**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**第1部分 铜含量的测定**

**火焰原子吸收光谱法和碘量法**

**编制说明**

(送审稿)

**北矿检测技术有限公司**

**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1部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法**

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1部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法》中方法1 火焰原子吸收光谱法由北矿检测技术有限公司、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、云南锡业股份有限公司、北方铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、山东恒邦冶炼股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、阳谷祥光铜业有限公司；方法2 碘量法由富民薪冶工贸有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、湖南有色金属研究院、五矿铜业（湖南）有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、北方铜业股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、云南锡业股份有限公司铜业分公司、湖南省有色地质勘查研究院、河南豫光金铅股份有限公司、紫金铜业有限公司共同编制。项目计划编号为2018-0527T-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、福建紫金矿业测试技术有限公司、中条山有色金属集团有限公司、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广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、云锡股份有限公司、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、大冶有色金属有限责任公司等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1部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法》进行了任务落实。方法1 火焰原子吸收光谱法由北矿检测技术有限公司、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、云南锡业股份有限公司、北方铜业股份有限公司、江西铜业股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、山东恒邦冶炼股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、阳谷祥光铜业有限公司共同编制共同进行起草工作，方法2由富民薪冶工贸有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、湖南有色金属研究院、五矿铜业（湖南）有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、北方铜业股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、云南锡业股份有限公司铜业分公司、湖南省有色地质勘查研究院、河南豫光金铅股份有限公司、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部分行业标语预审会。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、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、福建紫金矿冶测试技术有限公司、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) 文本封面左上角编号需要标委会确定一下。采纳。已确认更改。

2) 文本1范围 间距问题。采纳，已调整为单倍行距。

3) 文本2.5.4.1 需不需要加入氢溴酸，需一系列标准统一确定。采纳，已按照系列标准要求修改。

4) 文本2.6试验数据处理 式中：符号按从左到右，从上到下的顺序编写（标委会提出），采纳。

5) 文本2.7 精密度 重复性限和再现性限需要调整一下，R=2有问题，基本上R=1.5r已经是最大的倍数，最常见的是R=1.2r（广东省工业分析检测中心提出）。采纳，已做相应调整。2.26%的r由0.060调整为0.080；5.05%的r由0.12调整为0.14，R由0.25调整为0.21。

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）标准文本的两个公式需要重新按规范进行编写；（4）称样量分段过多，建议进行合并； （5）测定步骤不用氢氟酸溶样，改用氟化铵或氟化氢铵进行溶样；（6）测定步骤注1和注2合并到分析步骤中。

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1部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法法》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，北矿检测技术有限公司和富民薪冶工贸有限公司就联合组建了《铜冶炼烟尘化学分析方法 第1部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法和碘量法法》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铜的测定要求、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铜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铜含量的委托检验。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GB/T 3884.1-2012《铜精矿化学分析方法 第1部分：铜量的测定 碘量法》、 GB/T 8152.7-2006《铅精矿化学分析方法 铜量的测定 火焰原子吸收光谱法》及YS/T 745.1-2010《铜阳极泥化学分析方法 第1部分 铜量的测定 碘量法》并结合自己的经验进行检验。但是由于共存元素和铜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。

铜冶炼烟尘中铜的含量为0.80%~65.00%，通过各项条件试验范围在0.80%～5.00%时采用火焰原子吸收法进行测定，范围在5.00 %～65.00 %时采用碘量法进行测定。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铜的分析检测标准。

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碘量法进行测定。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铜含量的测定。测定范围：0.80%~65.00%。

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有限公司汇集试样并提供了6个水平的样品。

8.2 精密度试验

在精密度试验方面， 方法1由13个实验室对5个水平的铜冶炼烟尘样品进行了协同试验。方法2 由13个验证单位对6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 1 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu/% | 0.93 | 1.67 | 2.26 | 3.99 | 5.05 |
| *r*/% | 0.037 | 0.060 | 0.080 | 0.12 | 0.14 |

方法2 碘量法

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W Cu*/ % | 5.56 | 14.24 | 27.77 | 38.74 | 50.04 | 61.54 |
| *r* / % | 0.12 | 0.23 | 0.19 | 0.25 | 0.34 | 0.37 |

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大于再现性限（*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*Cu/% | 0.93 | 1.67 | 2.26 | 3.99 | 5.05 |
| *R*/% | 0.055 | 0.095 | 0.12 | 0.17 | 0.21 |

方法2 碘量法

表4 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W Cu*/% | 5.56 | 14.24 | 27.77 | 38.74 | 50.04 | 61.54 |
| *R* / % | 0.17 | 0.29 | 0.47 | 0.44 | 0.38 | 0.52 |

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：铜含量的测定》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

方法1

铜冶炼烟尘化学分析方法

第1部分：铜含量的测定

方法1火焰原子吸收光谱法

**1 实验部分**

**1.1 仪器及试剂**

* + 1. 硝酸，ρ=1.42g/mL，分析纯。
    2. 盐酸，ρ=1.19g/mL，分析纯。
    3. 高氯酸，ρ=1.67g/mL，分析纯。
    4. 硝酸（1+1）。
    5. 盐酸（1+1）。
    6. 氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。
    7. 铜标准贮存溶液：称取1.0000g金属铜（*w*Cu≥99.99%）置于400mL烧杯中，用50mL硝酸（1.1.4）溶解完全，加热煮沸驱除氮的氧化物，取下冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，补加50mL硝酸（1.1.4），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铜。
    8. 铜标准溶液：移取10.00mL铜标准贮存溶液（1.1.7）置于200mL容量瓶中，加入20mL盐酸（1.1.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含50μg铜。
    9. 原子吸收光谱仪（GBC），附铜空心阴极灯。
  1. **分析步骤**

称取0.10g试样（精确至0.0001g）于200mL玻璃烧杯中，加少量水润湿，加入2 mL饱和氟化氢铵溶液（1.1.6）加入10mL盐酸（1.1.2），低温加热5min～10min后，取下稍冷，沿杯壁加入5mL硝酸（1.1.1）、2mL高氯酸（1.1.3），加热至样品溶解完全，继续加热至冒高氯酸烟，蒸至湿盐状，取下稍冷。加入10mL盐酸（1.1.2），用水冲洗杯壁，加热至盐类溶解，取下冷至室温，移入100mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。静置澄清或干过滤。

按表1分取试液并补加盐酸（1.1.2）于相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

表1试液分取体积及盐酸补加量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 铜含量/% | 试液总体积/mL | 分取试液体积/mL | 测定试液体积/mL | 盐酸（1.1.2）  补加量/mL |
| 0.80≤*w*Cu≤2.50 | 100 | 10 | 100 | 4 |
| 2.50< *w*Cu≤5.00 | 5 | 100 | 4.5 |

于原子吸收光谱仪波长324.7nm处，使用空气-乙炔火焰，以水调零，测定试液及随同试料空白的吸光度。从工作曲线上查得相应铜的质量浓度。随同做空白实验。

工作曲线：移取0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL铜标准溶液（1.1.8）于一组100mL容量瓶中，加入5mL盐酸（1.1.2），以水稀释至刻度，混匀。使用空气-乙炔火焰， 于原子吸收光谱仪波长324.7nm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，以铜的质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

**1.3 分析结果的计算**

铜含量以铜的质量分数*w*Cu计，数值以百分数表示，按公式（1）计算：

 ……………………………（1）

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）；

*V*2——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）。

*V*1——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

计算结果表示到小数点后两位。

**2 实验结果及讨论**

**2.1 原子吸收光谱仪工作条件的选择**

分取1mL、5mL的铜标准溶液(1.1.8)于100mL容量瓶中，加入5mL盐酸(1.1.2)，以水定容。于原子吸收光谱仪波长324.7nm处，在空气-乙炔火焰中，以水调零，测量其吸光度。

2.1.1 乙炔流量的选择

固定狭缝宽度为0.5nm，灯电流3.0mA，燃烧器高度10mm，改变乙炔流量，结果见表2。

表2 不同乙炔流量测定铜的吸光度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 乙炔流量（L/min） | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 |
| 0.50μg /mL Cu吸光度，A | 0.060 | 0.059 | 0.060 | 0.061 | 0.059 |
| 2.50μg /mL Cu吸光度，A | 0.291 | 0.291 | 0.292 | 0.290 | 0.292 |

从表2可知：乙炔流量为1.1~1.5L/min时，吸光度变化不大，选择乙炔流量为1.3L/min。

2.1.2 灯电流的选择

固定狭缝宽度为0.5nm，乙炔流量为1.3L/min，燃烧器高度10mm，改变灯电流，结果见表3。

表3 不同灯电流测定铜的吸光度

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 灯电流（mA） | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 0.50μg /ml Cu吸光度，A | 0.065 | 0.059 | 0.055 | 0.050 |
| RSD，% | 1.90 | 0.68 | 0.79 | 0.69 |
| 2.50μg/mL Cu吸光度，A | 0.317 | 0.292 | 0.270 | 0.248 |
| RSD，% | 1.72 | 0.70 | 0.68 | 0.63 |

从表3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。从平行测定的结果看，灯电流为2.00mA时，读数稳定性要差一些，选择灯电流为3.0mA。

2.1.3 狭缝宽度的选择

固定灯电流3.0mA，乙炔流量为1.3L/min，燃烧器高度10mm，改变狭缝宽度，结果见表4。

表4 不同狭缝宽度测定铜的吸光度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 狭缝宽度，mm | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.8 | 1.0 |
| 0.50μg /mL Cu吸光度，A | 0.061 | 0.059 | 0.059 | 0.059 | 0.060 |
| 2.50μg /mL Cu吸光度，A | 0.293 | 0.292 | 0.291 | 0.293 | 0.292 |

从4可知，随着狭缝宽度的改变，吸光度基本不变，选择狭缝宽度为0.5nm。

2.1.4 燃烧器高度的选择

固定狭缝宽度0.5nm，乙炔流量1.3L/min，灯电流为3.0mA，改变燃烧器高度，结果见表5。

表5 不同燃烧器高度测定铜的吸光度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 燃烧器高度（mm） | 6 | 8 | 10 | 12 | 15 |
| 0.50μg /mL Cu吸光度，A | 0.058 | 0.059 | 0.060 | 0.058 | 0.057 |
| 2.50μg /mL Cu吸光度，A | 0.291 | 0.290 | 0.293 | 0.290 | 0.289 |

从表5可知，燃烧器高度为10mm时，吸光度最大，选择燃烧器高度为10mm。

综合以上各种因素，兼顾到仪器的灵敏度和稳定性两个方面，本实验选择仪器的工作条件如下：波长324.7nm、灯电流3.0mA、狭缝宽度0.5nm、燃烧器高度为10mm，乙炔流量1.3L/min。

**2.2 仪器的综合性能**

在上述选定的仪器最佳工作条件下，测定铜系列标准溶液的吸光度，结果见表6和表7。

表6 工作曲线测定结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铜标液浓度μg/mL | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 2.50 |
| 吸光度/A | 0.059\*3  0.060\*4  0.061\*2  0.062\*2 | 0.118\*3  0.119\*5  0.120\*3 | 0.176\*3  0.177\*2  0.178\*4  0.179\*1  0.180\*1 | 0.235\*2  0.236\*2  0.237\*3  0.238\*4 | 0.290\*2  0.291\*3  0.292\*4  0.294\*2 |
| 吸光度均值 | 0.060 | 0.119 | 0.178 | 0.237 | 0.292 |
| 标准偏差 | 0.00110 | 0.00077 | 0.00129 | 0.00117 | 0.00135 |

表7 工作曲线

根据表5的数据计算仪器性能如下：

2.2.1工作曲线线性

标准曲线按浓度等分成五段，最高浓度标准溶液（2.5μg/mL）与次高浓度标准溶液（2.0μg/mL）吸光度的差值为0.055等于次低浓度标准溶液（0.5μg/mL）与最低浓度标准溶液（0.0μg/mL）吸光度差值0.060的0.92倍，不小于0.8倍。吸光度与镉量之间的线性回归方程为：

A=0.1171C(μg/mL)+0.0012 相关系数r=0.9998

2.2.2最小稳定性

最高浓度标准溶液与最低浓度标准溶液各测量11次吸光度，其标准偏差相对于最高浓度标准溶液吸光度读数的平均值的变异系数分别为0.46%（<1.0%）和0.38%（<0.5%）。

2.2.3检出限

对空白试液测定11次，其测定浓度值分别为：0.006、0.012、0.016、0.014、0.012、0.015、0.012、0.009、0.010、0.006、0.016，计算得标准偏差σ为0.0036μg/mL。

D.L=3σ=0.011μg/mL

2.2.4特征浓度

按线性回归法求出铜与吸光度之间的线性回归方程式为： y=0.1171x+0.0012，得到铜的工作曲线的斜率即灵敏度SC为0.1171µg/mL，按下式计算特征浓度ρC=0.0044/SC=0.0376µg/mL。

**2.3 测定介质及酸度的选择**

分别移取1.00mL和5.00mL铜标准溶液（1.1.8）于100mL容量瓶中，分别加入下表所述浓度的酸进行测定，测定标准溶液的吸光度，结果见表8。

表8 不同酸及酸度对测铜的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 介质 | 介质浓度 | 0.50μg/mL铜吸光度 | 2.50μg/mL铜吸光度 |
| 盐酸 | 3%  5%  10%  15% | 0.061  0.060  0.060  0.061 | 0.292  0.293  0.292  0.291 |
| 硝酸 | 3%  5%  10%  15% | 0.060  0.059  0.061  0.061 | 0.291  0.292  0.290  0.292 |

表8结果表明：3%~15%（V/V）以内的盐酸或硝酸对铜的测定无影响。本方法选择5%的盐酸介质进行测定。

**2.4溶样方式的选择**

根据铜冶炼烟尘样品的特点，选择不同方法进行分解样品，具体实验方法和现象见表9。

表9 不同样品分解方法和现象

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验方案 | 样品分解方法 | 现象 |
| 方案一 | 称取0.1g样品，加入少量氟化氢铵，硝酸5mL，盐酸15mL，低温加热溶解5-10分钟，定容至100mL。 | 样品残渣相对较多，个别样品有少量碳存在。 |
| 方案二 | 称取0.1g样品，加入硝酸5mL，盐酸10mL，氢氟酸5mL，高氯酸3mL，低温加热溶解，冒烟至尽干，10mL盐酸浸取，定容至100mL。 | 少量残渣 |
| 方案三 | 称取0.1g样品，加入硝酸5mL，盐酸10mL，氢氟酸2mL，高氯酸1mL，低温加热溶解，冒烟至尽干，10mL盐酸浸取，定容至100mL。 | 少量残渣 |
| 方案四 | 称取0.1g样品，于高铝坩埚中用少量Na2O2溶解样品，800oC马弗炉中溶解，用稀盐酸浸取，定容至100mL容量瓶。（测定所用标准溶液匹配等量的Na2O2碱基体）。 | 溶液清澈，样品彻底溶解。 |

以上方法制备的试液，按照1.2分析步骤中的方法进行稀释后，测定结果见表10。

表10不同样品处理方法下ICP光谱测定结果对比

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称  实验方案 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| *w*Cu/% | *w*Cu/% | *w*Cu/% | *w*Cu/% | *w*Cu/% |
| 方案一 | 0.917 | 1.640 | 2.278 | 3.958 | 5.090 |
| 方案二 | 0.940 | 1.673 | 2.288 | 4.053 | 5.166 |
| 方案三 | 0.955 | 1.685 | 2.318 | 4.030 | 5.169 |
| 方案四 | 0.960 | 1.704 | 2.311 | 3.966 | 5.191 |

从表10可以看出，方案一的结果略微偏低，考虑到制备溶液中有少量氟和碳未除，且试液中残渣相对较多，所以方案一排除。方案二、三、四的结果基本一致，综合考虑到碱基体对仪器测定的影响以及目前环保压力较大，尽量控制酸用量这些因素，最终选择方案三作为本试验的方法。

**2.5 共存元素干扰实验**

2.5.1 铜冶炼烟尘中中主要存在元素有Cu、Pb、Zn、As、Sb、Bi、Cd、Sn、S、Fe、Au、Ag等。根据十几家有色金属相关检测实验室和企业提供的代表样品，铜冶炼烟尘中Pb含量最高31.46%、Zn含量最高15.76%、As含量最高28.11%、Sb含量最高1.57%、Bi含量最高20.55%、Cd含量最高15.95%、Sn含量最高3.04%、S含量最高17.81%、Fe含量最高7.81%、Au含量最高35.09g/t、Ag含量最高579.39g/t。

2.5.2 基于本实验方法在待测溶液制备过程中最小的稀释倍数是10倍，所以对铜元素的测定过程中可能存在干扰的基体元素进行了一系列干扰试验。不同浓度共存单元素对0.50μg/mL 和2.50μg/mL的Cu标准溶液（定容体积为100mL）的测定影响。实验结果（已扣除基体空白）见表11。

表11 共存元素对铜测定的干扰

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 拟定干扰上限，% | 加入量，μg/mL | 0.50μg/mL铜溶液测定值，μg/mL | 2.50μg/mL铜溶液测定值，μg/mL |
| Pb | 40 | 20  40 | 0.50  0.51 | 2.50  2.51 |
| Zn | 20 | 10  20 | 0.50  0.50 | 2.50  2.51 |
| As | 40 | 20  40 | 0.50  0.51 | 2.50  2.50 |
| Sb | 5 | 2  5 | 0.50  0.51 | 2.50  2.51 |
| Bi | 25 | 15  25 | 0.50  0.51 | 2.50  2.51 |
| Cd | 20 | 10  20 | 0.50  0.50 | 2.50  2.50 |
| Sn | 5 | 2  5 | 0.50  0.50 | 2.50  2.50 |
| S | 25 | 15  25 | 0.50  0.50 | 2.50  2.50 |
| Fe | 10 | 5  10 | 0.51  0.50 | 2.50  2.51 |

表11结果显示，所考察的元素在上述加入量时对铜的测定基本没有影响。

2.5.3 本实验也进行了不同浓度共存元素混合基体对0.50μg/mL 和2.50μg/mL的Cu标准溶液（定容体积为100mL）的测定影响。实验结果（已扣除基体空白）见表12。

表12 共存元素混合基体干扰实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 共存元素混合加入量，μg/mL | 0.50μg/mL铜溶液测定值，μg/mL | 2.50μg/mL铜溶液测定值，μg/mL |
| Pb15、Zn10、As15、Sb2、Bi10、Cd10、Sn2、S10、Fe5 | 0.50 | 2.49 |
| Pb30、Zn15、As30、Sb5、Bi20、Cd15、Sn5、S20、Fe10 | 0.51 | 2.52 |

表12结果显示，同时加入各种共存元素，在上述加入量时，对铜的测定基本无干扰。

**2.6 精密度试验**

分别对不同铜含量的铜冶炼烟尘样品按照拟定的分析步骤进行精密度实验，结果见表13。

表13 精密度实验结果（n=7）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果 | 0.917 | 1.647 | 2.318 | 3.956 | 5.145 |
| 0.955 | 1.651 | 2.276 | 4.076 | 5.062 |
| 0.934 | 1.685 | 2.316 | 4.032 | 5.097 |
| 0.920 | 1.660 | 2.268 | 4.042 | 5.138 |
| 0.928 | 1.688 | 2.308 | 4.061 | 5.169 |
| 0.911 | 1.658 | 2.328 | 4.007 | 5.195 |
| 0.910 | 1.714 | 2.272 | 4.051 | 5.173 |
| 平均值/% | 0.925 | 1.672 | 2.298 | 4.032 | 5.140 |
| 标准偏差 | 0.0158 | 0.0245 | 0.0251 | 0.0401 | 0.0464 |
| RSD/% | 1.71 | 1.46 | 1.09 | 0.99 | 0.90 |

对上述样品数据进行分析，采用格拉布斯检验方法，当n=7，α=0.05时临界值为2.020，其中,，分析结果见表14。结果表明本方法不同水平7次分析数据无异常值，方法重复性好。

表14 试样测定结果异常值分析

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | G1/% | Gn/% | 舍弃界限值/n=7,α=0.05 | 结论 |
| D1108 | 0.949 | 1.897 | 2.020 | 无异常值 |
| D1114-3# | 1.016 | 1.722 | 无异常值 |
| D1110 | 1.195 | 1.195 | 无异常值 |
| ZJ1102 | 1.900 | 1.094 | 无异常值 |
| D1113-1# | 1.678 | 1.188 | 无异常值 |

* 1. **准确度试验**

称取0.1000g D1108和D1110两个铜冶炼烟尘样品，按试样分析方法进行加标回收试验，同时，采用ICP-AES法及多金属矿标准样品GBM398-9做方法比对试验和标样比对试验，结果见表15、表16、表17。

表15 加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品中Cu量，µg | 加入Cu量，µg | 回收Cu量，µg | 回收率，% |
| D1108 | 925 | 500 | 506 | 101.2 |
| 925 | 1000 | 1026 | 102.6 |
| D1110 | 2298 | 1000 | 969 | 96.9 |
| 2298 | 2000 | 1942 | 97.1 |

表16方法比对试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | ICP-AES法测定结果  (Cu%) | 本法测定结果  (Cu%) |
| D1108 | 0.916 | 0.928 |
| D1114-3# | 1.681 | 1.666 |
| D1110 | 2.312 | 2.285 |
| ZJ1102 | 3.997 | 4.042 |
| D1113-1# | 5.174 | 5.138 |

表17标样比对试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 多金属矿标样 | 标准值  (Cu%) | 本法测定值  (Cu%) |
| GBM398-9 | 0.91 | 0.93 |

以上结果表明，该方法准确度较高。

**3 结论**

由以上实验结果可以看出, 采用四酸溶解样品，火焰原子吸收光谱法测定铜冶炼烟尘中0.80%～5.00%的铜，方法操作简单，流程短，干扰少，结果准确度高，精密度好，能够满足铜冶炼烟尘中铜含量的测定要求。

方法2

**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**第1部分 铜含量的测定**

**方法2 碘量法**

**1 实验部分**

**1.1方法提要**

试料用盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸及硫酸分解，氢溴酸除去砷、锑、锡，硫酸除去硒干扰。用乙酸铵调节溶液pH值为3.0 ~ 4.0，用氟化氢铵掩蔽铁，加入碘化钾与二价铜作用，析出的碘以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。

**1.2试剂**

除非另有说明，分析中仅使用确认为分析纯的试剂，所用水均为蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

1.2.1 纯铜（*WCu≥*99.99 %）：将纯铜放入冰乙酸（1.2.6）中，微沸1 min，取下，冷却，将纯铜从冰乙酸（1.2.6）中取出，用煮沸并冷却的去离子水冲洗2次以上，再用无水乙醇（1.2.7）冲洗2次，在升温至100℃±5℃的烘箱中烘4 min，取出，冷却，置于磨口瓶中备用。

1.2.2 碘化钾。

1.2.3 无水碳酸钠。

1.2.4 氯酸钾。

1.2.5氯化铵。

1.2.6 冰乙酸（ρ 1.05 g/mL）。

1.2.7 无水乙醇（ρ 0.79 g/mL）。

1.2.8 盐酸（ρ 1.19 g/mL）。

1.2.9 硝酸（ρ 1.42 g/mL）。

1.2.10 硝酸（1+1）。

1.2.11 高氯酸（ρ 1.67 g/mL）。

1.2.12 硫酸（ρ 1.84 g/mL）。

1.2.13 硫酸（1+1）。

1.2.14 氢溴酸（ρ 1.49 g/mL）。

1.2.15 氢氟酸（ρ 1.15 g/mL）

1.2.16氨水（ρ 0.90 g/mL）。

1.2.17氨-氯化铵洗液：称取1 g氯化铵溶液溶于98 mL水中，加入2 mL氨水（1.2.16），混匀。

1.2.18三氯化铁溶液（100 g/L）。

1.2.19 乙酸铵溶液（300 g/L）：称取90 g乙酸铵，置于400 mL烧杯中，加入150 mL水和100 mL冰乙酸（1.2.6），溶解后，用水稀释至300 mL ,混匀，此溶液pH值为5。

1.2.20 氟化氢铵饱和溶液。

1.2.21 碘溶液（0.04 mol/L）。

1.2.22 淀粉溶液（5 g/L）。

1.2.23硫氰酸钾溶液（100 g/L）：称取10g硫氰酸钾于400 mL烧杯中，加入100 mL水溶解，加入2g碘化钾（1.2.2），溶解后加入2mL淀粉溶液（1.2.22），滴加碘溶液（1.2.21）至恰好呈蓝色，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（1.2.24）滴定至蓝色刚好消失。

1.2.24硫代硫酸钠标准滴定溶液[C（Na2S2O3·5H2O）≈0.030 mol/L]。

1.2.24.1 制备

称取75g硫代硫酸钠（Na2S2O3·5H2O）于2000 mL烧杯中，加入2g无水碳酸钠（1.2.3），加入1000 mL煮沸并冷却至室温的去离子水溶解完全后，移入10 L棕色试剂瓶中，用煮沸并冷却至室温的去离子水稀释至约10 L，摇匀，静置两周。使用时过滤。

1.2.24.2 标定

称取0.060 g（精确至0.0001 g）处理过的纯铜（1.2.1）于500 ml三角烧杯中，加入10 mL硝酸（1.2.10），盖上表面皿，于低温电热板上加热至完全溶解，取下稍冷，用水吹洗表面皿及杯壁，加入5 mL硫酸（1.2.13），继续加热蒸至近干，取下稍冷，用40 mL水吹洗杯壁，加热煮沸，使盐类完全溶解，取下，冷却至室温。加1 mL三氯化铁溶液（1.2.18），滴加乙酸铵溶液（1.2.19）至红色不再加深并过量4 mL，然后滴加氟化氢铵饱和溶液（1.2.20）至红色消失并过量1 mL,混匀。加入2 ~ 3 g碘化钾（1.2.2），轻轻摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（1.2.24）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（1.2.22），继续滴定至浅蓝色，加入5mL硫氰酸钾溶液（1.2.23），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

随同标定做空白试验。

按式（1）计算硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度（mol/L）：

 ………………………………..（1）



式中：

*C* — 硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m— 纯铜的质量，单位为克（g）；

*V1*— 标定时，滴定铜溶液消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V0* — 标定时，滴定铜空白溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

M — 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）,[M（Cu）= 63.55]。

平行标定四份，所得结果保留四位有效数字，其极差应不大于6×10-5 mol/L，取其平均值，否则重新标定。

注：硫代硫酸钠标准滴定溶液每隔一周必须重新标定一次。

1.2.25铜标准溶液1：准确称取0.3000 g纯铜（1.2.1）于100mL烧杯中，加入10mL硝酸（1.2.10），盖上表面皿，电热板上低温加热至溶解完全，取下稍冷，用水吹洗表面皿及杯壁，加入5 mL硫酸（1.2.13），继续加热蒸至近干，取下冷却至室温，用40 mL水吹洗杯壁，加热煮沸，使盐类完全溶解，取下，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL 含3 mg铜。

1.2.26铜标准溶液2：准确称取0.6000 g纯铜（1.2.1）于100 mL烧杯中，加入10 mL硝酸（1.2.10），盖上表面皿，电热板上低温加热至溶解完全，取下稍冷，用水吹洗表面皿及杯壁，加入5mL硫酸（1.2.13），继续加热蒸至近干，取下冷却至室温，用40 mL水吹洗杯壁，加热煮沸，使盐类完全溶解，取下，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含 6.0 mg铜。

1.2.27铜标准储存溶液：准确称取1.0000 g处理过的纯铜（1.2.1）置于250 mL烧杯中，加入50 mL硝酸（1.2.10），盖上表面皿，电热板上低温加热至溶解完全，煮沸除去氮的氧化物，取下，冷却，用水吹洗表面皿及杯壁，移入1000 mL容量瓶中，补加50 mL硝酸（1.2.10），用水稀释至刻线，混匀。此溶液1mL含铜1.00 mg。

1.1.28铜标准溶液 ：准确移取20 mL铜标准储存溶液（1.2.27）于200 mL容量瓶中，加入20 mL硝酸（1.2.10），用水稀释至刻线，混匀。此溶液1mL含铜100μg。

**1.3样品**

1.3.1 试样粒度应不大于125mm 。

1.3.2 试样应在105℃±5 ℃烘2 h后置于干燥器中，冷却至室温备用。

**1.4试验方法**

1.4.1试料

按表1称取试料量，精确至0.0001g。

表1试料量

|  |  |
| --- | --- |
| *WCu*/% | 试料量/g |
| 5.00～15.00 | 0.40 |
| ＞15.00～35.00 | 0.20 |
| ＞35.00～65.00 | 0.10 |

1.4.2平行试验

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 将试料（1.4.1）置于300 mL三角烧杯中，用少许水润湿，加入10 mL盐酸（1.2.8）及4-6滴氢氟酸（1.2.15），于电热板上低温溶解至体积剩约5 mL，取下，稍冷，加入5 mL硝酸（1.2.9），于电热板上继续低温溶解至体积剩约2 mL，取下，稍冷。加入5 mL高氯酸（1.2.11），1 mL硫酸（1.2.12），于电热板上加热至冒浓白烟，取下，稍冷。加入2 mL盐酸（1.2.8），2 mL氢溴酸（1.2.14），于电热板上低温加热至冒浓白烟，取下，稍冷。再加入2 mL盐酸（1.2.8），2 mL氢溴酸（1.2.14），于电热板上低温加热至冒浓白烟，继续加热蒸至剩余少量可见白烟，取下，冷却至室温。

1.4.4.2 用30 mL水吹洗杯壁，置于电热板上加热煮沸，使可溶性盐类完全溶解，取下冷至室温注1。滴加乙酸铵溶液（1.2.19）至红色不再加深并过量4 mL，然后滴加氟化氢铵饱和溶液（1.2.20）至红色消失并过量1 mL,混匀。 加入2~3 g碘化钾（1.2.2），轻轻摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（1.2.24）滴定至浅黄色注2，加入2 mL淀粉溶液（1.2.22），继续滴定至浅蓝色，加入5 mL硫氰酸钾溶液（1.2.23），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

注1：若铁含量极少时，需补加1 mL三氯化铁溶液（1.2.18）。

注2：若铅、铋含量较高时，需提前加入 2mL淀粉溶液（1.2.22）。

1.5 试验数据处理

 ………………………………….…….…….…….（2）

上式中：

*c* — 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V3* — 滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V2* — 滴定空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

M — 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）,[M（Cu）=63.55]。

*m0* — 试料的质量，单位为克（g）；

计算结果保留至小数点后二位。

**2 结果与讨论**

**2.1 样品分解试验**

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，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%， Fe22%， Al2O3 3 %, Ca 1.5%， Mg1 % ，Se 1%,，Te 0.1%,，As 30%。按试验方法分别对1#、4#、6#样品进行溶样试验：

方式一：试样经硝酸、氯酸钾、氢氟酸溶解，盐酸、氢溴酸除去锑、锡、砷，试样并不能完全打开，溶液浑浊，有黑渣，终点变化不敏锐。结果准确性、重复性差，不适合于铜冶炼烟尘试样的分解。

方式二：按试验方法（1.4）进行铜量测定，结果准确性、重复性好，适合于铜冶炼烟尘样品的分解。

故本试验选择方式二进行样品分解。根据预审会意见，将氢氟酸改为氟化氢铵溶样，经过试验，分析结果一致。

**2.2 样品量的确定**

按试验方法（1.4）称取1#试样不同的试样量，测定结果见表2。

表2 不同称样量的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量（g） | 测得铜量（%） | 现象 |
| 1# | 0.3000 | 5.62 | 终点变化敏锐 |
| 0.4000 | 5.63 | 终点变化敏锐 |
| 0.5000 | 5.61 | 终点颜色偏暗 |

由表2可见，1#试样称样量在0.3-0.5g，测定结果一致，但考虑终点的敏锐程度和标准溶液的浓度，本实验选择1#试样称样量0.4g。

**2.3 滴定条件的选择**

2.3.1 硫酸用量

按试验方法在1#样品中，加入不同硒含量，按（1.4.4）进行测定，加入不同的硫酸（1.2.12）用量，结果见表3。

表3 硫酸用量对铜含量测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入硫酸用量（mL） | 硒加入量（mg） | 测得Cu量（%） |
| 0.5 | 40 | 5.62 |
| 1 | 40 | 5.64 |
| 2 | 40 | 5.65 |

由表3可见，硫酸用量在0.5 mL -2 mL,对测定结果无影响，都能排除硒的干扰，本方法选择加入硫酸（1.2.12）1 mL。

2.3.2 乙酸铵加入量

按试验方法(1.4)在1#样品中，加入铜冶炼烟尘中各主要元素的最大量，按试验方法（1.4.4）进行测定，加入滴加乙酸铵溶液（1.2.19）至红色不再加深时，加入过量乙酸铵（1.2.19）不同的量，对铜量测定结果的影响见表4。

表4 乙酸铵加入量对铜含量测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入过量乙酸铵（mL） | 测得Cu量（%） | 现象 |
| 2 | 5.54 | 终点变化不敏锐，颜色偏暗 |
| 3 | 5.62 | 正常 |
| 4 | 5.61 | 正常 |
| 5 | 5.66 | 正常 |
| 6 | 5.62 | 正常 |

由表4可见，滴加乙酸铵溶液（1.2.19）至红色不再加深时，加入3 mL~6 mL乙酸铵（1.2.19）时，对测定结果无影响，本方法选择加入过量乙酸铵（1.2.19）4 mL。

2.3.3 饱和氟化氢铵加入量

移取10.00 mL铜标准溶液1（1.2.25）于300 mL三角烧杯中，加1 mL三氯化铁溶液（1.2.18），滴加乙酸铵溶液（1.2.19）至红色不再加深并过量4 mL，然后滴加氟化氢铵饱和溶液（1.2.20）至红色消失并过量1～6 mL，混匀。加入2~3 g碘化钾（1.2.2），轻轻摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（1.2.24）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（1.2.22），继续滴定至浅蓝色，加入5mL硫氰酸钾溶液（1.2.23），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。结果见表5。

表5 饱和氟化氢铵加入量对铜含量测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 饱和氟化氢铵加入量（mL） | 测得Cu量（mg） |
| 60.00 | 1 | 60.00 |
| 2 | 59.72 |
| 3 | 59.69 |
| 4 | 59.61 |
| 5 | 59.13 |

由表5可见，加入过量1 mL饱和氟化氢铵（1.2.20）时，对测定结果无影响，过量2 mL﹣4 mL饱和氟化氢铵（1.2.20）时，测定结果略偏低，过量5 mL饱和氟化氢铵（1.2.20）时，测定结果偏低。本方法选择加入过量饱和氟化氢铵（1.2.20）1 mL。

2.3.4最终硫酸剩余量对测定铜含量的影响

按试验方法(1.4)，用4#、5#、6#样品进行最终硫酸剩余量对铜量测定结果的影响见表6。

表6硫酸剩余量对测定铜含量的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 硫酸剩余量 | 测得铜量（%） | 现象 |
| 4# | 近干 | 38.83 | 消耗乙酸铵溶液多，滴定体积大 |
| 尽干 | 38.58 | 少量盐类粘瓶底 |
| 剩余少量可见白烟 | 38.80 | 盐类不会粘瓶底 |
| 5# | 近干 | 49.98 | 消耗乙酸铵溶液多，滴定体积大 |
| 尽干 | 49.80 | 少量盐类粘瓶底 |
| 剩余少量可见白烟 | 50.03 | 盐类不会粘瓶底 |
| 6# | 近干 | 61.49 | 消耗乙酸铵溶液多，滴定体积大 |
| 尽干 | 61.26 | 少量盐类粘瓶底 |
| 剩余少量可见白烟 | 61.56 | 盐类不会粘瓶底 |

由表6可以看出，当硫酸蒸至尽干时，因有少量盐类粘瓶底，铜的测定结果略偏低；当硫酸蒸至近干时，因酸剩余比较多消耗乙酸铵溶液比较多，滴定体积偏大，铜的测定结果无影响；当硫酸蒸至剩余少量白烟时，煮沸后盐类不会粘瓶底，溶解盐类效果好，铜的测定结果无影响，综合考虑硫酸剩余量选择剩余少量可见白烟。

**2.4共存元素的干扰及消除**

2.4.1 锑元素对测定铜含量的影响

锑易水解，高含量的锑水解后会造成溶液浑浊，调节pH值不易，滴定时终点变化不敏锐。锑如果在测定过程中未氧化为五价，会与滴定过程中生成的I2反应，对试验结果造成影响。

分别移取10.00mL铜标准溶液1（1.2.25）和10.00mL铜标准溶液2（1.2.26）于300 mL三角烧杯中，根据样品量按锑最高含量加入锑，按试验方法（1.4.4.2）进行测定，测定结果见表7。

表7 锑的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | Sb加入量（mg） | 测得Cu量（mg） |
| 30.00 | 40 | 29.82 |
| 60.00 | 10 | 59.76 |

由表7可见，根据样品中的锑含量对铜的测定没有影响。

2.4.2 砷元素对测定铜含量影响

AsO33-+I2+H2O=AsO43-+2I-+2H+。此反应是可逆反应。当pH > 5时，反应向右进行，此时碘能氧化亚砷酸根，使铜的测定结果偏低；当氢离子浓度高时，反应向左进行，砷酸根氧化碘离子析出碘，使测定结果偏高。砷对铜的测定有影响，需要消除。

分别移取10.00mL铜标准溶液1（1.2.25）和10.00 mL铜标准溶液2（1.2.26）于500 mL三角烧杯中，根据样品量按砷最高含量加入砷，按试验方法（1.4.4）进行测定，测定结果见表8。

表8 砷的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | As加入量（mg） | 测得Cu量（mg） |
| 30.00 | 150 | 30.04 |
| 60.00 | 30 | 59.85 |

由表8可见，按试验方法（1.4.4）操作可以消除砷的干扰。

2.4.3 铅元素对测定铜含量的影响

分别移取10.00 mL铜标准溶液1（1.2.25）和10.00 mL铜标准溶液2（1.2.26）于300 mL三角烧杯中，根据样品量按铅最高含量加入铅，按试验方法（1.4.4.2）进行测定，测定结果见表9。

表9铅的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 铅加入量（mg） | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 30.00 | 250 | 29.72 | 终点为黄色 |
| 60.00 | 50 | 59.83 | 终点为黄色 |

由表9可见，铅对铜的测定影响不大。

2.4.4 铋元素对测定铜含量的影响

分别移取10.00 mL铜标准溶液1（1.2.25）和10.00 mL铜标准溶液2（1.2.26）于300 mL三角烧杯中，根据样品量按铋最高含量加入铋，按试验方法（1.4.4.2）进行测定，测定结果及现象见表10。

表10铋的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 铋加入量（mg） | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 30.00 | 75 | 29.85 | 终点为橙色 |
| 60.00 | 15 | 60.16 | 终点为橙色 |

由表10可见，称取样品中最高含铋量75 mg时，虽然滴定终点为橙色，但不影响终点观察，回收率99.50%—100.26%，所以铋不影响铜含量的测定。

2.4.5 硒元素对测定铜含量的影响

硒与碘化钾反应生成碘，影响铜含量的测定。

分别移取10.00 mL铜标准溶液1（1.2.25）和10.00 mL铜标准溶液2（1.2.26）于300 mL三角烧杯中，根据样品量按硒最高含量加入硒，按试验方法（1.4.4.2）进行测定，测定结果及现象见表11。

表11 硒的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 硒加入量（mg） | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 30.00 | 5 | 29.92 | 终点变化不敏锐，微红 |
| 30.00 | 10 | 31.80 | 终点变化不敏锐，微红 |
| 60.00 | 5 | 60.60 | 终点变化不敏锐，微红 |
| 60.00 | 10 | 61.20 | 终点变化不敏锐，微红 |

由表110可见，硒对铜的测定有影响，由于硒酸沸点260 ℃，硫酸沸点300 ℃，利用硒酸沸点较硫酸低，试验选择加入硫酸冒烟消除硒的干扰。根据硫酸用量（2.3.1）试验，加入硫酸（1.2.12）1 mL冒烟近干可消除40 mg硒干扰。

2.4.6 锡元素对测定铜含量的影响

分别移取10.00 mL铜标准溶液1（1.2.25）和10.00 mL铜标准溶液2（1.2.26）于500 mL三角烧杯中，根据样品量按锡最高含量加入锡（Ⅱ），按（1.4.4.2）进行测定，测定结果及现象见表12。

表12 锡（Ⅱ）的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu量（mg） | 锡加入量（mg） | 测得Cu量（mg） | 现象 |
| 30.00 | 15 | 23.56 | 终点返色 |
| 60.00 | 15 | 45.52 | 终点返色 |

由表12可见，锡（Ⅱ）对铜的测定有严重影响，试验选择加入盐酸、氢溴酸进行消除。

2.4.7 共存元素对测定铜含量的影响

按试验方法（1.4）分别在1#、3#、6#样品中加入铜冶炼烟尘中各主要元素的最大量，按（1.4.4）进行测定。 测定结果见表13。

表13 主要元素的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Cu量（%） | 主要元素加入量（mg） | 测得Cu量（%） |
| 1# | 5.63 | Sb 40mg As 150mg Pb 250mg Bi 75mg Se 5mg  Te 0.5mg Zn 125mg Ag 0.75mg Fe 110mg Si 100mg In0.5mg Ca 7.5mg Mg 5mg Cd 80mg Sn15mg | 5.59 |
| 3# | 27.90 | Sb 40mg As 150mg Pb 250mg Bi 75mg Se 5mg  Te 0.5mg Zn 125mg Ag 0.75mg Fe 110mg Si 100mg In0.5mg Ca 7.5mg Mg 5mg Cd 80mg Sn15mg | 27.88 |
| 6# | 61.51 | Sb 40mg As 150mg Pb 250mg Bi 75mg Se 5mg  Te 0.5mg Zn 125mg Ag 0.75mg Fe 110mg Si 100mg In0.5mg Ca 7.5mg Mg 5mg Cd 80mg Sn15mg | 61.65 |

由表13可见，按试验方法（1.4）处理后，上述共存元素均不干扰测定，该方法满足铜冶炼烟尘中铜含量5.00 %～65.00 %的测定。

**2.5 精密度试验**

称取试样（1.4.1），采用拟定的分析方法即试验方法（1.4.4）对铜冶炼烟尘1#~ 6#，6个试样进行11次独立地测定。测定结果见表14。

表14试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果(%) | 平均值（%） | 标准偏差（%） | 相对标准偏差（%） |
| 1# | 5.62 5.61 5.61 5.66 5.62 5.63 5.62 5.62 5.59 5.68 5.70 | 5.63 | 0.033 | 0.59 |
| 2# | 14.22 14.19 14.03 14.32 14.08 14.17 14.28 14.29 14.31 14.21 14.20 | 14.21 | 0.092 | 0.65 |
| 3# | 27.99 27.86 27.80 27.95 27.98 27.82 27.86 27.90 27.90 27.87 27.93 | 27.90 | 0.062 | 0.22 |
| 4# | 38.74 38.56 38.55 38.92 39.81 38.74 38.69 38.79 38.83 38.77 38.48 | 38.72 | 0.13 | 0.35 |
| 5# | 49.94 49.95 49.81 49.86 50.09 50.03 49.83 49.89 50.27 50.14 49.97 | 49.98 | 0.14 | 0.28 |
| 6# | 61.56 61.45 61.37 61.40 61.42 61.49 61.86 61.71 61.65 61.51 61.82 | 61.57 | 0.17 | 0.28 |

由表14（n=11）试验结果，相对标准偏差RSD：0.22%—0.65%，精密度符合分析检测要求。

**2.6 加标回收试验**

对铜冶炼烟尘系列样品加入铜精矿标样（YT9104），按试验方法（1.4.4）进行铜的加标回收试验，考察方法的准确度，结果见表15。

表15加标回收试验1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/g | 铜精矿称样量/g | 测得铜精矿标样（YT9104）含量/% | 铜精矿标样（YT9104）标准值/% | 回收率/% |
| 1# | 0.4000 | 0.1000 | 16.60 | 16.69 | 99.46 |
| 2# | 0.2500 | 0.1300 | 16.51 | 98.92 |
| 3# | 0.1500 | 0.1000 | 16.63 | 99.64 |
| 5# | 0.1000 | 0.1000 | 16.57 | 99.28 |

对铜冶炼烟尘系列样品加入铜精矿标样加入一定量的铜标准溶液，按试验方法（1.4.4）进行铜的加标回收试验，考察方法的准确度，结果见表16。

表16 加标回收试验2

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量/g | 样品含铜含量/mg | 加入铜量/mg | 测得铜含量/mg | 回收率/% |
| 1# | 0.4000 | 22.52 | 20.00 | 42.36 | 99.20 |
| 40.00 | 62.32 | 99.50 |
| 2# | 0.3000 | 42.63 | 20.00 | 62.56 | 99.65 |
| 50.00 | 92.82 | 100.38 |
| 3# | 0.2000 | 55.80 | 40.00 | 95.56 | 99.40 |
| 60.00 | 115.84 | 100.07 |
| 5# | 0.1000 | 49.98 | 30 | 79.68 | 99.00 |

从表14、表15和表16可以看出：对铜含量5.00%~65.00%的铜冶炼烟尘样品，本方法的相对标准偏差为0.22%~0.65%，，回收率在98.92%~100.38%之间，该法精密度好，测定结果准确。

**3样品分析**

3.1方法1（直接滴定法），按试验方法（1.4）操作。

3.2方法2（氨水﹣氯化铵分离滴定法）

由于每个人对终点变化的敏感程度不一样，当铅、铋合量高时，当终点变化不够敏锐难以判断终点时，可以用方法2：氨水﹣氯化铵分离滴定法。

方法要点：试料用盐酸、氢氟酸、硝酸、高氯酸、硫酸分解，盐酸-氢溴酸除去砷、锑、锡，硫酸除去硒的干扰。当铅铋合量高时，终点难观察。采用氨水﹣氯化铵沉淀分离铅与铋。在pH值为3～4氟化氢铵介质中，用氟化氢铵掩蔽铁，加入碘化钾与二价铜作用生成碘化亚铜，析出的碘以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。氨分离铜后的沉淀会吸附少量铜，采用盐酸溶解沉淀，原子吸收光谱法测定被吸附铜量。

**3.2.1  仪器**  
原子吸收光谱仪，附铜空心阴极灯。  
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，铜的特征质量浓度不大于0.023 µg/mL。  
——精密度：用最高标浓度准溶液测量11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11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0.8。

**3.2.2分析步骤**

3.2.2.1 将试料（1.4.1）置于500 mL三角烧杯中，用少许水润湿，加入10 mL盐酸（1.2.8）及4-6滴氢氟酸（1.2.15），于电热板上低温溶解至体积剩余约5 mL，取下，稍冷。加入5 mL硝酸（1.2.9），于电热板上继续低温溶解至体积剩余约2 mL，取下，稍冷。加入5mL高氯酸（1.2.11），1mL硫酸（1.2.12），于电热板上加热至冒浓白烟，取下，稍冷。加入2mL盐酸（1.2.8），2 mL氢溴酸（1.2.14），于电热板上低温加热至冒浓白烟，取下，稍冷。再加入2mL盐酸（1.2.8），2 mL氢溴酸（1.2.14），于电热板上低温加热至冒浓白烟，继续加热蒸至近干，取下，冷却至室温。滴加1 mL盐酸（1.2.8），轻轻摇动，浸润盐类，放置5~·10min，加入30 mL水及2克氯化铵，于电热板上微沸溶解3min ~ 5min，取下，冷却至室温。滴加氨水（1.2.16）至铜氨络离子颜色不再加深，并过量10 mL，加热煮沸。

3.2.2.2 用快速滤纸过滤，500 mL三角烧杯承接滤液。用氨水﹣氯化铵洗液（1.2.17）洗涤烧杯2次和沉淀5次，直至滤纸和沉淀无蓝色，控制滤液体积小于200 mL。

3.2.3将500 mL三角烧杯置于电热板上，低温微沸至体积剩约100 mL。取下，稍冷。滴加盐酸（1.2.8）至蓝色消失，再滴加氨水（1.2.16）至蓝色不再加深，加入5 mL冰乙酸（1.2.6），1 mL氟化氢铵饱和溶液（1.2.20），摇匀，冷却至室温。 加入2~3 g碘化钾（1.2.2），轻轻摇动溶解，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（1.2.24）滴定至浅黄色，加入2 mL淀粉溶液（1.2.22），继续滴定至浅蓝色，加入5 mL硫氰酸钾溶液（1.2.23），激烈摇振至蓝色加深，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。

**3.2.3** 沉淀物吸附铜量的测定

3.2.3.1将沉淀物用热水洗回原三角烧杯中，并用10 mL盐酸（1.2.8）淋洗滤纸，再用水洗涤滤纸，弃去滤纸，将锥形烧杯于电热板上低温加热至沉淀溶解，取下，冷却至室温。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长324.7nm处，以水调零测定试液中铜的吸光度，减去空白试验溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应的铜的质量浓度（ρ）。

3.2.3.2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的铜标准溶液（1.2.28）分别置于一组100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（1.2.8），用水稀释至刻度，混匀。该标准溶液所对应的铜的浓度为0 μg/mL、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、3.00 μg/mL、4.00 μg/mL、5.00 μg/mL。使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长324.7nm处，以水调零，测量溶液的吸光度，减去“零”浓度溶液的吸光度，以铜的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

**4计算**

铜含量以铜的质量分数*WCu*计，数值以%表示，按公式(2)及公式(3)计算：

4.1方法1

 ………………………….…….…….…….（2）

4.2 方法2

 ………………………….（3）



上两式中：

*c* — 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

ρ — 从工作曲线上查出相应的溶液中铜的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V3* — 滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V2* — 滴定空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

M — 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）,[M（Cu)=63.55]。

*m0* — 试料的质量，单位为克（g）；

计算结果保留至小数点后二位。

**5结语**

本试验通过对铜冶炼烟尘试样的溶解、干扰离子的消除及测定条件的研究，进行了样品精密度试验及加标回收试验，制定了铜冶炼烟尘样品的测定方法，该方法准确、可靠。建议推荐为行业标准分析方法。方法1（直接滴定法）与方法2（氨水﹣氯化铵分离滴定法）经多次对比试验，测定结果一致，详见表17。

表17两种方法测定结果对比

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 方法1测得铜量/% | 方法2测得铜量/% |
| 1# | 5.63 | 5.62 |
|
| 2# | 14.21 | 14.25 |
|
| 3# | 27.90 | 27.93 |
|
| 6# | 61.57 | 61.51 |

附件2 数据处理汇总表

方法1

**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**第1部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法**

**实验数据及处理**

由北矿检测技术有限公司、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，云锡股份铜业公司，北方铜业股份有限公司，江西铜业股份有限公司，河南豫光金铅股份有限公司，大冶有色设计研究院有限公司，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，山东恒邦冶炼股份有限公司，铜陵有色金属集团控股有限公司，紫金矿业集团股份有限公司，阳谷祥光铜业有限公司按照标准草案要求对每个样品各进行7-11次独立测定。按照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的规定，对收到的数据进行了统计分析。

**1.原始数据及检验**

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。所有实验室的所有数据均未出现离群值，所有数据参与后续计算。

北矿检测技术有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-1。

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 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.917 | 1.647 | 2.318 | 3.956 | 5.145 |
| 0.955 | 1.651 | 2.276 | 4.076 | 5.062 |
| 0.934 | 1.685 | 2.316 | 4.032 | 5.097 |
| 0.920 | 1.660 | 2.268 | 4.042 | 5.138 |
| 0.928 | 1.688 | 2.308 | 4.061 | 5.169 |
| 0.911 | 1.658 | 2.328 | 4.007 | 5.195 |
| 0.910 | 1.714 | 2.272 | 4.051 | 5.173 |
| 平均值/% | 0.925 | 1.672 | 2.298 | 4.032 | 5.140 |
| 标准偏差/% | 0.0158 | 0.0245 | 0.0251 | 0.0401 | 0.0464 |
| 相对标准偏差/% | 1.71 | 1.46 | 1.09 | 0.99 | 0.90 |
| 测定结果最大值 | 0.955 | 1.714 | 2.328 | 4.076 | 5.195 |
| 测定结果最小值 | 0.910 | 1.647 | 2.268 | 3.956 | 5.062 |
| Gmax | 1.897 | 1.722 | 1.195 | 1.094 | 1.188 |
| Gmin | 0.949 | 1.016 | 1.195 | 1.900 | 1.678 |

表1-1格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

湖南有色金属研究院原始数据及格拉布斯检验结果见表1-2。

表1-2湖南有色金属研究院原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.959 | 1.708 | 2.301 | 4.010 | 5.084 |
| 0.965 | 1.726 | 2.304 | 4.022 | 5.110 |
| 0.972 | 1.717 | 2.261 | 3.968 | 5.082 |
| 0.964 | 1.680 | 2.257 | 4.000 | 5.010 |
| 0.926 | 1.683 | 2.268 | 4.011 | 5.021 |
| 0.925 | 1.698 | 2.287 | 3.996 | 5.060 |
| 0.922 | 1.674 | 2.270 | 4.012 | 5.048 |
| 平均值/% | 0.948 | 1.698 | 2.278 | 4.003 | 5.059 |
| 标准偏差/% | 0.0221 | 0.0199 | 0.0191 | 0.0175 | 0.0359 |
| 相对标准偏差/% | 2.33 | 1.17 | 0.84 | 0.44 | 0.71 |
| 测定结果最大值 | 0.972 | 1.726 | 2.304 | 4.022 | 5.110 |
| 测定结果最小值 | 0.922 | 1.674 | 2.257 | 3.968 | 5.010 |
| Gmax | 1.106 | 1.409 | 1.349 | 1.102 | 1.414 |
| Gmin | 1.157 | 1.208 | 1.117 | 1.984 | 1.374 |

表1-2格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-3。

表1-3中国有色桂林矿产地质研究院有限公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.9138 | 1.6491 | 2.2126 | 4.0256 | 4.9766 |
| 0.9094 | 1.6574 | 2.2080 | 4.0436 | 4.9396 |
| 0.9071 | 1.7124 | 2.2103 | 4.0146 | 4.9473 |
| 0.9094 | 1.7064 | 2.2180 | 4.0264 | 4.9577 |
| 0.9079 | 1.6793 | 2.2134 | 3.9668 | 4.9327 |
| 0.9138 | 1.6808 | 2.2149 | 3.9635 | 4.9637 |
| 0.9066 | 1.6363 | 2.2226 | 3.9883 | 4.9646 |
| 平均值/% | 0.910 | 1.675 | 2.214 | 4.004 | 4.955 |
| 标准偏差/% | 0.0030 | 0.0286 | 0.00487 | 0.0314 | 0.0155 |
| 相对标准偏差/% | 0.33 | 1.71 | 0.22 | 0.78 | 0.31 |
| 测定结果最大值 | 0.914 | 1.712 | 2.223 | 4.044 | 4.977 |
| 测定结果最小值 | 0.907 | 1.636 | 2.208 | 3.964 | 4.933 |
| Gmax | 1.369 | 1.323 | 1.713 | 1.257 | 1.423 |
| Gmin | 1.044 | 1.336 | 1.285 | 1.293 | 1.416 |

表1-3格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

云锡股份铜业公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-4。

表1-4云锡股份铜业公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.930 | 1.672 | 2.256 | 3.951 | 5.076 |
| 0.941 | 1.664 | 2.270 | 3.944 | 5.050 |
| 0.902 | 1.688 | 2.274 | 3.943 | 5.052 |
| 0.914 | 1.682 | 2.249 | 4.036 | 5.086 |
| 0.903 | 1.627 | 2.265 | 3.927 | 4.984 |
| 0.916 | 1.669 | 2.286 | 3.980 | 5.131 |
| 0.919 | 1.666 | 2.269 | 3.970 | 5.058 |
| 平均值/% | 0.918 | 1.667 | 2.267 | 3.964 | 5.062 |
| 标准偏差/% | 0.0140 | 0.0196 | 0.0121 | 0.0362 | 0.0445 |
| 相对标准偏差/% | 1.52 | 1.18 | 0.53 | 0.91 | 0.88 |
| 测定结果最大值 | 0.941 | 1.688 | 2.286 | 4.036 | 5.131 |
| 测定结果最小值 | 0.902 | 1.627 | 2.249 | 3.927 | 4.984 |
| Gmax | 1.654 | 1.079 | 1.576 | 1.978 | 1.541 |
| Gmin | 1.133 | 2.034 | 1.493 | 1.035 | 1.763 |

表1-4格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

北方铜业股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-5。

表1-5北方铜业股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.945 | 1.745 | 2.299 | 4.113 | 5.122 |
| 0.944 | 1.746 | 2.319 | 4.046 | 5.160 |
| 0.953 | 1.731 | 2.294 | 4.017 | 5.181 |
| 0.940 | 1.700 | 2.286 | 4.124 | 5.148 |
| 0.944 | 1.703 | 2.274 | 4.035 | 5.126 |
| 0.944 | 1.710 | 2.313 | 4.160 | 5.126 |
| 0.947 | 1.712 | 2.296 | 4.085 | 5.139 |
| 平均值/% | 0.945 | 1.721 | 2.297 | 4.083 | 5.143 |
| 标准偏差/% | 0.0040 | 0.0194 | 0.0153 | 0.0525 | 0.0216 |
| 相对标准偏差/% | 0.42 | 1.13 | 0.67 | 1.29 | 0.42 |
| 测定结果最大值 | 0.953 | 1.746 | 2.319 | 4.160 | 5.181 |
| 测定结果最小值 | 0.940 | 1.700 | 2.274 | 4.017 | 5.122 |
| Gmax | 1.934 | 1.286 | 1.420 | 1.469 | 1.755 |
| Gmin | 1.325 | 1.080 | 1.523 | 1.254 | 0.980 |

表1-5格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

江西铜业股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-6。

表1-6江西铜业股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.921 | 1.618 | 2.181 | 3.979 | 4.992 |
| 0.901 | 1.641 | 2.178 | 4.005 | 4.927 |
| 0.913 | 1.586 | 2.213 | 3.902 | 4.892 |
| 0.901 | 1.618 | 2.193 | 3.991 | 4.959 |
| 0.905 | 1.632 | 2.186 | 3.989 | 4.965 |
| 0.899 | 1.606 | 2.198 | 3.921 | 4.997 |
| 0.911 | 1.648 | 2.205 | 3.908 | 4.987 |
| 平均值/% | 0.907 | 1.621 | 2.193 | 3.956 | 4.960 |
| 标准偏差/% | 0.0080 | 0.0213 | 0.0128 | 0.0441 | 0.0384 |
| 相对标准偏差/% | 0.88 | 1.31 | 0.58 | 1.11 | 0.77 |
| 测定结果最大值 | 0.921 | 1.648 | 2.213 | 4.005 | 4.997 |
| 测定结果最小值 | 0.899 | 1.586 | 2.178 | 3.902 | 4.892 |
| Gmax | 1.707 | 1.255 | 1.527 | 1.101 | 0.967 |
| Gmin | 1.031 | 1.658 | 1.204 | 1.233 | 1.766 |

表1-6格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

河南豫光金铅股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-7。

表1-7河南豫光金铅股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.932 | 1.718 | 2.306 | 4.085 | 5.061 |
| 0.942 | 1.715 | 2.291 | 3.984 | 5.095 |
| 0.922 | 1.653 | 2.303 | 4.058 | 5.105 |
| 0.952 | 1.721 | 2.334 | 4.067 | 5.165 |
| 0.952 | 1.671 | 2.301 | 4.136 | 5.139 |
| 0.938 | 1.697 | 2.311 | 4.131 | 5.197 |
| 0.923 | 1.672 | 2.293 | 3.996 | 5.131 |
| 平均值/% | 0.937 | 1.692 | 2.306 | 4.065 | 5.128 |
| 标准偏差/% | 0.0124 | 0.0272 | 0.0144 | 0.0594 | 0.0454 |
| 相对标准偏差/% | 1.32 | 1.61 | 0.62 | 1.46 | 0.89 |
| 测定结果最大值 | 0.952 | 1.721 | 2.334 | 4.136 | 5.197 |
| 测定结果最小值 | 0.922 | 1.653 | 2.291 | 3.984 | 5.061 |
| Gmax | 1.187 | 1.051 | 1.981 | 1.190 | 1.529 |
| Gmin | 1.233 | 1.451 | 1.015 | 1.368 | 1.466 |

表1-7格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

大冶有色设计研究院有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-8。

表1-8大冶有色设计研究院有限公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.929 | 1.671 | 2.289 | 3.968 | 5.101 |
| 0.941 | 1.669 | 2.291 | 4.029 | 5.013 |
| 0.934 | 1.643 | 2.317 | 4.050 | 5.012 |
| 0.913 | 1.679 | 2.278 | 4.032 | 5.102 |
| 0.920 | 1.648 | 2.279 | 4.008 | 5.115 |
| 0.938 | 1.662 | 2.263 | 3.995 | 5.106 |
| 0.927 | 1.675 | 2.297 | 4.006 | 5.095 |
| 平均值/% | 0.929 | 1.664 | 2.288 | 4.013 | 5.078 |
| 标准偏差/% | 0.0099 | 0.0137 | 0.0170 | 0.0271 | 0.0450 |
| 相对标准偏差/% | 1.08 | 0.82 | 0.74 | 0.68 | 0.89 |
| 测定结果最大值 | 0.094 | 1.679 | 2.317 | 4.050 | 5.115 |
| 测定结果最小值 | 0.091 | 1.643 | 2.263 | 3.968 | 5.012 |
| Gmax | 1.224 | 1.108 | 1.721 | 1.381 | 0.829 |
| Gmin | 1.598 | 1.526 | 1.452 | 1.644 | 1.462 |

表1-8格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-9。

表1-9深圳市中金岭南有色金属股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.936 | 1.635 | 2.215 | 3.965 | 4.900 |
| 0.927 | 1.599 | 2.204 | 3.987 | 4.849 |
| 0.887 | 1.623 | 2.182 | 3.819 | 4.799 |
| 0.906 | 1.634 | 2.190 | 3.926 | 4.886 |
| 0.909 | 1.604 | 2.287 | 3.836 | 5.032 |
| 0.887 | 1.641 | 2.196 | 3.955 | 4.880 |
| 0.914 | 1.637 | 2.207 | 3.938 | 4.896 |
| 平均值/% | 0.909 | 1.625 | 2.212 | 3.918 | 4.892 |
| 标准偏差/% | 0.0185 | 0.0168 | 0.0350 | 0.0650 | 0.0711 |
| 相对标准偏差/% | 2.04 | 1.03 | 1.58 | 1.66 | 1.45 |
| 测定结果最大值 | 0.936 | 1.641 | 2.287 | 3.987 | 5.032 |
| 测定结果最小值 | 0.887 | 1.599 | 2.182 | 3.819 | 4.799 |
| Gmax | 1.436 | 0.967 | 2.153 | 1.062 | 1.972 |
| Gmin | 1.212 | 1.527 | 0.844 | 1.524 | 1.303 |

表1-9格拉布斯检验结果表明测定结果中样品D1110有一个离群值2.287，删除再检验Gmax为1.330，Gmin为1.413无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

山东恒邦冶炼股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-10。

表1-10 山东恒邦冶炼股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.950 | 1.648 | 2.247 | 3.911 | 5.052 |
| 0.899 | 1.669 | 2.187 | 3.918 | 5.123 |
| 0.939 | 1.651 | 2.253 | 3.942 | 4.976 |
| 0.927 | 1.622 | 2.195 | 3.976 | 5.110 |
| 0.911 | 1.659 | 2.178 | 3.903 | 5.241 |
| 0.941 | 1.666 | 2.292 | 3.966 | 5.125 |
| 0.939 | 1.651 | 2.253 | 3.942 | 4.988 |
| 平均值/% | 0.929 | 1.652 | 2.229 | 3.937 | 5.088 |
| 标准偏差/% | 0.0183 | 0.0156 | 0.0428 | 0.0277 | 0.0916 |
| 相对标准偏差/% | 1.97 | 0.94 | 1.92 | 0.70 | 1.80 |
| 测定结果最大值 | 0.950 | 1.669 | 2.292 | 3.976 | 5.241 |
| 测定结果最小值 | 0.899 | 1.622 | 2.178 | 3.903 | 4.976 |
| Gmax | 1.123 | 1.075 | 1.467 | 1.413 | 1.672 |
| Gmin | 1.662 | 1.947 | 1.200 | 1.222 | 1.221 |

表1-10格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

铜陵有色金属集团控股有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-11。

表1-11铜陵有色金属集团控股有限公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.944 | 1.682 | 2.302 | 4.012 | 5.189 |
| 0.953 | 1.681 | 2.318 | 4.068 | 5.090 |
| 0.952 | 1.655 | 2.300 | 4.087 | 5.103 |
| 0.942 | 1.693 | 2.320 | 4.024 | 5.144 |
| 0.952 | 1.708 | 2.229 | 3.969 | 5.128 |
| 0.930 | 1.681 | 2.222 | 3.969 | 5.082 |
| 0.948 | 1.679 | 2.278 | 4.065 | 5.153 |
| 0.952 | 1.636 | 2.269 | 3.969 | 5.179 |
| 平均值/% | 0.947 | 1.677 | 2.280 | 4.020 | 5.134 |
| 标准偏差/% | 0.0079 | 0.0222 | 0.0378 | 0.0488 | 0.0399 |
| 相对标准偏差/% | 0.83 | 1.32 | 1.66 | 1.21 | 0.78 |
| 测定结果最大值 | 0.953 | 1.708 | 2.320 | 4.087 | 5.189 |
| 测定结果最小值 | 0.930 | 1.636 | 2.222 | 3.969 | 5.082 |
| Gmax | 0.810 | 1.403 | 1.064 | 1.364 | 1.391 |
| Gmin | 2.112 | 1.843 | 1.527 | 1.052 | 1.291 |

表1-11格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=8，α=0.05时临界值为2.126，α=0.01时临界值为2.274）。

紫金矿业集团股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-12。

表1-12紫金矿业集团股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.908 | 1.653 | 2.242 | 3.976 | 5.073 |
| 0.912 | 1.660 | 2.238 | 3.948 | 5.036 |
| 0.920 | 1.680 | 2.236 | 3.942 | 5.053 |
| 0.906 | 1.647 | 2.236 | 3.951 | 5.091 |
| 0.911 | 1.675 | 2.240 | 3.932 | 5.063 |
| 0.913 | 1.654 | 2.245 | 3.976 | 5.029 |
| 0.915 | 1.673 | 2.243 | 3.937 | 5.062 |
| 平均值/% | 0.912 | 1.663 | 2.240 | 3.952 | 5.058 |
| 标准偏差/% | 0.0046 | 0.0128 | 0.0035 | 0.0178 | 0.0212 |
| 相对标准偏差/% | 0.50 | 0.77 | 0.16 | 0.45 | 0.42 |
| 测定结果最大值 | 0.920 | 1.680 | 2.245 | 3.976 | 5.091 |
| 测定结果最小值 | 0.906 | 1.647 | 2.236 | 3.932 | 5.029 |
| Gmax | 1.709 | 1.320 | 1.424 | 1.367 | 1.548 |
| Gmin | 1.336 | 1.264 | 1.139 | 1.110 | 1.373 |

表1-12格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

阳谷祥光铜业有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-13。

表1-13 阳谷祥光铜业有限公司原始数据及格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 测定结果/% | 0.936 | 1.674 | 2.271 | 3.974 | 5.017 |
| 0.926 | 1.634 | 2.276 | 3.939 | 5.101 |
| 0.929 | 1.688 | 2.286 | 3.981 | 5.082 |
| 0.909 | 1.666 | 2.255 | 3.943 | 4.994 |
| 0.876 | 1.618 | 2.341 | 3.938 | 4.975 |
| 0.884 | 1.615 | 2.243 | 3.952 | 4.979 |
| 0.939 | 1.636 | 2.251 | 3.995 | 4.988 |
| 0.932 | 1.638 | 2.317 | 3.988 | 4.996 |
| 0.889 | 1.626 | 2.329 | 4.049 | 5.009 |
| 0.943 | 1.656 | 2.259 | 3.991 | 5.036 |
| 0.879 | 1.665 | 2.294 | 4.007 | 5.061 |
| 平均值/% | 0.913 | 1.647 | 2.284 | 3.978 | 5.022 |
| 标准偏差/% | 0.0262 | 0.0242 | 0.0331 | 0.0339 | 0.0429 |
| 相对标准偏差/% | 2.87 | 1.47 | 1.45 | 0.85 | 0.85 |
| 测定结果最大值 | 0.943 | 1.688 | 2.341 | 4.049 | 5.101 |
| 测定结果最小值 | 0.876 | 1.615 | 2.243 | 3.938 | 4.975 |
| Gmax | 1.150 | 1.698 | 1.729 | 2.098 | 1.849 |
| Gmin | 1.410 | 1.319 | 1.234 | 1.178 | 1.086 |

表1-13格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.355，α=0.01时临界值为2.564）。

**2.一致性和离群检验**

**2.1曼德尔h-k检验**

对各实验室提供的数据进行曼德尔h-k检验，检验结果分别见表2-1、表2-2.

表2-1 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 1.北矿检测 | -0.023 | 0.168 | 0.991 | 0.770 | 1.071 |
| 2.湖南有色 | 1.474 | 1.111 | 0.470 | 0.172 | 0.052 |
| 3.中色桂林矿产 | -1.037 | 0.264 | -1.219 | 0.200 | -1.272 |
| 4.云锡铜业 | -0.497 | -0.013 | 0.173 | -0.607 | 0.092 |
| 5.北方铜业 | 1.323 | 1.940 | 0.972 | 1.801 | 1.113 |
| 6.江西铜业 | -1.198 | -1.656 | -1.769 | -0.769 | -1.206 |
| 7.豫光金铅 | 0.792 | 0.910 | 1.191 | 1.444 | 0.916 |
| 8.大冶有色 | 0.242 | -0.121 | 0.719 | 0.372 | 0.285 |
| 9.中金岭南有色 | -1.056 | -1.533 | -1.290 | -1.551 | -2.068 |
| 10.山东恒邦 | 0.271 | -0.538 | -0.823 | -1.167 | 0.413 |
| 11.铜陵有色 | 1.412 | 0.349 | 0.509 | 0.531 | 0.991 |
| 12. 紫金矿业 | -0.876 | -0.147 | -0.540 | -0.865 | 0.038 |
| 13. 阳谷祥光 | -0.825 | -0.732 | 0.616 | -0.332 | -0.424 |

实验室数p=13,显著性水平为1%时h临界值为2.27，显著性水平为5%时h临界值为=1.84。从表2-1可看出样品D1114-3#实验室5结果为岐离值（蓝色标注），样品D1113-1#实验室9结果为岐离值（蓝色标注），保留参与后续计算。

表2-2 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | D1108 | D1114-3# | D1110 | ZJ1102 | D1113-1# |
| 1.北矿检测 | 1.093 | 1.167 | 1.035 | 0.974 | 0.982 |
| 2.湖南有色 | 1.527 | 0.948 | 0.786 | 0.425 | 0.759 |
| 3.中色桂林矿产 | 0.206 | 1.364 | 0.201 | 0.763 | 0.327 |
| 4.云锡铜业 | 0.967 | 0.934 | 0.497 | 0.879 | 0.942 |
| 5.北方铜业 | 0.276 | 0.927 | 0.631 | 1.276 | 0.457 |
| 6.江西铜业 | 0.555 | 1.015 | 0.528 | 1.073 | 0.813 |
| 7.豫光金铅 | 0.857 | 1.296 | 0.592 | 1.443 | 0.961 |
| 8.大冶有色 | 0.686 | 0.652 | 0.702 | 0.659 | 0.952 |
| 9.中金岭南有色 | 1.279 | 0.803 | 1.444 | 1.579 | 1.506 |
| 10.山东恒邦 | 1.266 | 0.742 | 1.763 | 0.673 | 1.939 |
| 11.铜陵有色 | 0.544 | 1.057 | 1.560 | 1.187 | 0.845 |
| 12. 紫金矿业 | 0.318 | 0.609 | 0.145 | 0.432 | 0.449 |
| 13. 阳谷祥光 | 1.809 | 1.153 | 1.363 | 0.824 | 0.909 |

实验室数p=13、重复测定次数n=7时，显著性水平为1%时，k临界值为1.63；显著性水平为5%，k临界值为1.43。表2-2中蓝色标注为岐离值，红色标注为离群值。D1108实验室2结果为岐离值，实验室13为离群值。D1110实验室9和11结果为岐离值，实验室10为离群值。ZJ1102实验室7和9结果为岐离值。D1113-1#实验室9结果为岐离值，实验室10结果为离群值。岐离值予以保留，剔除离群值。

**2.2 单元平均值y的计算**

剔除离群值后的单元平均值y见表2-3，单位为质量百分数（%）。

**表2-3 单元平均值**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.925 | 1.672 | 2.298 | 4.032 | 5.140 |
| 2 | 0.948 | 1.698 | 2.278 | 4.003 | 5.059 |
| 3 | 0.910 | 1.675 | 2.214 | 4.004 | 4.955 |
| 4 | 0.918 | 1.667 | 2.267 | 3.964 | 5.062 |
| 5 | 0.945 | 1.721 | 2.297 | 4.083 | 5.143 |
| 6 | 0.907 | 1.621 | 2.193 | 3.956 | 4.960 |
| 7 | 0.937 | 1.692 | 2.306 | 4.065 | 5.128 |
| 8 | 0.929 | 1.664 | 2.288 | 4.013 | 5.078 |
| 9 | 0.909 | 1.625 | 2.199 | 3.918 | 4.892 |
| 10 | 0.929 | 1.652 |  | 3.937 |  |
| 11 | 0.947 | 1.677 | 2.280 | 4.020 | 5.134 |
| 12 | 0.912 | 1.663 | 2.240 | 3.952 | 5.058 |
| 13 |  | 1.647 | 2.284 | 3.978 | 5.022 |

**2.3标准差s的计算**

标准差见表2-4，单位为质量百分数（%）。

**表2-4 标准差**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.0158 | 0.0245 | 0.0251 | 0.0401 | 0.0464 |
| 2 | 0.0221 | 0.0199 | 0.0191 | 0.0175 | 0.0359 |
| 3 | 0.0030 | 0.0286 | 0.0049 | 0.0314 | 0.0155 |
| 4 | 0.0140 | 0.0196 | 0.0121 | 0.0362 | 0.0445 |
| 5 | 0.0040 | 0.0194 | 0.0153 | 0.0525 | 0.0216 |
| 6 | 0.0080 | 0.0213 | 0.0128 | 0.0441 | 0.0384 |
| 7 | 0.0124 | 0.0272 | 0.0144 | 0.0594 | 0.0454 |
| 8 | 0.0099 | 0.0137 | 0.0170 | 0.0271 | 0.0450 |
| 9 | 0.0185 | 0.0168 | 0.0120 | 0.0650 | 0.0711 |
| 10 | 0.0183 | 0.0156 |  | 0.0277 |  |
| 11 | 0.0079 | 0.0222 | 0.0378 | 0.0488 | 0.0399 |
| 12 | 0.0046 | 0.0128 | 0.0035 | 0.0178 | 0.0212 |
| 13 |  | 0.0242 | 0.0331 | 0.0339 | 0.0429 |

**2.4 柯克伦检验**

对n=7，p=13，科克伦检验临界值表中并未给出，而n=6，p=12，科克伦检验5%临界值为0.262，1%临界值为0.310。n=6，p=13，科克伦检验5%临界值为0.243，1%临界值为0.291。

对水平1，实验室2的s最大，∑s2=0.0020，检验统计量值=0.240

对水平2，实验室3的s最大，∑s2=0.0057，检验统计量值=0.143

对水平3，实验室11的s最大，∑s2=0.0047，检验统计量值=0.302

对水平4，实验室9的s最大，∑s2=0.0220，检验统计量值=0.192

对水平5，实验室9的s最大，∑s2=0.0206，检验统计量值=0.245

这表明，水平3出现歧离值（可以保留继续参加后续计算），无离群值。

**2.5 格拉布斯检验**

将格拉布斯检验应用于单元平均值，结果见表2-5。没有出现歧离值或离群值。

**表2-5 格拉布斯检验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 单个高值 | 1.389 | 1.940 | 1.109 | 1.801 | 1.107 |
| 单个低值 | 1.252 | 1.656 | 1.816 | 1.551 | 1.962 |
| 两个高值 | 0.5974 | 0.5130 | 0.7757 | 0.4760 | 0.7422 |
| 两个低值 | 0.6942 | 0.4985 | 0.4458 | 0.6301 | 0.4298 |
| |  | | --- | | G临值 | | | 当p=13时，格拉布斯检验单个值上5%临界值为2.462，上1%临界值为2.699；双值下5%临界值为0.2836，下1%临界值为0.2016。 | | | | |

**3.Sr、SR、R与r的计算**

**表3-1 精密度计算**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.927 | 1.666 | 2.264 | 3.994 | 5.052 |
| T1 | 78.762 | 159.9807 | 199.2248 | 383.4098 | 449.6262 |
| T2 | 73.0001047 | 266.668591 | 451.149889 | 1531.48693 | 2272.02961 |
| T3 | 85 | 96 | 88 | 96 | 89 |
| T4 | 603 | 724 | 662 | 724 | 675 |
| T5 | 0.01227928 | 0.03714877 | 0.03409117 | 0.13907211 | 0.13272801 |
| sr2 | 0.00016821 | 0.00044758 | 0.00044857 | 0.00167557 | 0.00172374 |
| sL2 | 0.00021126 | 0.00068827 | 0.00144523 | 0.00208911 | 0.00624182 |
| sR2 | 0.00037947 | 0.00113585 | 0.00189379 | 0.00376468 | 0.00796556 |
| sr | 0.01296956 | 0.02115598 | 0.02117942 | 0.0409337 | 0.04151795 |
| sR | 0.01948003 | 0.03370231 | 0.04351773 | 0.06135699 | 0.08925 |
| r | 0.03670384 | 0.05987142 | 0.05993777 | 0.11584237 | 0.11749581 |
| R | 0.0551285 | 0.09537753 | 0.12315519 | 0.17364028 | 0.25257749 |

方法2

**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**第1部分 铜含量的测定 方法2 碘量法**

**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1部分 铜含量的测定 碘量法》测定方法的重复性和再现性，13个实验室对6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 | 西安汉唐分析检测有限公司 | 湖南有色金属研究院 | 五矿铜业（湖南）有限公司 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 北方铜业股份有限公司 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 云锡铜业分公司 | 湖南省有色地质勘查研究院 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 紫金铜业有限公司 |
| 1# | 5.62 | 5.45  （\*\*） | 5.61 | 5.48 | 5.52 | 5.66 | 5.59 | 5.58 | 5.52 | 5.54 | 5.53 | 5.52 | 5.53 | 5.54 |
| 5.61 | 5.81  （\*\*） | 5.55 | 5.49 | 5.61 | 5.64 | 5.61 | 5.53 | 5.57 | 5.5 | 5.57 | 5.43 | 5.59 | 5.61 |
| 5.61 | 5.43  （\*\*） | 5.61 | 5.56 | 5.61 | 5.6 | 5.64 | 5.54 | 5.61 | 5.42 | 5.50 | 5.48 | 5.56 | 5.58 |
| 5.66 | 5.62  （\*\*） | 5.57 | 5.57 | 5.66 | 5.54 | 5.56 | 5.55 | 5.59 | 5.45 | 5.46 | 5.43 | 5.6 | 5.57 |
| 5.62 | 5.65  （\*\*） | 5.54 | 5.51 | 5.62 | 5.69 | 5.58 | 5.56 | 5.50 | 5.57 | 5.51 | 5.45 | 5.54 | 5.64 |
| 5.63 | 5.69  （\*\*） | 5.50 | 5.53 | 5.43 | 5.56 | 5.62 | 5.57 | 5.47 | 5.51 | 5.47 | 5.45 | 5.57 | 5.65 |
| 5.62 | 5.75  （\*\*） | 5.65 | 5.49 | 5.62 | 5.54 | 5.60 | 5.59 | 5.51 | 5.52 | 5.55 | 5.61 | 5.58 | 5.64 |
| 样品  编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 西安汉唐分析检测有限公司 | 湖南有色金属研究院 | 五矿铜业（湖南）有限公司 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 北方铜业股份有限公司 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 云锡铜业分公司 | 湖南省有色地质勘查研究院 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 紫金铜业有限公司 |
|  | 5.59 | 5.56  （\*\*） | 5.55 | 5.54 | 5.59 | 5.67 | 5.64 | 5.59 | 5.51 | 5.48 | 5.52 | 5.55 | 5.55 | 5.66 |
| 5.68 | 5.48  （\*\*） | 5.50 | 5.51 | 5.48 | 5.59 | 5.55 | 5.54 | 5.54 | 5.48 | 5.57 | 5.53 | 5.57 | 5.59 |
| 5.70 | 5.62  （\*\*） | 5.62 | 5.58 | 5.50 | 5.68 | 5.64 | 5.56 | 5.51 | 5.49 | 5.54 | 5.50 | 5.59 | 5.63 |
| 平均值 | 5.63 | 5.62 | 5.56 | 5.53 | 5.57 | 5.62 | 5.60 | 5.56 | 5.54 | 5.49 | 5.52 | 5.50 | 5.57 | 5.61 |
| s | 0.033 | 0.125 | 0.053 | 0.034 | 0.074 | 0.056 | 0.031 | 0.022 | 0.043 | 0.042 | 0.036 | 0.060 | 0.023 | 0.039 |
| RSD | 0.59 | 2.23 | 0.95 | 0.62 | 1.32 | 0.99 | 0.56 | 0.40 | 0.77 | 0.77 | 0.65 | 1.09 | 0.41 | 0.69 |
| 2# | 14.22 | 14.65  （\*\*） | 14.37 | 14.02 | 14.22 | 14.33 | 14.41 | 14.3 | 14.25 | 14.21 | 14.24 | 14.34 | 14.27 | 14.09 |
| 14.19 | 14.01  （\*\*） | 14.31 | 14.14 | 14.19 | 14.25 | 14.39 | 14.33 | 14.23 | 14.29 | 14.21 | 14.4 | 14.2 | 14.28 |
| 14.03 | 14.61  （\*\*） | 14.35 | 14.16 | 14.03 | 14.37 | 14.46 | 14.26 | 14.16 | 14.19 | 14.23 | 14.2 | 14.3 | 14.32 |
| 14.32 | 14.55  （\*\*） | 14.48 | 14.17 | 14.02 | 14.23 | 14.38 | 14.3 | 14.23 | 14.17 | 14.5 | 14.14 | 14.13 | 14.29 |
| 14.08 | 13.81  （\*\*） | 14.29 | 14.13 | 14.08 | 14.23 | 14.32 | 14.29 | 14.34 | 14.06 | 14.34 | 14.29 | 14.28 | 14.10 |
| 14.17 | 13.92  （\*\*） | 14.17 | 14.19 | 14.17 | 14.24 | 14.39 | 14.22 | 14.28 | 14.11 | 14.22 | 14.14 | 14.16 | 14.30 |
| 14.28 | 13.89  （\*\*） | 14.21 | 14.07 | 14.08 | 14.38 | 14.42 | 14.31 | 14.20 | 14.02 | 14.23 | 14.28 | 14.25 | 14.16 |
| 14.29 | 14.23  （\*\*） | 14.13 | 14.21 | 14.19 | 14.35 | 14.45 | 14.22 | 14.32 | 14.08 | 14.45 | 14.31 | 14.27 | 14.23 |
| 14.31 | 14.40  （\*\*） | 14.26 | 14.30 | 14.11 | 14.21 | 14.44 | 14.24 | 14.29 | 14.07 | 14.32 | 14.26 | 14.20 | 14.12 |
| 14.21 | 14.21  （\*\*） | 14.10 | 14.27 | 14.21 | 14.15 | 14.42 | 14.26 | 14.11 | 14.04 | 14.26 | 14.27 | 14.23 | 14.20 |
| 14.20 | 14.26  （\*\*） | 14.32 | 14.40 | 14.20 | 14.26 | 14.33 | 14.29 | 14.29 | 14.03 | 14.31 | 14.30 | 14.24 | 14.08 |
| 平均值 | 14.21 | 14.23 | 14.27 | 14.19 | 14.14 | 14.27 | 14.40 | 14.27 | 14.25 | 14.12 | 14.30 | 14.27 | 14.23 | 14.20 |
| s | 0.092 | 0.30 | 0.11 | 0.107 | 0.074 | 0.074 | 0.044 | 0.037 | 0.069 | 0.087 | 0.097 | 0.080 | 0.053 | 0.092 |
| RSD | 0.65 | 2.10 | 0.77 | 0.75 | 0.53 | 0.52 | 0.31 | 0.26 | 0.49 | 0.62 | 0.68 | 0.56 | 0.37 | 0.65 |
| 样品  编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 西安汉唐分析检测有限公司 | 湖南有色金属研究院 | 五矿铜业（湖南）有限公司 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 北方铜业股份有限公司 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 云锡铜业分公司 | 湖南省有色地质勘查研究院 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 紫金铜业有限公司 |
| 3# | 27.86 | 27.58  （\*\*） | 27.9 | 27.56 | 27.76 | 27.92 | 27.85 | 27.91 | 27.44 | 27.96 | 27.74 | 27.49 | 27.78 | 27.82 |
| 27.8 | 27.82  （\*\*） | 27.97 | 27.62 | 27.7 | 27.95 | 27.92 | 27.91 | 27.52 | 27.92 | 27.69 | 27.45 | 27.94 | 27.85 |
| 27.95 | 27.98  （\*\*） | 27.62 | 27.66 | 27.65 | 27.91 | 27.86 | 27.9 | 27.35 | 27.85 | 27.69 | 27.53 | 27.85 | 27.87 |
| 27.98 | 28.26  （\*\*） | 27.84 | 27.54 | 27.68 | 27.93 | 27.90 | 27.93 | 27.46 | 27.97 | 27.71 | 27.58 | 27.8 | 27.86 |
| 27.82 | 28.21  （\*\*） | 27.97 | 27.54 | 27.72 | 27.95 | 27.93 | 27.92 | 27.46 | 27.99 | 27.73 | 27.49 | 27.89 | 27.83 |
| 27.86 | 28.16  （\*\*） | 27.85 | 27.56 | 27.76 | 27.96 | 27.86 | 27.88 | 27.39 | 27.96 | 27.74 | 27.62 | 27.83 | 27.81 |
| 27.90 | 27.96  （\*\*） | 27.66 | 27.44 | 27.70 | 27.80 | 27.88 | 27.92 | 27.43 | 27.86 | 27.77 | 27.66 | 27.95 | 27.75 |
| 27.90 | 27.67  （\*\*） | 27.90 | 27.57 | 27.80 | 27.90 | 27.87 | 27.90 | 27.41 | 27.89 | 27.78 | 27.68 | 27.97 | 27.71 |
| 27.87 | 27.92  （\*\*） | 27.65 | 27.79 | 27.67 | 27.94 | 27.88 | 27.92 | 27.5 | 27.98 | 27.75 | 27.59 | 27.84 | 27.69 |
| 27.93 | 28.06  （\*\*） | 27.81 | 27.80 | 27.63 | 27.92 | 27.96 | 27.87 | 27.39 | 27.84 | 27.81 | 27.64 | 27.79 | 27.71 |
| 平均值 | 27.90 | 27.92 | 27.80 | 27.61 | 27.71 | 27.91 | 27.90 | 27.90 | 27.43 | 27.92 | 27.74 | 27.57 | 27.87 | 27.80 |
| s | 0.062 | 0.25 | 0.13 | 0.108 | 0.051 | 0.048 | 0.040 | 0.019 | 0.056 | 0.055 | 0.037 | 0.079 | 0.069 | 0.067 |
| RSD | 0.22 | 0.88 | 0.47 | 0.39 | 0.18 | 0.17 | 0.14 | 0.07 | 0.20 | 0.20 | 0.13 | 0.29 | 0.25 | 0.24 |
| 4# | 38.74 | 38.41  （\*\*） | 38.83 | 38.7 | 38.54 | 38.97 | 38.83 | 38.75 | 38.39 | 38.59 | 38.86 | 38.44 | 38.83 | 38.9 |
| 38.56 | 38.65  （\*\*） | 38.86 | 38.6 | 38.56 | 38.83 | 38.89 | 38.74 | 38.54 | 38.5 | 38.83 | 38.9 | 38.70 | 38.85 |
| 38.55 | 38.89  （\*\*） | 39.03 | 38.66 | 38.55 | 38.87 | 38.87 | 38.79 | 38.43 | 38.57 | 38.7 | 38.5 | 38.83 | 38.89 |
| 38.92 | 38.95  （\*\*） | 38.86 | 38.7 | 38.62 | 38.85 | 38.92 | 38.84 | 38.6 | 38.59 | 38.78 | 38.79 | 38.82 | 38.77 |
| 38.81 | 39.26  （\*\*） | 38.87 | 38.63 | 39.41  （\*\*） | 38.89 | 38.81 | 38.84 | 38.55 | 38.51 | 38.78 | 38.56 | 38.70 | 39.05 |
| 样品  编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 西安汉唐分析检测有限公司 | 湖南有色金属研究院 | 五矿铜业（湖南）有限公司 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 北方铜业股份有限公司 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 云锡铜业分公司 | 湖南省有色地质勘查研究院 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 紫金铜业有限公司 |
| 4# | 38.74 | 39.16  （\*\*） | 38.72 | 38.65 | 38.54 | 38.99 | 38.93 | 38.84 | 38.45 | 38.46 | 38.91 | 38.62 | 38.72 | 38.95 |
| 38.69 | 39.12  （\*\*） | 38.68 | 38.68 | 38.69 | 38.89 | 38.96 | 38.81 | 38.35 | 38.59 | 38.86 | 38.72 | 38.70 | 38.85 |
| 38.79 | 38.55  （\*\*） | 38.70 | 38.62 | 38.59 | 38.80 | 39.00 | 38.76 | 38.36 | 38.82 | 38.72 | 38.86 | 38.80 | 38.9 |
| 38.83 | 38.63  （\*\*） | 38.62 | 38.66 | 38.63 | 38.98 | 38.84 | 38.87 | 38.42 | 38.69 | 38.79 | 38.70 | 38.81 | 38.92 |
| 38.77 | 38.77  （\*\*） | 38.75 | 38.83 | 38.57 | 38.95 | 38.85 | 38.86 | 38.37 | 38.6 | 38.76 | 38.65 | 38.71 | 38.85 |
| 38.48 | 38.39  （\*\*） | 38.92 | 38.80 | 38.48 | 38.81 | 38.86 | 38.88 | 38.45 | 38.7 | 38.80 | 38.68 | 38.73 | 38.9 |
| 平均值 | 38.72 | 38.80 | 38.80 | 38.68 | 38.65 | 38.89 | 38.88 | 38.82 | 38.45 | 38.60 | 38.80 | 38.67 | 38.77 | 38.89 |
| s | 0.13 | 0.30 | 0.12 | 0.072 | 0.257 | 0.069 | 0.059 | 0.050 | 0.084 | 0.103 | 0.063 | 0.143 | 0.058 | 0.070 |
| RSD | 0.35 | 0.78 | 0.31 | 0.19 | 0.67 | 0.18 | 0.15 | 0.13 | 0.22 | 0.27 | 0.16 | 0.37 | 0.15 | 0.18 |
| 5# | 49.94 | 49.45  （\*\*） | 49.97 | 49.88 | 49.84 | 49.98 | 50.09 | 50.03 | 49.96 | 50.16 | 50.22 | 50.22 | 50.04 | 49.83 |
| 49.95 | 49.58  （\*\*） | 49.94 | 50.03 | 49.95 | 50.19 | 50.20 | 50.09 | 50.05 | 50.21 | 49.91 | 49.96 | 50 | 50.06 |
| 49.81 | 50.43  （\*\*） | 50.05 | 50.18 | 49.86 | 50.18 | 50.13 | 50.11 | 50.07 | 50 | 50.48 | 50.22 | 49.93 | 49.91 |
| 49.86 | 49.86  （\*\*） | 50.22 | 50.23 | 49.83 | 50.06 | 50.16 | 50.09 | 50.03 | 49.87 | 49.9 | 49.78 | 49.9 | 50.09 |
| 50.09 | 50.31  （\*\*） | 50.05 | 50.07 | 50.07 | 50.28 | 50.06 | 49.99 | 50.14 | 49.98 | 50.28 | 49.87 | 50.07 | 50.18 |
| 50.03 | 50.23  （\*\*） | 49.86 | 50.26 | 50.03 | 50.07 | 50.14 | 50.09 | 50.11 | 49.88 | 50.28 | 50.05 | 50.01 | 50.04 |
| 49.83 | 49.76  （\*\*） | 49.60 | 50.13 | 49.83 | 50.07 | 50.17 | 50.19 | 50.06 | 49.81 | 50.18 | 50.13 | 50.06 | 50.02 |
| 49.89 | 49.69  （\*\*） | 50.20 | 49.98 | 49.89 | 49.80 | 50.14 | 50.17 | 50.13 | 49.82 | 50.12 | 50.07 | 49.89 | 49.99 |
| 50.27 | 50.12  （\*\*） | 49.78 | 50.19 | 50.07 | 50.17 | 50.10 | 50.06 | 50.07 | 49.8 | 50.00 | 50.09 | 50.02 | 50.14 |
| 50.14 | 50.04  （\*\*） | 49.83 | 50.20 | 50.04 | 50.21 | 50.11 | 50.10 | 50.1 | 50.05 | 50.16 | 49.93 | 49.98 | 50.19 |
| 样品  编号 | 起草单位 | 验证单位 | | | | | | | | | | | | |
| 富民薪冶工贸有限公司 | 西安汉唐分析检测有限公司 | 湖南有色金属研究院 | 五矿铜业（湖南）有限公司 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 江西铜业股份有限公司 | 北方铜业股份有限公司 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 云锡铜业分公司 | 湖南省有色地质勘查研究院 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 紫金铜业有限公司 |
|  | 49.97 | 49.88  （\*\*） | 49.74 | 50.21 | 49.97 | 49.88 | 50.03 | 50.09 | 50 | 49.72 | 49.93 | 49.98 | 50.1 | 50.49 |
| 平均值 | 49.98 | 49.94 | 49.93 | 50.12 | 49.94 | 50.08 | 50.12 | 50.09 | 50.07 | 49.94 | 50.13 | 50.03 | 50.00 | 50.09 |
| s | 0.14 | 0.31 | 0.19 | 0.119 | 0.098 | 0.147 | 0.051 | 0.056 | 0.055 | 0.157 | 0.184 | 0.139 | 0.069 | 0.173 |
| RSD | 0.28 | 0.63 | 0.39 | 0.24 | 0.20 | 0.29 | 0.10 | 0.11 | 0.11 | 0.31 | 0.37 | 0.28 | 0.14 | 0.35 |
| 6# | 61.56 | 61.01  （\*\*） | 61.30 | 61.54 | 61.36 | 61.74 | 61.57 | 61.64 | 61.51 | 61.61 | 61.69 | 61.9 | 61.42 | 61.3 |
| 61.45 | 60.95  （\*\*） | 61.47 | 61.4 | 61.35 | 61.18 | 61.59 | 61.60 | 61.48 | 61.63 | 61.82 | 61.82 | 61.57 | 61.63 |
| 61.37 | 61.28  （\*\*） | 61.66 | 61.38 | 61.27 | 61.01 | 61.73 | 61.61 | 61.52 | 61.33 | 61.72 | 62.05 | 61.5 | 61.51 |
| 61.4 | 61.98  （\*\*） | 61.61 | 61.38 | 61.4 | 61.29 | 61.60 | 61.73 | 61.39 | 61.53 | 61.51 | 61.99 | 61.48 | 61.39 |
| 61.42 | 61.58  （\*\*） | 61.48 | 61.26 | 61.42 | 61.10 | 61.69 | 61.71 | 61.47 | 61.4 | 61.26 | 61.99 | 61.47 | 61.86 |
| 61.49 | 61.78  （\*\*） | 61.66 | 61.32 | 61.39 | 61.42 | 61.59 | 61.77 | 61.46 | 61.53 | 61.45 | 61.73 | 61.53 | 61.78 |
| 61.86 | 61.46  （\*\*） | 61.54 | 61.61 | 61.38 | 61.49 | 61.67 | 61.83 | 61.37 | 61.49 | 61.63 | 61.66 | 61.44 | 61.82 |
| 61.71 | 61.66  （\*\*） | 61.34 | 61.79 | 61.31 | 61.51 | 61.69 | 61.69 | 61.5 | 61.32 | 61.56 | 61.85 | 61.52 | 61.62 |
| 61.65 | 61.37  （\*\*） | 61.65 | 61.63 | 61.45 | 61.39 | 61.65 | 61.69 | 61.43 | 61.49 | 61.64 | 61.78 | 61.55 | 61.54 |
| 61.51 | 61.03  （\*\*） | 61.53 | 61.47 | 61.51 | 61.25 | 61.55 | 61.60 | 61.52 | 61.48 | 61.72 | 61.84 | 61.57 | 61.55 |
| 61.82 | 61.89  （\*\*） | 61.48 | 61.36 | 61.42 | 61.19 | 61.53 | 61.64 | 61.65 | 61.22 | 61.30 | 61.95 | 61.45 | 61.74 |
| 平均值 | 61.57 | 61.45 | 61.52 | 61.47 | 61.39 | 61.32 | 61.62 | 61.68 | 61.48 | 61.46 | 61.57 | 61.87 | 61.50 | 61.61 |
| s | 0.170 | 0.36 | 0.12 | 0.159 | 0.066 | 0.210 | 0.066 | 0.074 | 0.075 | 0.127 | 0.178 | 0.120 | 0.052 | 0.178 |
| RSD | 0.28 | 0.59 | 0.20 | 0.26 | 0.11 | 0.34 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.21 | 0.29 | 0.19 | 0.09 | 0.29 |

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=8时，1%临界值为2.274,5%临界值为2.216，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；数据统计发现，对于水平4，大冶有色设计研究院有限公司的39.41的T至为2.944，大于1%临界值2.564,为离群值，不参与后续计算。

3.1.2 对14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 | 水平6 |
| 均值的平均值 | 5.57 | 14.24 | 27.78 | 38.74 | 50.03 | 61.54 |
| 均值的标准差 | 0.046 | 0.069 | 0.154 | 0.130 | 0.076 | 0.135 |
| 最大均值 | 5.63 | 14.40 | 27.92 | 38.89 | 50.13 | 61.87 |
| 最小均值 | 5.49 | 14.12 | 27.43 | 38.43 | 49.93 | 61.32 |
| Gmax | 1.402 | 2.318 | 0.879 | 1.163 | 1.278 | 2.469 |
| Gmin | 1.651 | 1.720 | 2.294 | 2.216 | 1.353 | 1.602 |

查表n=14,1%临界值为2.755,5%临界值为2.507,数据统计发现，未发现离群值，均符合要求。

3.1.2 柯克伦检验

对14个实验室方差进行柯克伦检验

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 | 水平6 |
| Smax | 0.125 | 0.30 | 0.25 | 0.30 | 0.31 | 0.36 |
|  | 0.0413 | 0.1727 | 0.1248 | 0.1911 | 0.3185 | 0.3273 |
| C | 0.3784 | 0.5212 | 0.5008 | 0.4711 | 0.3018 | 0.3959 |
| 岐离值（Y/N） | Y | Y | Y | Y | Y | Y |
| 离群值（Y/N） | Y | Y | Y | Y | Y | Y |

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=14,柯克伦检验1%临界值为0.274,5%临界值为0.232，各统计量见表3，通过数据发现，西安汉唐分析检测有限公司的水平1结果C值为0.3784，西安汉唐分析检测有限公司的水平2结果C值为0.5212，西安汉唐分析检测有限公司的水平3结果C值为0.5008，西安汉唐分析检测有限公司的水平4结果C值为0.4711，西安汉唐分析检测有限公司的水平5结果C值为0.3018，西安汉唐分析检测有限公司的水平6结果C值为0.3959，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。

3.1.3 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 | 水平6 |
| 总平均值 | 5.562 | 14.239 | 27.773 | 38.735 | 50.040 | 61.543 |
| T1 | 795.37 | 2036.18 | 3971.22 | 5500.48 | 7155.15 | 8799.88 |
| T2 | 4424.14 | 28994.04 | 110302.20 | 213067.84 | 358070.46 | 541627.39 |
| T3 | 143 | 143 | 143 | 142 | 143 | 143 |
| T4 | 1573 | 1573 | 1573 | 1552 | 1573 | 1573 |
| T5 | 0.2556 | 0.8626 | 0.5798 | 1.0214 | 1.9370 | 2.2993 |
| sr2 | 0.0020 | 0.0066 | 0.0045 | 0.0079 | 0.015 | 0.018 |
| sL2 | 0.0017 | 0.0043 | 0.024 | 0.017 | 0.0030 | 0.016 |
| sR2 | 0.0037 | 0.011 | 0.028 | 0.025 | 0.018 | 0.034 |
| sr | 0.044 | 0.081 | 0.067 | 0.089 | 0.12 | 0.18 |
| sR | 0.061 | 0.10 | 0.017 | 0.16 | 0.13 | 0.37 |
| r | 0.12 | 0.23 | 0.19 | 0.25 | 0.34 | 0.37 |
| R | 0.17 | 0.29 | 0.47 | 0.44 | 0.37 | 0.52 |