

# 工作简况

#### 1.立项目的

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。

#### 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4部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由广西中检检测技术服务有限公司和北矿检测技术有限公司分别负责起草方法1和方法2，项目计划编号为 2018-0552T-YS，完成时间为2020年。

#### 3. 项目编制工作组单位简介

本部分方法1：即火焰原子吸收光谱法，由广西中检检测技术服务有限公司起草，由西安汉唐分析检测有限公司、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、大冶有色设计研究院有限公司、紫金铜业有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司协助共同编制。

本部分方法2 Na2EDTA滴定法由北矿检测技术有限公司、云锡股份有限公司、大冶有色金属有限责任公司、国标（北京）检验认证有限公司、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、紫金铜业有限公司共同编制。

#### 3.1 **广西中检检测技术服务有限公司**

广西中检检测技术服务有限公司是中国认证集团广西有限公司的一级子公司，是广西公司的技术支撑，位于防城港市，下辖10个分实验室，经过多年的建设和发展，广西中检检测技术服务有限公司现在已发展成为设施设备完善，装备精良，具有相当规模的多学科、多工种，集应用研究、技术开发、分析测试为一体的现代分析测试机构，技术能力涵盖矿产品、食品、农产品、化工品、煤炭、石油、林化产品、环境监测、油液监测等领域。2016年6月，通过伦敦金属交易所（LME）评审，并成功入围全球十家指定检验机构名录，也是国内第二家指定的检测机构，是重金属精矿贸易国际仲裁机构之一，是目前西南地区规模最大的第三方综合性检测机构。

近年来承担市厅级以上科技项目达30余项，其中国家级项目3项，省部级项目5项；获得省部级科技进步奖5项；累计申请专利10项，其中授权实用新型专利6项；主持和参与国家级行业标准达70余项；发表论文60余篇。

该单位为本标准的参与起草单位，负责粗锡化学分析方法系列标准中第四部分铋的方法1的起草工作，具体负责该方法的制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作等；同时也参加其他方法的验证工作，及时准确地向起草单位提供试验数据，并提出有价值的意见和建议，在编制组中起到了重要作用。

#### 3.2 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。起草了方法粗锡中铋量的测定 Na2EDTA滴定法，并参加方法1粗锡中铋量的测定 火焰原子吸收光谱法的验证，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。

#### 3.3 西安汉唐分析检测有限公司

西安汉唐分析检测有限公司是西安汉唐分析检测有限公司（集团）下属的第三方检测机构。1965年成立至今，公司已在西安宝鸡两地三区建成标准化实验室，检测面积10000余平方米，设备200余台（套），设备资产上亿元。现有员工124名，其中技术人员70余名（教授8名，高级工程师32名，注册计量师10名）。公司是国内最大的钛合金检测机构、国内最全面的金属复合材料检测机构、国内唯一核电堆芯材料的检测机构、金属材料全领域检测机构。公司是中国有色金属工业西北质量监督检验中心、陕西省有色金属产品质量监督检验站、陕西省有色金属材料分析检测与评价中心、陕西省核工业用金属材料检测与评价服务平台、稀有金属检测信息化管理及共享平台、稀有金属材料安全评估与失效分析中心、工业（稀有金属）产品质量控制和技术评价实验室的主体单位，同时被国家质量监督检验检疫总局确定为钛及钛合金加工产品、铜及铜合金管材生产许可证检验机构实施单位，先后通过国家认证认可监督委员会（CMA）、中国合格评定国家认可委员会（CNAS）和国防科技工业实验室认可委员会（DILAC）认证，是由政府部门授权、具有法定第三方公正地位的产品质量检验机构。

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。

#### 3.4 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。

#### 3.5 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2 Na2EDTA滴定法测定粗锡中铋的含量，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 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。

#### 3.7 大冶有色设计研究院有限公司

大冶有色设计研究院有限公司作为冶炼企业和第三方实验室，共有在册职工191人，拥有长期从事化学分析工作的专业技术人员以及化学分析理论知识比较全面的技术团队，具有多年从事各种矿产资源分析的工作经验，有完成项目需要的先进分析检测设备100多台套，均主持起草和参与多项国家、行业标准，目前公司拥有专利授权54项，其中发明专利16项，实用新型38项。近年来，公司先后完成了科研项目百余个，每年平均提交分析检测数据80多万个。近年主持国际标准《铜铅锌精矿中砷的测定标准》、《铜铅锌精矿中镉的测定标准》起草工作，主持参加起草《银化学分析方法》、《银精矿化学分析法》、《铜精矿化学分析方法》等30余项国家和行业分析标准起草，其中《银化学分析方法》、《铜阳极泥化学分析方法》、《粗铜化学分析方法》荣获中国有色金属工业科学技术奖二等奖。公司被授予 “国际标准研制创新示范基地”和“省级文明单位称号”等荣誉称号。

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 紫金铜业有限公司

紫金铜业是紫金矿业集团全资子公司，2009年3月10日成立，2011年底建成，总投资80亿元，其中固定资产投资36亿元，厂区面积77万平方米。年产30万吨阴极铜、18吨黄金、400吨白银、80万吨硫酸及铂钯等稀贵金属，年产值200亿元以上。

公司坐落于蛟洋循环经济示范园区，是福建省金铜产业的主力企业，通过了质量、环境、职业健康安全、测量、能源管理体系“五标一体”认证，公司化验室通过了国家实验室认可和计量认证；生产的“紫金”牌阴极铜、在伦敦金属交易所（LME）、上海期货交易所注册；黄金和白银在伦敦金银市场协会（LBMA）、上海期货交易所、上海黄金交易所注册。近三年作为第一专利权人累计申请专利70余项，获得授权36项，其中发明专利3项；发表论文47篇；主持和参与制定国际、国家及行业标准30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。

#### 3.9 防城港市东途矿产检测有限公司

### 防城港市东途矿产检测有限公司（下称实验室）始建于2009年，是一家以矿产品检验检测为主要经营业务的第三方检测公司。实验室拥有CMA资质认定资质，并通过了CNAS实验室认可。实验室业务范围涵盖黑色金属矿、有色金属矿及金属材料等产品。目前，本实验室能够采用容量法、仪器分析法和火试金法等检测技术对10余种产品中的近40种元素（项目）进行分析。实验室以“准确及时，安全高效”为工作准则，精益求精、不断进取，竭诚为国内外客户提供优质的检验检测和技术咨询服务，争取超越客户期望，赢得客户的持续满意和信赖。

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。

#### 3.10 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。

#### 3.11 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。

#### 3.12 紫金矿业集团股份有限公司

紫金矿业集团股份有限公司是一家以金铜等金属矿产资源勘查和开发为主的大型跨国矿业集团。公司资产规模、营业收入和累计利税均超过1000 亿元，是中国矿业行业效益最好、控制金属矿产资源最多、最具竞争力的大型矿业公司之一。公司先后在香港H股（股票代码：2899）和上海A股（股票代码：601899）整体上市。公司位居2019年《福布斯》全球上市企业 2000 强第889位及其中的全球有色金属企业第10位、全球黄金企业第1位，位居2019年《财富》“中国500强”第87位。

公司主营的金、铜、锌资源储量和矿产品产量均已进入国内矿业行业前三甲。公司在国内14个省（区）和海外11个国家拥有重要矿业投资项目，包括福建紫金山金铜矿、黑龙江多宝山铜矿、巴布亚新几内亚波格拉金矿、刚果（金）科卢韦齐铜钴矿、塞尔维亚波尔铜矿、哥伦比亚武里蒂卡金矿等一批大型在产矿山，以及刚果（金）卡莫阿铜矿、塞尔维亚Timok铜金矿等世界级超大型高品位在建矿山，其中卡莫阿铜矿铜金属资源储量高达4369万吨，是非洲第一大、全球第四大铜矿。公司海外金、铜、锌资源储量和矿产品产量超过或接近集团总量的一半，利润贡献率在集团占比超过三分之一，成为中国在海外控制黄金和有色金属资源量、矿产品产量最多的企业之一。

公司坚持高质量可持续发展，以创新尤其是科技创新为核心竞争力，在地质勘查、湿法冶金、低品位难处理资源综合回收利用、大规模工程化开发等方面具有丰富的实践经验和行业领先的技术优势，独创“矿石流五环归一”工程管理模式，是全球为数不多的具有系统自主技术与工程管理能力的跨国矿业企业。公司将安全环保视作企业生存和发展的生命线，全面推进绿色矿山和生态文明建设，资源综合利用水平和能耗指标居行业领先地位。公司以“和谐创造财富，企业、员工、社会协调发展”为企业价值观，以“开发矿业、造福社会”为企业初心和使命，积极履行社会责任，先后三次荣获“中华慈善奖”。

公司积极响应国家“一带一路”倡议，坚持走创新发展之路，坚持国际化、项目大型化、资产证券化，致力于打造“高技术效益型特大国际矿业集团”，以优质矿物原料为中国及全球经济增长助力。

#### 3.13 富民薪冶工贸有限公司

富明薪冶工贸有限公司（简称云铜薪冶工贸）原昆明西科工贸有限公司是云南铜业股份有限公司的全资子公司，是云南省首批取得《云南省危险经营许可证》的企业。公司自主开发的“云铜西科法高砷铜冶炼烟尘处理新工艺”，实现了对云铜艾萨炉高砷铜冶炼烟尘的全流程有效处理，彻底解决了高砷烟尘环保治理的难题；同时，新工艺也对高砷烟尘中多种有价金属元素进行了高效的综合回收与利用，属于国家支持鼓励的发展循环经济及清洁生产的范畴，环保效益非常显著。公司主产品是1#电铅，同时有冰铜、富锡渣、铅阳极泥、亚硫酸铵溶液等副产品。多年来，公司技术中心本着“技术领先，自主创新、重点跨越、支撑发展、引领未来”的科技发展指导方针原则，以服务生产、满足市场需求和打造“铜冶炼烟尘综合回收示范基地”为宗旨，充分利用企业自身优势，开展有市场前景的新技术研究，以及新产品、新技术、新工艺的开发，为强化主业，优化产业结构，提高市场核心竞争力和可持续发展奠定产品、产业及技术基础，并于2018年8月通过昆明市知识产权试点企业认定。截止目前，公司现有授权专利27件，其中发明3件，实用新型24件。

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，广西中检检测技术服务有限公司和北矿检测技术有限公司就联合组建了《粗锡化学分析方法 第4部分：铋含量的测定》标准编制小组，由长期负责标准制修订的、具有丰富工作经验高工担任带头人，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，征集关于粗锡中铜的测定要求、测定范围、测定方法。

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铋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。

粗锡中铋的含量为0.02％～10.00%。其中铋含量为0.02％～4.00%的产品决定采用火焰原子吸收光谱法测定，铋含量为>4.00%～10.00%的产品决定采用Na2EDTA滴定法进行测定。两个方法简单、快速、干扰少，结果准确。

**4.2 工作会议情况**

**4.2.1 任务落实会**

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、广西中检检测技术服务有限公司、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、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，由西安汉唐分析检测有限公司、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、大冶有色设计研究院有限公司、紫金铜业有限公司、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。

#### 4.2.2 预审会

1. 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、广西中检检测技术服务有限公司、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、西安汉唐分析检测有限公司、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。其主要意见分别如下：

1.方法一：

1. 方法一的范围为由“0.02%~5.00%”修改为“0.02%~4.00%”。
2. 试剂中在所有的“ρ”后面加上“=”。
3. 将2.4试样的粒度规定统一为“锯取，锯屑粒度应不大于1.25 mm。”。
4. 2.5.4.1中将“再重复此步骤1~2次”修改为“重复此步骤2次”
5. 对表一中Bi的质量分数进行了重新分段，并对内容一致的单元格进行了合并。
6. 方法二
7. 将2.4试样的粒度规定统一为“锯取，锯屑粒度应不大于1.25 mm。”。
8. 规范化文本和编制说明。

会后，根据会议精神，标准编制小组对征求意见稿和编制说明进行了认真修改、补充、完善，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，能很好地满足产品检查的需要。

## 三、确定标准主要内容的论据

**1 方法1：火焰原子吸收光谱法主要内容**

查阅了大量的相关资料，从实验仪器普及程度及成本方面考虑并结合工作实际拟定了试验方案。通过实际试样和条件试验确定了测定范围、称样量、共存离子的影响等内容，确定了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。

主要内容包括以下方面：

#### **1.1仪器条件选择试验**

在不同的仪器参数条件下，测定铋标准溶液的吸光度，以确定仪器最佳的工作条件。

#### 1.1.1分析线的选择

固定燃烧器高度7.0mm、狭缝宽度0.2nm、乙炔流量1200mL/min，灯电流为3.0mA，选择不同的分析线，测量1.00，10.00 μg/mL铋标准溶液的吸光度，结果见表1。

## 表1 分析线的选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析线/nm | | 223.1 | 306.8 | 227.7 |
| 吸光度 | 1.00μg/mL | 0.0215 | 0.0115 | 0.0028 |
| 0.0214 | 0.0144 | 0.0015 |
| 0.0212 | 0.0138 | 0.0024 |
| 10.00μg/mL | 0.2220 | 0.0789 | 0.0174 |
| 0.2206 | 0.0758 | 0.0161 |
| 0.2188 | 0.0723 | 0.0145 |

根据表2可知，当以223.1nm作为分析线时，铋标准溶液的吸光度值最大，信号最稳定。此分析线为最灵敏线，也是铋元素的共振线，因此选择223.1nm作为分析线。

#### 1.1.2 灯电流的选择

固定燃烧器高度7.0mm、狭缝宽度0.2nm、乙炔流量1200mL/min，在223.1nm处，选择不同的灯电流，测量1.00，10.00 μg/mL铋标准溶液的吸光度，结果见表2。

## 表2 灯电流的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 灯电流/mA | | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 |
| 吸光度 | 1.00μg/mL | 0.0224 | 0.0219 | 0.0214 | 0.0206 | 0.0189 |
| 10.00μg/mL | 0.2395 | 0.2311 | 0.2205 | 0.2058 | 0.1926 |

灯电流过小，发射强度小，稳定性差、信噪比下降；灯电流过大时，光谱线变宽，甚至产生自吸，灵敏度下降，影响灯的寿命。当灯电流为3.0 mA 时，能满足光源稳定且有足够光输出的要求。综合考虑，最终试验选择灯电流3.0mA为试验灯电流。

#### 1.1.3 狭缝宽度的选择

固定燃烧器高度7.0mm、灯电流为3.0mA、乙炔流量1200mL/min，在223.1nm处，选择不同的狭缝，测量1.00，10.00 μg/mL铋标准溶液的吸光度结果见表3。

## 表3 狭缝宽度的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 狭缝/nm | | 0.2 | 0.5R | 0.5 | 1.0 |
| 吸光度 | 1.00μg/mL | 0.0214 | 0.0136 | 0.0146 | 0.0159 |
| 10.00μg/mL | 0.2205 | 0.1427 | 0.1560 | 0.1563 |

光谱通带是指单色器出射光谱所包含的波长范围。它由光栅线色散率的倒数（又称倒线色散率）和出射狭缝宽度所决定。调节出射狭缝的宽度可以影响光谱通带的范围。当狭缝宽度为0.2nm时，吸光度值最高，试验选择狭缝宽度为0.2nm。

#### 1.1.4 燃烧器高度的选择

固定狭缝宽度0.2nm、灯电流为3.0mA，乙炔流量1000mL/min，在223.1nm处，选择不同的燃烧器高度，测量1.00 μg/mL铋标准溶液的吸光度，结果见表4。

## 表4 燃烧器高度的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 燃烧器高度/mm | 5.0 | 6.0 | 7.0 | 8.0 | 9.0 | 10.0 |
| 吸光度 | 0.0098 | 0.0140 | 0.0214 | 0.0202 | 0.0188 | 0.0189 |

为了使空心阴极灯发射出的锐线光透过火焰中待测元素基态原子密度最大的区域，以得到最高的灵敏线和较低的检出限，对仪器的燃烧器高度进行调节。可见，当燃烧器高度为7.0mm时吸光度值最大，此时原子化效率最高，因此最终试验选择燃烧器高度为7.0mm。

#### 1.1.5 乙炔流量的选择

固定燃烧器高度7.0mm、狭缝宽度0.2nm、灯电流为3.0mA，在223.1nm处，选择不同的乙炔流量，测量1.00 μg/mL铋标准溶液的吸光度，结果见表5。

## 表5 乙炔流量的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 乙炔流/mL/min | 1000 | 1200 | 1500 | 2000 | 2500 |
| 吸光度 | 0.0184 | 0.0214 | 0.0294 | 0.0329 | 0.0217 |

燃助比影响火焰的性质，从而影响原子化，由于本型号的仪器其空气流量为固定值，可通过燃气流量变化选择燃助比。最终试验选择乙炔流量为1200mL/min。

#### 1.1.6最佳仪器条件

通过上述实验，确定铋测定的最佳仪器条件，结果见表6。

## 表6 最佳仪器条件

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长/nm | 乙炔流量/mL/min | 燃烧器高度/mm | 灯电流/mA | 狭逢宽度/nm |
| 223.1 | 1200 | 7.0 | 3.0 | 0.2 |

#### 1.2 仪器综合性能

#### 1.2.1 工作曲线线性

在选定的最佳工作条件下，以铋标准溶液浓度(μg/mL)为横坐标，测得吸光度的平均值为纵坐标，绘制工作曲线，见图1。试验证实：在223.1nm波长下，铋量在0~10.00µg/mL的浓度范围内符合朗伯比尔定律，如图1所示。回归方程A=k1C+k0=0.0219C-0.0007，相关系数0.9999。将工作曲线按浓度等分分成五段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比为，即灵敏度和工作曲线线性都满足要求。

## 表7 工作曲线

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Bi浓度/µg/mL | 0.00 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 |
| 吸光度值（AbS) | 0.0001 | 0.0204 | 0.0425 | 0.0867 | 0.1305 | 0.1760 | 0.2170 |

**图1 工作曲线**

#### 1.2.2 精密度

最高浓度与最低浓度标准溶液各测量11次，吸光度值见表8。其读数的标准偏差是最高浓度标准溶液吸光度平均值的0.88%和0.30%。（，）。即10.00 µg/mL及1.00µg/mL标准溶液的吸光度值精密度满足最小精密度要求。

**表8铋标准系列溶液的吸光度**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铋标液浓度  μg/mL | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 |
| 吸光度（A) | 0.0206 | 0.0428 | 0.0866 | 0.1333 | 0.1786 | 0.2182 |
| 0.0205 | 0.0423 | 0.0848 | 0.1302 | 0.1789 | 0.2164 |
| 0.0207 | 0.0418 | 0.0877 | 0.1291 | 0.1761 | 0.2139 |
| 0.0196 | 0.0423 | 0.0859 | 0.1282 | 0.1759 | 0.2164 |
| 0.0195 | 0.0438 | 0.0869 | 0.1291 | 0.1757 | 0.2161 |
| 0.0207 | 0.0417 | 0.0872 | 0.1292 | 0.1767 | 0.2186 |
| 0.0197 | 0.0418 | 0.0861 | 0.1289 | 0.1735 | 0.2208 |
| 0.021 | 0.0432 | 0.0861 | 0.1322 | 0.1756 | 0.2166 |
| 0.0212 | 0.0417 | 0.086 | 0.1314 | 0.1764 | 0.2176 |
| 0.0195 | 0.0431 | 0.0866 | 0.1316 | 0.1764 | 0.2185 |
| 0.0212 | 0.0421 | 0.0885 | 0.1319 | 0.173 | 0.2142 |
| 0.0206 | 0.0439 | 0.0882 | 0.1314 | 0.1755 | 0.2166 |
| 平均值 | 0.0204 | 0.0425 | 0.0867 | 0.1305 | 0.1760 | 0.2170 |
| 相对标准偏差 | 3.19 | 1.88 | 1.22 | 1.24 | 0.97 | 0.88 |
| 标准偏差 | 0.00065 | 0.00080 | 0.00106 | 0.00163 | 0.00170 | 0.00192 |

#### 1.2.3 检出限和测定下限

测定11次试剂空白溶液，计算标准偏差，以3倍的标准偏差为检出限，10倍的检出限为测定下限，结果见表9。数据显示，各元素的检出限均能满足方法中的最低浓度要求。

## 表9 方法检出限及测定下限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 空白溶液浓度值(µg/mL) | SD(µg/mL) | 检出限(µg/mL) | 测定下限(µg/mL) |
| 0.0001，-0.0010，-0.0007， 0.0015， 0.0019，0.0021， 0.0013，0.0009， 0.0008，0.0020，0.0019 | 0.0011 | 0.0033 | 0.033 |

#### 1.3 干扰试验

#### 1.3.1 共存元素

粗锡中主要存在元素有Sn、Pb、Cu、、Bi、Sb、Fe、As等元素。其中锡最高含量99%，铅最高含量40%，铜最高含量5%，铁最高含量6%，铋最高含量10%。对样品进行了X射线荧光光谱法分析，共存元素含量见表10。

## 表10：粗锡中的共存元素

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 含量% | | | | | | |
| 样品编号 | YT99 | YT97 | YT54 | YT92 | YT57 | YT84 | YT90 |
| 锡 | 91.67 | 88.20 | 42.66 | 79.87 | 46.34 | 74.06 | 76.51 |
| 铅 | 0.85 | 2.04 | 33.43 | 3.62 | 25.29 | 4.09 | 2.70 |
| 锑 | / | 0.40 | 2.14 | 1.51 | 4.78 | 3.96 | 0.65 |
| 铜 | 0.09 | 0.34 | 2.11 | 0.78 | 2.80 | 2.11 | 1.17 |
| 铋 | 0.01 | 0.14 | 0.69 | 0.95 | 2.13 | 3.30 | 4.08 |
| 磷 | 0.44 | 0.47 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.46 | 0.48 |
| 钙 | / | / | 0.23 | / | 0.19 | / | / |
| 银 | / | / | 0.06 | / | 0.04 | / | / |
| 镍 | / | 0.04 | 0.01 | 0.03 | / | / | 0.03 |
| 镁 | / | 0.13 | / | 0.11 | 0.11 | / | 0.11 |
| 铁 | / | 0.03 | / | 0.02 | / | 0.01 | 0.03 |
| 镉 | 0.06 | / | / | / | / | / | / |
| 砷 | / | / | / | 0.01 | / | 0.05 | / |

#### 1.3.2铋的干扰试验

#### （1）单元素的干扰

向100ml容量瓶中分别加入铋标准溶液，使其浓度为1.00 μg/mL的单元素标准溶液，通过在标准溶液中加入表11中浓度的基体元素进行干扰实验，浓度测定结果（已扣除基体空白）见表11。结果表明，粗锡中大部分共存元素不干扰铋的测定，但是大量的锡对铋的测定产生负干扰，因此溶样过程中需要把锡除尽。

## **表11 单元素干扰实验测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰 元素 | Sn | Pb | As | Cu | Fe | Sb | Ag | Au | Ni | Cd |
| 浓度（μg/mL） | 2000 | 1000 | 500 | 150 | 150 | 800 | 15 | 1.00 | 150 | 1.00 |
| 测定值 | 0.44 | 1.04 | 0.99 | 0.98 | 1.03 | 1.03 | 0.98 | 0.97 | 1.02 | 1.04 |

详细考察了锡对铋的干扰情况，通过向1.00μg/L铋溶液中加入不同量的锡，测定溶液中铋的浓度，其结果见表12，结果表明，随着锡的加入量增大，所产生的干扰逐级增大，400倍的锡对铋的测定不干扰。

## 表12 锡元素对铋元素的影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 锡加入量（μg/mL） | 4 | 20 | 40 | 80 | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 2000 |
| Bi测定值 | 1.00 | 1.04 | 1.06 | 1.05 | 1.03 | 0.97 | 0.87 | 0.81 | 0.78 | 0.44 |

为了消除样品中锡对低含量铋元素测定的干扰，在溶样过程中加入氢溴酸（2.4）除锡。为了验证氢溴酸的除锡效果能否完全消除锡的干扰，以锡粒（Sn含量为99.99%）作为试样，分别按照试验方法溶样后，每次加入5mL氢溴酸除锡，考察加入不同次数的氢溴酸除锡后锡的剩余量，平行做3次，结果见表13。

**表13 加入不同次数氢溴酸后锡的剩余量**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入氢溴酸次数 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 锡含量% | 33.62 | 3.024 | 0.024 | 0.005 |
| 17.17 | 0.893 | 0.021 | 0.005 |
| 23.29 | 3.242 | 0.024 | 0.009 |

试验表明，加入氢溴酸三次后，锡已经基本除尽，粗锡中铋样品的最低浓度为0.04%，而99.99%的锡经过加入三次混合酸后，锡的余量为0.02%，其含量为铋的0.02%/0.04%=0.5倍，而400倍的锡对铋的测定不干扰，因此通过溶样方法处理后，锡的干扰已经消除。由于不除尽，赶高氯酸会发生迸溅，因此加入HBr过程需要重复2~3次。

#### （2） 混合元素的干扰

向100ml容量瓶中分别加入铋标准溶液，使其浓度为1.00 μg/mL的单元素标准溶液，通过在标准溶液中加入表14中浓度的基体元素进行干扰实验，其中锡元素在溶样过程中已经除去，此处不予考虑，浓度测定结果（已扣除基体空白）见表15。结果表明，粗锡中共存元素不干扰铋的测定。

## **表14 混合离子干扰实验测定结果（单位：μg/mL）**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 待测元素 | 共存离子 | 测定值 |
| Bi | 500μg/mL Pb + 150 μg/mL Cu+150 μg/mL Sb+100 μg/mL Fe +150 μg/mL Ni+ 10 μg/mL As + 1 μg/mL Au | 1.01 |

实验结果表明：在±5%的误差允许范围内，上述离子加入量的条件下，共存离子对测定元素无干扰。

#### 1.4 酸度影响

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，见表15。

## 表15 介质的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 介质（%） | *φ*(HNO3)= 5% | *φ*(HNO3)= 10% | *φ*(HNO3)= 15% | *φ*(HNO3)= 20% |
| Abs | 0.0256 | 0.0252 | 0.0261 | 0.0252 |

从实验数据可以看出，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。

#### 1.5 溶解试验

分别采用不同的溶样方法对YT54，YT57，YT97三个试样进行分解，样品溶解后，沿杯壁加入10 mL硝酸（2.8），用少量水吹洗杯壁，加热煮沸使可溶性盐类溶解，取下，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。测定样品中铋的含量，结果见表16。

## 表16 试样分解试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 方法  名称 | 溶样方法 | 现象 | 结果（%） |
| 方案一 | 硝酸+盐酸+硫酸+氢溴酸  称取1.00 g试样置于250 mL烧杯中，加入15mL盐酸（2.2），5mL硝酸（2.3）、2mL硫酸（2.6），低温加热至试样溶解完全，加热至冒硫酸白烟，取下，冷却。沿杯壁加入5mL氢溴酸混合酸（2.4），加热至冒硫酸烟，取下，稍冷。重复此步骤2~3次，继续加热至硫酸烟冒尽，取下，冷却。 | 试样溶解完全，但YT54，YT57由于铅含量较高，产生大量的白色硫酸铅沉淀，YT97试样溶解完全，试液澄清。 | YT97:0.163 |
| YT54:0.97 |
| YT57:2.70 |
| 方案二 | 盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸+氢溴酸  称取1.00 g试样置于250 mL烧杯中，加入15mL盐酸（2.7），5mL硝酸（2.8）、2mL氢氟酸（2.1），2mL高氯酸（2.5），低温加热至试样溶解完全，加热至冒高氯酸白烟，取下，冷却。沿杯壁加入5mL氢溴酸混合酸（2.4），加热至冒高氯酸烟，取下，稍冷。重复此步骤2~3次，继续加热至高氯酸冒尽，取下，冷却。 | YT54,YT57，YT97试样溶解完全，试液澄清。 | YT97:0.165 |
| YT54:1.03 |
| YT57:2.91 |
| 方案三 | 硝酸+盐酸+高氯酸+氢溴酸  称取1.00 g试样置于250 mL烧杯中，加入15mL盐酸（2.7），5mL硝酸（2.8）、2mL高氯酸（2.5），低温加热至试样溶解完全，加热至冒高氯酸白烟，取下，冷却。沿杯壁加入5mL氢溴酸混合酸（2.4），加热至冒高氯酸烟，取下，稍冷。重复此步骤2~3次，继续加热至高氯酸冒尽，取下，冷却。 | YT54,YT57，YT97试样溶解完全，试液澄清。 | YT97:0.165 |
| YT54:1.05 |
| YT57:2.88 |

方案一中样品用盐酸-硝酸-硫酸进行溶样，试样溶解完全，但YT54，YT57由于铅含量较高，产生大量的白色硫酸铅沉淀，虽然可以通过过滤将硫酸铅分离，但沉淀会对铋产生少量的吸附，导致结果偏低。YT97试样溶解完全，无残渣，试液澄清。案二采用、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸进行溶样，YT54,YT57，YT97试样溶解完全，无残渣，试液澄清。加入氢氟酸的目的是为了使溶解试样中的硅等元素，但方案三没有加入氢氟酸可将样品充分溶解，且对样品进行X射线荧光光谱法分析时粗锡中硅含量极低，因此溶样过程中不需要加入氢氟酸。方案三采用盐酸-硝酸-高氯酸-氢溴酸溶解样品，试样溶解完全，无残渣，试液澄清，因此本方法采用方案三进行溶样。

#### 1.6 回收率试验

选取YT97，YT54试样，加入一定量的铋标准溶液，按照本方法进行加标回收实验，分析结果见表17。

## 表17 加标回收试验分析结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素及样品 | | 称样量/g | 元素含量/% | 样品含量/μg | 加入量/μg | 测得量/μg | 回收率/% |
| Bi | YT97 | 1.0065 | 0.165 | 1660.73 | 1500 | 3195 | 102.29 |
| 1.0250 | 1691.25 | 3230 | 102.58 |
| 1.0005 | 1650.83 | 2500 | 4065 | 96.57 |
| 1.0015 | 1652.48 | 4055 | 96.10 |
| YT54 | 0.9930 | 1.05 | 10426.50 | 5000 | 15310 | 97.67 |
| 1.0030 | 10531.50 | 15520 | 99.77 |
| 1.0895 | 11439.75 | 10000 | 21273 | 98.33 |
| 0.9195 | 9654.75 | 19645 | 99.90 |

由表17可见，加标回收率介于96.10%-102.58%之间，表明该方法的回收效果较好。

#### 1.7方法准确性试验

按照本方法进行溶样，所得的溶液分别用火焰原子吸收光谱仪(AAS)与电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)进行测定，其结果见表18。

## 表18本方法与ICP-AES法结果对比

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试样 | 本法结果平均值/% | ICP-AES法结果平均值/% |
| YT99 | 0.0232 | 0.0234 |
| YT97 | 0.159 | 0.169 |
| YT92 | 1.038 | 1.071 |
| YT57 | 2.880 | 2.867 |
| YT84 | 3.867 | 3.924 |

根据表18对比可知，本法测定结果与ICP-AES法测定结果一致性好，说明本方法具有较好的准确性。

#### 1.8方法重复性试验

对6个粗锡样品进行了11次独立测定，测定结果见表19。

## 表19方法重复性数据 （单位：%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编试样号 | YT99 | YT97 | YT92 | YT57 | YT84 |
| Bi含量（%） | 0.0225 | 0.159 | 1.033 | 2.885 | 3.804 |
| 0.0226 | 0.16 | 1.052 | 2.829 | 3.881 |
| 0.0249 | 0.165 | 1.079 | 2.926 | 3.844 |
| 0.0234 | 0.165 | 1.039 | 2.954 | 3.981 |
| 0.0220 | 0.157 | 1.0302 | 2.836 | 3.846 |
| 0.0220 | 0.156 | 1.049 | 2.896 | 3.863 |
| 0.0230 | 0.158 | 1.028 | 2.832 | 3.812 |
| 0.0241 | 0.158 | 1.046 | 2.836 | 3.807 |
| 0.0234 | 0.156 | 1.037 | 2.927 | 3.984 |
| 0.0227 | 0.163 | 1.027 | 2.894 | 3.834 |
| 0.0244 | 0.156 | 1.001 | 2.861 | 3.882 |
| 平均值（%） | 0.0232 | 0.159 | 1.038 | 2.880 | 3.867 |
| SD | 0.0010 | 0.0035 | 0.0193 | 0.0441 | 0.0631 |
| RSD（%） | 4.15 | 2.18 | 1.86 | 1.53 | 1.63 |

由表19可见，结果的相对标准偏差在1.53%~4.15%之间，精密度符合要求。

## **3.2 方法2：Na2EDTA滴定法标准编制依据**

#### 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。

#### 2 实验结果及讨论

#### 2.1滴定条件的选择

#### 2.1.1 酸度条件

取10mg铋标准溶液，分别在pH为1.0、1.5、1.7、2.0、2.5，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定铋的含量，试验结果见下表20。

表20 酸度对Na2EDTA滴定铋的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH值 | 1.0 | 1.5 | 1.7 | 2.0 | 2.5 |
| 铋标准加入量/mg | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| 测得铋量/mg | 9.56 | 9.98 | 10.01 | 9.92 | 9.85 |
| 滴定现象 | 开始溶液为橘黄色，滴定至黄色，颜色变化不敏锐，终点突跃不明显 | 开始溶液为红色，滴定至黄色，颜色变化很敏锐，终点突跃很明显 | 开始溶液为红色，滴定至黄色，颜色变化很敏锐，终点突跃很明显 | 开始溶液为红色，滴定至黄色，颜色变化敏锐，终点突跃较明显 | 开始溶液为暗红色，滴定至黄色，颜色变化不太敏锐，终点突跃不太明显 |

由以上试验可知，选择pH值在1.5~1.7，试验结果理想，颜色变化敏锐，终点突跃明显，因此本方法选择调节溶液pH值1.5~1.7滴定铋。

#### 2.1.2 硫脲用量

加入硫脲不仅可以掩蔽铜，还与铋生成黄色的络合物，增加了溶液稳定性。移取10.00mg铋标准溶液，加入10.00mg铜，分别加入不同量的硫脲饱和溶液，按照实验方法测定铋量，结果见表21。

表21 硫脲饱和溶液加入量对铋测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫脲饱和溶液加入量/mL | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 实验现象 | 加入硫脲溶液浅黄色 | 加入硫脲溶液黄色稍微加深 | 加入硫脲溶液深黄色 | 加入硫脲溶液深黄色 | 加入硫脲溶液深黄色 |
| 终点突变的情况 | 不敏锐 | 较敏锐 | 敏锐 | 敏锐 | 敏锐 |
| 测得铋量/mg | 9.75 | 9.88 | 10.01 | 10.03 | 9.98 |

由表2可见，硫脲饱和溶液加入量在大于5mL时，铋的测定结果满足要求。本方法选择硫脲加入量为5mL。

#### 2.1.3 抗坏血酸用量

Na2EDTA与三价铁的络合常数是25.1，而与二价铁的络合常数是14.32，通常采用加入抗坏血酸将溶液中的三价铁还原为二价铁，来消除三价铁对铋测定的影响。移取10.00mg铋标准溶液，加入15.00mg铁溶液，按照实验方法进行测定，结果见表22。

表22 抗坏血酸用量对铋测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 抗坏血酸用量/g | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| 铋测定值/mg | 12.19 | 10.04 | 10.02 | 10.03 | 9.98 |

由此可知，当溶液中含有铁，如果不加抗坏血酸，铋的测定结果偏高，加入抗坏血酸用量为0.1~0.4g时，均可消除铁对铋的测定的影响，本实验选定加入量为0.2g。

#### 2.1.4 酒石酸溶液用量

溶液中的锑可以加酒石酸络合，移取10.00mg铋标准溶液，加入5.00mg锑，按照实验方法进行测定，结果见表23。

表23酒石酸用量对锑测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酒石酸溶液加入量/mL | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 铋测定量/mg | 10.25 | 10.05 | 10.01 | 10.06 | 9.99 |

试验表明：酒石酸的用量 3~10mL时，铋的测定结果满足要求。本方法选择酒石酸加入量为5mL。

#### 2.2溶样方式

#### 2.2.1主要成分

对粗锡中各元素含量进行调查，其主要成分列于表24。粗锡中元素主要有锡、铅、铜、锑、铁、砷、银、金、铟、镍、镉等。

表24粗锡中主要成分及其范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 范围（%） | 元素 | 范围（%） |
| Sn | 55.00~99.00 | Ag | 20.0g/t~5000g/t |
| Pb | 0.15~40.00 | Au | 1.0g/t~300.0g/t |
| Cu | 0.08~5.00 | In | 0.005~0.10 |
| Sb | 0.07~15.00 | Ni | 0.008~1.70 |
| Fe | 0.05~6.00 | Cd | 0.005~0.15 |
| As | 0.05~5.00 |  |  |

#### 2.2.1溶样方式选择

对粗锡样品，分别采用不同的溶解方法进行试验，其溶解情况列如下。

方法1盐酸+硝酸+高氯酸：以盐酸和硝酸溶解样品，样品可以溶解完全，加高氯酸冒大烟，此时固形物较多有迸溅现象，加入硝酸溶解样品，生成大量白色沉淀，这是因为样品中的锡与硝酸反应生成白色沉淀β锡酸。

方法2盐酸+硝酸+高氯酸+氢溴酸：以盐酸和硝酸溶解样品，样品可以溶解完全，加高氯酸冒大烟，此时固形物较多有迸溅现象，加入盐酸和氢溴酸低温溶解挥发除锡，共挥发三次氢溴酸（在前两次特别是第一次在溶液蒸至小体积时，固形物依然较多会有迸溅现象），升温冒高氯酸烟除去盐酸和氢溴酸，加入硝酸使铋溶解，样品基本澄清。

方法3盐酸+氢溴酸+高氯酸：先以稀盐酸溶解部分锡，加入氢溴酸继续溶解和挥发除锡，共挥发三次氢溴酸，加高氯酸升温冒大烟除去盐酸和氢溴酸，加入硝酸使铋溶解，样品澄清。

三个方法比较：方法1溶液含有大量沉淀，无法滴定铋；方法2处理时间耗时较长，因为盐酸和硝酸溶解样品后，还要冒高氯酸烟除硝酸，再加入盐酸和氢溴酸除锡、锑、砷等，而且在处理过程中有迸溅现象；方法3直接以稀盐酸溶解部分锡，加入氢溴酸挥发除锡，相对方法2处理时间缩短，溶液最后溶解澄清。因此方法3是样品最佳处理方法。

表25 氢溴酸挥发次数对测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 处理方式 | 实验现象 | 锡，锑，砷残留量 |
| 挥发一次氢溴酸 | 溶液含有大量白色沉淀，无法滴定。 | / |
| 挥发两次氢溴酸 | YT90溶液澄清 | YT90溶液残留1.86mg锡；0.52mg锑；0.02mg砷。 |
| YT88溶液有少许白色沉淀 | YT88溶液残留3.65mg锡；0.88mg锑；0.01mg砷。  白色沉淀过滤后碱熔测定含14.41mg锡；8.96mg锑。 |
| YT58溶液有较多白色沉淀 | YT58溶液残留4.61mg锡；1.34mg锑；0.01mg砷。  白色沉淀过滤后碱熔测定含51.42mg锡；38.56mg锑。 |
| 挥发三次氢溴酸 | 溶液均澄清无沉淀 | YT90溶液残留0.03mg锡；0.09mg锑；0mg砷。 |
| YT88溶液残留0.02mg锡；0.08mg锑；0mg砷。 |
| YT58溶液残留0.03mg锡；0.08mg锑；0mg砷。 |

试验表明：挥发一次氢溴酸，还残留大量锡、锑，无法滴定；挥发两次氢溴酸，部分样品仍然残留较高的锡、锑；挥发三次氢溴酸，锡、锑基本上可以除完全。因此样品处理需要挥发三次氢溴酸。

#### 2.3 共存元素的干扰

#### 2.3.1 单元素的影响

粗锡中的锡、锑、砷在溶样过程中绝大部分已挥发除去。滴定时，铜通过硫脲掩蔽，铁采用抗坏血酸还原，残留锑通过酒石酸络合，按分析步骤进行了共存元素对10.00mg铋、25.00mg铋测定的影响实验，结果见表26。

表26共存单元素对铋测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素及加入量 | | 铋测定量/mg | |
| 共存元素 | 加入量/mg | 加入10.00mg铋 | 加入25.00mg铋 |
| Sn | 5 | 9.98 | 24.95 |
| Pb | 100 | 9.97 | 25.04 |
| Cu | 10 | 10.01 | 24.97 |
| Sb | 5 | 10.01 | 25.00 |
| Fe | 15 | 10.02 | 25.03 |
| As | 5 | 10.00 | 25.05 |
| Ag | 2 | 9.96 | 24.95 |
| Au | 0.5 | 9.99 | 24.96 |
| In | 0.3 | 10.16 | 25.20 |
| Ni | 5 | 10.06 | 25.07 |
| Cd | 0.5 | 10.01 | 25.02 |

试验结果表明，上述单元素对铋的测定没有影响。

#### 2.3.2 混合共存元素的影响

试验了混合共存元素对10.00mg铋、25.00mg铋的测定影响，实验结果见表27。

表27 混合干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铋加入量/mg | 共存元素加入量/mg | 铋测定值/mg |
| 10.00 | Sn5、Pb100、Cu10、Sb5、Fe15、As5、Ag2、Au0.5、In0.3、Ni5、Cd0.5 | 9.94 |
| 25.00 | Sn5、Pb100、Cu10、Sb5、Fe15、As5、Ag2、Au0.5、In0.3、Ni5、Cd0.5 | 24.93 |

试验结果表明，上述混合共存元素对铋的测定基本没有影响。

#### 2.4 精密度实验

按拟定分析方法分别对3个样品进行了11次平行测定，结果见表28。（YT61样品预估值8.2%，实际测定值9.3%，与YT58值非常接近，因此不用此样品）。

表28 精密度实验数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 铋的质量分数/% | | | | | | 平均值/% | RSD/% |
| YT90 | 4.44 | 4.55 | 4.65 | 4.56 | 4.48 | 4.52 | 4.54 | 1.40 |
| 4.61 | 4.57 | 4.51 | 4.60 | 4.48 |  |
| YT88 | 6.17 | 6.19 | 6.32 | 6.31 | 6.30 | 6.24 | 6.29 | 1.16 |
| 6.26 | 6.40 | 6.35 | 6.38 | 6.31 |  |
| YT58 | 9.46 | 9.61 | 9.49 | 9.32 | 9.45 | 9.38 | 9.44 | 0.97 |
| 9.31 | 9.37 | 9.50 | 9.52 | 9.48 |  |

#### 2.5 加标回收率实验

考察方法的回收率，准确称取1.0000g样品，分别加入不同量的铋，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29。

表29 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 |

由表12可知，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。

#### 2.6 方法比对试验

将Na2EDTA滴定法结果与ICP法测定结果进行了对比，结果如表30。试验表明，滴定法与ICP法测定结果基本一致。

表30 方法比对试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品名称 | 滴定法测定结果（平均值）% | ICP法测定结果（两次平行测定）% |
| YT90 | 4.54 | 4.51 4.47 |
| YT88 | 6.29 | 6.33 6.38 |
| YT88 | 9.44 | 9.46 9.42 |

#### 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31），方法2 中8个实验室对3个水平的样品进行试验（表32）.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31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 | 西安汉唐分析检测有限公司 |
| 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 | 大冶有色设计研究院有限公司 |
| 7 | 紫金铜业有限公司 |
| 8 | 防城港市东途矿产检测有限公司 |

## 表32 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33、表34采用线性内插法求得。

## 表33火焰原子吸收光谱法重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| wBi/ % | 0.023 | 0.16 | 1.03 | 2.33 | 3.84 |
| r / % | 0.003 | 0.01 | 0.04 | 0.09 | 0.14 |

## 表34 Na2EDTA滴定法重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Bi/% | 4.51 | 6.25 | 9.43 |
| *r*/% | 0.15 | 0.18 | 0.24 |

#### 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35、表36数据采用线性内插法得。

## 表35火焰原子吸收光谱法再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| wBi/% | 0.023 | 0.16 | 1.03 | 2.33 | 3.84 |
| R / % | 0.005 | 0.01 | 0.05 | 0.15 | 0.23 |

## 表36 Na2EDTA滴定法再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*Bi/ % | 4.51 | 6.28 | 9.43 |
| *R*/% | 0.193 | 0.258 | 0.332 |

**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

## 1 背景

为了确定《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》测定方法的重复性与再现性，7个实验室对6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。

## 2 各实验室的实验数据

## 表1 数据及统计结果（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | |
| 广西中检检测技术服务有限公司  （1） | 西安汉唐分析检测有限公司（2） | 云南锡业股份有限公司冶炼分公司（3） | 北矿检测技术有限公司（4） | 防城港市东途矿产检测有限公司（5） | 大冶有色设计研究院有限公司(6) | 紫金铜业有限公司（7） | 昆明冶金研究院(8) |
| Bi | YT99 | 0.0220 | 0.0224 | 0.023（\*） | 0.020 | 0.0218 | 0.0186 | 0.0219 | 0.022 |
| 0.0220 | 0.0224 | 0.024（\*） | 0.021 | 0.0222 | 0.0196 | 0.0220 | 0.022 |
| 0.0225 | 0.0225 | 0.024（\*） | 0.022 | 0.0222 | 0.0198 | 0.0220 | 0.022 |
| 0.0226 | 0.0226 | 0.024（\*） | 0.023 | 0.0225 | 0.0203 | 0.0221 | 0.022 |
| 0.0227 | 0.0227 | 0.025（\*） | 0.023 | 0.0227 | 0.0204 | 0.0223 | 0.022 |
| 0.023 | 0.0235 | 0.025（\*） | 0.023 | 0.0228 | 0.0208 | 0.0223 | 0.023 |
| 0.0234 | 0.0235 | 0.025（\*） | 0.025 | 0.0229 | 0.0209 | 0.0225 | 0.023 |
| 0.0234 | 0.0238 | 0.026（\*） |  |  |  |  | 0.023 |
| 0.0241 | 0.0240 | 0.026（\*） |  |  |  |  |  |
| 0.0244 | 0.0245 | 0.026（\*） |  |  |  |  |  |
| 0.0249 | 0.0248 | 0.028（\*） |  |  |  |  |  |
| 平均值 | 0.0232 | 0.0233 | 0.0251 | 0.0224 | 0.0224 | 0.0201 | 0.0222 | 0.0224 |
| RSD（%） | 4.15 | 3.74 | 5.48 | 7.22 | 1.76 | 3.99 | 0.97 | 2.31 |
| Bi | YT97 | 0.156 | 0.158 | 0.150 | 0.12（\*） | 0.151 | 0.159 | 0.149 | 0.15 |
| 0.156 | 0.154 | 0.153 | 0.12 （\*） | 0.155 | 0.159 | 0.155 | 0.15 |
| 0.156 | 0.156 | 0.155 | 0.12 （\*） | 0.158 | 0.160 | 0.155 | 0.15 |
| 0.157 | 0.156 | 0.155 | 0.13（\*） | 0.159 | 0.161 | 0.155 | 0.15 |
| 0.158 | 0.157 | 0.157 | 0.13 （\*） | 0.159 | 0.162 | 0.156 | 0.15 |
| 0.158 | 0.158 | 0.158 | 0.13 （\*） | 0.163 | 0.166 | 0.156 | 0.16 |
| 0.159 | 0.159 | 0.158 | 0.13（\*） | 0.163 | 0.168 | 0.157 | 0.16 |
| 0.16 | 0.160 | 0.158 |  |  |  |  | 0.16 |
| 0.163 | 0.161 | 0.159 |  |  |  |  |  |
| 0.165 | 0.162 | 0.159 |  |  |  |  |  |
| 0.165 | 0.166 | 0.166 （\*） |  |  |  |  |  |
| 平均值 | 0.159 | 0.159 | 0.157 | 0.126 | 0.158 | 0.162 | 0.155 | 0.154 |
| RSD（%） | 2.18 | 2.10 | 2.59 | 4.25 | 2.70 | 2.18 | 1.70 | 3.37 |
| Bi | YT92 | 1.001 | 1.035 | 1.020 | 0.85 （\*） | 1.000 | 1.004 | 1.000 | 0.96 |
| 1.027 | 1.016 | 1.022 | 0.87 （\*） | 1.002 | 1.015 | 1.002 | 0.95 |
| 1.028 | 1.024 | 1.030 | 0.88（\*） | 1.012 | 1.029 | 1.002 | 0.96 |
| 1.0302 | 1.029 | 1.032 | 0.90 （\*） | 1.019 | 1.034 | 1.010 | 0.96 |
| 1.033 | 1.031 | 1.034 | 0.91 （\*） | 1.021 | 1.037 | 1.028 | 0.97 |
| 1.037 | 1.034 | 1.042 | 0.92 （\*） | 1.029 | 1.037 | 1.029 | 0.99 |
| 1.039 | 1.035 | 1.045 | 0.96 （\*） | 1.031 | 1.040 | 1.03 | 0.99 |
| 1.046 | 1.036 | 1.057 |  |  |  |  | 0.99 |
| 1.049 | 1.045 | 1.059 |  |  |  |  |  |
| 1.052 | 1.050 | 1.066 |  |  |  |  |  |
| 1.079 | 1.078 | 1.067 |  |  |  |  |  |
| 平均值 | 1.038 | 1.038 | 1.043 | 0.899 | 1.016 | 1.028 | 1.014 | 0.971 |
| RSD（%） | 1.86 | 1.57 | 1.63 | 4.03 | 1.20 | 1.31 | 1.38 | 1.69 |
| Bi | YT57 | 2.829 | 2.825 | 2.768 | 2.65（\*） | 2.821 | 2.776 | 2.852 | 2.74 |
| 2.832 | 2.835 | 2.824 | 2.68 （\*） | 2.823 | 2.778 | 2.865 | 2.75 |
| 2.836 | 2.835 | 2.829 | 2.70 （\*） | 2.827 | 2.779 | 2.870 | 2.78 |
| 2.836 | 2.853 | 2.832 | 2.71 （\*） | 2.829 | 2.812 | 2.885 | 2.78 |
| 2.861 | 2.875 | 2.851 | 2.73 （\*） | 2.836 | 2.871 | 2.888 | 2.78 |
| 2.885 | 2.886 | 2.870 | 2.74 （\*） | 2.838 | 2.895 | 2.889 | 2.79 |
| 2.894 | 2.886 | 2.880 | 2.75 （\*） | 2.857 | 2.898 | 2.890 | 2.80 |
| 2.896 | 2.898 | 2.919 |  |  |  |  | 2.82 |
| 2.926 | 2.926 | 2.939 |  |  |  |  |  |
| 2.927 | 2.932 | 2.952 |  |  |  |  |  |
| 2.954 | 2.949 | 2.954 |  |  |  |  |  |
| 平均值 | 2.880 | 2.882 | 2.874 | 2.709 | 2.833 | 2.830 | 2.877 | 2.780 |
| RSD（%） | 1.53 | 1.46 | 2.11 | 1.30 | 0.43 | 1.99 | 0.51 | 0.92 |
| Bi | YT84 | 3.804 | 3.821 | 3.833 | 3.61 | 3.859 | 3.652 | 3.812 | 3.65 |
| 3.807 | 3.806 | 3.833 | 3.62 | 3.900 | 3.691 | 3.819 | 3.69 |
| 3.812 | 3.815 | 3.840 | 3.65 | 3.902 | 3.734 | 3.839 | 3.69 |
| 3.834 | 3.824 | 3.856 | 3.68 | 3.916 | 3.776 | 3.841 | 3.72 |
| 3.844 | 3.846 | 3.860 | 3.70 | 3.924 | 3.812 | 3.845 | 3.72 |
| 3.846 | 3.864 | 3.869 | 3.74 | 3.942 | 3.825 | 3.861 | 3.74 |
| 3.863 | 3.864 | 3.876 | 3.78 | 3.946 | 3.854 | 3.885 | 3.75 |
| 3.881 | 3.889 | 3.927 |  |  |  |  | 3.77 |
| 3.882 | 3.890 | 3.929 |  |  |  |  |  |
| 3.981 | 3.935 | 3.974 |  |  |  |  |  |
| 3.984 | 3.975 | 3.992 |  |  |  |  |  |
| 平均值 | 3.867 | 3.866 | 3.890 | 3.683 | 3.913 | 3.763 | 3.843 | 3.716 |
| RSD（%） | 1.63 | 1.37 | 1.46 | 1.69 | 0.76 | 1.97 | 0.64 | 1.04 |

## 3 一致性和离群值的检查

## 3.1 格拉布斯检验

3.1.1 对每家数据进行格拉布斯检验

分别对每一家的每一个水平样进行格拉布斯检验，查表，n=11，a=0.05时临界值为2.355，a=0.01时舍临界值为2.564；n=7，a=0.05时临界值为2.020，a=0.01时舍临界值为2.139；根据国家标准GB/T6379.2-2004规定，检验统计量大于5%临界值时，为统计歧离值，仍参与后续计算，不需要舍弃，歧离值在表中用“\*”标出；检验统计量大于1%临界值时，为统计离群值，需要舍弃，异常值在表中用“\*\*”标出；数据统计发现，云南锡业股份有限公司冶炼分公司的水平2的Gmax值为2.490，大于5%临界值2.355，小于1%临界值2.564，为统计歧离值，仍然参与后续计算。对剩下数据进行格拉布斯检验，符合要求。

表2 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 格拉布斯检验最大值与最小值 | | 试样编号 | | | | | | | | | | | | | |
| 水平1 | | | 水平2 | | | 水平3 | | | 水平4 | | | 水平5 | |
| Gmin | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | | Gmax |
| 实验室 | 1 | 1.230 | 1.788 | 0.969 | | 1.623 | 1.929 | | 2.105 | 1.149 | | 1.688 | 1.000 | | 1.854 |
| 2 | 1.074 | 1.678 | 0.245 | | 2.149 | 0.157 | | 2.490 | 1.348 | | 1.594 | 0.853 | | 2.049 |
| 3 | 1.521 | 2.116 | 1.746 | | 2.194 | 1.355 | | 1.403 | 1.752 | | 1.312 | 1.005 | | 1.804 |
| 4 | 1.501 | 1.589 | 1.069 | | 0.802 | 1.340 | | 1.694 | 1.658 | | 1.173 | 1.168 | | 1.557 |
| 5 | 1.627 | 1.157 | 1.706 | | 1.104 | 1.333 | | 1.204 | 0.977 | | 1.953 | 1.813 | | 1.124 |
| 6 | 1.822 | 1.054 | 0.890 | | 1.658 | 1.782 | | 0.891 | 0.955 | | 1.209 | 1.502 | | 1.221 |
| 7 | 1.196 | 1.595 | 2.175 | | 0.870 | 1.031 | | 1.112 | 1.688 | | 0.878 | 1.263 | | 1.697 |
| 8 | 0.725 | 1.208 | 0.725 | | 1.208 | 0.685 | | 1.142 | 1.560 | | 1.560 | 1.720 | | 1.395 |

3.1.2对7个实验室的平均值进行格拉布斯检验，结果见表3：

## 表3 对各家平均值进行格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 | 0.0230 | 0.154 | 1.006 | 2.833 | 3.818 |
| 均值的标准差 | 0.0014 | 0.0116 | 0.049 | 0.0615 | 0.0854 |
| 最大均值 | 0.0250 | 0.162 | 1.043 | 2.882 | 3.913 |
| 最小均值 | 0.0200 | 0.126 | 0.899 | 2.709 | 3.683 |
| Gmax实验室 | 3 | 6 | 3 | 1 | 5 |
| Gmax | 1.429 | 0.690 | 0.755 | 0.797 | 1.112 |
| Gmax实验室 | 6 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Gmin | 2.143 | 2.414 | 2.184 | 2.016 | 1.581 |

查表p=8时a=0.05时临界值为2.032，a=0.01时舍临界值为2.220，数据统计发现，北矿检测技术有限公司的水平2，水平3，水平4的T值分别为2.154、2.196、2.219，大于5%临界值2.032，小于1%临界值2.120，为统计歧离值，仍然参与后续计算。对剩下数据进行格拉布斯检验，符合要求。

## 3.2柯克伦检验

表3柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 3 | 5 | 1 | 3 | 6 |
| Smax值 | 0.000001790 | 0.00001824 | 0.0003739 | 0.003684 | 0.005507 |
| ∑S2 | 0.000004685 | 0.000132 | 0.003038 | 0.012856 | 0.022362 |
| C | 0.404 | 0.215 | 0.123 | 0.287 | 0.246 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | Y | N | N | N | N |

查表n=7, p=8时，柯克伦检验5%临界值为0.3362，1%临界值为0.3992；各统计量见表3，数据统计发现，云南锡业股份有限公司冶炼分公司的水平1的T值为0.382，大于5%临界值0.3362，小于1%的临界值0.3992，为统计歧离值，仍然参与后续计算。对剩下数据进行柯克伦检验，符合要求。

## 3.4 Sr、SR、R与r的计算

## 表4 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 平均值 | 0.023 | 0.15 | 1.01 | 2.38 | 3.83 |
| T1 | 1.58 | 10.66 | 69.78 | 164.27 | 264.00 |
| T2 | 0.036 | 1.655 | 70.698 | 556.810 | 1010.50 |
| T3 | 69 | 69 | 69 | 69 | 69 |
| T4 | 623 | 623 | 623 | 623 | 623 |
| T5 | 0.0000583 | 0.0009817 | 0.022213 | 0.089636 | 0.17564 |
| sr2 | 0.0000009 | 0.0000155 | 0.0003525 | 0.0014457 | 0.002833 |
| sL2 | 0.0000020 | 0.0001142 | 0.0021792 | 0.0024200 | 0.0067237 |
| sR2 | 0.0000029 | 0.0001298 | 0.0025318 | 0.0038657 | 0.009557 |
| sr | 0.0009705 | 0.00395 | 0.01878 | 0.0380 | 0.0532 |
| sR | 0.001721 | 0.01140 | 0.0503 | 0.0622 | 0.0978 |
| r | 0.0027 | 0.011 | 0.053 | 0.11 | 0.15 |
| R | 0.0049 | 0.032 | 0.142 | 0.18 | 0.28 |

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1-3大冶有色金属有限责任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/% | 4.585 | 6.404 | 9.621 |
| 4.675 | 6.432 | 9.492 |
| 4.527 | 6.351 | 9.366 |
| 4.557 | 6.295 | 9.629 |
| 4.601 | 6.358 | 9.615 |
| 4.617 | 6.486 | 9.471 |
| 4.511 | 6.315 | 9.513 |
| 均值/% | 4.58 | 6.38 | 9.53 |
| 标准偏差 | 0.0562 | 0.0674 | 0.0978 |
| Max | 4.675 | 6.486 | 9.629 |
| Min | 4.511 | 6.295 | 9.366 |
| Gmax | 1.658 | 1.613 | 1.016 |
| Gmin | 1.261 | 1.221 | 1.672 |
| 当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139。 | | | |

表1-4有研工程技术研究院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/% | 4.67 | 6.28 | 9.31 |
| 4.55 | 6.17 | 9.16 |
| 4.61 | 6.22 | 9.41 |
| 4.51 | 6.12 | 9.20 |
| 4.53 | 6.06 | 9.32 |
| 4.63 | 6.14 | 9.10 |
| 4.57 | 6.24 | 9.38 |
| 4.54 | 6.08 | 9.13 |
| 4.61 | 6.17 | 9.25 |
| 4.65 | 6.08 | 9.32 |
| 4.56 | 6.05 | 9.13 |
| 均值/% | 4.58 | 6.15 | 9.25 |
| 标准偏差 | 0.0524 | 0.0771 | 0.1085 |
| Max | 4.67 | 6.28 | 9.41 |
| Min | 4.51 | 6.05 | 9.1 |
| Gmax | 1.630 | 1.733 | 1.509 |
| Gmin | 1.422 | 1.250 | 1.349 |
| 当n=11，α=0.05时临界值为2.355，α=0.01时临界值为2.564。 | | | |

表1-5湖南柿竹园有色金属有限责任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1-6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/% | 4.43 | 6.3 | 9.51 |
| 4.46 | 6.36 | 9.40 |
| 4.47 | 6.34 | 9.35 |
| 4.47 | 6.26 | 9.44 |
| 4.47 | 6.30 | 9.36 |
| 4.49 | 6.26 | 9.35 |
| 4.45 | 6.28 | 9.29 |
| 均值/% | 4.46 | 6.30 | 9.39 |
| 标准偏差 | 0.0189 | 0.0383 | 0.0718 |
| Max | 4.49 | 6.36 | 9.51 |
| Min | 4.43 | 6.26 | 9.29 |
| Gmax | 1.44 | 1.57 | 1.73 |
| Gmin | 1.74 | 1.04 | 1.33 |
| 当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139。 | | | |

表1-7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1-8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 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 北矿检测技术有限公司 | 0.0638 | 0.0730 | 0.0911 |
| 云锡股份有限公司 | 0.0393 | 0.0400 | 0.0953 |
| 大冶有色金属有限责任公司 | 0.0562 | 0.0674 | 0.0978 |
| 有研工程技术研究院有限公司 | 0.0524 | 0.0771 | 0.1085 |
| 湖南柿竹园有色金属有限责任公司 | 0.0717 | 0.0774 | 0.0865 |
| 福建紫金矿冶测试技术有限公司 | 0.0189 | 0.0383 | 0.0718 |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 0.0546 | 0.0480 | 0.0216 |
| 紫金铜业有限公司 | 0.0287 | 0.0582 | 0.0465 |
| smax | | 0.0717 | 0.0774 | 0.1085 |
| s2max | | 0.00536 | 0.00599 | 0.0118 |
| 所有实验室s2之和 | | 0.0210 | 0.0306 | 0.0540 |
| C | | 0.255 | 0.196 | 0.218 |
| C临界值 | | 0.423（1%） | 0.423（1%） | 0.423（1%） |
| 0.360（5%） | 0.360（5%） | 0.360（5%） |

3 实验室间格拉布斯检验

表10实验室数据平均值的格拉布斯检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 均值的平均值 | 4.52 | 6.27 | 9.41 |
| 均值的标准差 | 0.0508 | 0.0682 | 0.0793 |
| Max | 4.58 | 6.38 | 9.53 |
| Min | 4.46 | 6.15 | 9.25 |
| Gmax | 1.156 | 1.557 | 1.451 |
| Gmin | 1.205 | 1.814 | 2.081 |
| G临界值 | 2.274（上1%点） | 2.274（上1%点） | 2.274（上1%点） |
| 2.216（上5%点） | 2.216（上5%点） | 2.216（上5%点） |

格拉布斯检验显示，各水平均未出现离群值或岐离值。

4 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 | 4.53 | 6.27 | 9.41 |
| T1 | 308.03 | 426.16 | 639.90 |
| T2 | 1395.50 | 2671.08 | 6022.04 |
| T3 | 68 | 68 | 68 |
| T4 | 608 | 608 | 608 |
| T5 | 0.159649 | 0.234852 | 0.440647 |
| sr2 | 0.002575 | 0.003788 | 0.007107 |
| sL2 | 0.002200 | 0.004709 | 0.006961 |
| sR2 | 0.004775 | 0.008497 | 0.014068 |
| sr | 0.050744 | 0.061546 | 0.084304 |
| sR | 0.069102 | 0.092181 | 0.118610 |
| r | 0.142 | 0.172 | 0.236 |
| R | 0.193 | 0.258 | 0.332 |