铜冶炼烟尘化学分析方法

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

（送审稿）

**富民薪冶工贸有限公司**

**2020年8月**

铜冶炼烟尘化学分析方法

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（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，《铜冶炼烟尘化学分析方法》由全国有色金属标准化技术委员会负责归口。其中，《铜冶炼烟尘化学分析方法 第4部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》中方法1 火焰原子吸收光谱法由富富民薪冶工贸有限公司、广东先导稀材股份有限公司、云南锡业股份有限公司铜业分公司、河南豫光金铅股份有限公司、江西铜业股份有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司共同编制；方法2 Na2EDTA滴定法由富民薪冶工贸有限公司、江西铜业股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、深圳清华大学研究院、北矿检测技术有限公司、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、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司共同编制。项目计划编号为2018-0530T-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有色金属标准工作会议，来自郴州市金贵银业股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、深圳清华大学研究院、长沙矿业研究院有限责任公司、株洲冶炼集团股份有限公司、鲅鱼圈出入境检验检疫局、广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、西北有色金属研究院、云南驰宏锌锗股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、北矿检测技术有限公司、国家再生有色金属橡胶塑材料质量监督检验中心、东恒邦冶炼股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、南通出入境检验检疫局、紫金矿业集团股份有限公司、北方铜业股份有限公司、湖南有色金属研究院、湖南省有色地质勘查研究院、五矿铜业（湖南）有限公司、北京当升材料科技股份有限公司、天津出入境检验检疫局化矿金属材料检测中心、富民薪冶工贸有限公司、浙江富冶集团有限责任公司、东邦普循环科技有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、山东祥光集团有限公司、清远佳致新材料研究院有限公司、云南锡业股份有限公司铜业分公司、赣州市豪鹏科技有限公司、防城港东途矿产检测有限公司、紫金铜业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、金川集团股份有限公司、广西华锡集团股份有限公司、铜陵有色检测研究中心、江西铜业股份有限公司、西北稀有金属材料研究院、大冶有色设计研究院有限公司等42个单位51名代表参加了会议。

（1）会上，各方法编制组介绍了《铜冶炼烟尘化学分析方法》前期的调研结果和通过调研确定的《铜冶炼烟尘化学分析方法》起草思路。

（2）与会专家同意了《铜冶炼烟尘化学分析方法》中各元素的检测方法和检测范围。

（3）会议对《铜冶炼烟尘化学分析方法 第4部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》进行了任务落实。方法1 火焰原子吸收光谱法由富民薪冶工贸有限公司、广东先导稀材股份有限公司、云南锡业股份有限公司铜业分公司、河南豫光金铅股份有限公司、江西铜业股份有限公司、五矿铜业（湖南）有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司共同进行起草工作；方法2 Na2EDTA滴定法由富民薪冶工贸有限公司、江西铜业股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、深圳清华大学研究院、北矿检测技术有限公司、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、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司共同进行起草工作。

（4）2019年6月前主起草单位将样品、试验报告和标准草案发给一验和二验单位，随即开展验证工作。

2.2 预审会

2019年11月27日~29日，全国有色金属标准化技术委员会在广东省深圳市召开了《铜冶炼烟尘化学分析方法》第1~9部分行业标准预审会。项目计划编号分别为：2018- 0527T / 0528T / 0529T / 0530T / 0531T / 0532T / 0533T / 0534T / 0535T-YS。

铜陵有色金属集团控股有限公司、富民薪冶工贸有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司 、金川集团股份有限公司、云南锡业股份有限公司铜业分公司、湖南有色金属研究院、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、鲅鱼圈检验检疫局技术中心、紫金矿业集团股份有限公司、贵州省分析测试研究院、北方铜业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、江西铜业股份有限公司、阳谷祥光铜业有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、大冶有色设计研究院有限公司等30余名代表出席了会议，并对本标准（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。方法1其主要意见分别如下：（1）统一文本封面左上角编号；（2）统一原子吸收光谱法的相同部分；（3）规范化文本和编制说明；（4）（2.3）根据实验报告，无背景干扰，无需进行氘灯扣背景测定；（5）称样量分段过多，建议进行合并；（6）因使用氢氟酸溶样建议将烧杯改为聚四氟乙烯烧杯。方法2其主要意见分别如下：（1）统一文本封面左上角编号；（2）规范化文本和编制说明；（3）测定步骤不建议用氢氟酸溶样，改用氟化铵或氟化氢铵进行溶样；（4）溶样时300mL烧杯改为400mL烧杯；（5）测定时硝酸和酒石酸配成混合溶液加入；（6）抗坏血酸用量需与验证单位沟通确认；（7）试验报告中增加硝酸用量条件；（8）补充高氯酸除硒后铋的回收率试验。

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。

2.3 实验部分

实验部分见附件1：《试验报告》。

3．标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《铜冶炼烟尘化学分析方法 第4部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》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。

4．标准编写的目的和意义

在铜冶炼生产中，原料制备和火法冶炼（ISA炉、电炉、转炉、奥炉、底吹炉、侧吹、闪速炉等）作业中，由于燃料的燃烧、气流对物料的携带作用以及高温下金属的挥发和氧化等物理化学作用，原料中部分有价或有害元素混合在杂质中开路并进入烟气中，烟气通过重力收尘、静电收尘、组合收尘、机械力收尘等方式处理得到大量的冶炼烟尘。作为铜冶炼生产过程中产生的主要固体副产物，其特点是尘量大(约占原料量的1%～10%)，元素含量波动范围广, 颗粒较细,以硫酸盐、氧化物、砷酸盐、硫化物为主。

铜冶炼烟尘中含有大量的铜、铅、锌、银、铟等有价金属，若不处理直接弃置浪费或者处理不恰当，将会造成资源的大量浪费，而且铜烟灰中还含有砷、镉等有害元素，还会造成严重的环境污染；如果直接返回冶炼系统进行处理，会导致炉内反应条件恶化、杂质成分的恶性积累，严重影响生产，同时造成炉料中有害成分增多，有害杂质的积累会直接影响电铜或粗铜的质量。

目前国内铜冶炼企业烟尘的年产量在20万吨以上，其中仅铜陵有色金属集团控股有限公司就年产2万吨。若不对其进行有效的处理，其产生的环境危害要远大于其带来的经济效益本身；同时，面对如今越来越紧缺的矿产资源，各铜冶炼企业纷纷把烟尘作为新的原料提取其中有价金属。做到既增加经济效益，又保护环境的“双赢”局面。随着环境压力和环保要求的提高，对回收利用单位资质要求越来越严，没有资质的公司也纷纷将其出售，铜冶炼烟尘的贸易也越来越频繁，仅广东一地的交易量一年就上万吨。

从项目申报开始，富民薪冶工贸有限公司就组建了《铜冶炼烟尘化学分析方法 第4部分：铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》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，充分查阅国内外铜冶炼烟尘的相关资料及企业、用户、检测机构的相关要求，征集关于铜冶炼烟尘中铋的测定要求、测定范围、测定方法。

调研工作从铜冶炼烟尘的生产企业和用户两个方面进行。标准编制小组征集铜冶炼烟尘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，国内各检测机构每年都会接到大量铜冶炼烟尘中铋含量的委托检验。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YS/T 745.7-2010铜阳极泥化学分析方法 第7部分 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法（Bi%=1%～5%，Bi%=5%～20%）、GB/T 3884.9-2012 铜精矿化学分析方法 第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（Bi%=0.010%～0.70%）。但是由于共存元素和铋的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。

铜冶炼烟尘中铋的含量为0.050%～16.00%，通过各项条件试验范围在0.050%～5.00%时采用火焰原子吸收法进行测定；范围在5.00 %～16.00 %时采用Na2EDTA滴定法进行测定。方法简单、快速、干扰少，结果准确。

5．国内外有关工作情况

国内外尚未查询到已经发布的铜冶炼烟尘中铋的分析检测标准。

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采用火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法进行测定。并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、准确度好等优点。

6．标准适用范围

本文件适用于铜冶炼烟尘中铋含量的测定。测定范围：0.050%～16.00%。

7．标准制定的主要内容与依据

见附件1《试验报告》

8．协同试验

方法1由铜陵有色金属集团控股有限公司和富民薪冶工贸有限公司汇集试样并提供了5个水平的样品，方法2由铜陵有色金属集团控股有限公司和富民薪冶工贸有限公司汇集试样并提供了5个水平的样品。

8.2 精密度试验

在精密度试验方面， 方法1 9个验证单位对5个梯度的样品进行了试验，方法2 ，10个验证单位对5个梯度的样品进行了试验，并根据国家标准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。

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1和表2数据采用线性内插法或外延法求得：

方法1 火焰原子吸收光谱法

表1 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W Bi* / % | 0.089 | 0.95 | 2.02 | 3.53 | 4.75 |
| *r* / % | 0.004 | 0.036 | 0.053 | 0.11 | 0.13 |

方法2 Na2EDTA滴定法

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Bi/ % | 5.64 | 7.73 | 10.32 | 13.20 | 15.64 |
| *r* / % | 0.14 | 0.17 | 0.18 | 0.21 | 0.23 |

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3和表4数据采用线性内插法或外延法求得：

方法1 火焰原子吸收光谱法

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W Bi* /% | 0.089 | 0.952 | 2.02 | 3.53 | 4.75 |
| *R* / % | 0.010 | 0.052 | 0.087 | 0.15 | 0.17 |

方法2 Na2EDTA滴定法

表4 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi* /% | 5.64 | 7.73 | 10.32 | 13.20 | 15.64 |
| *R* / % | 0.20 | 0.26 | 0.25 | 0.40 |  |

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

本标准方法操作简便，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中均没有铜冶炼烟尘的检测标准。本标准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。填补了国内行业标准的空白，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。

《铜冶炼烟尘化学分析方法 第1部分：铋含量的测定》标准编制组

2020-8

附件1：试验报告

附件2：数据处理汇总表

附件1：试验报告

铜冶炼烟尘化学分析方法

第4部分：铋含量的测定

方法1 火焰原子吸收光谱法

前言

铜冶炼烟尘是在铜冶炼生产中产生的大量冶炼烟尘。作为铜冶炼生产过程中产生的主要固体副产物，其特点是尘量大(约占原料量的（1%～10%),元素含量波动范围广, 颗粒较细,以硫酸盐、氧化物、砷酸盐、硫化物为主。铜冶炼烟尘中常见元素有铜、铅、锌、铋、砷、铟、镉、金、银等有价或有害元素。如果直接丢弃，会造成环境污染及资源浪费；如果直接返回熔炼系统进行处理，会降低炉处理能力，恶化炉况，同时造成炉料中有害成分增多，有害杂质的积累会直接影响电铜或粗铜的质量。

在精矿资源紧张的环境下，各铜冶炼企业纷纷把烟尘作为新的原料提取其中有价金属。做到既增加经济效益，又保护环境的“双赢”局面。经过充分调研，铜冶炼烟尘中铋含量的范围为0.050 %~16.00%，因此铜冶炼烟尘中铋含量测定分为方法1：火焰原子吸收光谱法（铋含量0.050 % ~5.00 %）和方法2：Na2EDTA滴定法（铋含量5.00 % ~16.00 %）。本法为火焰原子吸收光谱法。

根据全国有色金属标准化技术委员会有色标秘【2018】41 号，工业和信息化部标准计划项目的安排要求，在2018年7月26~27日于黑龙江哈尔滨市召开了有色金属标准工作会，会上确定了《铜烟尘化学分析方法第4部分：铋含量的测定》，方法1由富民薪冶工贸有限公司负责起草。测定范围为0.050 % ~5.00%。

本实验方法通过对火焰原子吸收实验条件的优化，选择适合当前铜冶炼烟尘中铋含量0.050 % ~5.00 % 的测定方法，使该行业标准具适用性和可操作性，以适应社会发展的需要。

1 实验部分

1.1 原理

试料用盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸溶解，在稀盐酸介质中，于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处，使用空气-乙炔火焰，测定铋的吸光度，通过工作曲线法计算试料中铋的含量。

1.2 试剂

除非另有说明，本文件中所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

1.2.1 氯酸钾。

1.2.2 酒石酸。

1.2.3 氢氟酸（ρ=1.15g/mL）。

1.2.4 盐酸（ρ=1.19g/mL）。

1.2.5 硝酸（ρ=1.42g/mL）

1.2.6 氢溴酸（ρ=1.49 g/mL）。

1.2.7 高氯酸（ρ=1.67g/mL）。

1.2.8 硫酸（ρ=1.84g/mL）。

1.2.9 盐酸（2+98）。

1.2.10 硝酸（1+1）。

1.2.11 王水（1+3）。

1.2.12 铋标准贮存溶液：称取0.5000 g金属铋（*w*Bi≥99.99%）于250 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（ 1.2.10）溶解完全后，移入500 mL容量瓶中，加入50 mL硝酸（1.2.10），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铋。

1.2.13 铋标准溶液：移取20.00 mL铋标准贮存溶液（1.2.12）于200 mL容量瓶中，加入20 mL硝酸（1.2.10），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg铋。

1.3 仪器

原子吸收光谱仪，附铋空心阴极灯。

根据不同型号仪器选择最佳测定条件，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，铋的特征质量浓度不大于0.2µg/mL。

——精密度：用最高浓度标准溶液测量10次，其吸光度的标准偏差应不超过其平均吸光度的1.0%；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0.5%。

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分为5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0.7。

1.4 样品

1.4.1 试样粒度应不大于0.125 mm。

1.4.2 试样应在105 ℃±5 ℃烘2 h后置于干燥器中冷却至室温。

1.5 试验步骤

1.5.1 试料量

按表1称取样品（1.4），精确至0.0001g。

表1试料量及分取试液体积

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铋质量分数  % | 试料量  g | 试液总体积  mL | 分取试液体积  mL | 补加盐酸体积  mL |
| 0.050~0.25 | 0.40 | 100 | – | - |
| ﹥0.25~2.00 | 0.20 | 20 | 8 |
| ﹥2.00~4.00 | 10 | 9 |
| ﹥4.00~5.00 | 5 | 9.5 |

1.5.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

1.5.3 空白实验

随同试料做空白试验。

1.5.4 测定

1.5.4.1 将试料（1.5.1）置于250 mL烧杯中，用少许水润湿，加入10 mL盐酸（1.2.4），4~6滴氢氟酸（1.2.3）（根据样品中硅含量加入），低温加热溶解至体积剩约5 mL，取下，稍冷，加入5 mL硝酸（1.2.5），低温溶解至体积剩约2 mL，取下，稍冷。加入5 mL高氯酸（1.2.7），盖上表面皿，继续加热至冒高氯酸浓白烟，若有不溶物，滴加硝酸（1.2.5），至试料溶解完全，打开表面皿继续冒烟至湿盐状，取下，稍冷。加入10 mL盐酸（1.2.4），用水吹洗表面皿及杯壁，加热煮沸使可溶性盐类溶解，取下，冷却至室温，用盐酸（1.2.9）吹洗杯壁并移入100 mL容量瓶中，继续用水稀释至刻度，混匀, 澄清。

1.5.4.2 根据表1分取试液，置于100 mL容量瓶中，并补加相应体积的盐酸（1.2.4），用水稀释至刻度，混匀。

1.5.4.3 使用空气－乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处。与标准溶液系列同时，以水调零，测量试液中铋的吸光度，减去空白试验溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的铋的质量浓度。

1.5.5 工作曲线的绘制

1.5.5.1 移取0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL铋标准溶液（1.2.13），于一组100 mL容量瓶中，各加入10 mL盐酸（1.2.4），用水稀释至刻度，混匀。

1.5.5.2 使用空气－乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处，以水调零，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，以铋的浓度为橫坐标， 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

1.6 试验数据处理

铋含量以铋的质量分数*w*Bi计，数值以%表示，按公式(1)计算：

*w*Bi = ……………………………… ⑴

式中：

*ρ* ——自工作曲线上查得的测定溶液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ*0 ——自工作曲线上查得的空白溶液中铋的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V2* ——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试料的质量，单位为克（g）；

*V1* ——分取试液的体积，单位为毫升（mL）；

当计算结果大于等于0.10%时，表示到小数点后两位，当计算结果小于0.10%时，表示到小数点后三位。数值修约按照GB/T 8170规定执行。

2 结果与讨论

2.1 原子吸收分光光度计工作条件的选择

2.1.1 火焰原子吸收光谱仪的最佳工作条件如下:

经试验火焰原子吸收光谱仪的最佳工作条件推荐为：选择波长223. 1 nm、乙炔流量1.2 L/min、燃烧器高度7 mm、灯电流3 mA、狭缝宽度0.2 nm。

2.1.2 仪器性能考察

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。

2.1.3 特征浓度

在最佳工作条件下，按照特征浓度公式（式中:ΔC为在工作曲

线上吸光度为0.10附近所对应的两个标准溶液浓度的差值，ΔA为这两个标准溶液所对应的吸光度差值。)计算得到铋的特征浓度:C=0.196 μg/mL/1%, （仪器说明书所提供的数值为0.20 μg/mL）。 将标准曲线按浓度等分成五段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比为1.04>0.70，即特征浓度和工作曲线线性都满足要求。

2.1.4 检出限及测定下限

在给定的仪器工作条件下，用空白溶液和标准溶液绘制工作曲线，并对空白溶液进行11次测量，计算出标准偏差为0.0010%，方法的检出限按下式计算DL=3×SA/S。其中SA为空白溶液标准偏差，S为工作曲线的斜率。检出限为0.188μg/mL,测定下限为0.24μg/mL。

2.1.5 精密度

用最高标准浓度溶液测量10次，其吸光度的标准偏差不超过其平均吸光度的1.0%；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，其标准偏差不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的0.5%。测定数据见表2。

表2精密度试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试液名称 | 吸光度 | 平均值 | 标准偏差 | 标准偏差性能要求值 | 结论 |
| 最低浓度铋标液2.0µg/mL | 0.0319 0.0309 0.0315 0.0311 0.0316 0.0312 0.0309 0.0316 0.0311 0.0309 | 0.0314 | 0.0003 | ≤0.000806 | 精密度符合要求 |
| 最高浓度铋标液10.0µg/mL | 0.1600 0.1612 0.1612 0.1616 0.1614 0.1616 0.1613 0.1610 0.1617 0.1615 | 0.1613 | 0.0005 | ≤0.001613 |

2.1.6 工作曲线线性考察

将工作曲线按浓度等分成5段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比不小于0.7。测定数据见表3。

表3工作曲线

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铋标/µg/mL | 0.00 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 | 说明 |
| 吸光度 | 0.0003 | 0.0314 | 0.0624 | 0.0980 | 0.1273 | 0.1613 | 工作曲线符合要求 |
| 工作曲线线性 | 0.9996 | | | | | |

试验表明，标准工作曲线在0 ～10.00 μg/mL浓度范围内，以最小二乘法计算铋量与吸光度之间的线性回归方程y=0.0161x-0.0005

式中：y—吸光度

x—铋浓度

线性相关系数r= 0.9996 , 满足分析要求。

2.2 酸度影响试验

2.2.1 酸介质的选择试验

2.2.1.1 盐酸介质

2.2.1.1.1 盐酸加入量对测定铋标准溶液的影响。

分别移取6.00 mL铋标准溶液（1.2.13）于一组100 mL容量瓶，分别加入2.5 mL~20 mL盐酸（1.2.4 ），其他条件不变，考察盐酸酸度对测定铋标准溶液的影响。

表4盐酸加入量对测定铋标准溶液的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 盐酸加入量/mL | 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 6.00µg Bi吸光度 | 0.1137 | 0.1121 | 0.1149 | 0.1127 | 0.1138 |

试验表明，在测定铋标准溶液时，加入 2.5 mL~20 mL盐酸铋吸光度基本不变。

2.2.1.1.2 盐酸加入量对测定样品溶液的影响。

表5盐酸加入量对测定样品溶液的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 盐酸加入量/mL | 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 样品溶液现象 | 浑浊 | 浑浊 | 清亮 | 清亮 | 清亮 |
| 样品分析结果 | 1.96 | 1.98 | 1.96 | 1.92 | 1.95 |

试验表明，加入2.5 mL~ 5 mL盐酸（1.2.4 ）时，分析结果稳定，但样品溶液浑浊，容易污染原子吸收光谱仪的雾化室，而且毛细管容易堵塞。加入10 mL~20 mL盐酸（1.2.4 ）时样品溶液清亮，铋分析结果稳定。

2.2.1.2 硝酸介质

2.2.1.2.1 硝酸加入量对测定铋标准溶液的影响

分别移取6.00 mL铋标准溶液（1.2.13）于一组100 mL容量瓶，分别加入 2.5 mL~20 mL硝酸（1.2.5），其他条件不变，考察硝酸酸度对测定的影响。

表6硝酸加入量对测定铋标准溶液的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸加入量/mL | 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 6.00 µg Bi吸光度 | 0.1159 | 0.1185 | 0.1187 | 0.1200 | 0.1201 |

试验表明，加入 2.5 mL~20 mL硝酸（1.2.5）时，铋吸光度不稳定。

2.2.1.2.2 硝酸加入量对样品溶液测定的影响。

表7硝酸加入量对测定样品溶液的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸加入量/mL | 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 样品溶液现象 | 浑浊 | 浑浊 | 略浑浊 | 略浑浊 | 略浑浊 |
| 样品分析结果 | 1.68 | 1.81 | 1.74 | 1.97 | 1.99 |

试验表明，加入 2.5 mL~20 mL硝酸（1.2.5）时，样品溶液现象为浑浊和略浑浊，样品分析结果不稳定，所以不选择硝酸介质。

2.2.1.3 王水介质

2.2.1.3.1 王水加入量对铋标准溶液的影响

分别移取6.00 mL铋标准溶液（1.2.13）于一组100 mL容量瓶中，分别加入 2.5 mL~20 mL王水（1.2.11），其他条件不变，考察王水酸度对测定的影响。

表8王水加入量对测定铋标准溶液的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 盐酸加入量/mL | 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 6.00µg Bi吸光度 | 0.1153 | 0.1161 | 0.1154 | 0.1164 | 0.1159 |

试验表明，加入 2.5 mL~20 mL王水（1.2.11）时，铋吸光度基本不变。

2.2.1.3.2 王水加入量对样品溶液的影响。

表9王水加入量对测定样品溶液的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 王水加入量/mL | 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 样品溶液现象 | 浑浊 | 浑浊 | 清亮 | 清亮 | 清亮 |
| 样品分析结果 | 2.04 | 2.02 | 2.08 | 2.05 | 2.08 |

试验表明，加入2.5 mL~ 5 mL王水（1.2.11）时，测定结果稳定，但样品溶液浑浊，加入 10 mL~20 mL王水（1.2.11）时样品溶液清亮，铋分析结果稳定。

2.2.1.4 硫酸介质

试验了硫酸加入量对铋标准溶液的影响。

分别移取0 mL、5.00 mL、10.00 mL铋标准溶液（1.2.13 ）于三组100 mL容量瓶中，分别加入硫酸（1.2.8）0 mL~10 mL，按试验方法（1.5.4.3）考察硫酸酸度对测定的影响。

表10硫酸加入量对测定铋标准溶液吸光度影响试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸加入量/mL | 0 | 0.5 | 1 | 2 | 5 | 10 |
| 加Bi标准0µg  不加盐酸 | 0 | 0.0027 | 0.0062 | 0.0103 | 0.0222 | 0.0401 |
| 加Bi标准5µg  不加盐酸 | 0.0914 | 0.1050 | 0.1052 | 0.1091 | 0.1163 | 0.1241 |
| 加Bi标准10µg 不加盐酸 | 0.1923 | 0.1936 | 0.2011 | 0.2025 | 0.2073 | 0.2140 |
| 加Bi标准0µg 加5 mL盐酸 | 0 | 0.0021 | 0.0050 | 0.0102 | 0.0363 | 0.0403 |
| 加Bi标准5µg 加5 mL盐酸 | 0.1014 | 0.1027 | 0.1058 | 0.1094 | 0.1165 | 0.1244 |
| 加Bi标准10µg 加5 mL盐酸 | 0.2014 | 0.2014 | 0.2045 | 0.2063 | 0.2077 | 0.2141 |
| 加Bi标准0µg 加10 mL盐酸 | 0 | 0.0030 | 0.0060 | 0.0116 | 0.0259 | 0.0449 |
| 加Bi标准5µg 加10 mL盐酸 | 0.1033 | 0.1054 | 0.1066 | 0.1100 | 0.1170 | 0.1250 |
| 加Bi标准10µg 加10 mL盐酸 | 0.2011 | 0.2039 | 0.2056 | 0.2064 | 0.2078 | 0.2091 |

试验表明，随着硫酸量的增加，空白值增加，铋吸光度增加。在硫酸（1.2.8）0 mL~10 mL中，加入0 mL~10 mL盐酸，铋吸光度随着硫酸量的增加仍然增加。所以测定介质中应避免硫酸存在。

通过上面四种酸及酸度影响试验，加入 2.5 mL ~ 20 mL盐酸（1.2.4）时铋吸光度基本不变。本方法选择10 %盐酸（1.2.4）介质。

2.3 样品溶解方法的选择

通过XRD检测，铜冶炼烟尘的主要成分有PbSO4，CuSO4.H2O，ZnSO4.H2O，Bi2O3，As2O3和Sb、Fe、Sn、Si、Al的化合物等，通过与牵头单位沟通，各元素含量上限为Cu 65 %， Pb 50 %，Bi 16 %，As 30 %，Au 50 g/t，Ag 1500 g/t，Sb 7%，Sn 3 %，Cd 16%，Fe 22%， Al2O33 %，Ca 1.5%，Mg1 %，Se 1%，Te 0.1%。针对样品中各杂质元素含量，我们对样品采用了以下试验方案：

方案1：①10 mL硝酸+0.5 g~1.0 g氯酸钾②+10 ml盐酸③+6 ml盐酸④+10 ml盐酸

方案2：①10 mL硝酸+0.5 g~1.0 g氯酸钾②+10 ml盐酸③+6 ml盐酸④+10 ml盐酸+0.5g酒石酸

方案3：①10 mL盐酸+4滴氢氟酸②+5 mL硝酸③+2 mL高氯酸+2 mL硫酸④+2 mL盐酸+2 mL氢溴酸⑤+10 mL盐酸

方案4：①10 mL盐酸+4滴氢氟酸②+5 mL硝酸③+5 mL高氯酸+2 mL硫酸④+2 mL盐酸+2 mL氢溴酸⑤+10 mL盐酸

方案5：①10 mL盐酸+4滴氢氟酸②+5 mL硝酸③+5 mL高氯酸④+2 mL盐酸+2 mL氢溴酸⑤+10 mL盐酸

方案6：①10 mL盐酸+4滴氢氟酸②+5 mL硝酸③+5 mL高氯酸④+数滴硝酸⑤+10 mL盐酸

方案7：①10 mL盐酸+4滴氢氟酸+5 mL硝酸②+5 mL高氯酸③+10 mL盐酸

方案8：①10 mL盐酸+4滴氢氟酸②+5 mL硝酸③+5 mL高氯酸④+10 mL王水

方案9：①10 mL盐酸+4滴氢氟酸②+5 mL硝酸③+5 mL高氯酸④+2 mL盐酸+2 mL氢溴酸⑤+10 mL王水

表11不同处理方式后Bi元素含量%，现象及试验情况

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 方案 | 编号 | Bi | 现象及试验情况 |
| 1 | 1# | 0.08 | 溶液浑浊，有沉淀产生，测定体系中引入大量钾盐对仪器燃烧头伤害大，钾盐使测定值不稳定（舍弃） |
| 3# | 1.89 |
| 4# | 3.48 |
| 2 | 3# | 1.90 | 加过酒石酸后，溶液仍然浑浊（舍弃） |
| 3 | 3# | 1.79 | 当称样量为0.5000 g时，加2 mL高氯酸+2 mL硫酸发烟时黑渣多，难溶解（舍弃） |
| 4 | 2# | 0.98 | 加5 mL高氯酸+2 mL硫酸发烟数分钟后溶液清亮，最后硫酸剩余量小于0.5 mL,加盐酸煮沸后溶液清亮 |
| 3# | 2.23 |
| 4# | 3.57 |
| 5 | 1# | 0.09 | 只加5 mL高氯酸发烟，加盖表面皿发烟数分钟后，溶液清亮，+2 mL盐酸+2 mL氢溴酸排砷、锑、锡时1#样品溶液易飞溅 |
| 2# | 0.96 |
| 3# | 2.07 |
| 5# | 4.61 |
| 6 | 1# | 0.09 | 只加5 mL高氯酸，加盖表面皿溶解数分钟，补加数滴硝酸后，溶液清亮 |
| 2# | 0.96 |
| 3# | 2.00 |
| 4# | 3.48 |
| 5# | 4.77 |
| 7 | 3# | 1.96 | 盐酸、氢氟酸、硝酸一起加，烧杯壁上有黑色漂浮物(舍弃） |
| 8 | 3# | 2.07 | 最后加王水煮沸时，溶液清亮 |
| 9 | 3# | 2.02 | 溶液清亮 |

从表11可以看出，方案1、2用硝酸－氯酸钾溶样时，测定体系中引入大量钾盐对仪器燃烧头伤害大，钾盐使测定值不稳定，所以都舍弃；方案3、4发烟时都加高氯酸和硫酸，高氯酸量为2 mL时，溶样效果不太好，所以舍弃方案3；方案4、5发烟时的区别是加高氯酸及硫酸和只加高氯酸，两种方案结果区别不大，因硫酸剩余量对铋分析结果影响大，所以舍弃方案4; 方案7,当三酸一起加时，有爬壁现象，所以舍弃此方案；方案5、6、8、9为只加高氯酸发烟，加或不加盐酸-氢溴酸排砷、锑、锡，最后是盐酸体系或王水体系，经过试验验证，结果都可行，结合我们做的杂质干扰试验，以及在铜含量高的样品中加盐酸-氢溴酸时，会有硫酸铜沉淀产生，易飞溅，所以选择不排砷、锑、锡。因王水配制起来较麻烦，且有硝酸存在，会生成氮氧化物，会对人体健康造成伤害和污染环境，所以综合考虑，舍弃方案5、8、9，选用方案6：①10 mL盐酸+4滴氢氟酸②+5 mL硝酸③+5 mL高氯酸④+数滴硝酸⑤+10 mL盐酸。

2.4 共存元素的干扰试验

铜冶炼烟尘中主要存在元素有Cu、Pb、Zn、As、Fe、Bi、SiO2、Al2O3、Sb、Sn、Cd、Ag、In、Ca、Mg及 Se、Te、Au等元素。各元素含量上限为Cu 65 % , Pb 50 % , Bi 16 %，As 30%，Au 50 g/t ,Ag 1500 g/t , Sb 7%，Sn 3 %，Cd 16%，Fe 22%，Al2O3 3 % , Ca 1.5%，Mg 1 %，Se 1%，Te 0.1%。

2.4.1 按试验步骤（1.5）对各元素加铋标准（1.2.13）进行杂质干扰试验，根据拟定铜冶炼烟尘中各元素的干扰上限，按本方法最小稀释倍数（称样0.5 000 g ,稀释至100 mL容量瓶）加入，测定结果见表12，表12结果表明100mL测定溶液中存在以下含量范围内的各共存元素对铋的测定结果无影响。

表12共存元素对铋测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素加入量（mg/100mL） | 2.00μg/mL铋吸光度 | 10.00μg/mL铋吸光度 |
| 0 | 0 | 0.034 | 0.168 |
| 砷 | 150 | 0.035 | 0.169 |
| 锡 | 20 | 0.035 | 0.166 |
| 锑 | 40 | 0.036 | 0.168 |
| 锌 | 125 | 0.034 | 0.168 |
| 铁 | 110 | 0.036 | 0.172 |
| 铜 | 120 | 0.034 | 0.169 |
| 碲 | 0.60 | 0.034 | 0.162 |
| 钙 | 7.50 | 0.035 | 0.172 |
| 镁 | 5 | 0.035 | 0.170 |
| 铟 | 0.77 | 0.033 | 0.165 |
| 铝 | 8 | 0.035 | 0.166 |
| 二氧化硅 | 108 | 0.035 | 0.171 |
| 镉 | 80 | 0.034 | 0.168 |
| 铅 | 250 | 0.034 | 0.164 |
| 硒 | 5 | 0.034 | 0.169 |
| 金 | 0.05 | 0.034 | 0.162 |
| 银 | 1 | 0.035 | 0.164 |
| 上述元素混合加入 | | 0.035 | 0.168 |
| 混合加入300 mg砷、40 mg锡、80 mg锑。 | | 0.036 | 0.171 |

2.4.2 在3# 样品中加入铜冶炼烟尘中各共存元素的最大量，按试验步骤（1.5）操作，在仪器最佳工作条件下进行测定，测定结果见表13。表13结果表明，铜冶炼烟尘样中，杂质元素不超过表中量时，采用火焰原子吸收光谱法测定铋量，其共存元素对测定结果基本无影响。

表13共存元素的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Bi量（%） | 共存元素加入量（mg） | 测得Bi量（%） |
| 3# | 2.00 | Sb 40 mg As 150 mg Sn 20 mg Cu 120 mg Zn 125 mg Fe 110 mgTe 0.60 mg Ca 7.5 mg Mg 5 mg In 0.77 mg Al 8 mg SiO2 108 mg Cd 80 mg Pb 250mgSe 5 mgAu 0.05 mg Ag 1 mg | 1.97 |

3 样品分析

按试验步骤（1.5）进行操作。

4 精密度试验

按照试验步骤（1.5）对提供的5个铜冶炼烟尘样品分别进行了11次测定，测定结果按（1.6）进行处理，结果见表14，由表14得出5个样品的测定结果相对标准偏差（RSD，n=11）在0.78 %~1.44 %之间。

表14精密度试验 (n=11)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | Bi1#  （0.050-0.10） | Bi2#  （0.80-1.00） | Bi3#  （1.80-2.10） | Bi4#  （3.30-3.80） | Bi5#  （4.40-5.00） |
| 1 | 0.091 | 0.95 | 1.97 | 3.46 | 4.68 |
| 2 | 0.090 | 0.96 | 1.98 | 3.46 | 4.77 |
| 3 | 0.092 | 0.97 | 1.99 | 3.51 | 4.70 |
| 4 | 0.092 | 0.95 | 2.01 | 3.43 | 4.78 |
| 5 | 0.093 | 0.96 | 2.04 | 3.49 | 4.74 |
| 6 | 0.090 | 0.95 | 2.02 | 3.44 | 4.75 |
| 7 | 0.089 | 0.95 | 1.98 | 3.50 | 4.83 |
| 8 | 0.089 | 0.95 | 2.00 | 3.50 | 4.74 |
| 9 | 0.092 | 0.96 | 1.99 | 3.46 | 4.83 |
| 10 | 0.090 | 0.96 | 1.98 | 3.50 | 4.78 |
| 11 | 0.090 | 0.97 | 1.99 | 3.48 | 4.87 |
| 平均值（%） | 0.0907 | 0.957 | 1.995 | 3.475 | 4.770 |
| 标准偏差（%） | 0.0013 | 0.0079 | 0.0207 | 0.0270 | 0.0571 |
| 相对标准偏差（%） | 1.486 | 0.821 | 1.036 | 0.776 | 1.197 |

5 样品加标回收试验

按照试验步骤（1.5）对试验的两个铜冶炼烟尘样品进行了加标回收试验，测定结果见表15。由表15可知样品加标回收情况良好，回收率为98.95%~101.87%，符合分析要求。

表15样品加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/g | 样品含铋量/mg | 加入铋量/mg | 测得铋量/mg | 回收率/% |
| Bi1# | 0.5011 | 0.4510 | 0.2000 | 0.6492 | 99.10 |
| 0.2006 | 0.1805 | 0.4000 | 0.5763 | 98.95 |
| 0.2007 | 0.1806 | 0.6000 | 0.7819 | 100.22 |
| Bi5# | 0.1005 | 4.7938 | 4.0000 | 8.8000 | 100.155 |
| 0.1005 | 4.7938 | 8.0000 | 12.9432 | 101.87 |
| 0.1004 | 4.7891 | 10.0000 | 14.7849 | 99.96 |

6 结语

经过系列研究试验，制定了铜冶炼烟尘中铋含量0.050 % ~5.00 % 的火焰原子吸收光谱法。方法标准偏差为0.0013 %~ 0.057 %，相对标准偏差为0.78 % ~1.44 %，样品加标回收率为98.95%~101.87%。共存元素40 mg Sb，150 mg As，20 mg Sn，120 mg Cu，125 mg Zn，110 mg Fe，0.60 mg Te，7.5 mg Ca，5 mg Mg，0.77 mg In，8 mg Al，108 mg SiO2，80 mg Cd，250 mg Pb，5 mg Se，0.05 mg Au，1 mg Ag对铋测定无影响。本方法具有灵敏度高、结果准确、操作简便等特点，适合铜冶炼烟尘中铋含量0.050 % ~ 5.00 % 的测定，可作为行业标准进行推广。

铋含量的测定 原子吸收光谱法 - 补充试验

根据2019年11月27-29日，全国有色金属标准化技术委员会在广东省深圳市召开的有色金属标准工作会议，会议对《铜冶炼烟尘化学分析方法》第1～9部分进行了预审，预审会专家针对《铜冶炼烟尘化学分析方法》第1～9部分提出了修改意见。针对第4部分铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法提出：因使用氢氟酸溶样，建议将烧杯改为聚四氟乙烯烧杯。经统一，我们将氢氟酸改为用氟化铵或氟化氢铵进行溶样，其它步骤不变，进行了补充试验，具体试验情况见表16，最终我们选择将氢氟酸替换为加2 mL饱和氟化氢铵溶液。

表16 溶样方法的选择（n=2）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 溶样方法 | 测定结果/% | 现象 | 溶样方法 | 加标回收率/% |
| Bi3# | 氟化铵  0.1g～0.5 g | 2.07～2.09 |  | 氟化铵  0.3g | 101.20～101.95 |
| 氟化氢铵  0.1g～0.5 g | 2.00～2.06 |  | 氟化氢铵  0.3 g | 98.65～101.20 |
| 25% 氟化铵  1mL～10 mL | 2.02～2.18 | 加入4mL以上，盐类增多，易结晶。 | 25% 氟化铵  2 mL | 98.48～101.88 |
| 饱和氟化氢铵  1mL～5 mL | 2.03～2.06 |  | 饱和氟化氢铵2 mL | 99.38～99.72 |

铜冶炼烟尘化学分析方法

第4部分：铋含量的测定

方法2 Na2EDTA滴定法

前言

铜冶炼烟尘中元素含量波动范围广, 以硫酸盐、氧化物、砷酸盐、硫化物为主。铜冶炼烟尘中常见元素有铜、铅、锌、铋、砷、铟、镉、锑、锡、硒、碲、铁、铝、钙、镁、汞、金、银等元素。由于铜冶炼烟尘贸易的需要及对企业确定回收工艺、提高烟尘的综合利用率并减轻对环境的污染，必须制定出能准确检测出铜冶炼烟尘中主要元素的含量。目前，在冶炼企业化验室和第三方检测机构中，对铜烟尘的分析都没有相应的检测方法，只能参考各元素精矿的分析方法并结合自己的经验进行检测。由于铜冶炼烟尘中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，检测质量争议有时在所难免。因此，有必要建立公认的、准确的检验方法，以规范检验过程，满足市场的需求。中铝集团下属昆明富民薪冶工贸有限公司、广东科学院下属广东省工业分析检测中心和铜陵有色设计研究院经过大量的市场调研与交流，确定了乙二胺四乙酸二钠滴定法和火焰原子吸收法测定铜冶炼烟尘中铋量。本方法为方法2： Na2EDTA滴定法（铋含量5.00 % ~16.00%）。Na2EDTA滴定法测定铋，对简单试样结果准确度高，滴定终点稳定。而复杂试样通常采用氨水-氯化铵沉淀分离滴定法。铋与Na2EDTA生成无色络合物（lgK=27.94），由于可以在pH值1 ~2较大酸度下滴定，所以干扰离子少。但由于铜冶炼烟尘试样组份复杂，采用常规方法时由于硒干扰，容易返终点，终点难于判断，结果不可靠。本文研究了铜冶炼烟尘中铋含量的Na2EDTA滴定法，试料用盐酸、氟化氢铵、硝酸、高氯酸分解，用盐酸、氢溴酸除去硒、砷、锡及锑。用抗坏血酸、氟化铵及硫脲消除铁及铜的干扰，用酒石酸掩蔽微量锑、锡及防止铋水解。经过反复研究试验，该方法稳定，精密度高，准确度好，方法易于掌握，能很好的满足企业贸易与检测机构的检测要求。

**1** 实验部分

**1.1** 原理

试料用盐酸、氟化氢铵、硝酸、高氯酸分解，在高氯酸存在下用盐酸－氢溴酸排砷、锑、锡及硒。用抗坏血酸、氟化铵和硫脲消除铁、铜的影响，在硝酸﹣酒石酸﹣氟化铵﹣硫脲介质中，用乙酸钠溶液调节试样溶液pH值为1.2 ~ 1.8，以二甲酚橙为指示剂，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定，测定铋含量。

**1.2** 试剂

除非另有说明，本文件中所用试剂均为分析纯及以上纯度的试剂，所用水符合GB/T 6682规定的二级及以上纯度的水。

1.2.1 抗坏血酸。

1.2.2 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

1.2.3 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

1.2.4 氢溴酸（ρ=1.49 g/mL）。

1.2.5 高氯酸（ρ=1.67 g/mL）。

1.2.6 硫脲溶液（50 g/L）。

1.2.7 酒石酸溶液（100 g/L）。

1.2.8 氟化铵溶液（100 g/L）。

1.2.9 氟化氢铵饱和溶液。

1.2.10 无水乙酸钠饱和溶液。

1.2.11 硝酸（1+1）。

1.2.12 二甲酚橙溶液（5 g/L，有效期7天）。

1.2.13 铋标准溶液：准确称取1.0000 g纯金属铋（*w*Bi≥99.99%），置于250 mL烧杯，加入50 mL硝酸 （1.2.11），盖上表面皿，低温加热至溶解完全，煮沸除去氮的氧化物，取下冷却。用硝酸（5.2.11）吹洗表面皿及杯壁，移入1000 mL容量瓶中，补加150 mL硝酸（1.2.11），用水稀释至刻线，混匀。此溶液1 mL含铋1.00 mg。

1.2.14 乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA）标准滴定溶液［c(Na2EDTA)≈0.005 mol／L］，按以下步骤配制和标定：

a） 配制：称取1.86 g Na2EDTA于500 mL烧杯中，加200 mL热水溶解，冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。放置三天后标定。

b） 标定：移取四份20.00 mL铋标准储存溶液（1.2.13）于一组400 mL烧杯中，加入5 mL酒石酸溶液（1.2.7），0.5 mL氟化铵（1.2.8），加水至200 mL，加入0.2 g抗坏血酸（1.2.1）搅拌均匀，加入5 mL硫脲（1.2.6）搅匀，用无水乙酸钠溶液（1.2.10）调节pH值为1.2~1.8，加入1~2滴二甲酚橙溶液（1.2.12），用Na2EDTA标准滴定溶液（1.2.14）滴定，溶液由紫红色变为亮黄色，即为终点。随同标定做空白试验。

按公式（2）计算Na2EDTA标准滴定溶液的浓度（mol/L）：

 ………………………………………（2）

式中：

*c* ——Na2EDTA标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*ρ*1 ——铋标准溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*V*4 ——移取铋标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*5 ——空白试验消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*3 ——测定时滴定空白溶液消耗Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

208.98 ——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

取四次标定结果的平均值，结果保留四位有效数字，四次标定结果极差应不大于3×10-5 mol/L，取其平均值，否则重新标定。

1.3 样品

1.3.1 样品粒度应不大于0.125mm。

1.3.2 样品应在105 ℃±5 ℃烘2h，并置于干燥器中冷却至室温。

1.4 试验步骤

1.4.1 试料

按表1称取试料，精确至0.0001g。

|  |  |
| --- | --- |
| 表1 试料量 | |
| 铋的质量分数/% | 试料质量/g |
| >5.00 ~ 10.00 | 0.15 |
| >10.00 ~ 15.00 | 0.10 |

1.4.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

1.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

1.4.4 测定

1.4.4.1 试料的处理

将试料（1.4.1）置于400 mL烧杯中，用少量水润湿，加10 mL盐酸（1.2.2）及2 mL饱和氟化氢铵 (1.2.9)，低温加热溶解至溶液剩余5 mL左右，取下，加入5 mL硝酸（1.2.3），低温加热至试液剩余3 mL~ 4 mL，取下稍冷，加入5 mL高氯酸（1.2.5）盖表面皿，继续加热至冒烟，若有不溶物，滴加硝酸（1.2.3）至试料完全溶解，继续低温加热至高氯酸冒烟，取下冷却，用少量水吹洗表面皿，加入2 mL盐酸（1.2.2）2 mL氢溴酸（1.2.4）低温加热至冒烟，取下冷却，重复加入2 mL盐酸（1.2.2）及2 mL氢溴酸（1.2.4）继续低温加热冒烟至近干（湿盐状），取下冷却。加入1.5 mL硝酸（1.2.3），轻轻摇动浸润盐类，加入5 mL酒石酸溶液（1.2.7）用少量水吹洗杯壁，加热溶解盐类。

1.4.4.2 滴定

加入0.5 mL氟化铵（1.2.8）搅拌摇匀，加水至200 mL，加入0.2克抗坏血酸（1.2.1），加入5 mL硫脲（1.2.6）搅匀，用无水乙酸钠饱和溶液（1.2.10）调节pH值为1.2 ~ 1.8，加入1 ~ 2滴二甲酚橙（1.2.12），用Na2EDTA标准滴定溶液（1.2.14）滴定，溶液由紫红色变为亮黄色，即为终点。随同试料做空白试验。

2 结果及讨论

2.1溶样方法

经试验，铜冶炼烟尘试样用硝酸－氯酸钾溶样时，试样不能溶解完全。使用盐酸—硝酸—高氯酸及盐酸—硝酸—硫酸溶样时试样能分解完全，在高氯酸中用盐酸—氢溴酸能除去砷、锑、锡及硒，硫酸冒烟近干后也能除去硒，虽然用盐酸、硝酸浸润盐类，能溶解浸出硫酸冒烟后的试样，释放硫酸铅对铋的吸附，但硫酸冒烟近干的程度对测定结果有影响，有时结果偏低，效果不理想。故试验选择用盐酸—硝酸—高氯酸分解试样，在高氯酸分解试样后用盐酸—氢溴酸除去砷、锑、锡及硒。用硝酸浸润盐类，结果稳定。

2.2 测定方法特点

试验方法对铜冶炼烟尘试样进行多次试验，引入氟化铵与抗坏血酸及硫脲消除铜及铁干扰，可以改善试验测定条件，消除70 mg铜及33 mg铁对铋量测定的影响，滴定终点敏锐，稳定，结果精密度高，准确。按试验步骤（1.4）在试样中加入铋标准回收率99.95% ~100.20 %。将铜冶炼烟尘试样中各元素含量上限加入试样中加铋标准回收，按试验步骤（1.4）操作，回收率为99.59% ~ 99.85 %。

2.3试验条件

2.3.1 试样经高氯酸冒烟后，盐酸、硝酸用量对铋浸出率的影响

试样经高氯酸冒烟近干后，使用盐酸、硝酸量对铋的浸出率及测定结果影响较大。加入少量盐酸可以使沉淀溶解快速，但容易使测定结果偏低，盐酸用量超过1 mL，滴定终点不敏锐。铜冶炼烟尘试样在浸出时，将硝酸和酒石酸配制成混和液难于将铋迅速浸出，先用硝酸浸润盐类再加入酒石酸溶液，浸出较理想。经试验加入硝酸1.5 mL ~ 2 mL可以使浸取完全，测定结果稳定。试验选择加入1.5 mL硝酸（1.2.3）浸取，滴定终点敏锐，结果精密度好，准确度高。试验结果见表2。

表2硝酸、盐酸浸取试验现象

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 硝酸mL | 盐酸mL | 试验现象 | 测得铋量% |
| 2#Bi | 1 | 1 | 终点不敏锐，结果偏低 | 7.60 |
| 2#Bi | 0.5 | 1.5 | 终点不敏锐，结果偏低 | 7.55 |
| 2#Bi | 1.5 | 0 | 终点敏锐，稳定 | 7.82 |
| 2#Bi | 0.5 | 0 | 浸出时沉淀粘烧杯，结果偏低。 | 7.47 |
| 2#Bi | 1.0 | 0 | 浸出时少量沉淀粘烧杯，结果偏低。 | 7.54 |
| 2#Bi | 1.5 | 0 | 浸取完全，测定结果稳定 | 7.76 |
| 2#Bi | 2.0 | 0 | 浸取完全，测定结果稳定 | 7.74 |

2.3.2 酒石酸溶液用量

在硝酸浸润盐类后，加入酒石酸煮沸，浸取效果更好。Na2EDTA滴定法测定铋量分析过程中，在弱酸介质中铋存在着强烈水解倾向，水解离子很容易聚合，使Na2EDTA反应不按化学计量进行。络合滴定时酸度不够或铋浓度高时容易出现混浊，使测定结果偏低。所以应该找到滴定最佳酸度及络合剂。弱酸介质中络合滴定铋加入酒石酸都能防止铋水解还能掩蔽锡、锑，在用二甲酚橙做指示剂时，按试验方法（1.4.4.2）进行测定及称取试样按试验方法（1.4.1）进行试验，结果表明加入2 mL ~10 mL酒石酸（1.2.7）均可得到满意结果，试验选择加入5 mL酒石酸（1.2.7）。

2.3.3 氟化铵用量

2.3.3.1 不加氟化铵试验现象

准确移取一系列20.00 mL铋标准溶液（1.2.13）于400 mL烧杯中，加入5 mL酒石酸溶液（1.2.7），加入22 mg Fe及10 mg ~50 mg铜，加水至200 mL，加入0.2克抗坏血酸（1.2.1），加入不同量硫脲（1.2.6），搅匀，用无水乙酸钠饱和溶液（1.2.10）调节pH值为1.2 ~ 1.8，加入1 ~ 2滴二甲酚橙（1.2.12），用Na2EDTA标准滴定溶液（1.2.14）滴定，溶液由紫红色变为亮黄色，即为终点。试验结果见表3。

表3不加氟化铵试验现象

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫脲溶液（1.2.9）加入量mL | 2 | 4 | 6 | 8 | 测得铋量mg |
| 加入10 mg Cu，22 mg Fe试验现象 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 20.00 |
| 加入20 mg Cu，22 mg Fe试验现象 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 20.05 |
| 加入30 mg Cu，22 mg Fe试验现象 | 溶液出现白色沉淀物 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 20.00 |
| 加入40 mg Cu，22 mg Fe试验现象 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 19.74 |
| 加入50 mg Cu，22 mg Fe试验现象 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 19.59 |
| 加入40 mg Cu试验现象 | － | － | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 20.00 |
| 加入50 mg Cu试验现象 | － | － | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 20.00 |

由表3可见，溶液中存在30 mg铜及22 mg铁，增加硫脲（1.2.6）至4 mL溶液出现的白色絮状沉淀会消失，终点清晰，颜色由紫红色变为亮黄色。溶液中含40 mg ~ 50 mg铜，不加铁时，增加硫脲（1.2.6）至6 mL ~ 8 mL溶液出现的白色絮状沉淀会消失，终点清晰敏锐，铋回收率正常。但铁量高（试验量为22 mg）时，，增加抗坏血酸及硫脲用量后溶液出现的白色絮状沉淀不会消失，加入指示剂后，溶液颜色不正常，铋回收率偏低。所以，在滴定体系中加入氟化铵与抗坏血酸联合掩蔽铁，滴定终点敏锐，滴定后溶液不返红，结果精密度高。测定体系中70 mg铜及33 mg铁对铋量测定无影响。铜冶炼烟尘试样在选定的试验条件下加入氟化铵。

2.3.3.2 氟化铵用量

准确移取20.00 mL铋标准溶液（1.2.13）于400 mL烧杯中，加入5 mL酒石酸溶液（1.2.7），再加入33 mg Fe，按试验步骤（1.4.4.2）进行测定，试验结果见表4，0.5 mL ~2 mL氟化铵（1.2.8）用量对铋量测定回收率均可得到满意结果，试验选择加入0.5 mL氟化铵（1.2.8）。

表4氟化铵用量对测定铋结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验条件 | 加入氟化铵mL |  | 试验现象 | 测得铋量/mg |
| 20.00 mgBi  +33 mgFe | 0.5 | 调节pH 1.2 ~ 1.8 | 终点敏锐，稳定 | 20.00 |
| 1.0 | 终点敏锐，稳定 | 20.05 |
| 1.5 | 终点敏锐，稳定 | 19.99 |
| 2.0 | 终点敏锐，稳定 | 20.00 |

2.3.4 抗坏血酸加入量

由于铁（Ⅲ）及铜（II）在测定体系中干扰铋的测定，在pH为1.2 ~ 1.8的微酸性条件下，采用抗坏血酸将铁（Ⅲ）还原为铁（II），铜（II）还原为铜（I），再用氟化铵及硫脲掩蔽，消除铁（Ⅲ）铜（II）对铋测定的影响。

准确移取20.00 mL铋标准溶液（1.2.13）于400 mL烧杯中，加入5 mL酒石酸溶液（1.2.7），加入33 mg Fe及70 mg Cu，以下按试验步骤（1.4.4.2）。试验抗坏血酸及氟化铵对铁（Ⅲ）的掩蔽作用，结果见表5。

由表5可见，当铁量为33 mg时，加入氟化铵时，铁（Ⅲ）黄色消失，加入抗坏血酸后铜（II）还原为铜（I），加入抗坏血酸0.1 g ~ 0.3 g，铋的回收率均好，试验选择加入0.2g，试验结果见表5。

表5抗坏血酸加入量对测定铋结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验条件 | 加入抗坏血酸量g | 按试验方法（1.4.4.2）pH值 | 试验现象 | 测得铋量mg |
| 20.00 mg Bi  +33 mg Fe+70 mg Cu | 0 | 调节pH 1.2 ~ 1.8 | 终点清晰 | 20.02 |
| 0.1 | 终点清晰 | 20.00 |
| 0.2 | 终点清晰 | 19.97 |
| 0.3 | 终点清晰 | 20.09 |

2.3.5 硫脲用量

准确移取一系列20.00 mL铋标准溶液（1.2.13）于400 mL烧杯中，加入5 mL酒石酸溶液（1.2.7），加入33 mg Fe及30 mg ~70 mg铜，加入不同量硫脲（1.2.6），按试验步骤（1.4.4.2）进行测定，试验结果见表6。

表6硫脲加入量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫脲溶液（1.2.9）加入量mL | 2 | 4 | 6 | 8 | 测得铋量mg |
| 加入30 mg Cu，33 mg Fe试验现象 | 溶液清亮无色，终点敏锐 | 溶液清亮无色，终点敏锐 | 溶液清亮无色，终点敏锐 | 溶液清亮无色，终点敏锐 | 20.00 |
| 加入40 mg Cu，33 mg Fe试验现象 | 溶液出现絮状沉淀，终点敏锐 | 溶液清亮无色，终点敏锐 | 溶液清亮无色，终点敏锐 | 溶液清亮无色，终点敏锐 | 20.05 |
| 加入50 mg Cu，33 mg Fe试验现象 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 19.97 |
| 加入60 mg Cu，33 mg Fe试验现象 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 20.02 |
| 加入70 mg Cu，33 mg Fe试验现象 | 溶液出现白色絮状沉淀 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 溶液清亮，终点敏锐 | 19.98 |

由表6试验结果得知，测定体系中存在70 mg Cu，33 mg Fe时，加入4 mL硫脲（1.2.6），铋量测定回收率为99.85% ~100.25%。试验选择加入5 mL硫脲（1.2.6）。

2.3.6 滴定pH值确定

通常Na2EDTA滴定法测定铋量pH为1 ~ 2。准确移取一系列20.00 mL铋标准溶液（1.2.13）于400 mL烧杯中，按试验步骤（1.4.4.2）进行测定，pH1 ~ 2时，铋的回收率正常。

准确移取20.00 mL铋标准溶液（1.2.13）于400 mL烧杯中，称取铜冶炼烟尘试样按试验步骤（1.4）进行操作，pH 1.2 ~ 1.8时，回收率为99.10 % ~ 100.38%，终点敏锐，可得到满意的回收率。

2.4 铜冶炼烟尘共存元素含量

铜冶炼烟尘中常见元素有铜、铅、锌、铋、砷、铟、镉、锑、锡、硒、碲、铁、铝、钙、镁、汞、金、银等元素。对制作的五个铜冶炼烟尘铋样品部分元素进行分析（ICP-AES法、容量法及原子吸收光谱法），部分共存元素含量见表7。

表7铜冶炼烟尘共存元素含量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素含量 % | | | | |
| 1#Bi | 2#Bi | 3#Bi | 4#Bi | 5#Bi |
| Cu | 3.39 | 1.00 | 3.45 | 2.94 | 2.31 |
| Pb | 13.64 | 15.60 | 24.08 | 28.98 | 25.58 |
| Zn | 11.64 | 10.47 | 8.26 | 7.28 | 8.67 |
| Bi | 6.01 | 7.25 | 9.94 | 12.98 | 15.51 |
| In注1 g/t | 418.32 | 285.45 | 273.73 | 271.32 | 529.00 |
| Ag g/t | 208 | 102 | 205 | 154 | 221 |
| Sb | 0.44 | 0.23 | 0.23 | 0.42 | 0.52 |
| Sn注2 | 0.36 | 0.64 | 0.44 | 0.30 | 0.483 |
| Fe | 2.47 | 0.40 | 0.87 | 0.25 | 0.23 |
| Al | 0.11 | 0.04 | 0.04 | 0.07 | 0.04 |
| S | 10.27 | 10.56 | 10.06 | 7.50 | 8.38 |
| Se | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Te | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| As | 13.08 | 11.75 | 7.36 | 12.83 | 10.74 |

注1原子吸收光谱法

注2容量法

2.4.1 各元素对铋测定的影响

2.4.1.1 各元素对铋测定的影响

铜冶炼烟尘试样中各元素含量上限为Cu 65 %，Pb 50 %，Bi 16 %，Au 50 g/t，Ag 1500 g/t，Sb 7%，Sn 3 %，Cd 16%，Fe 22 %，Al2O3 3 %，Ca 1.5%，Mg 1 % ，Se 1%，Te 0.1%，As 30 %，按样品试验步骤（1.4.4.2）对各元素加铋标准（1.2.13）进行回收试验，确定试验方法中各元素对测定铋量的影响。

准确移取20.00 mL铋标准溶液（1.2.13）置于400 mL烧杯中，预先加入加入5 mL酒石酸溶（1.2.7），按表8分别加入各元素，按试验步骤（1.4.4.2）测定铋量，结果见表8。

表8 各元素对铋测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 各元素加入量mg | 铋标准的  测定量mg | 试验现象 |
| pb | 100 | 20.00 | 终点敏锐 |
| Cu | 70 | 19.97 | 终点敏锐 |
| Zn | 50 | 20.00 | 终点敏锐 |
| Cd | 100 | 19.98 | 终点敏锐 |
| Fe | 33 | 20.00 | 终点敏锐 |
| Te | 1.00 | 19.97 | 终点敏锐 |
| Se | 1 | － | 干扰 |
| In | 0.10 | 20.00 | 终点敏锐 |
| Sb | 20 | 20.00 | 终点敏锐 |
| Sn | 10 | 20.00 | 终点敏锐 |
| Mg | 8 | 20.00 | 终点敏锐 |
| Ca | 18 | 19.95 | 终点敏锐 |
| Al | 10 | 20.00 | 终点清晰 |
| SiO2 | 40 | 20.00 | 终点敏锐 |
| Ag | 0.30 | 20.08 | 终点敏锐 |
| Au | 0.050 | 19.95 | 终点敏锐 |
| As | 50 | 20.00 | 终点敏锐 |

由表8可以得到， 100 mg Pb、70 mg Cu、50 mg Zn、33 mg Fe、100 mg Cd、50 mg As、0.10 mg In、20 mg Sb、10 mg Sn、 0.30 mg Ag、1.0 mg Te、0.05 mg Au、8 mg Mg、18 mg Ca、10 mg Al对测定20 mg铋无影响。Se 1 mg干扰测定铋量。

2.4.1.2 硒的干扰及消除

2.4.1.2.1 硒的干扰

准确移取20.00 mL铋标准溶液（1.2.13）置于400 mL烧杯中，预先加入加入5 mL酒石酸溶液（1.2.7），按表9加入各干扰元素，按试验步骤（1.4.4.2），试验硒对20.00 mg铋的测定影响情况及硒、锑、锡共存时对20.00 mg铋的测定影响，试验现象见表9。

表9硒对测定铋量的干扰

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入硒量mg | 加入锑量mg | 加入锡量mg | 加入铋量mg | 铋标准的  测定量mg | 试验现象 |
| 0.1 |  |  | 20.00 | 20.00 | 终点敏锐 |
| 0.2 |  |  | 20.00 | 20.02 | 终点敏锐 |
| 0.3 |  |  | 20.00 | 19.98 | 终点敏锐 |
| 0.4 |  |  | 20.00 | 19.95 | 终点敏锐 |
| 0.1 | 20 | 10 | 20.00 | 20.00 | 终点敏锐 |
| 0.2 | 20 | 10 | 20.00 | 20.04 | 终点敏锐 |
| 0.3 | 20 | 10 | 20.00 | 20.17 | 调pH值时溶液微红，不影响终点辨认，回收率偏高。 |
| 0.4 | 20 | 10 | 20.00 | 20.11 | 调pH值时溶液微红，不影响终点辨认，回收率偏高。 |
| 0.5 | 20.00 |  | 20.00 | 20.26 | 调节pH值时溶液变为浅红色，影响终点辨认 |
| 1 | 20.00 |  | 20.00 | － | 调节pH值时溶液变为红色，终点无法辨认 |
| 2 | 20.00 |  | 20.00 | － | 调节pH值时溶液变为红色，终点无法辨认 |

由表9可见，硒对铋量的测定有干扰。按试验步骤（1.4.4.2），试液中无锑、锡时，0.4 mg硒对测定铋量无干扰，当硒、锑、锡共存时 ，0.2 mg硒、20 mg 锑、10 mg锡对测定铋量无干扰。

2.4.1.2.2 挥发除去硒干扰的试验

硒可以H2Se、SeBr4、SeF4、SeCl4形式挥法，硒的卤化物挥发性大。SeCl2沸点为133℃，SeCl4沸点为288℃，SeF4的沸点是106℃，SeBr4沸点125℃，高氯酸沸点203℃，硒酸沸点260℃，硫酸沸点300℃，所以在高氯酸冒烟时硒不会挥发，高氯酸蒸干时会略有损失。可以利用硒的卤化物挥发性大的特点在高氯酸冒烟时加入盐酸－氢溴酸来除去其干扰。

分别准确移取20.00 mL铋标准溶液（1.2.13），置于四个400 mL烧杯中，分别加入硒标准0.5，1.0，2.0，4.0 mg，加入5mL高氯酸（1.2.5），加热至冒烟，取下稍冷，加入2 mL盐酸（1.2.2）2 mL氢溴酸（1.2.4）低温加热至冒烟，取下冷却，重复加入2 mL盐酸（1.2.2）及2 mL氢溴酸（1.2.4）继续低温加热冒烟至近干（湿盐状），取下冷却，加入1.5 mL硝酸（1.2.3），轻轻摇动浸润盐类，加入5 mL酒石酸溶液（1.2.7）用少量水吹洗杯壁，以下按试验步骤（1.4.4.2）。试验结果见表10。

表10 高氯酸挥发除去硒后铋量的回收试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入硒量mg | 加入铋量mg | 铋标准的  测定量mg | 试验现象 |
| 0.5 | 20.00 | 20.00 | 终点敏锐 |
| 1 | 20.00 | 19.97 | 终点敏锐 |
| 2 | 20.00 | 20.00 | 终点敏锐 |
| 4 | 20.00 | 20.02 | 终点敏锐 |

另外，按试验步骤（1.4）称取铜冶炼烟尘2#Bi试样，分别加入硒标准0.5，1.0，2.0，4.0 mg，按样品试验步骤（1.4.1）操作，终点敏锐，结果稳定。铋的加标回收率在99.64 %～99.79%之间。

采用硫酸冒烟除去硒的方案时，由于铜冶炼烟尘试样铅铜含量高时，在使用硫酸冒烟时，产生大量硫酸铅及硫酸铜沉淀，冒烟近干时，温度稍高时结果容易偏低，剩余1 mL硫酸时硒挥发不完，仍然产生干扰。采用在高氯酸冒烟时加入盐酸—氢溴酸挥发除去硒，近干时盐类少容易浸取，剩余1 mL高氯酸时，余温会使试液变为湿盐状，残留高氯酸对测定铋无影响。试验选择高氯酸－盐酸—氢溴酸挥发除去硒。

2.4.1.3 铟的干扰试验

按试验步骤（1.4.4.2），进行了不同铟量对20.00 mg铋的测定影响试验。

表11铟量对铋的测定影响试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入铟量μg | 加入铋量mg | 铋标准的  测定量mg | 试验现象 |
| 70 | 20.00 | 20.00 | 终点敏锐 |
| 80 | 20.00 | 20.02 | 终点敏锐 |
| 90 | 20.00 | 19.97 | 终点敏锐 |
| 100 | 20.00 | 20.03 | 终点敏锐 |
| 110 | 20.00 | 20.02 | 终点敏锐 |
| 120 | 20.00 | 19.98 | 终点敏锐 |
| 130 | 20.00 | 20.17 | 终点敏锐 |
| 140 | 20.00 | 20.24 | 终点敏锐 |
| 150 | 20.00 | 20.21 | 终点敏锐 |
| 200 | 20.00 | 20.31 | 终点敏锐 |
| 250 | 20.00 | 20.41 | 终点暗黄 |

根据表11试验数据，当In＞120 μg时，随着铟量增加，铋量测定值增加，铟量为250 μg时终点暗黄，微返终点。称取6杯铜冶炼烟尘2#Bi试样于400 mL烧杯中，分别加入20.00 mL铋标准溶液（1.2.13），加入铟标准0.09 mg、0.10 mg、0.11 mg按试验步骤（1.4）操作，终点敏锐，结果稳定。铋的加标回收率在99.67 % ~ 99.78%之间。

2.4.2 混合干扰元素对测定铋的影响

称取铜冶炼烟尘试样2#Bi按试验步骤（1.4），进行了混合共存元素对20.00 mg铋的测定影响，试验结果见表12。

表12 混合离子干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铋标准加入量mg | 20.00 | 20.00 |
| 共存元素混合加入量/mg | 75 Pb、70 Cu、10 Sb、5Sn、40 Zn、33 Fe、50 As、0.3 Ag、3 Ca、 2 Mg、 10 Al、 25 Cd、1.0 Te 、40 SiO2、0.1 In 、0.05 Au、1.0 Se. | 75 Pb、70 Cu、10 Sb、5Sn、40 Zn、33 Fe、50 As、0.3 Ag、3 Ca、 2 Mg、 10 Al、 25 Cd、1.0 Te 、40 SiO2、0.1 In 、0.05 Au、2.0 Se. |
| 测定铋含量mg | 19.97 | 19.92 |
| 回收率 % | 99.85 | 99.59 |

结果表明，本试验体系中上述共存元素在选定试验条件下对20 mg铋的测定基本没有影响。

2.5 试样加标回收试验

称取铜冶炼烟尘试样2#Bi及4#Bi试样，加入20.00 mg铋标准溶液（1.2.13），按照试验步骤（1.4）进行操作。铋的加标回收率在100.20% ～ 99.95%之间。数据见表13。

表13 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试样质量g | 试样中铋量mg | 铋标准加入量mg | 测定铋含量mg | 回收率 % |
| 2#Bi | 0.1500 | 11.68 | 20.00 | 31.72 | 100.20 |
| 4#Bi | 0.1000 | 13.30 | 20.00 | 33.29 | 99.95 |

2.6 精密度试验

将5个铜冶炼烟尘试样分别称取10份，按照试验步骤（1.4）测定铋量，结果见表14。

表14 样品测定结果及精密度（n=11）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | *w*Bi % | 平均值 % | 标准  偏差 | RSD  % |
| 1#Bi （6.0% ~7.0%） | 5.95 6.04 5.97 5.98 5.98  6.01 5.99 6.03 5.97 6.02  5.99 | 5.99 | 0.028 | 0.47 |
| 2#Bi （7.0% ~8.0%） | 7.89 7.82 7.82 7.76 7.77  7.71 7.84 7.80 7.72 7.81  7.79 | 7.79 | 0.052 | 0.67 |
| 3#Bi （9.0% ~10.0%） | 10.33 10.37 10.38 10.27 10.28  10.27 10.39 10.24 10.29 10.30  10.31 | 10.31 | 0.050 | 0.48 |
| 4#Bi （12.0% ~13.0%） | 13.29 13.40 13.33 13.34 13.24  13.19 13.31 13.40 13.20 13.30  13.32 | 13.30 | 0.070 | 0.53 |
| 5#Bi （15.0% ~16.0%） | 15.71 15.56 15.71 15.58 15.59  15.66 15.74 15.60 15.64 15.65  15.72 | 15.65 | 0.063 | 0.40 |

根据表14 样品测定结果及精密度数据，方法精密度及结果均为良好。

2.7 准确度试验

按照试验步骤（1.4.4.1）的溶样方法对1#Bi 、2#Bi、4#Bi、5#Bi试样进行处理，分别用Na2EDTA滴定法与ICP-AES法测定铋量，测定值见表15。

表15样品准确度试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 滴定分析测定值 % | ICP-AES测定值 % |
| 1#Bi | 5.99 | 5.99 |
| 2#Bi | 7.79 | 7.69 |
| 4#Bi | 13.30 | 13.34 |
| 5#Bi | 15.65 | 15.51 |

表15样品准确度试验数据可见，拟定的 Na2EDTA络合滴定方法与ICP-AES法测定铋量符合分析误差要求。

3 样品分析

按试验步骤（1.4）

4 结论

经过大量试验结果表明：用拟定的 Na2EDTA络合滴定方法测定铜冶炼烟尘试样中5.00% ~16.00%的铋含量，共存元素100 mg Pb、70 mg Cu、50 mg Zn、33 mg Fe、100 mg Cd、50 mg As、0.10 mg In、0.30 mg Ag、1.0 mg Se、1.0 mg Te、0.05 mg Au、8 mg Mg、18 mg Ca、10 mg Al对测定铋无影响。方法标准偏差SD在0.028 ~ 0.070之间，相对标准偏差RSD为0.40 % ~ 0.67 %。铋的加标回收在99.95% ~ 100.20%之间。该方法稳定，精密度高、准确，适合铜冶炼烟尘试样中铋含量5.00% ~16.00%的测定，可作为行业标准进行推广。

**铋含量的测定 Na2EDTA滴定法 - 补充试验**

1. 硝酸用量对样品浸出结果影响

按试验方法(2.3.1)，用2#样品进行试验报告中增加硝酸用量条件；铋量测定结果的影响见表16。

表16硝酸、盐酸浸取试验现象

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 硝酸mL | 盐酸mL | 试验现象 | 测得铋量% |  |
| 2#Bi | 1 | 1 | 终点不敏锐，结果偏低 | 7.60 |  |
| 2#Bi | 0.5 | 1.5 | 终点不敏锐，结果偏低 | 7.55 |  |
| 2#Bi | 1.5 | 0 | 终点敏锐，稳定 | 7.82 |  |
| 2#Bi | 0.5 | 0 | 浸出时沉淀粘烧杯，结果偏低。 | 7.47 |  |
| 2#Bi | 1.0 | 0 | 浸出时少量沉淀粘烧杯，结果偏低。 | 7.54 |  |
| 2#Bi | 1.5 | 0 | 浸取完全，测定结果稳定 | 7.76 |  |
| 2#Bi | 2.0 | 0 | 浸取完全，测定结果稳定 | 7.74 |  |

由表16 可以看出，经试验加入硝酸1.5 mL ~ 2 mL可以使浸取完全，测定结果稳定。试验选择加入1.5 mL硝酸（1.2.3）浸取，滴定终点敏锐，结果精密度好，准确度高。

1. 高氯酸除硒后铋的回收率试验。

按试验方法(2.4.1.2.2 )，用2#样品进行试验报告中增加，高氯酸除硒后铋的回收率试验，铋量测定结果的影响见表17。

表17 高氯酸挥发除去硒后铋量的回收试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入硒量mg | 加入铋量mg | 铋标准的  测定量mg | 试验现象 |
| 0.5 | 20.00 | 20.00 | 终点敏锐 |
| 1 | 20.00 | 19.97 | 终点敏锐 |
| 2 | 20.00 | 20.00 | 终点敏锐 |
| 4 | 20.00 | 20.02 | 终点敏锐 |

由表17 可以看出，采用在高氯酸冒烟时加入盐酸—氢溴酸挥发除去硒，近干时盐类少容易浸取，剩余1 mL高氯酸时，余温会使试液变为湿盐状，残留高氯酸对测定铋无影响。试验选择高氯酸－盐酸—氢溴酸挥发除去硒。

附件2 数据处理汇总表

**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**第4部分 铋含量的测定**

**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《铜冶炼烟尘化学分析方法 第4部分 铋含量的测定 火焰原子吸收光谱法》测定方法的重复性和再现性，9个实验室对5个水平的铜冶炼烟尘样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004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，ITD）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

2 数据及统计结果

2.1 各实验室的试验数据

表1 数据及统计结果（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 广东先导稀材股份有限公司 | 云南锡业股份有限公司铜业分公司 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 五矿铜业（湖南）有限公司 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 阳谷祥光铜业有限公司 | 郴州市金贵银业股份有限公司 | 长沙矿冶研究院有限责任公司 |
| 1# | 0.091 | 0.087 | 0.091 | 0.089 | 0.084 | 0.087 | 0.092 | 0.095 | 0.092 | 0.088 |
| 0.090 | 0.089 | 0.091 | 0.086 | 0.083 | 0.088 | 0.094 | 0.090 | 0.093 | 0.091 |
| 0.092 | 0.091 | 0.092 | 0.091 | 0.083 | 0.088 | 0.094 | 0.092 | 0.095 | 0.089 |
| 0.092 | 0.088 | 0.091 | 0.092 | 0.082 | 0.086 | 0.092 | 0.093 | 0.091 | 0.090 |
| 0.093 | 0.087 | 0.092 | 0.089 | 0.081 | 0.086 | 0.094 | 0.091 | 0.090 | 0.092 |
| 0.090 | 0.084 | 0.091 | 0.088 | 0.083 | 0.087 | 0.092 | 0.092 | 0.093 | 0.089 |
| 0.089 | 0.089 | 0.090 | 0.086 | 0.081 | 0.087 | 0.094 | 0.094 | 0.089 | 0.088 |
| 0.089 | 0.084 | 0.090 | 0.087 | 0.081 | 0.087 | 0.093 | 0.090 | 0.088 | 0.090 |
| 0.092 | 0.085 | 0.091 | 0.086 | 0.081 | 0.086 | 0.092 | 0.091 | 0.089 | 0.091 |
| 0.090 | 0.089 | 0.090 | 0.092 | 0.081 | 0.086 | 0.092 | 0.093 | 0.091 | 0.092 |
| 0.090 | 0.087 | 0.090 | 0.093 | 0.083 | 0.087 | 0.092 | 0.093 | 0.092 | 0.093 |
| 平均值 | 0.0907 | 0.0873 | 0.0908 | 0.0890 | 0.0821 | 0.0868 | 0.0928 | 0.0922 | 0.0912 | 0.0903 |
| s | 0.0013 | 0.0022 | 0.0008 | 0.0026 | 0.0011 | 0.0008 | 0.0010 | 0.0016 | 0.0021 | 0.0017 |
| RSD | 1.486 | 2.567 | 0.827 | 2.973 | 1.384 | 0.865 | 1.058 | 1.737 | 2.291 | 1.860 |
| 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 广东先导稀材股份有限公司 | 云南锡业股份有限公司铜业分公司 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 五矿铜业（湖南）有限公司 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 阳谷祥光铜业有限公司 | 郴州市金贵银业股份有限公司 | 长沙矿冶研究院有限责任公司 |
| 2# | 0.95 | 0.95 | 0.95 | 0.96 | 0.92 | 0.94 | 0.97 | 0.97 | 0.97 | 0.98 |
| 0.96 | 0.92 | 0.96 | 0.95 | 0.93 | 0.94 | 0.96 | 0.98 | 0.94 | 0.97 |
| 0.97 | 0.91 | 0.95 | 0.97 | 0.93 | 0.94 | 0.93 | 0.99 | 0.95 | 0.96 |
| 0.95 | 0.92 | 0.96 | 0.96 | 0.93 | 0.97 | 0.94 | 0.99 | 0.96 | 0.97 |
| 0.96 | 0.93 | 0.96 | 0.94 | 0.92 | 0.96 | 0.95 | 1.00 | 0.97 | 0.95 |
| 0.95 | 0.93 | 0.96 | 0.94 | 0.94 | 0.97 | 0.94 | 1.00 | 0.92 | 0.96 |
| 0.95 | 0.92 | 0.97 | 0.95 | 0.94 | 0.98 | 0.94 | 0.96 | 0.93 | 0.98 |
| 0.95 | 0.91 | 0.96 | 0.95 | 0.93 | 0.95 | 0.95 | 0.93 | 0.93 | 0.97 |
| 0.96 | 0.95 | 0.96 | 0.96 | 0.93 | 0.95 | 0.95 | 0.96 | 0.94 | 0.96 |
| 0.96 | 0.93 | 0.96 | 0.95 | 0.93 | 0.94 | 0.96 | 0.98 | 0.95 | 0.95 |
| 0.97 | 0.94 | 0.95 | 0.95 | 0.92 | 0.94 | 0.95 | 0.97 | 0.97 | 0.97 |
| 平均值 | 0.957 | 0.928 | 0.958 | 0.953 | 0.929 | 0.953 | 0.949 | 0.975 | 0.948 | 0.965 |
| s | 0.0079 | 0.0140 | 0.0060 | 0.0090 | 0.0070 | 0.0149 | 0.0114 | 0.0207 | 0.0178 | 0.0104 |
| RSD | 0.821 | 1.510 | 0.629 | 0.949 | 0.754 | 1.563 | 1.197 | 2.119 | 1.876 | 1.073 |
| 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 广东先导稀材股份有限公司 | 云南锡业股份有限公司铜业分公司 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 五矿铜业（湖南）有限公司 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 阳谷祥光铜业有限公司 | 郴州市金贵银业股份有限公司 | 长沙矿冶研究院有限责任公司 |
| 3# | 1.97 | 2.08 \*\* | 2.03 | 2.08 | 1.99 | 1.98 | 2.03 | 2.07 | 2.03 \*\* | 2.01 |
| 1.98 | 1.95 \*\* | 2.00 | 2.05 | 1.98 | 1.97 | 2.00 | 2.08 | 2.11 \*\* | 2.02 |
| 1.99 | 1.97 \*\* | 2.03 | 2.06 | 2.00 | 1.97 | 2.05 | 2.06 | 2.10 \*\* | 1.98 |
| 2.01 | 1.95 \*\* | 2.04 | 2.02 | 1.99 | 1.97 | 2.04 | 2.05 | 2.17\*\* | 1.99 |
| 2.04 | 2.03 \*\* | 2.02 | 2.06 | 2.01 | 1.98 | 2.03 | 2.07 | 2.01\*\* | 2.03 |
| 2.02 | 2.02 \*\* | 2.03 | 2.01 | 2.00 | 1.98 | 2.02 | 2.01 | 1.98\*\* | 2.02 |
| 1.98 | 1.95 \*\* | 2.01 | 2.06 | 2.00 | 2.04 | 2.01 | 2.04 | 2.12 \*\* | 2.01 |
| 2.00 | 1.95 \*\* | 2.02 | 2.07 | 1.99 | 2.01 | 2.02 | 2.09 | 2.04 \*\* | 1.98 |
| 1.99 | 1.97 \*\* | 2.04 | 2.03 | 1.99 | 1.99 | 2.02 | 2.06 | 2.01 \*\* | 1.97 |
| 1.98 | 1.89 \*\* | 2.01 | 2.05 | 1.99 | 1.99 | 2.01 | 2.02 | 1.99 \*\* | 2.02 |
| 1.99 | 2.01\*\* | 2.01 | 2.08 | 2.01 | 1.99 | 2.03 | 2.05 | 2.12 \*\* | 2.01 |
| 平均值 | 1.995 | 1.979 | 2.022 | 2.052 | 1.995 | 1.988 | 2.024 | 2.055 | 2.062 | 2.004 |
| s | 0.0207 | 0.0519 | 0.0133 | 0.0232 | 0.0093 | 0.0209 | 0.0143 | 0.0242 | 0.0640 | 0.0201 |
| RSD | 1.036 | 2.620 | 0.657 | 1.129 | 0.468 | 1.051 | 0.708 | 1.180 | 3.104 | 0.020 |
| 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 广东先导稀材股份有限公司 | 云南锡业股份有限公司铜业分公司 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 五矿铜业（湖南）有限公司 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 阳谷祥光铜业有限公司 | 郴州市金贵银业股份有限公司 | 长沙矿冶研究院有限责任公司 |
| 4# | 3.46 | 3.56 | 3.51 | 3.58 | 3.60 | 3.45 | 3.50 | 3.49 | 3.61 | 3.56 |
| 3.46 | 3.53 | 3.53 | 3.44 | 3.49 | 3.49 | 3.48 | 3.53 | 3.55 | 3.57 |
| 3.51 | 3.57 | 3.58 | 3.51 | 3.56 | 3.43 | 3.75\*\* | 3.55 | 3.59 | 3.48 |
| 3.43 | 3.49 | 3.56 | 3.46 | 3.56 | 3.46 | 3.56 | 3.60 | 3.62 | 3.49 |
| 3.49 | 3.65 | 3.54 | 3.56 | 3.59 | 3.43 | 3.52 | 3.50 | 3.61 | 3.50 |
| 3.44 | 3.65 | 3.52 | 3.58 | 3.57 | 3.49 | 3.58 | 3.46 | 3.66 | 3.53 |
| 3.50 | 3.58 | 3.52 | 3.57 | 3.59 | 3.50 | 3.58 | 3.52 | 3.64 | 3.54 |
| 3.50 | 3.53 | 3.54 | 3.58 | 3.52 | 3.50 | 3.55 | 3.59 | 3.59 | 3.52 |
| 3.46 | 3.49 | 3.53 | 3.55 | 3.51 | 3.49 | 3.53 | 3.51 | 3.57 | 3.54 |
| 3.50 | 3.63 | 3.58 | 3.39 | 3.53 | 3.48 | 3.51 | 3.48 | 3.55 | 3.53 |
| 3.48 | 3.59 | 3.59 | 3.55 | 3.57 | 3.47 | 3.57 | 3.51 | 3.62 | 3.50 |
| 平均值 | 3.475 | 3.570 | 3.545 | 3.525 | 3.554 | 3.472 | 3.538 | 3.522 | 3.601 | 3.524 |
| s | 0.0270 | 0.0574 | 0.0277 | 0.0659 | 0.0361 | 0.0260 | 0.0352 | 0.0435 | 0.0351 | 0.0287 |
| RSD | 0.776 | 1.609 | 0.781 | 1.871 | 1.017 | 0.749 | 0.995 | 1.236 | 0.974 | 0.815 |
| 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 广东先导稀材股份有限公司 | 云南锡业股份有限公司铜业分公司 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 五矿铜业（湖南）有限公司 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 阳谷祥光铜业有限公司 | 郴州市金贵银业股份有限公司 | 长沙矿冶研究院有限责任公司 |
| 5# | 4.68 | 4.67 | 4.74 | 4.68 | 4.70 | 4.70 | 4.79 | 4.86 | 4.72 | 4.80 |
| 4.77 | 4.72 | 4.77 | 4.72 | 4.67 | 4.70 | 4.77 | 4.84 | 4.8 | 4.77 |
| 4.70 | 4.69 | 4.81 | 4.75 | 4.65 | 4.68 | 4.86\*\* | 4.75 | 4.69 | 4.80 |
| 4.78 | 4.67 | 4.74 | 4.79 | 4.64 | 4.82 | 4.79 | 4.69 | 4.72 | 4.78 |
| 4.74 | 4.70 | 4.71 | 4.84 | 4.66 | 4.83 | 4.82 | 4.79 | 4.71 | 4.79 |
| 4.75 | 4.59 | 4.72 | 4.88 | 4.71 | 4.84 | 4.79 | 4.67 | 4.81 | 4.82 |
| 4.83 | 4.74 | 4.71 | 4.75 | 4.67 | 4.72 | 4.78 | 4.83 | 4.75 | 4.79 |
| 4.74 | 4.74 | 4.68 | 4.76 | 4.67 | 4.80 | 4.80 | 4.81 | 4.76 | 4.78 |
| 4.83 | 4.73 | 4.71 | 4.88 | 4.68 | 4.80 | 4.80 | 4.82 | 4.72 | 4.76 |
| 4.78 | 4.69 | 4.73 | 4.70 | 4.68 | 4.78 | 4.79 | 4.91 | 4.71 | 4.78 |
| 4.87 | 4.65 | 4.76 | 4.68 | 4.68 | 4.79 | 4.79 | 4.78 | 4.73 | 4.78 |
| 平均值 | 4.770 | 4.690 | 4.735 | 4.766 | 4.674 | 4.769 | 4.792 | 4.795 | 4.738 | 4.786 |
| s | 0.0571 | 0.0447 | 0.0356 | 0.0734 | 0.0201 | 0.0580 | 0.0132 | 0.0710 | 0.0382 | 0.0163 |
| RSD | 1.197 | 0.954 | 0.752 | 1.540 | 0.431 | 1.217 | 0.275 | 1.481 | 0.805 | 0.340 |

3 一致性和离群值

3.1 格拉布斯检验

3.1.1 分别对每家的每一个水平样进行格拉布斯检验，查表，n=11，1%临界值为2.564，5%临界值为2.355，n=10时，1%临界值为2.482，5%临界值为2.290，根据国家标准GB/T6379.2-2004规定，检验统计量大于1%临界值时，为统计离群值，需要舍弃，异常值用“\*\*”标出；大于5%临界值，小于1%临界值时，为统计歧离值，异常值用“\*”标出。数据统计发现，对于水平3，五铜矿业（湖南）有限公司的2.04为歧离值；对于水平4，山东恒邦冶炼股份有限公司的3.75为离群值，Gmax为2.6722，不参与后续计算；对于水平5，山东恒邦冶炼股份有限公司的4.86为离群值，Gmax为2.5749，不参与后续计算。对剩下数据进行格拉布斯检验，均符合要求。

3.1.2 对10个实验室的平均值进行格拉布斯检验，结果见表2：

表2 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 | 0.0893 | 0.952 | 2.018 | 3.532 | 4.752 |
| 均值的标准差 | 0.0032 | 0.0145 | 0.0302 | 0.0393 | 0.0419 |
| 最大均值 | 0.0928 | 0.975 | 2.062 | 3.601 | 4.795 |
| 最小均值 | 0.0821 | 0.928 | 1.979 | 3.472 | 4.674 |
| Gmax | 1.0905 | 1.6223 | 1.4722 | 1.7452 | 1.0374 |
| Gmin | 2.2624 | 1.6223 | 1.2798 | 1.5366 | 1.8482 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |

查表，n=11，1%临界值为2.564，5%临界值为2.355，n=10时，1%临界值为2.482，5%临界值为2.290，数据统计发现，未发现离群值，数据均符合要求。

3.1.3 柯克伦检验

对10个实验室方差进行柯克伦检验，查表，对n=11（柯克伦检验没有n=11时的临界值可查询，按n=6的临界值进行离群值的排除），P=10，n=6，柯克伦检验1%临界值为0.357，5%临界值为0.303，各统计量见表3。

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 | 0.00260 | 0.0207 | 0.0640 | 0.0659 | 0.0734 |
|  | 0.0000266 | 0.00163 | 0.00965 | 0.0163 | 0.0226 |
| 统计量C | 0.2537 | 0.2629 | 0.4244\*\* | 0.2664 | 0.2382 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y | N | N |

通过检验发现，对于水平3，郴州市金贵银业股份有限公司的水平3结果C值为0.4262，为离群值，不参与后续计算。对剩下数据进行柯克伦检验，对9个实验室方差进行柯克伦检验，查表，对n=11（柯克伦检验没有n=11时的临界值可查询，按n=6的临界值进行离群值的排除），P=9，n=6，1%时，临界值为0.387，5%时，临界值为0.329，各统计量见表4。

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 | 0.0026 | 0.021 | 0.052 | 0.0659 | 0.0734 |
|  | 0.0000266 | 0.00163 | 0.00555 | 0.0163 | 0.0226 |
| 统计量C | 0.2537 | 0.2629 | 0.4849\*\* | 0.2664 | 0.2382 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y | N | N |

通过检验发现，对于水平3，广东先导稀材股份有限公司的水平3结果C值为0.4903，为离群值，不参与后续计算。对剩下数据进行柯克伦检验，均符合要求。

4 重复性及再现性

铜冶炼烟尘中铋含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见《实验数据及处理》第1部分至第5部分。剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表5。

表5重复性及再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0893 | 0.952 | 2.017 | 3.533 | 4.752 |
| T1 | 9.825 | 104.68 | 177.48 | 385.04 | 517.88 |
| T2 | 0.8786 | 99.6383 | 357.9958 | 1360.2981 | 2460.7217 |
| T3 | 110 | 110 | 88 | 109 | 109 |
| T4 | 1210 | 1210 | 968 | 1099 | 1099 |
| T5 | 0.0002696 | 0.01627 | 0.02862 | 0.1615 | 0.2240 |
| sr2 | 2.6964E-06 | 0.0001627 | 0.0003577 | 0.001631 | 0.002263 |
| sL2 | 9.7549E-06 | 0.0001853 | 0.0006013 | 0.001276 | 0.001397 |
| sR2 | 1.2451E-06 | 0.0003480 | 0.0009590 | 0.002906 | 0.003660 |
| sr | 0.001642 | 0.01276 | 0.01891 | 0.04039 | 0.04757 |
| sR | 0.003529 | 0.01866 | 0.03097 | 0.0539 | 0.06050 |
| r | 0.004598 | 0.03572 | 0.05296 | 0.1131 | 0.1332 |
| R | 0.009881 | 0.05224 | 0.08671 | 0.1509 | 0.1694 |

铜冶炼烟尘化学分析方法

第4部分 铋含量的测定

方法2 Na2EDTA滴定法

精密度试验数据处理

1 背景

为了确定《铜冶炼烟尘化学分析方法 第4部分 铋含量的测定 Na2EDTA滴定法

》测定方法的重复性和再现性，10个实验室对5个水平的铜冶炼烟尘样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004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，ITD）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

2 数据及统计结果

2.1 各实验室的实验数据

表1 数据及统计结果（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 广东先导稀材股份有限公司 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 深圳清华大学研究院 | 北矿检测技术有限公司 | 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 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 紫金铜业有限公司 |
| 1# | 5.95 | 5.79 | 5.96 | 5.97 | 5.96 | 5.94 | 5.93 | 5.96 | 5.92 | 5.83 | 6.05 |
| 6.04 | 5.92 | 5.94 | 5.95 | 5.97 | 6.05 | 5.94 | 5.79 | 5.94 | 5.87 | 6.01 |
| 5.97 | 5.85 | 6.03 | 5.97 | 6.00 | 5.98 | 5.94 | 5.78 | 5.97 | 5.86 | 6.03 |
| 5.98 | 5.95 | 5.97 | 5.97 | 5.99 | 6.01 | 6.1 | 5.88 | 6.04 | 5.96 | 6.05 |
| 5.98 | 5.90 | 5.89 | 5.97 | 5.98 | 5.96 | 6.01 | 5.92 | 5.93 | 5.89 | 6.00 |
| 6.01 | 5.86 | 6.03 | 5.97 | 6.00 | 6.00 | 6.14 | 5.85 | 5.97 | 5.94 | 6.04 |
| 5.99 | 5.98 | 5.99 | 5.89 | 5.98 | 6.00 | 5.93 | 5.92 | 6.02 | 5.93 | 6.06 |
| 6.03 | 5.98 | 5.92 | 5.93 | 6.01 | 6.08 |  | 5.96 |  | 5.98 | 6.05 |
| 5.97 | 5.97 | 5.89 | 5.96 | 6.01 | 5.98 |  | 5.76 |  | 5.92 | 6.08 |
| 6.02 | 5.97 | 6.01 | 5.96 | 5.99 | 6.02 |  | 5.78 |  | 5.91 | 6.07 |
| 5.99 | 5.87 |  |  | 5.98 | 5.99 |  |  |  | 5.93 | 6.1 |
| 平均值 | 5.99 | 5.91 | 5.96 | 5.95 | 5.99 | 6.00 | 6.00 | 5.86 | 5.97 | 5.91 | 6.05 |
| s | 0.028 | 0.064 | 0.053 | 0.026 | 0.016 | 0.039 | 0.088 | 0.078 | 0.045 | 0.045 | 0.029 |
| RSD | 0.468 | 1.081 | 0.884 | 0.435 | 0.267 | 0.656 | 1.471 | 1.339 | 0.761 | 0.758 | 0.482 |
| 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 广东先导稀材股份有限公司 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 深圳清华大学研究院 | 北矿检测技术有限公司 | 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 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 紫金铜业有限公司 |
| 2# | 7.89 | 7.87 | 7.84 | 7.59 | 7.70 | 7.94 | 7.67 | 7.81 | 7.74 | 7.62 | 7.73 |
| 7.82 | 7.84 | 7.85 | 7.57 | 7.71 | 7.71 | 7.73 | 7.72 | 7.70 | 7.70 | 7.74 |
| 7.82 | 7.74 | 7.79 | 7.67 | 7.70 | 7.84 | 7.72 | 7.59 | 7.80 | 7.57 | 7.72 |
| 7.76 | 7.68 | 7.86 | 7.61 | 7.68 | 7.78 | 7.65 | 7.55 | 7.78 | 7.55 | 7.68 |
| 7.77 | 7.73 | 7.78 | 7.63 | 7.76 | 7.83 | 7.75 | 7.65 | 7.82 | 7.53 | 7.66 |
| 7.71 | 7.87 | 7.85 | 7.60 | 7.72 | 7.79 | 7.79 | 7.75 | 7.84 | 7.59 | 7.71 |
| 7.84 | 7.70 | 7.75 | 7.67 | 7.72 | 7.90 | 7.67 | 7.82 | 7.78 | 7.50 | 7.72 |
| 7.80 | 7.63 | 7.85 | 7.65 | 7.78 | 7.75 |  | 7.62 |  | 7.63 | 7.68 |
| 7.72 | 7.67 | 7.84 | 7.61 | 7.75 | 7.88 |  | 7.86 |  | 7.57 | 7.77 |
| 7.81 | 7.69 | 7.89 | 7.59 | 7.72 | 7.76 |  | 7.89 |  | 7.60 | 7.75 |
| 7.79 | 7.75 |  |  | 7.73 | 7.80 |  |  |  | 7.65 | 7.76 |
| 平均值 | 7.79 | 7.74 | 7.83 | 7.62 | 7.72 | 7.82 | 7.71 | 7.73 | 7.78 | 7.59 | 7.72 |
| S | 0.052 | 0.083 | 0.043 | 0.035 | 0.029 | 0.069 | 0.050 | 0.119 | 0.048 | 0.057 | 0.035 |
| RSD | 0.670 | 1.070 | 0.545 | 0.457 | 0.377 | 0.889 | 0.670 | 1.540 | 0.612 | 0.749 | 0.456 |
| 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 广东先导稀材股份有限公司 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 深圳清华大学研究院 | 北矿检测技术有限公司 | 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 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 紫金铜业有限公司 |
| 3# | 10.33 | 10.22 | 10.21 | 10.33 | 10.36 | 10.48 | 10.39 | 10.32 | 10.45 | 10.19 | 10.40 |
| 10.37 | 10.31 | 10.23 | 10.32 | 10.38 | 10.38 | 10.28 | 10.21 | 10.32 | 10.19 | 10.37 |
| 10.38 | 10.24 | 10.29 | 10.37 | 10.37 | 10.32 | 10.54 | 10.28 | 10.46 | 10.15 | 10.44 |
| 10.27 | 10.23 | 10.21 | 10.24 | 10.34 | 10.36 | 10.60 | 10.23 | 10.30 | 10.17 | 10.34 |
| 10.28 | 10.41 | 10.25 | 10.26 | 10.35 | 10.36 | 10.62 | 10.35 | 10.32 | 10.27 | 10.33 |
| 10.27 | 10.35 | 10.30 | 10.22 | 10.32 | 10.34 | 10.35 | 10.35 | 10.39 | 10.20 | 10.38 |
| 10.39 | 10.26 | 10.25 | 10.27 | 10.32 | 10.35 | 10.39 | 10.29 | 10.35 | 10.17 | 10.35 |
| 10.24 | 10.22 | 10.23 | 10.27 | 10.36 | 10.37 |  | 10.36 |  | 10.25 | 10.38 |
| 10.29 | 10.34 | 10.27 | 10.24 | 10.32 | 10.39 |  | 10.19 |  | 10.24 | 10.40 |
| 10.30 | 10.40 | 10.30 | 10.23 | 10.36 | 10.40 |  | 10.38 |  | 10.24 | 10.42 |
| 10.31 | 10.39 |  |  | 10.33 | 10.33 |  |  |  | 10.13 | 10.39 |
| 平均值 | 10.31 | 10.31 | 10.25 | 10.28 | 10.35 | 10.37 | 10.45 | 10.30 | 10.37 | 10.20 | 10.38 |
| s | 0.050 | 0.075 | 0.035 | 0.049 | 0.022 | 0.044 | 0.133 | 0.067 | 0.065 | 0.045 | 0.033 |
| RSD | 0.480 | 0.730 | 0.340 | 0.480 | 0.210 | 0.420 | 1.270 | 0.650 | 0.620 | 0.440 | 0.320 |
| 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 广东先导稀材股份有限公司 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 深圳清华大学研究院 | 北矿检测技术有限公司 | 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 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 紫金铜业有限公司 |
| 4# | 13.29 | 13.25 | 13.29 | 12.96 | 13.09 | 13.10 | 13.26 | 13.07 | 13.29 | 13.10 | 13.16 |
| 13.40 | 13.34 | 13.21 | 13.01 | 13.16 | 13.68 | 13.21 | 13.09 | 13.14 | 13.05 | 13.12 |
| 13.33 | 13.17 | 13.19 | 13.05 | 13.14 | 13.44 | 13.23 | 13.01 | 13.20 | 13.01 | 13.24 |
| 13.34 | 13.26 | 13.24 | 13.00 | 13.16 | 13.42 | 13.41 | 13.13 | 13.30 | 12.98 | 13.20 |
| 13.24 | 13.24 | 13.25 | 13.06 | 13.05 | 13.36 | 13.47 | 13.20 | 13.19 | 13.14 | 13.31 |
| 13.19 | 13.25 | 13.32 | 13.05 | 13.05 | 13.39 | 13.34 | 13.28 | 13.26 | 12.98 | 13.16 |
| 13.31 | 13.26 | 13.22 | 13.03 | 13.12 | 13.37 | 13.26 | 13.08 | 13.18 | 12.90 | 13.11 |
| 13.40 | 13.21 | 13.26 | 13.05 | 13.18 | 13.38 |  | 13.15 |  | 12.90 | 13.16 |
| 13.20 | 13.27 | 13.20 | 13.04 | 13.10 | 13.41 |  | 13.19 |  | 12.98 | 13.17 |
| 13.30 | 13.28 | 13.20 | 13.03 | 13.12 | 13.40 |  | 13.25 |  | 12.96 | 13.27 |
| 13.32 | 13.43 |  |  | 13.09 | 13.39 |  |  |  | 12.88 | 13.18 |
| 平均值 | 13.30 | 13.27 | 13.24 | 13.03 | 13.11 | 13.39 | 13.31 | 13.15 | 13.22 | 12.99 | 13.19 |
| s | 0.070 | 0.068 | 0.043 | 0.030 | 0.043 | 0.132 | 0.098 | 0.085 | 0.061 | 0.083 | 0.062 |
| RSD | 0.525 | 0.512 | 0.322 | 0.234 | 0.331 | 0.983 | 0.738 | 0.650 | 0.459 | 0.635 | 0.467 |
| 样品编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 广东先导稀材股份有限公司 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 深圳清华大学研究院 | 北矿检测技术有限公司 | 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 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 紫金铜业有限公司 |
| 5# | 15.71 | 15.61 | 15.50 | 15.56 | 15.70 | 15.60 | 15.84 | 15.84 | 15.69 | 15.42 | 15.68 |
| 15.56 | 15.53 | 15.48 | 15.55 | 15.69 | 15.59 | 15.82 | 15.58 | 15.63 | 15.46 | 15.72 |
| 15.71 | 15.53 | 15.51 | 15.58 | 15.63 | 15.55 | 15.85 | 15.56 | 15.76 | 15.56 | 15.56\*\* |
| 15.58 | 15.83 | 15.51 | 15.58 | 15.67 | 15.56 | 15.79 | 15.52 | 15.60 | 15.36 | 15.72 |
| 15.59 | 15.68 | 15.55 | 15.57 | 15.65 | 15.64 | 16.12 | 15.62 | 15.78 | 15.42 | 15.41\*\* |
| 15.66 | 15.73 | 15.56 | 15.53 | 15.68 | 15.44 | 16.05 | 15.78 | 15.70 | 15.40 | 15.76 |
| 15.74 | 15.59 | 15.60 | 15.52 | 15.65 | 15.68 | 15.84 | 15.62 | 15.68 | 15.35 | 15.73 |
| 15.60 | 15.84 | 15.64 | 15.54 | 15.68 | 15.48 |  | 15.59 |  | 15.27 | 15.71 |
| 15.64 | 15.56 | 15.56 | 15.47 | 15.69 | 15.41 |  | 15.75 |  | 15.43 | 15.75 |
| 15.65 | 15.76 | 15.69 | 15.55 | 15.62 | 15.65 |  | 15.55 |  | 15.40 | 15.71 |
| 15.72 | 15.64 |  |  | 15.67 | 15.50 |  |  |  | 15.26 | 15.69 |
| 平均值 | 15.65 | 15.66 | 15.56 | 15.55 | 15.67 | 15.55 | 15.90 | 15.64 | 15.69 | 15.39 | 15.680 |
| s | 0.063 | 0.113 | 0.067 | 0.033 | 0.026 | 0.088 | 0.129 | 0.109 | 0.064 | 0.084 | 0.100 |
| RSD | 0.402 | 0.722 | 0.428 | 0.213 | 0.165 | 0.568 | 0.808 | 0.699 | 0.410 | 0.548 |  |

3 一致性和离群值得检验

3.1 格拉布斯检验

3.1.1 分别对每一家的每一个水平样进行格拉布斯检验，查表，n=11,1%临界值为2.564,5%临界值2.355，n=10 ，1%临界值为2.482,5%临界值2.290，n=7,1%临界值为2.139,5%临界值2.020，根据国家标准GBT6379-2004规定，检验统计量大于1%临界值时，为统计离群值，需要舍弃，异常值用“\*\*”标出；大于5%临界值，小于1%临界值时，为统计歧离值，异常值用“\*”标出。数据统计发现，对于水平5，紫金铜业有限公司检验发现G min2.586为离群值，又继续进行检验发现 G min2.563为离群值，后续不参与后续计算。

3.1.2 对11个实验室的平均值进行格拉布斯检验，结果见表2

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表2 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 |
| 平值的平均值 | 5.96 | 7.73 | 10.32 | 13.20 | 15.64 |
| 平值的标准差 | 0.053 | 0.075 | 0.069 | 0.122 | 0.13 |
| 最大均值 | 6.05 | 7.83 | 10.46 | 13.39 | 15.91 |
| 最小均值 | 5.86 | 7.59 | 10.20 | 12.99 | 15.39 |
| Gmax | 1.643 | 1.305 | 1.817 | 1.558 | 2.118 |
| gmin | 1.994 | 1.886 | 1.804 | 1.721 | 1.893 |
| p=11 时临界值为2.564，数据统计发现，均符合要求 | | | | | |

3.2 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 表3柯克伦检验 | | | | | |
| 实验室i | 水平1 | 水2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax值 | 0.00744 | 0.014161 | 0.017689 | 0.017424 | 0.014161 |
|  | 0.0289 | 0.0417 | 0.0437 | 0.0628 | 0.0417 |
| C | 0.2108 | 0.1652 | 0.1288 | 0.1529 | 0.1652 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 歧离值 (Y/N) | N | N | N | N | N |

查表，n=6,P=11,1%临界值为0.332,5%临界值为0.281，P=10,1%临界值为0.357,5%临界值为0.303，数据均符合要求。

3.3 Sr、SR、R、r的计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 重复性和再现性 | | | | | |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 平均值 | 5.640 | 7.732 | 10.324 | 13.200 | 15.635 |
| T1 | 655.96 | 850.47 | 1135.10 | 1451.69 | 1687.30 |
| T2 | 3911.96 | 6576.03 | 11713.65 | 19159.80 | 26362.38 |
| T3 | 110 | 110 | 110 | 100 | 108 |
| T4 | 1124 | 1124 | 1124 | 1124 | 1084 |
| T5 | 0.26 | 0.25 | 0.39 | 0.56 | 0.63 |
| Sr2 | 0.0026 | 0.0038 | 0.0040 | 0.0057 | 0.0065 |
| SL2 | 0.0023 | 0.0050 | 0.0042 | 0.014 | 0.015 |
| SR2 | 0.0050 | 0.0088 | 0.0082 | 0.020 | 0.022 |
| Sr | 0.051 | 0.062 | 0.063 | 0.075 | 0.080 |
| SR | 0.070 | 0.094 | 0.090 | 0.14 | 0.15 |
| r | 0.14 | 0.17 | 0.18 | 0.21 | 0.23 |
| R | 0.20 | 0.26 | 0.25 | 0.40 | 0.41 |