粗锡化学分析方法

锑含量的测定

编制说明

广东省工业分析检测中心

北矿检测技术有限公司

2020年6月

粗锡化学分析方法

第5部分：锑量的测定

　编制说明（送审稿）

1. **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5部分：锑含含量的测定》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由广东省工业分析检测中心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2018-0553T-YS，完成时间为2020年。

**2 工作过程**

**2.1进度安排**

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5部分：锑量的测定》方法1：原子吸收法由广东省工业分析检测中心负责起草，鲅鱼圈检验检疫局技术中心、有研工程技术研究院有限公司、天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心、昆明冶金研究院、西安汉唐分析检测有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司等单位协助起草。

起草人：

《粗锡化学分析方法第5部分：锑量的测定》方法2：硫酸铈滴定法由北矿检测技术有限公司负责起草，云南锡业股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、紫金铜业有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、西北有色金属研究院等单位协助起草。

起草人：刘春峰、蒯丽君、陈殿耿、李鹏飞、王秋雅、徐华、田松、王乐乐、宋义运、赖秋祥、赖晓芳、紫金测试、黄萍、谭秀丽、xxx

**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。其中方法一主要意见分别如下：（1）标题部分“含量”改成“量”。（2）规范化文本和编制说明。（3）方法提要中“用盐酸、硝酸溶解”改成“用盐酸硝酸混合酸”。（4）试剂部分中的王水（1+1）改成混合酸溶液。（5）试料量由0.2g改成0.5g。（6）表1删除“测量试试液体积”一栏，调整溶液分段范围。（7）工作曲线保留5个点。（8）数据处理部分中的“P”改成“ρ”。

方法二意见为：对滴定体积影响补充一下实验。

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。

**2.4实验部分**

　　实验部分见附件1：　试验报告

**3 准编写原则和编写格式**

本标准是根据GB/T1.1-2020《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。编制本标准的目的是以能满足《粗锡化学分析方法 第5部分 锑含量的测定》准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

1. **标准编写的目的和意义**

锡是重要的战略资源，广泛应用于机械制造、航空航天、电子信息等领域。锡也是我国的优势和特色资源，作为世界上最大的锡生产国。锡是我国为数不多的具有自主定价权的金属之一。同时，锡也是有色金属资源中紧缺品种，长期以来，我国每年仍需进口大量锡及锡制品（含锡精矿）。锡产能布局具有地域高度集中特性，其中主要有云南锡业股份有限公司。云南乘风有色金属股份有限公司，广西华锡集团股份有限公司和个旧自立矿业有限公司等，其总产能占到70%以上份额。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，各冶炼厂生产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。

1. **国内外有关工作情况**

国内外尚未查询到已经发布的粗锡中锑含量的分析检测标准。

火焰原子吸收光谱法法和硫酸铈滴定法测锑较经典，已广泛应用于其他物料。目前国内外测定锑含量的检测方法主要是原子吸收法、ICP法和硫酸铈滴定法，考虑到原子吸收仪和滴定法应用比较普遍，成本低，选择性较好，因此本法对锑含量的测定选用火焰原子吸收光谱法和硫酸铈滴定法，对试验条件进行了深入研究，最终确定了分析步骤。

1. **标准适用范围**

本文件适用于粗锡中锑含量的测定，方法一：火焰原子吸收光谱法，测定范围:0.05%～5.00%；方法二：硫酸铈滴定法，测定范围:5.00%～15.00%，

1. **标准制订的主要内容与依据**

见《试验报告》。

1. **协同试验**

8.1 样品的准备

由云锡股份有限公司有限公司等单位提供了5个水平的样品。

8.2 精密度试验

在精密度试验方面，方法一：8个实验室（见表1）对5个水平的样品进行试验，根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。原始数据及统计结果见附件2。

方法二：8个实验室（见表2）对4个水平的样品进行试验，根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。原始数据及统计结果见附件2。

方法一：

表1 协同试验的实验室编号（方法一）

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 广东省工业分析检测中心 |
| 2 | 鲅鱼圈检验检疫局技术中心 |
| 3 | 有研工程技术研究院有限公司 |
| 4 | 天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心 |
| 5 | 昆明冶金研究院 |
| 6 | 西安汉唐分析检测有限公司 |
| 7 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 8 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |

方法二：

表2 协同试验的实验室编号（方法二）

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 北矿检测技术有限公司 |
| 2 | 云南锡业股份有限公司 |
| 3 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 4 | 紫金铜业有限公司 |
| 5 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 6 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 7 | 国标（北京）检验认证有限公司 |
| 8 |  |

8.3 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表3、4数据采用线性内插法或外延法求得：

表3 重复性限（方法一）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSb*/ % | 0.076 | 0.47 | 1.82 | 2.84 | 4.78 |
| *r*/ % | 0.0066 | 0.048 | 0.10 | 0.11 | 0.15 |

表4 重复性限（方法二）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSb*/ % | 4.84 | 5.93 | 7.36 | 15.04 |
| *r*/ % | 0.21 | 0.25 | 0.29 | 0.33 |

8.4 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表5、6数据采用线性内插法或外延法求得：

表5 再现性限（方法一）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSb*/ % | 0.076 | 0.47 | 1.82 | 2.84 | 4.78 |
| *R*/ % | 0.0079 | 0.050 | 0.12 | 0.13 | 0.21 |

表6 再现性限（方法二）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *WSb*/ % | 4.84 | 5.93 | 7.36 | 15.04 |
| *R*/ % | 0.22 | 0.30 | 0.39 | 0.38 |

**9 标准征求意见稿意见汇总与处理**

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

**10 标准水平分析**

本标准采用火焰原子吸收光谱法和硫酸铈滴定法测定粗锡中锑含量，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，与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。经检索，目前国际常用的ISO、ASTM、JIS、BS中均没有粗锡中锑含量的检测标准。本标能够准满足现有的产品标准要求，能够与其他国家标准、行业标准互为补充、衔接配套。填补了国内标准的空白，有一定的前瞻性和创新性。

**11 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准符合相关现行法律、法规和强制性国家标准，没有冲突。

**12 重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**13 贯彻标准的要求和措施建议**

建议颁布本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**14 废止现行有关标准的建议**

无

**15 其他应予说明的事项**

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001标准编写规则第4部分：化学分析方法

GB/T 17433冶金产品化学分析基础术语

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

附件1：试验报告

附件2：数据处理汇总表

附件1

粗锡化学分析方法

锑量的测定

**实验报告**

**广东省工业分析检测中心**

**北矿检测技术有限公司**

**2019年7月**

粗锡化学分析方法

锑量的测定

方法一 火焰原子吸收光谱法

一、实验部分

1 范围

本部分规定了粗锡中锑量的测定方法。

本部分适用于粗锡中锑量的测定。本部分共包含两个方法，方法1为火焰原子吸收光谱法，测定范围（质量分数）：0.05%~5.00%；方法2硫酸铈滴定法，测定范围（质量分数）：5.00%~15.00%。

2 方法提要

试料用盐酸-硝酸混合酸溶解。在盐酸-硝酸混合酸介质中，于原子吸收光谱仪波长217.6nm处，以空气–乙炔火焰，测量锑的吸光度。

3 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯试剂和二级水。

3.1盐酸（ρ1.19 g/mL）。

3.2 硝酸（ρ1.42g/mL）。

3.3盐酸-硝酸混合酸:按体积比3:1混合，搅拌均匀。

3.4盐酸-硝酸混合酸（1+1）。

3.5锑标准贮存溶液：称取0.5986g三氧化二锑（*wSb2O3*≥99.99%）溶解于50 mL盐酸中，转移至500 mL容量瓶中，加入50 mL盐酸（3.1），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg锑。

3.6锑标准溶液：移取25.00 mL锑标准贮存溶液（3.6）于250 mL容量瓶中，加入25 mL盐酸（3.1），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg锑。

4 仪器

原子吸收光谱仪，附锑空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

──特征浓度：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，锑的特征浓度应不大于0.15μg/mL。

──精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.00 %；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的0.50 %。

──工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于0.70。

5 试样

锯取，锯屑粒度应不大于1.25 mm

6 分析步骤

6.1 试料

称取0.5 g试样，精确至0.0001 g。

6.2 平行试验

平行做两份试验。

6.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将将试料（6.1）置于100 mL烧杯中，加入7mL盐酸（3.1），盖上表面皿，待剧烈反应停止后，加入3 mL硝酸（3.2），加热至试样溶解，煮沸除去氮的氧化物，取下，冷却，加入30 mL盐酸（3.1）和5 mL硝酸（3.2）。将溶液移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。按表1分取试液于100 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸-硝酸混合酸（1+1）（3.4），用水稀释至刻度，混匀。

表1分取试液量

|  |  |
| --- | --- |
| 锑的质量分数/% | 分取试液体积/mL |
| 0.050～0.30 | - |
| ＞0.30～1.00 | 20 |
| ＞1.00～3.00 | 10 |
| ＞3.00～5.00 | 5 |

6.4.2使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长217.6nm处，与系列标准溶液同时，用水调零，测量空白试液和试料溶液的吸光度，从工作曲线查出相应的锑的浓度。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 锑工作曲线的绘制

移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL锑标准溶液（3.6），置于一组100 mL容量瓶中，加入20 mL王水（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

6.5.2 在与试液测定相同条件下，用水调零，测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度，以锑的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

7 试验数据处理

锑的质量分数以*wSb*计，按公式（1）计算：

∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙∙（1）

式中：

ρ ——自工作曲线上查得试液中锑的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

ρ0——自工作曲线上查得空白试验中锑的质量浓度，单位为微克每毫升（μg /mL）；

*V*0——测量时试液体积，单位为毫升（mL）；

*V*1 ——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V*2 ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*m*0 ——试料的质量，单位为克（g）。

所得结果表示至小数点后两位。若锑的质量分数小于0.10%时，保留两位有效数据。

二、结果与讨论

2.1仪器性能指标

2.1.1灯电流的选择

固定波长217.6nm、狭缝宽度0.2nm、乙炔流量2.5L/min，空气流量10L/min，改变灯电流，测量吸光度，结果见表1。

表1 灯电流的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 灯电流，mA | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 |
| 1.00μg/mL锑吸光度，A | 0.032 | 0.029 | 0.028 | 0．025 | 0.019 |
| RSD，% | 1.25 | 0.80 | 0.88 | 0.92 | 1.84 |

从表1可知，灯电流越小，吸光度越高，这是因为灯电流小，灯发射的谱线的多普勒变宽和自吸收效应减小，元素灯发射线半宽变窄，吸收灵敏度增高。但是灯电流太小，元素灯放电不稳，当使用较低的灯电流时，为了保证必要的信号输出，则需增加负高压，这将引起噪声增加，使信噪比变坏，读数不稳定，测定精密度变差。从三次平行测定的结果看，灯电流为20mA时，读数比较稳定，所以选择灯电流为20mA。

2.1.2狭缝宽度的选择

固定波长217.6nm、灯电流20mA、乙炔流量2.5L/min，空气流量10L/min，改变狭缝宽度，测量吸光值，结果见表2。

表2 狭缝宽度的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 狭缝宽度，mm | 0.20 | 0.70 | 2.00 |
| 1.00μg/mL锑吸光度，A | 0.029 | 0.029 | 0.030 |

由表2可以看出：狭缝宽度为0.20~2.00nm时，吸光度变化不大，实验选择狭缝宽度为0.2nm。

2.1.3乙炔流量的选择

固定波长217.6nm、狭缝宽度0.2nm、灯电流20mA，空气流量10L/min，改变乙炔流量，测量吸光值，结果见表3。

表3 乙炔流量的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 乙炔流量，L/min | 2.00 | 2.25 | 2.50 | 2.75 | 3.00 |
| 1.00μg/mL锑吸光度，A | 0.029 | 0.029 | 0.031 | 0.034 | 0.038 |
| RSD，% | 1.02 | 0.95 | 0.75 | 1.27 | 1.27 |

由表3可以看出，乙炔流量为2.00~3.00L/min时，吸光度值随着乙炔流量增大而增加，乙炔流量为2.50L/min时，读数比较稳定，选择乙炔流量为2.50L/min。

2.1.4综合选择

通过上述实验，确定锑测定的最佳仪器条件，结果见表4。

表4 最佳仪器条件

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长（nm） | 灯电流（mA） | 乙炔流量(L/min) | 狭缝宽度（nm） | 空气流量(L/min) |
| Sb | 217.6 | 20 | 2.50 | 0.20 | 10 |

原子吸收光谱仪，经调到最佳状态后，应满足下列性能要求，才适合工作。

2.1.5工作曲线线性考察

表5 工作曲线测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Sb  ug/mL | 0 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 | 6.00 | 7.00 | 8.00 |
| 吸光度A | 0.0000 | 0.029 | 0.058 | 0.085 | 0.117 | 0.143 | 0.168 | 0.196 | 0.222 |

工作曲线线性方程式为：y=0.027x+0.002；线性相关系数：R2=0.9990。标准曲线按浓度等分成五段，最高段的吸光度差值0.044与最低段的吸光度差值0.046之比是0.96，大于要求的0.7。

2.1.6检出限

用试剂空白溶液喷雾，在1min左右的时间记录11次吸光度（用分析用水调零）计算标准偏差，另一标准溶液*ρ*=1.00 µg/mL，同时测定其吸光度，结果见表6。

表6检出限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 类别 | 吸光度 | 标准偏差 | 检出限 |
|  | 0.0008 0.0014 0.0003 -0.0006  0.0010 0.0000 0.0000-0.0009  0.0012-0.0008 0.0010 | 0.0008 | D==0.082µg/mL |
| 锑标液  1.00µg/mL | 0.029 | / |

2.1.7特征浓度

在与测量溶液的基体相一致的溶液中，锑的特征质量浓度不大于0.15µg/mL。测量数据见表7。

表7特征质量浓度

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 类别 | 吸光度 | 特征质量浓度µg/mL |
| 锑空白 | 0.000 |  |
| 锑标液  1.00µg/mL | 0.029 |

2.1.8精密度的最低要求

用最高浓度的标准溶液测11次吸光度，其标准偏差不超过平均吸光度的1.0%；用最低浓度的标准溶液测11次吸光度，其标准偏差不超过最高标准溶液平均吸光度的0.5%。测定数据见表8。

表8标准溶液的精密度实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 类别 | 吸光度 | 平均值 | 标准偏差 | 性能  要求值 | 符合否 |
| 锑标液  1.00µg/mL | 0.029 0.029 0.0290.029 0.0280.027　0.029 0.029 0.029 0.0290.028 | 0.029 | 0.00067 | 0.0011 | 符合 |
| 锑标液  8.00µg/mL | 0.222 0.220 0.225 0.222 0224 0.221 0.223 0.222 0.223 0.221 0.223 | 0.222 | 0.0014 | 0.0022 | 符合 |

2.2样品溶解试验

对YT84#号样品进行了四个方案的溶解试验：A、7mLHCl B、7mLHCl +1mLHNO3 C、7mLHCl+3mLHNO3 D、7mLHCl+5mLHNO3。结果见表9。

表9样品溶解试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 方案 | A | B | C | D |
| 现象 | 溶解不完全，有黑色不溶物 | 溶解完全 | 溶解完全 | 溶解完全 |

B、C、D、三个方案能溶解完全，综合考虑，选用c方案。

2.3不同浓度的王水对粗锡中锑测定的影响

选择锑含量最高的YT84#号样品，在分取后的待测溶液中分别加入10 mL、20 mL、30 mL、40 mL王水（1+1），用水定容，混匀，按实验步骤进行测定。结果表明：20%以内的王水对测定结果均无影响。本实验选用20 mL王水（1+1）作为测定酸度。

表10不同浓度王水对锑测定的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 王水（1+1）加入量（mL） | YT84#中Sb的测定值 |
| 10 | 4.87 |
| 20 | 4.72 |
| 30 | 4.83 |
| 40 | 4.85 |

2.4锡基体干扰试验

分别称取约0.10g、0.20g、0.30g、0.40g、0.50g的纯锡（99.99%），按实验方法进行溶解，加入1mL100ug/mL锑标准溶液，定容至100mL容量瓶中，按实验步骤进行测定，结果见表11。

表11锡基体干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 纯锡/g | 0 | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.50 |
| 吸光度A | 0.029 | 0.029 | 0.030 | 0.035 | 0.042 | 0.048 |

由表11可知，在100mL体积溶液中含0.2g以内的锡，测量的吸光度基本不变，当锡的加入量大于0.2g时，随着锡加入量的增大对锑的测定有正干扰。综合考虑，确定试样称样量为0.20g。

2.5共存元素干扰试验

粗锡中已知元素及其最大含量如下：Sn99%、Pb40%、Fe6%、Cu5%、Bi10%、As5%、In0.1%、 Ni1.7%、Cd0.15%、Ag5000g/t、Au300g/t。加入相当0.20g试样中可能存在的干扰元素最大量，考察共存元素对锑质量浓度为1.00 ug/mL测定的影响，进行干扰试验。结果见表12。

表12共存元素干扰试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素含量mg |  | Sn | Pb | Fe | Cu | Bi | As | In | Ni | Cd | Ag | Au | 上述混合杂质元素 |
| 0 | 198 | 80 | 12 | 10 | 20 | 10 | 0.2 | 3.4 | 0.3 | 1 | 0.06 | 按以上量加入 |
| 吸光度A | 0.029 | 0.030 | 0.029 | 0.030 | 0.029 | 0.029 | 0.029 | 0.029 | 0.029 | 0.030 | 0.029 | 0.029 | 0.030 |

结果表明：存在的干扰元素最大量对锑的测定均无影响。

2.6回收率

称取YT92#号样品，分别加入1.00mL、2.00mL锑标准溶液（1mg/mL），按本方法的分析步骤进行加标回收试验，结果见表13。

表13加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| YT92#/g | 样品含锑量/mg | 加入锑量/mg | 测得锑量/ug | 回收率% |
| 0.2046 | 3.72 | 1.00 | 4.77 | 101.06 |
| 0.2004 | 3.65 | 2.00 | 5.64 | 99.82 |

2.7精密度

样品精密度试验结果见表14。

表14 样品精密度试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 测得锑的质量分数  /% | | | | 平均值/% | SD | RSD% |
| YT54# | 2.83 | 2.84 | 2.82 | 2.83 | 2.84 | 0.017 | 0.60 |
| 2.86 | 2.87 | 2.84 | 2.86 |
| 2.83 | 2.82 | 2.83 | ---- |
| 31A# | 4.75 | 4.68 | 4.69 | 4.70 | 4.73 | 0.038 | 0.80 |
| 4.72 | 4.73 | 4.80 | 4.77 |
| 4.69 | 4.73 | 4.76 | ---- |
| YT92# | 1.79 | 1.83 | 1.88 | 1.76 | 1.82 | 0.038 | 2.11 |
| 1.89 | 1.82 | 1.84 | 1.83 |
| 1.82 | 1.79 | 1.80 | ----- |
| YT97# | 0.45 | 0.46 | 0.45 | 0.47 | 0.47 | 0.013 | 2.76 |
| 0.48 | 0.49 | 0.45 | 0.46 |
| 0.46 | 0.45 | 0.48 | ----- |
| YT99# | 0.077 | 0.073 | 0.074 | 0.077 | 0.075 | 0.0013 | 1.77 |
| 0.076 | 0.074 | 0.075 | 0.074 |
| 0.075 | 0.076 | 0.076 | ----- |

3、结论

以上试验结果表明：试料用盐酸、硝酸溶解，在王水介质中，用原子吸收光谱仪测定锑，该方法的灵敏度高、干扰少，快速准确，加标回收率在99.82％～101.06％之间，精密度好，适用于粗锡中锑量的测定，可作为有色金属行业标准方法推广使用。

粗锡化学分析方法

锑量的测定 硫酸铈滴定法

实验报告

**1 试剂**

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

1.1 硫酸（ρ= 1.84g/mL）。

1.2 磷酸（ρ= 1.42g/mL）。

1.3 盐酸（ρ= 1.19g/mL）。

1.4 硫酸（1+1）。

1.5 盐酸（1+1）

1.6 甲基橙水溶液（1g/L）。

1.7 亚甲基蓝溶液（1g/L），介质为50% 乙醇。

1.8 金属锑（*ω*Sb≥99.99%）。

1.9 硫酸钾。

1.10 硫酸联氨。

1.11硫酸铈[Ce(SO4)2·4H2O]。

1.12 硫酸铈标准溶液：C[Ce(SO4)2·4H2O]≈ 0.04mol/L。

1.12.1 配制：称取16克硫酸铈 （1.11）置于1000mL烧杯中，沿杯壁缓慢加入30mL硫酸（1.1），于电炉上逐渐升温溶至糊状，并冒硫酸烟约20min，取下稍冷，加入140mL硫酸（1.4），再缓慢加入400mL水，搅拌溶解至清亮。冷至室温，用水定容至1000mL容量升，混匀。

1.12.2 标定：准确称取0.05000g～0.08000g金属锑（1.8）于400mL锥形瓶中，加入2克硫酸钾（1.9）、25 mL硫酸（1.1），少量水吹洗杯壁，盖上小表面皿，加热至冒浓烟并有硫酸烟回流，取下。冷却后加入0.1克硫酸联氨（1.10）或1cm2滤纸片，盖上小表面皿，继续加热至冒浓烟并有硫酸烟回流，待至还原完全，取下。冷却后加入10 mL磷酸（1.2），沿杯壁加入50 mL水，30mL盐酸（1.5），加热至80℃-90℃，取下。滴加4滴甲基橙水溶液（1.6）和4滴亚甲基蓝水溶液(1.7)，用标准溶液滴定至红色消失，出现黄绿色的突跃为终点，记录消耗标准溶液毫升数，随同做空白试验。

按公式（1）计算硫酸铈铵标准标准滴定溶液的实际浓度：

...................................................公式（1）

式中：*c* ——Ce(SO4)2·4H2O标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

*m1* ——称取金属锑的质量，单位为克（g） 。

*V*2 ——标定时，滴定锑所消耗Ce(SO4)2·4H2O标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

*V*1 ——标定时，滴定空白溶液所消耗Ce(SO4)2·4H2O标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

60.88 ——锑（Sb1/2)的摩尔质量，单位为g/mol。

结果保留4位有效数字，平行标定三次，其极差不大于5×10—4mol/L，取平均值。

**2 试验方法**

称取一定质量的粗锡样品或金属锑（≥99.99%）于400mL锥形瓶中，加入2克硫酸钾（1.9）、25 mL硫酸（1.1），少量水吹洗杯壁，盖上小表面皿，加热至冒浓烟并有硫酸烟回流，取下。冷却后加入0.2克硫酸联氨（1.10）或2cm2滤纸片，盖上小表面皿，继续加热至冒浓烟并有硫酸烟回流，待至还原完全，取下。冷却后加入10 mL磷酸（1.2），沿杯壁加入50 mL水，30mL盐酸（1.5），加热至80℃-90℃，取下。滴加4滴甲基橙水溶液（1.6）和4滴亚甲基蓝水溶液(1.7)，用标准溶液滴定至红色消失，出现黄绿色的突跃为终点，记录消耗标准溶液毫升数，随同做空白试验。

注：还原锑时，如果硫酸联氨或滤纸片很快被氧化，取下冷却后可再补加少量。加热至80℃-90℃时，如果仍有沉淀出现，可改用30mL盐酸（1.3）。

按公式（2）计算样品中锑质量分数，结果见表10。

.............................................公式（2）

式中：*ω*Sb ——锑的质量分数，单位为%。

*c*  ——Ce(SO4)2·4H2O标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

*m* —— 称取样品的质量，单位为克（g）。

*V* ——滴定锑所消耗Ce(SO4)2·4H2O标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

*V*0 ——滴定空白溶液所消耗Ce(SO4)2·4H2O标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

60.88 —— 锑（Sb1/2)的摩尔质量，单位为g/mol。

**3 结果与讨论**

3.1 称样量、硫酸用量的选择

分别称取1.0000g和0.5000粗锡样品（编号YT84、YT57、YT58、YT61），按照试验方法进行样品前处理，发现称取1.0000g时部分样品冒硫酸烟时出现迸溅，称取0.5000g时则 没有迸溅现象。

称取0.5000g粗锡样品YT58多份，加入硫酸量分别为20mL、25mL、30mL、35mL按照试验方法进行操作，发现加入20mL硫酸时偶尔会有迸溅现象，滴定终点易于判断；加入25mL硫酸时，无异常；加入30mL硫酸时，无迸溅但滴定终点突变不敏锐；加入35mL硫酸时，无迸溅但滴定终点难判断。

综上，样品称样量选择为0.5000g，硫酸用量为25mL。

3.2 盐酸用量的选择

称取0.5000g粗锡样品（编号YT84、YT57、YT58、YT61），按照试验方法操作，加热近沸前分别加入30mL盐酸（1.3）或30mL盐酸（1.5），滴定结果含量一致。4个粗锡样品滴定时均未出现铅沉淀。在做铅干扰试验时，0.2g的铅30mL盐酸（1+1）出现了少量沉淀，而加浓盐酸的未出现沉淀。

硫酸铈滴定锑量，盐酸的酸度只要在12%以上就可，因此选择盐酸（1+1）30mL。如果加热至80℃-90℃时，仍有沉淀出现，可改用30mL浓盐酸。

3.3 元素干扰试验

依据云锡等单位提供的调查结果，粗锡中其他主要存在元素及含量范围见表1。干扰试验时移取的溶液可以用相应元素的高纯金属（*ω*≥99.99%）或高纯氧化物（*ω*≥99.99%）配制。

**表1 粗锡中其他主要存在元素及含量范围**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Sn | Pb | Cu | Bi | Fe | As | Ni |
| 含量，% | 54-99 | 0.14-40 | 0.08-5 | 0.04-10 | 0.05-6 | 0.05-5 | 0.008-1.7 |

3.3.1 锡的干扰试验

称取金属锑（1.8），同时称取金属锡（*ω*Sn≥99.99%），按试验方法操作，结果见表2。

**表2 锡的干扰试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锡量(mg) | 270 | 270 | 475 | 425 |
| 称取锑量(mg) | 24.8 | 75.1 | 25.0 | 75.3 |
| 回收锑量(mg) | 24.7 | 75.3 | 25.2 | 75.1 |
| 回收率（%） | 99.6 | 100.3 | 100.8 | 99.7 |

试验结果表明，0.475g以下锡存在时，锑的回收率在99.6%～100.8%，说明不干扰锑的测定。

3.3.2 铅的干扰试验

称取金属锑（1.8），同时移取硝酸铅溶液或称取金属铅（*ω*Pb≥99.99%），按试验方法操作，结果见表3。

**表3 铅的干扰试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铅量(mg) | 0.70 | 0.70 | 200 | 200 |
| 称取锑量(mg) | 24.6 | 75.3 | 25.2 | 75.0 |
| 回收锑量(mg) | 24.7 | 75.0 | 25.0 | 75.1 |
| 回收率（%） | 100.4 | 99.6 | 99.2 | 100.1 |

试验结果表明，0.2g以下铅存在时，锑的回收率在99.2%～100.4%，说明不干扰锑的测定。

3.3.3 砷的干扰试验

称取金属锑（1.8），同时移取亚砷酸钠溶液，按试验方法操作，结果见表4。

**表4 砷的干扰试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 砷量(mg) | 0.25 | 0.25 | 25 | 25 |
| 称取锑量(mg) | 25.2 | 74.8 | 25.2 | 75.5 |
| 回收锑量(mg) | 24.9 | 74.7 | 25.4 | 75.1 |
| 回收率（%） | 98.8 | 99.9 | 100.8 | 99.5 |

试验结果表明，0.025g以下砷存在时，锑的回收率在98.8%～100.8%，说明不干扰锑的测定。

3.3.4 铜的干扰试验

称取金属锑（1.8），同时移取硝酸铜溶液，按试验方法操作，结果见表5。

**表5 铜的干扰试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铜量(mg) | 0.40 | 0.40 | 25 | 25 |
| 称取锑量(mg) | 24.7 | 74.7 | 25.3 | 75.2 |
| 回收锑量(mg) | 24.9 | 74.5 | 24.9 | 75.1 |
| 回收率（%） | 100.8 | 99.7 | 98.4 | 99.9 |

试验结果表明，0.025g以下铜存在时，锑的回收率在98.4%～100.8%，说明不干扰锑的测定。

3.3.5 铋的干扰试验

称取金属锑（1.8），同时移取硝酸铋溶液，按试验方法操作，结果见表6。

**表6 铋的干扰试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铋量(mg) | 0.20 | 0.20 | 50 | 50 |
| 称取锑量(mg) | 24.7 | 75.1 | 25.3 | 75.0 |
| 回收锑量(mg) | 24.7 | 75.0 | 25.2 | 75.1 |
| 回收率（%） | 100.0 | 99.9 | 99.6 | 100.1 |

试验结果表明，0.05g以下铋存在时，锑的回收率在99.6%～100.1%，说明不干扰锑的测定。

3.3.6 镍的干扰试验

称取金属锑（1.8），同时移取硝酸镍溶液，按试验方法操作，结果见表7。

**表7 镍的干扰试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 镍量(mg) | 0.04 | 0.04 | 8.50 | 8.50 |
| 称取锑量(mg) | 24.9 | 75.0 | 25.9 | 75.2 |
| 回收锑量(mg) | 24.9 | 74.8 | 26.3 | 75.4 |
| 回收率（%） | 100.0 | 99.7 | 101.5 | 100.3 |

试验结果表明，0.0085g以下镍存在时，锑的回收率在98.4%～101.5%，说明不干扰锑的测定。

3.3.7 铁的干扰试验

称取金属锑（1.8），同时移取硝酸铁溶液，按试验方法操作，结果见表8。

**表8 铁的干扰试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铁量(mg) | 0.25 | 0.25 | 30 | 30 |
| 称取锑量(mg) | 24.7 | 75.1 | 24.7 | 75.7 |
| 回收锑量(mg) | 24.4 | 74.9 | 25.0 | 76.0 |
| 回收率（%） | 98.8 | 99.7 | 101.2 | 100.4 |

试验结果表明，0.03g以下铁存在时，锑的回收率在98.8%～101.2%，说明不干扰锑的测定。

3.3.8 综合干扰试验

称取金属锑（1.8），加入共存元素（加入量为单元素干扰试验中最大值），按试验方法操作，进行综合干扰试验，结果见表9。

**表9 综合干扰试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 各干扰元素加入量(mg) | Sn475、Pb200、As25、Cu25、Bi50、Ni8.5、Fe30 | | | |
| 称取锑量(mg) | 27.3 | 28.5 | 75.0 | 76.3 |
| 回收锑量(mg) | 27.4 | 27.7 | 74.7 | 76.9 |
| 回收率（%） | 100.4 | 97.2 | 99.6 | 100.8 |

试验结果表明，粗锡中Sn475mg、Pb200mg、As25mg、Cu25mg、Bi50mg、Ni8.5mg、Fe30mg等大量元素共存时，锑的回收率在97.2%～100.8%，说明共存元素在所加量以下时，不干扰锑的测定。

3.4 精密度实验

称取0.5000g粗锡样品，按照试验方法进行操作，进行精密度实验。

**表10 精密度实验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | | YT84 | YT57 | YT58 | YT61 |
| 测定值  % | 1 | 4.88 | 6.10 | 7.35 | 15.16 |
| 2 | 4.91 | 5.92 | 7.32 | 14.98 |
| 3 | 4.75 | 5.96 | 7.47 | 14.78 |
| 4 | 4.81 | 5.83 | 7.41 | 14.86 |
| 5 | 4.84 | 6.08 | 7.42 | 15.05 |
| 6 | 4.85 | 6.00 | 7.41 | 15.11 |
| 7 | 4.87 | 5.89 | 7.56 | 14.86 |
| 平均值，% | | 4.84 | 5.97 | 7.42 | 14.97 |
| 标准偏差，% | | 0.0522 | 0.0987 | 0.0787 | 0.1429 |
| RDS，% | | 1.08 | 1.65 | 1.06 | 0.95 |

3.5 加标回收实验

称取0.5000g粗锡样品，并且准确加入一定量的金属锑（1.8），按照试验方法进行操作，进行加标回收实验，结果见表11。

**表11 加标回收实验**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | YT84 | | YT57 | | YT58 | | YT61 | |
| 已知锑量（mg） | 24.20 | | 29.85 | | 37.10 | | 74.85 | |
| 加入锑量（mg） | 25.6 | 24.3 | 30.1 | 29.8 | 37.5 | 36.9 | 75.0 | 74.7 |
| 测得锑量（mg） | 49.6 | 48.9 | 60.0 | 60.1 | 74.8 | 73.6 | 150.2 | 149.3 |
| 加标回收率（%） | 99.2 | 101.6 | 100.2 | 101.5 | 100.5 | 98.9 | 100.5 | 99.7 |

4个样品的回收率在98.9%～101.6%，可见能满足分析测试要求。

**4 结论**

以上试验数据表明，硫酸铈滴定法测定粗锡中锑的含量，共存元素Sn475mg、Pb200mg、As25mg、Cu25mg、Bi50mg、Ni8.5mg、Fe30mg及以下均不干扰锑的测定。测定粗锡中5%～15%的锑，方法精密度0.95%～1.65%，测定较为稳定；加标回收率98.9%～101.6%，方法比较准确。总体而言该方法相对简单，便于操作，结果稳定可靠，能满足粗锡中5%～15%锑分析的需要，建议纳为有色行业标准方法。

北矿检测技术有限公司

刘春峰 蒯丽君 陈殿耿

2019-08

附件2：

**粗锡化学分析方法**

**第5部分 锑含量的测定 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5部分 锑含量的测定 火焰原子吸收光谱法**》中锑量测定方法的重复性与再现性，8个实验室对5个水平的铅精矿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. 各实验室实验数据

表1 各实验室数据值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 试样编号 | YT99# | YT97# | YT92# | YT54# | 31A# |
| 实验室1 | 1 | 0.0782 | 0.485 | 1.744 | 2.883 | 4.917 |
|  | 2 | 0.0794 | 0.475 | 1.838 | 2.896 | 4.757 |
|  | 3 | 0.0776 | 0.472 | 1.762 | 2.888 | 4.800 |
|  | 4 | 0.0737 | 0.454 | 1.812 | 2.826 | 4.640 |
|  | 5 | 0.0732 | 0.468 | 1.859 | 2.829 | 4.636 |
|  | 6 | 0.0756 | 0.475 | 1.776 | 2.895 | 4.739 |
|  | 7 | 0.0794 | 0.496 | 1.790 | 2.806 | 4.779 |
|  | 8 | 0.0785 | 0.466 | 1.852 | 2.816 | 4.693 |
|  | 9 | 0.0762 | 0.455 | 1.853 | 2.792 | 4.689 |
|  | 10 | 0.0751 | 0.493 | 1.855 | 2.791 | 4.713 |
|  | 11 | 0.0746 | 0.457 | 1.848 | 2.814 | 4.682 |
|  | 平均值/% | 0.0765 | 0.472 | 1.817 | 2.840 | 4.731 |
|  | 标准偏差/% | 0.00224 | 0.0145 | 0.0423 | 0.0421 | 0.0810 |
| 实验室2 | 1 | 0.076 | 0.47 | 1.84 | 2.88 | 4.71 |
|  | 2 | 0.076 | 0.48 | 1.84 | 2.87 | 4.71 |
|  | 3 | 0.078 | 0.49 | 1.72 | 2.83 | 4.73 |
|  | 4 | 0.080 | 0.48 | 1.80 | 2.81 | 4.75 |
|  | 5 | 0.079 | 0.47 | 1.75 | 2.78 | 4.70 |
|  | 6 | 0.078 | 0.48 | 1.78 | 2.83 | 4.74 |
|  | 7 | 0.076 | 0.47 | 1.80 | 2.82 | 4.70 |
|  | 8 | 0.077 | 0.47 | 1.81 | 2.84 | 4.74 |
|  | 9 | 0.078 | 0.47 | 1.83 | 2.82 | 4.73 |
|  | 10 | 0.076 | 0.46 | 1.82 | 2.82 | 4.72 |
|  | 11 | 0.076 | 0.47 | 1.80 | 2.80 | 4.71 |
|  | 平均值/% | 0.077 | 0.47 | 1.80 | 2.83 | 4.72 |
|  | 标准偏差/% | 0.0014 | 0.008 | 0.037 | 0.028 | 0.018 |
|  | 试样编号 | YT99# | YT97# | YT92# | YT54# | 31A# |
| 实验室3 | 1 | 0.074 | 0.49 | 1.78 | 2.90 | 4.72 |
|  | 2 | 0.076 | 0.48 | 1.80 | 2.93 | 4.82 |
|  | 3 | 0.077 | 0.46 | 1.79 | 2.86 | 4.73 |
|  | 4 | 0.076 | 0.46 | 1.86 | 2.90 | 4.76 |
|  | 5 | 0.078 | 0.47 | 1.75 | 2.89 | 4.75 |
|  | 6 | 0.078 | 0.48 | 1.83 | 2.84 | 4.80 |
|  | 7 | 0.076 | 0.48 | 1.85 | 2.81 | 4.70 |
|  | 8 | 0.075 | 0.46 | 1.80 | 2.75 | 4.72 |
|  | 9 | 0.076 | 0.48 | 1.83 | 2.78 | 4.79 |
|  | 10 | 0.076 | 0.45 | 1.82 | 2.86 | 4.85 |
|  | 11 | 0.078 | 0.45 | 1.81 | 2.92 | 4.83 |
|  | 平均值% | 0.076 | 0.47 | 1.81 | 2.86 | 4.77 |
|  | 标准偏差 | 0.0011 | 0.012 | 0.032 | 0.059 | 0.050 |
| 实验室4 | 1 | 0.075 | 0.44 | 1.78 | 2.79 | 4.98 |
|  | 2 | 0.076 | 0.47 | 1.80 | 2.81 | 4.91 |
|  | 3 | 0.077 | 0.49 | 1.81 | 2.87 | 4.81 |
|  | 4 | 0.072 | 0.45 | 1.79 | 2.80 | 4.96 |
|  | 5 | 0.072 | 0.50 | 1.82 | 2.83 | 4.87 |
|  | 6 | 0.073 | 0.45 | 1.79 | 2.90 | 4.83 |
|  | 7 | 0.075 | 0.48 | 1.84 | 2.84 | 4.83 |
|  | 8 | 0.074 | 0.46 | 1.83 | 2.85 | 4.78 |
|  | 平均值% | 0.074 | 0.47 | 1.81 | 2.84 | 4.87 |
|  | 标准偏差 | 0.0017 | 0.019 | 0.020 | 0.035 | 0.068 |
| 实验室5 | 1 | 0.080 | 0.49 | 1.87 | 2.81 | 4.74 |
|  | 2 | 0.081 | 0.49 | 1.86 | 2.82 | 4.85 |
|  | 3 | 0.081 | 0.44 | 1.87 | 2.88 | 4.86 |
|  | 4 | 0.079 | 0.46 | 1.88 | 2.91 | 4.87 |
|  | 5 | 0.075 | 0.45 | 1.86 | 2.80 | 4.85 |
|  | 6 | 0.081 | 0.47 | 1.82 | 2.81 | 4.83 |
|  | 7 | 0.079 | 0.46 | 1.81 | 2.89 | 4.74 |
|  | 8 | 0.079 | 0.49 | 1.83 | 2.87 | 4.93 |
|  | 9 | 0.078 | 0.46 | 1.81 | 2.87 | 4.80 |
|  | 10 | 0.081 | 0.47 | 1.85 | 2.85 | 4.89 |
|  | 11 | 0.081 | 0.49 | 1.89 | 2.84 | 4.84 |
|  | 平均值/% | 0.080 | 0.49 | 1.85 | 2.85 | 4.84 |
|  | 标准偏差/% | 0.019 | 0.021 | 0.028 | 0.037 | 0.058 |
| 实验室6 | 1 | 0.081 | 0.487 | 1.833 | 2.809 | 4.809 |
|  | 2 | 0.078 | 0.470 | 1.859 | 2.849 | 4.825 |
|  | 3 | 0.080 | 0.486 | 1.846 | 2.858 | 4.839 |
|  | 4 | 0.076 | 0.467 | 1.828 | 2.847 | 4.810 |
|  | 5 | 0.078 | 0.452 | 1.804 | 2.848 | 4.824 |
|  | 6 | 0.074 | 0.468 | 1.819 | 2.825 | 4.862 |
|  | 7 | 0.075 | 0.453 | 1.881 | 2.863 | 4.758 |
|  | 8 | 0.074 | 0.467 | 1.855 | 2.877 | 4.753 |
|  | 9 | 0.076 | 0.487 | 1.896 | 2.885 | 4.774 |
|  | 10 | 0.078 | 0.429 | 1.852 | 2.891 | 4.727 |
|  | 11 | 0.074 | 0.446 | 1.869 | 2.773 | 4.871 |
|  | 平均值/% | 0.077 | 0.465 | 1.849 | 2.848 | 4.805 |
|  | 标准偏差/% | 0.002 | 0.018 | 0.027 | 0.035 | 0.046 |
| 实验室7 | 1 | 0.077 | 0.45 | 1.79 | 2.83 | 4.75 |
|  | 2 | 0.076 | 0.48 | 1.89 | 2.86 | 4.72 |
|  | 3 | 0.075 | 0.46 | 1.82 | 2.83 | 4.69 |
|  | 4 | 0.073 | 0.46 | 1.83 | 2.84 | 4.68 |
|  | 5 | 0.074 | 0.49 | 1.82 | 2.87 | 4.73 |
|  | 6 | 0.076 | 0.45 | 1.79 | 2.82 | 4.73 |
|  | 7 | 0.074 | 0.45 | 1.88 | 2.82 | 4.69 |
|  | 8 | 0.075 | 0.45 | 1.84 | 2.84 | 4.80 |
|  | 9 | 0.076 | 0.48 | 1.80 | 2.83 | 4.76 |
|  | 10 | 0.077 | 0.47 | 1.76 | 2.83 | 4.70 |
|  | 11 | 0.074 | 0.46 | 1.83 | 2.86 | 4.77 |
|  | 平均值/% | 0.075 | 0.47 | 1.82 | 2.84 | 4.73 |
|  | 标准偏差/% | 0.0014 | 0.013 | 0.038 | 0.017 | 0.038 |
| 实验室8 | 1 | 0.074 | 0.49 | 1.85 | 2.87 | 4.71 |
|  | 2 | 0.066 | 0.46 | 1.75 | 2.84 | 4.68 |
|  | 3 | 0.082 | 0.45 | 1.90 | 2.80 | 4.80 |
|  | 4 | 0.076 | 0.49 | 1.89 | 2.81 | 4.75 |
|  | 5 | 0.069 | 0.48 | 1.79 | 2.88 | 4.77 |
|  | 6 | 0.078 | 0.41 | 1.83 | 2.85 | 4.72 |
|  | 7 | 0.075 | 0.47 | 1.82 | 2.83 | 4.73 |
|  | 平均值/% | 0.074 | 0.46 | 1.83 | 2.84 | 4.74 |
|  | 标准偏差/% | 0.0054 | 0.0282 | 0.0531 | 0.0294 | 0.0399 |

2、单元平均值的计算

由表1的数据，计算单元平均值如表2

表2 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | YT99# | YT97# | YT92# | YT54# | 31A# |
| 实验室1 | 0.0746 | 0.472 | 1.817 | 2.840 | 4.731 |
| 实验室2 | 0.077 | 0.47 | 1.80 | 2.80 | 4.72 |
| 实验室3 | 0.076 | 0.47 | 1.81 | 2.86 | 4.77 |
| 实验室4 | 0.074 | 0.47 | 1.81 | 2.84 | 4.87 |
| 实验室5 | 0.080 | 0.47 | 1.85 | 2.85 | 4.84 |
| 实验室6 | 0.077 | 0.465 | 1.849 | 2.848 | 4.805 |
| 实验室7 | 0.075 | 0.47 | 1.82 | 2.84 | 4.73 |
| 实验室8 | 0.074 | 0.46 | 1.83 | 2.84 | 4.74 |

3、单元离散度的计算

表3 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 实验室1 | 0.014 | 0.0145 | 0.0423 | 0.0421 | 0.0810 |
| 实验室2 | 0.014 | 0.008 | 0.037 | 0.028 | 0.018 |
| 实验室3 | 0.0011 | 0.012 | 0.032 | 0.059 | 0.050 |
| 实验室4 | 0.0017 | 0.019 | 0.020 | 0.035 | 0.068 |
| 实验室5 | 0.019 | 0.021 | 0.028 | 0.037 | 0.058 |
| 实验室6 | 0.002 | 0.018 | 0.027 | 0.035 | 0.046 |
| 实验室7 | 0.013 | 0.013 | 0.038 | 0.017 | 0.038 |
| 实验室8 | 0.0054 | 0.0282 | 0.0531 | 0.0294 | 0.0399 |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=8，科克伦检验5%临界值为0.360，1%临界值为0.423（科克伦检验没有n=7时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。）

表4 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 | 5 | 8 | 8 | 3 | 1 |
| S最大值= | 0.019 | 0.0282 | 0.0531 | 0.059 | 0.0810 |
| S最大2= | 0.000361 | 0.000795 | 0.00281 | 0.003481 | 0.006561 |
| ∑S2 | 0.000959 | 0.002508 | 0.010359 | 0.01101 | 0.022525 |
| C=Smax2/∑S2 | **0.3764\*** | **0.3170** | **0.2713** | **0.3162** | **0.2913** |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | Y | N | N | N | N |

柯克伦检验显示，实验室5的水平1为为歧离值，留用。

3.2 格拉布斯检验

表5 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均 | 0.07595 | 0.4684 | 1.8232 | 2.8398 | 4.7758 |
| S= | 0.002033 | 0.003926 | 0.01838 | 0.01758 | 0.05654 |
| GP=（XP-X平）/S | **1.9921** | **0.9170** | **1.4581** | **1.1490** | **1.6661** |
| G1=（X平-X1）/S | **0.9592** | **2.1396**\* | **1.2622** | **2.2639\*** | **0.9869** |
| 歧离值（Y/N） | N | Y | N | Y | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| p=8，格拉布斯检验，Gp或G1：5%临界值为2.126，1%临界值为2.274 | | | | | |

如上表所示，标 “\*”为歧离值，歧离值留用。

4 R与r的计算

表6 重复性限与再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 0.076 | 0.47 | 1.82 | 2.84 | 4.78 |
| r | 0.0066 | 0.048 | 0.10 | 0.11 | 0.15 |
| R | 0.0079 | 0.050 | 0.12 | 0.13 | 0.21 |

**粗锡化学分析方法**

**第5部分 锑含量的测定 硫酸铈滴定法**

精密度试验数据处理

为了确定《粗锡化学分析方法 第5部分 锑量的测定 硫酸铈滴定法》中锑量测定方法的重复性与再现性，6个实验室对4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 各实验室实验数据**

表1 各实验室提供的实验数据（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1  北矿检测 | 4.88 | 6.1 | 7.35 | 15.16 |
| 4.91 | 5.92 | 7.32 | 14.98 |
| 4.75 | 5.96 | 7.47 | 14.78 |
| 4.81 | 5.83 | 7.41 | 14.86 |
| 4.84 | 6.08 | 7.42 | 15.05 |
| 4.85 | 6.00 | 7.41 | 15.11 |
| 4.87 | 5.89 | 7.56 | 14.86 |
| 平均值 | 4.844 | 5.969 | 7.420 | 14.971 |
| s | 0.05224 | 0.09873 | 0.07874 | 0.14288 |
| 2  云锡 | 4.74 | 6.07 | 7.44 | 15.19 |
| 4.75 | 6.09 | 7.41 | 14.92 |
| 4.69 | 6.07 | 7.20 | 14.99 |
| 4.83 | 6.09 | 7.45 | 15.10 |
| 4.71 | 6.01 | 7.32 | 15.05 |
| 4.93 | 5.96 | 7.23 | 15.14 |
| 4.83 | 5.94 | 7.50 | 15.10 |
| 4.89 | 6.08 | 7.50 | 14.90 |
| 平均值 | 4.796 | 6.039 | 7.381 | 15.049 |
| s | 0.08700 | 0.06058 | 0.11753 | 0.10398 |
| 3  桂林院 | 4.80 | 5.88 | 7.37 | 15.20 |
| 4.80 | 5.74 | 7.32 | 15.04 |
| 4.78 | 5.87 | 7.28 | 15.10 |
| 4.82 | 5.96 | 7.32 | 15.02 |
| 4.89 | 6.02 | 7.51 | 14.87 |
| 4.81 | 5.91 | 7.30 | 15.16 |
| 4.80 | 5.91 | 7.38 | 15.01 |
| 平均值 | 4.814 | 5.899 | 7.354 | 15.057 |
| s | 0.03552 | 0.08668 | 0.07743 | 0.10935 |
| 4  紫金铜业 | 5.00 | 5.82 | 7.12 | 15.16 |
| 4.77 | 5.76 | 7.18 | 14.97 |
| 4.80 | 5.92 | 7.28 | 15.24 |
| 5.00 | 5.92 | 7.26 | 15.05 |
| 4.82 | 5.73 | 7.35 | 15.03 |
| 4.98 | 5.82 | 7.40 | 15.09 |
| 4.87 | 5.79 | 7.43 | 15.11 |
| 平均值 | 4.891 | 5.823 | 7.289 | 15.093 |
| s | 0.10007 | 0.07365 | 0.11349 | 0.08883 |
| 5  紫金测试 | 4.89 | 5.94 | 7.41 | 15.03 |
| 4.99 | 5.95 | 7.53 | 15.05 |
| 4.77 | 5.85 | 7.57 | 15.00 |
| 4.93 | 6.08 | 7.44 | 14.96 |
| 4.78 | 5.93 | 7.51 | 15.17 |
| 4.80 | 5.83 | 7.52 | 14.99 |
| 4.85 | 5.79 | 7.29 | 15.02 |
| 平均值 | 4.859 | 5.910 | 7.467 | 15.031 |
| s | 0.08255 | 0.09678 | 0.09534 | 0.06768 |
| 6  中金岭南 | 4.94 | 5.86 | 7.03 | 15.11 |
| 4.86 | 5.79 | 7.15 | 15.02 |
| 4.78 | 5.83 | 7.36 | 15.01 |
| 4.84 | 5.88 | 7.37 | 15.28 |
| 4.83 | 5.86 | 7.06 | 15.34 |
| 4.8 | 6.06 | 7.3 | 15.36 |
| 4.98 | 6.09 | 7.1 | 15 |
| 平均值 | 4.861 | 5.910 | 7.196 | 15.160 |
| s | 0.07313 | 0.11662 | 0.14455 | 0.16176 |
| 7  国标（北京） | 4.80 | 5.98 | 7.53 | 14.96 |
| 4.73 | 6.01 | 7.42 | 14.89 |
| 4.82 | 5.85 | 7.52 | 15.10 |
| 4.79 | 6.04 | 7.48 | 14.92 |
| 4.85 | 5.88 | 7.34 | 14.85 |
| 4.75 | 5.97 | 7.45 | 14.83 |
| 4.82 | 6.00 | 7.41 | 14.78 |
| 平均值 | 4.80 | 5.96 | 7.45 | 14.90 |
| s | 0.0420 | 0.0701 | 0.0668 | 0.105 |
| 8 |  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 平均值 |  |  |  |  |
| s |  |  |  |  |

1. **一致性和离群值的检查**

**3.1 实验室内数据的格拉布斯检验**

在柯克伦检验之前，为防止一个实验室内较高的变异来自某个测试结果，对各实验室内每个水平的的数据进行格拉布斯检验。对比临界值2.139（1%，n=7），未发现任何离群值。

**3.2 柯克伦检验**

表2 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Smax | 0.10007 | 0.11662 | 0.14455 | 0.16176 |
| C | 0.285 | 0.249 | 0.286 | 0.290 |
| C临界值 | P=7、n=7时，C临界值0.445（1%），0.520（5%） | | | |

柯克伦检验显示，无离群值或岐离值。

**3.3 格拉布斯检验**

表3 格拉布斯检验1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Max | 4.891 | 6.039 | 7.467 | 15.160 |
| Min | 4.783 | 5.823 | 7.196 | 14.971 |
| Gmax | 1.423 | 1.565 | 1.087 | 1.429 |
| Gmin | 1.330 | 1.605 | 1.742 | 1.643 |
| G临界值 | 2.139（上1%点，n=7），2.020（上5%点，n=7）， | | | |

格拉布斯检验显示，无离群值或岐离值。

**4 Sr、SR、R与r的计算**

表7 精密度计算

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 总平均值 | 4.84 | 5.93 | 7.36 | 15.04 |
| T1 | 236.93 | 290.53 | 360.78 | 737.01 |
| T2 | 1145.694386 | 1722.789957 | 2656.758457 | 11085.67347 |
| T3 | 49 | 49 | 49 | 49 |
| T4 | 343 | 343 | 343 | 343 |
| T5 | 0.210514286 | 0.327142857 | 0.437742857 | 0.542228571 |
| sr2 | 0.005012245 | 0.007789116 | 0.010422449 | 0.012910204 |
| sL2 | 0.000838873 | 0.003273567 | 0.007721963 | 0.005084742 |
| sR2 | 0.005851118 | 0.011062682 | 0.018144412 | 0.017994947 |
| sr | 0.07079721 | 0.088255967 | 0.102090396 | 0.113623079 |
| sR | 0.076492598 | 0.105179286 | 0.134701195 | 0.134145244 |
| r | 0.21 | 0.25 | 0.29 | 0.33 |
| R | 0.22 | 0.30 | 0.39 | 0.38 |