铜冶炼烟尘化学分析方法

第10部分： 铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

（预审稿）

北矿检测技术有限公司

苏春风 韩晓 阮桂色

2021年3月

铜冶炼烟尘化学分析方法

第10部分：铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

1. **工作简况**

（一）任务来源

1.1 计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、编制组成员（单位）

根据国家标准化管理委员会及工业和信息化部标准计划项目的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会“关于印发对《铅精矿化学分析方法》等11项国家标准及行业标准任务落实会议纪要的通知”（有色标委[2019]115号）及相关会议纪要的文件精神，确定《铜冶炼烟尘化学分析方法 第10部分：铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》由北矿检测技术有限公司、广东省科学院工业分析检测中心负责起草。项目计划编号为工信厅科函[2019]126号2019-0452T-YS，完成年限为2021年。

协助起草单位包括、金隆铜业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、贵州省分析测试研究院、阳谷祥光铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、金川集团股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、河南豫光金铅集团有限责任公司、北方铜业股份有限公司。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）。

1.2 项目编制组单位变化情况

富民薪冶工贸有限公司公司由负责二验工作调整为一验工作。

（二）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

2.1 主要参加单位情况

标准主编单位北矿检测技术有限公司在标准的编制过程中，积极收集相关的国内外标准和文献，根据日常积累的经验和实际试验，确立了试验方案，编制了试验报告和标准文本，并发给参与标准起草的单位进行验证，并提出相关的修改意见。根据各单位反馈情况，确定了最终试验报告和方法文本。

金隆铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司等冶炼企业的积极参与调研，并负责验证样品的提供。

东省科学院工业分析检测中心、金隆铜业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、贵州省分析测试研究院、阳谷祥光铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司担任试验验证的一验工作。

铜陵有色金属集团控股有限公司、金川集团股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、河南豫光金铅集团有限责任公司、北方铜业股份有限公司担任试验验证的二验工作。

2.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1.

表1 本标准主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 苏春风、韩晓、阮桂色 | 负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和各类报告、文本、材料的撰写工作 |
| 张育诚、张胜、XXX、XXX、古行乾、曾志平、周元敬、余航、XXX、XXX、孔凡丽、冯俊华、刘敏 | 参与标准试验验证一验工作 |
| XXX、XXX、赵有刚、王琳、XXX、XXX、毕海定、容金华、魏雅娟、XXX、XXX、赖秋祥、黄路路、陈兰、崔浩、漆欢、XXX、XXX、杨丁仙、柴宋涛。 | 参与标准试验验证二验工作 |

（三）主要工作过程

3.1 预研阶段

2019年开始，对铜冶炼烟尘中铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁的化学分析方法进行调研和文献检索，确定该方法测定范围见表2，测定方法为电感耦合等离子体发射光谱法。

表2 测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测定范围*w*/% | 元素 | 测定范围*w*/% |
| Cu | 0.50～5.00 | Cd | 0.05～5.00 |
| Pb | 0.50～5.00 | Ag | 0.004～0.060 |
| Zn | 0.20～5.00 | Sb | 0.01～1.50 |
| Bi | 0.10～5.00 | Ca | 0.020～1.2(0.020-2.0) |
| As | 0.25～1.00(0.25~5.00) | Mg | 0.20～2.50 |
| In | 0.0050～0.10 | Fe | 0.10～5.00 |

3.2 立项阶段

2019年10月在接到标准制定任务后，成立了标准编制工作组，确定了各成员的工作职能和任务，制订了工作计划和进度安排。

全国有色金属标准化技术委员会“关于印发对《铅精矿化学分析方法》等11项国家标准及行业标准任务落实会议纪要的通知”（有色标委[2019]115号）及相关会议纪要的文件精神，确定了《铜冶炼烟尘化学分析方法 第10部分：铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》项目计划编号为工信厅科函[2019]126号2019-0452T-YS，完成年限为2021年。

3.3 起草阶段

2019年10月29～31日，在山东省泰安市召开全国有色标准会议进行落实任务。会议上来自国内51余家单位积极参与标准制定，会议确定了一验单位和二验单位。

接到标准制定任务后，北矿检测技术有限公司组织成立了有色金属行业标准起草小组。明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线。

根据根据全国有色金属标准化技术委员会有色标秘有色标秘[2019]115号文的要求，落实会后我们做了以下工作：

（1）2020年5月底前，完成样品准备；

（2）2020年12月底，起草单位按照任务落实会的要求完成样品的采集和配制工作；

（3）2021年1月初，形成《铜冶炼烟尘化学分析方法 第10部分：铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》》讨论稿，将标准分析方法讨论稿、试验报告和样品同时分发各验证单位，以进行标准分析方法主要技术条件和样品分析结果准确度、精密度等验证工作。

（4）2021年1月～3月初，验证报告返回后，各验证单位对本标准提出修改意见。将第一验证单位和第二验证单位发回的数据、验证报告进行收集整理汇总和统计计算。

（4）2021年3月初，形成了《第10部分：铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》预审稿。

3.4 征求意见阶段

（1）2021年3月16日-18日，全国有色金属标准化技术委员会在海南省琼海市召开有色金属标准工作会议，会上对行业标准行业标准《铜冶炼烟尘化学分析方法 第10部分铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》进行了预审。参会专家对标准中的文字表述、部分操作细节等提出宝贵建议。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。在此期间，各验证单位提出修改意见如下：

1）加入高氯酸溶解冒烟时长应予以控制（金隆铜业有限公司）；加入高氯酸冒烟需控制好冒烟的程度，不然容易造成个别元素结果偏低（紫金铜业有限公司）。采纳。（理由：加入高氯酸后继续加热至冒浓白烟，取下冷却，不能冒尽干。）

2）针对含铅较高的样品，建议在后续定容步骤前盐酸加入量应加大（金隆铜业有限公司）。不采纳。（理由：加入15%混合酸已经足够。）

3）样品应满足测定所需的均匀性及粒度要求，避免对结果产生影响（金隆铜业有限公司）。采纳。（实验对试验粒度有明确要求：样品粒度应不大于100 μm， 样品应在100 ℃～105 ℃烘箱中烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。）

4）表3中Ag的标准系列浓度有误，应该与In的浓度一致，表3中加入混合酸体积有误，应为15mL（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司）。采纳。（已经修改）

5）表12中检出限与检测下限的数值关系与“二 结果与讨论”中“5 检出限和测定下限”给出的计算方式不一致，请核查。（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司）采纳。（已修改）。

6）5.24节中铟和银的混标浓度均为50g/mL，所以表4中Ag的工作浓度范围应该也为0.00~10.00g/mL。（阳谷祥光铜业有限公司）；样品测定的银的范围为0.004%～0.060%；对应的样品浓度为0.24～3.6 μg·mL-1;而银的标曲浓度为0.50～30.00μg·mL-1，因此建议降低曲线的范围（中国检验认证集团广西有限公司）。采纳。（已修改）

7）8.4.1节中最好用聚四氟乙烯烧杯，因为后面要加入氟化氢铵饱和溶液，用玻璃烧杯可能会影响溶样，也可能影响Ca、Mg的测定结果。（阳谷祥光铜业有限公司）；氟化氢铵溶液会腐蚀玻璃，有可能溶解玻璃中的杂质带入污染，建议使用聚四氟乙烯烧杯溶样（中国检验认证集团广西有限公司）；因考虑到试剂所用氟化氢铵是否考虑用聚四氟乙烯烧杯会更合适（紫金铜业有限公司）。（会上讨论，有条件的话用聚四氟乙烯杯子。）

8）在做的过程发现烧杯壁最后还有氟化氢铵，是否考虑氟化氢铵的加入量是否减少。（紫金铜业有限公司）。不采纳（理由：只加入了2ml饱和氟化氢铵溶液。）

（2）发函征求意见阶段

共发征求意见函8份，其中科研院所2份，占比25 %，用户6份，占比75 %，其它0份，占比0 %，回函8份，回函有意见或建议的单位0份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

3.5 审查阶段

3.6 报批阶段

二、标准编制原则

（一）预期目标

在铜冶炼生产中，原料制备和火法冶炼各作业中，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，不可避免地产生大量烟气和烟尘。冶炼过程产生的烟尘，是某些金属在高温下挥发、氧化和冷凝形成的，烟尘中含有铜、铅、锌、铋等多种金属及其化合物，并含有铟、硒、碲、金、银等稀贵金属，它们皆是宝贵的综合利用原料，而且铜烟尘中还含有砷、镉等有害元素，还会造成严重的环境污染。因此，对铜冶炼烟尘若不加以净化回收，不仅会严重污染大气，而且也是资源的严重浪费。

目前国内铜冶炼企业烟尘的年产量在20万吨以上。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。伴随着铜冶炼烟尘的综合回收工艺越来越成熟与相关市场需求，铜冶炼烟尘的贸易也越来越频繁。

因此，准确、快速测定出铜冶炼烟尘中各种成分，对铜冶炼烟尘的回收利用与治理、指导后续冶炼生产，均具有很重要的现实性和必要性。铜冶炼烟尘中含有计价元素铟和银，可以作为二次资源回收利用。准确测定铜冶炼烟尘中铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁的含量，建立准确的检测分析方法，可为烟尘中杂质元素含量提供重要依据。本标准制定可以同时测定铜冶炼烟尘中12种杂质元素的测定，操作简单快捷，准确度高。

（二）主要技术路线

1. 铜冶炼烟尘中主要存在元素有Cu、Pb、Zn、As、Sb、Bi、Cd、Sn、S、Fe、Au、Ag等。根据拟定铜冶炼烟尘中各元素的干扰上限，按本方法称样量为0.3000g，定容于50mL容量瓶，计算出测定溶液中各元素的干扰量见试验报告。按本方法采用硝酸、氟化氢铵、盐酸、高氯酸溶解试样，采用火电感耦合等离子体发射光谱法溶液中铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁量，在所选定的波长条件下，溶液中各杂质元素对目标元素的测定不干扰。

金隆铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司等单位提供的铜冶炼烟尘试样以及在实际生产中遇到的样品，确定铜冶炼烟尘中杂质元素测定的范围见表2。从操作步骤、环保方面、普及程度及成本方面考虑，最终选择了电感耦合等离子体发射光谱法。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

3.1 起草、验证阶段

我单位进行了仪器工作条件优化、酸度实验、检出限实验、工作曲线特性、干扰试验等条件试验，选择了16个水平的铜冶炼烟尘样品，完成了精密度试验及加标回收试验。具体见试验报告（附件1）

3.2 干扰及消除

铜冶炼烟尘中主要存在元素有Cu、Pb、Zn、As、Sb、Bi、Cd、Sn、S、Fe、Au、Ag等。根据拟定铜冶炼烟尘中各元素的干扰上限，按本方法称样量为0.3000g，定容于100mL容量瓶，计算出测定溶液中各元素的干扰量见表3和表4，共存元素干扰见表5。本方法采用硝酸、氟化氢铵、盐酸、高氯酸溶解试样，采用电感耦合等离子体发射光谱法测定溶液中12种元素的0.2μg/mL和0. 5μg/mL溶液，溶液中各杂质元素对测定不干扰。

表3单元素干扰实验测定结果（单位μg/mL）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | Ag | | As | | Bi | | Ca | | Cd | | Cu | |
| Cu1950 | 0.21 | 0.50 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.49 | 0.20 | 0.49 | 0.20 | 0.50 | -- | -- |
| Pb1500 | 0.20 | 0.52 | 0.21 | 0.50 | 0.21 | 0.50 | 0.20 | 0.509 | 0.20 | 0.50 | 0.19 | 0.50 |
| Zn480 | 0.21 | 0.51 | 0.20 | 0.51 | 0.19 | 0.49 | 0.19 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.19 | 0.50 |
| AS1800 | 0.19 | 0.49 | -- | -- | 0.19 | 0.50 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.20 | 0.51 |
| Cd480 | 0.21 | 0.50 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.21 | 0.49 | -- | -- | 0.19 | 0.50 |
| Bi600 | 0.20 | 0.51 | 0.22 | 0.51 | -- | -- | 0.19 | 0.49 | 0.19 | 0.51 | 0.19 | 0.50 |
| Fe660 | 0.20 | 0.50 | 0.21 | 0.49 | 0.20 | 0.49 | 0.19 | 0.49 | 0.19 | 0.49 | 0.20 | 0.50 |
| Sb60 | 0.21 | 0.51 | 0.21 | 0.50 | 0.19 | 0.50 | 0.19 | 0.49 | 0.20 | 0.50 | 0.20 | 0.51 |
| Sn120 | 0.21 | 0.51 | 0.21 | 0.50 | 0.19 | 0.49 | 0.20 | 0.49 | 0.21 | 0.50 | 0.29 | 0.50 |

表4 单元素干扰实验测定结果（单位μg/mL）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | Fe | | In | | Mg | | Pb | | Sb | | Zn | |
| Cu1950 | 0.21 | 0.49 | 0.20 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.21 | 0.51 | 0.19 | 0.49 | 0.19 | 0.49 |
| Pb1500 | 0.21 | 0.51 | 0.20 | 0.51 | 0.21 | 0.50 | -- | -- | 0.20 | 0.50 | 0.21 | 0.51 |
| Zn480 | 0.19 | 0.49 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.21 | 0.49 | -- | -- |
| As1800 | 0.20 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.20 | 0.48 | 0.20 | 0.50 | 0.20 | 0.51 | 0.19 | 0.50 |
| Cd480 | 0.21 | 0.50 | 0.21 | 0.49 | 0.20 | 0.51 | 0.21 | 0.51 | 0.20 | 0.49 | 0.21 | 0.50 |
| Bi600 | 0.21 | 0.50 | 0.19 | 0.49 | 0.20 | 0.50 | 0.19 | 0.50 | 0.19 | 0.50 | 0.19 | 0.50 |
| Fe660 | -- | -- | 0.19 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.29 | 0.50 | 0.19 | 0.51 | 0.19 | 0.49 |
| Sb60 | 0.19 | 0.50 | 0.19 | 0.50 | 0.20 | 0.50 | 0.21 | 0.51 | -- | -- | 0.21 | 0.52 |
| Sn120 | 0.19 | 0.49 | 0.20 | 0.49 | 0.20 | 0.51 | 0.19 | 0.50 | 0.19 | 0.49 | 0.19 | 0.51 |

表5 混合离子干扰实验测定结果（单位：μg/mL）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存离子 | 待测元素 | 测定值 | |
| Pb900、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Cu | 0.20 | 0.51 |
| Cu1950、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn1200 | Pb | 0.19 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Zn | 0.20 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Bi | 0.19 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Cd480、Fe660、Sb60、Sn120 | As | 0.20 | 0.51 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | In | 0.19 | 0.51 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Cd | 0.20 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Ag | 0.20 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sn120 | Sb | 0.19 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Ca | 0.20 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Mg | 0.19 | 0.50 |
| Cu1950、Pb9000、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Sb60、Sn120 | Fe | 0.20 | 0.51 |

3.3 样品回收率试验

为了考察本法的准确度，对样品1#中Ag、As、Ca、Cu、Fe、In，样品6#中Mg、Zn、Bi，样品7#中Cd、Pb、Sb，按照分析步骤进行标准加入回收试验，结果见表6。用ZJ1102#、D1108#、D1110#样品按分析步骤进行标准加入回收试验，其结果见表6。从表6中看样品加标回收率在95.95%-106.94%之间，具有较好的准确度，可作为行业标准方法推广使用。

表6加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素及样品 | | 称样量/g | 元素含量/% | 元素量/μg | 加入量/μg | 测得量/μg | 回收率/% |
| Ag | 1 | 0.3000 | 0.0196 | 58.8 | 60 | 121.9 | 105.17 |
| 0.0196 | 58.8 | 120 | 174.8 | 96.67 |
| 0.0196 | 58.8 | 240 | 300 | 100.5 |
| As | 1 | 0.3000 | 2.527 | 7580 | 3800 | 11325 | 98.56 |
| 2.527 | 7580 | 7600 | 14855 | 95.73 |
| 2.527 | 7580 | 10000 | 17630 | 100.50 |
| Ca | 1 | 0.3000 | 0.099 | 298 | 300 | 588 | 96.70 |
| 0.099 | 298 | 600 | 910 | 102.02 |
| 0.099 | 298 | 900 | 1188 | 98.90 |
| Cu | 1 | 0.3000 | 0.954 | 2863 | 1500 | 4345 | 99.44 |
| 0.954 | 2863 | 3000 | 5850 | 99.89 |
| 0.954 | 2863 | 4500 | 7255 | 97.81 |
| Fe | 1 | 0.3000 | 0.102 | 305 | 150 | 450 | 96.38 |
| 0.102 | 305 | 300 | 606 | 100.19 |
| 0.102 | 305 | 600 | 926 | 103.43 |
| In | 1 | 0.3000 | 0.0409 | 123 | 100 | 220 | 97.34 |
| 0.0409 | 123 | 200 | 319 | 98.17 |
| 0.0409 | 123 | 300 | 426 | 101.11 |
| Bi | 6 | 0.3000 | 0.615 | 1844 | 900 | 2740 | 99.53 |
| 0.615 | 1844 | 1800 | 3745 | 105.60 |
| 0.615 | 1844 | 2700 | 4435 | 95.95 |
| Mg | 6 | 0.3000 | 0.249 | 747 | 700 | 1434 | 98.09 |
| 0.249 | 747 | 1400 | 2105 | 96.98 |
| 0.249 | 747 | 2100 | 2965 | 105.60 |
| Zn | 6 | 0.3000 | 1.997 | 5990 | 1500 | 7585 | 106.37 |
| 1.997 | 5990 | 3000 | 8905 | 97.18 |
| 1.997 | 5990 | 6000 | 12010 | 100.34 |
| Cd | 7 | 0.3000 | 0.610 | 1829 | 1500 | 3305 | 98.39 |
| 0.610 | 1829 | 3000 | 4780 | 98.36 |
| 0.610 | 1829 | 4500 | 6298 | 99.31 |
| Pb | 7 | 0.3000 | 0.900 | 2701 | 1500 | 4305 | 106.94 |
| 0.900 | 2701 | 3000 | 5780 | 102.64 |
| 0.900 | 2701 | 4500 | 7290 | 101.98 |
| Sb | 7 | 0.3000 | 0.0206 | 62 | 50 | 111 | 98.22 |
| 0.0206 | 62 | 100 | 167 | 105.11 |
| 0.0206 | 62 | 150 | 207 | 96.74 |

3.4 重复性及再现性

铜冶炼烟尘中镉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3部分（附件2），重复性、再现性计算结果见表7和表8。

表7 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu/%* | 0.943 | 2.209 | 4.016 | 4.709 |  |
| *r/%* | 0.039 | 0.183 | 0.297 | 0.267 |  |
| *wPb/%* | 0.906 | 1.628 | 2.860 | 4.974 |  |
| *r/%* | 0.055 | 0.093 | 0.184 | 0.174 |  |
| *wZn/%* | 0.319 | 2.082 | 3.448 | 5.165 |  |
| *r/%* | 0.027 | 0.204 | 0.229 | 0.310 |  |
| *wBi/%* | 0.102 | 0.638 | 0.915 | 3.544 | 4.507 |
| *r/%* | 0.010 | 0.044 | 0.081 | 0.172 | 0.272 |
| *wAs/%* | 0.464 | 2.503 | 2.958 | 3.919 | 5.023 |
| *r/%* | 0.030 | 0.172 | 0.167 | 0.276 | 0.311 |
| *wIn/%* | 0.020 | 0.041 | 0.101 |  |  |
| *r/%* | 0.002 | 0.003 | 0.007 |  |  |
| *wAg/%* | 0.006 | 0.016 | 0.020 | 0.030 | 0.055 |
| *r/%* | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.003 |
| *wCd/%* | 0.062 | 0.630 | 1.602 | 3.597 | 5.110 |
| *r/%* | 0.006 | 0.042 | 0.111 | 0.173 | 0.206 |
| *wSb/%* | 0.020 | 0.292 | 0.455 | 0.823 |  |
| *r/%* | 0.003 | 0.029 | 0.033 | 0.064 |  |
| *wCa/%* | 0.101 | 0.410 | 0.789 | 1.059 | 1.708 |
| *r/%* | 0.013 | 0.048 | 0.070 | 0.122 | 0.161 |
| *wMg/%* | 0.247 | 0.496 | 1.539 | 2.539 |  |
| *r/%* | 0.024 | 0.036 | 0.101 | 0.131 |  |
| *wFe/%* | 0.102 | 1.297 | 2.846 | 3.869 | 4.241 |
| *r/%* | 0.017 | 0.137 | 0.186 | 0.228 | 0.225 |

表8 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Cu/% | 0.943 | 2.209 | 4.016 | 4.709 |  |
| *R*/% | 0.097 | 0.196 | 0.356 | 0.370 |  |
| *w*Pb/% | 0.906 | 1.628 | 2.860 | 4.974 |  |
| *R*/% | 0.082 | 0.194 | 0.187 | 0.225 |  |
| *w*Zn/% | 0.319 | 2.082 | 3.448 | 5.165 |  |
| *R*/% | 0.034 | 0.313 | 0.422 | 0.436 |  |
| *w*Bi/% | 0.102 | 0.638 | 0.915 | 3.544 | 4.507 |
| *R*/% | 0.018 | 0.093 | 0.108 | 0.252 | 0.282 |
| *w*As/% | 0.464 | 2.503 | 2.958 | 3.919 | 5.023 |
| *R*/% | 0.082 | 0.245 | 0.196 | 0.319 | 0.506 |
| *w*In/% | 0.020 | 0.041 | 0.101 |  |  |
| *R*/% | 0.005 | 0.003 | 0.015 |  |  |
| *w*Ag/% | 0.006 | 0.016 | 0.020 | 0.030 | 0.055 |
| *R*/% | 0.002 | 0.005 | 0.006 | 0.007 | 0.006 |
| *w*Cd/% | 0.062 | 0.630 | 1.602 | 3.597 | 5.110 |
| *R*/% | 0.007 | 0.071 | 0.175 | 0.210 | 0.323 |
| *w*Sb/% | 0.020 | 0.292 | 0.455 | 0.823 |  |
| *R*/% | 0.003 | 0.340 | 0.066 | 0.105 |  |
| *w*Ca/% | 0.101 | 0.410 | 0.789 | 1.059 | 1.708 |
| *R*/% | 0.014 | 0.069 | 0.109 | 0.194 | 0.210 |
| *w*Mg/% | 0.247 | 0.496 | 1.539 | 2.539 |  |
| *R*/% | 0.105 | 0.049 | 0.113 | 0.134 |  |
| *w*Fe/% | 0.102 | 1.297 | 2.846 | 3.869 | 4.241 |
| *R*/% | 0.023 | 0.197 | 0.289 | 0.354 | 0.278 |

四、标准中涉及到的专利

本标准不涉及相关专利。

五、预期达到的社会效益

（一）项目的必要性简述

在铜冶炼生产中，原料制备和火法冶炼各作业中，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，不可避免地产生大量烟气和烟尘。冶炼过程产生的烟尘，是某些金属在高温下挥发、氧化和冷凝形成的，烟尘中含有铜、铅、锌、铋等多种金属及其化合物，并含有铟、硒、碲、金、银等稀贵金属，它们皆是宝贵的综合利用原料，而且铜烟尘中还含有砷、镉等有害元素，还会造成严重的环境污染。因此，对铜冶炼烟尘若不加以净化回收，不仅会严重污染大气，而且也是资源的严重浪费。

目前国内铜冶炼企业烟尘的年产量在20万吨以上。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。伴随着铜冶炼烟尘的综合回收工艺越来越成熟与相关市场需求，铜冶炼烟尘的贸易也越来越频繁。

因此，准确、快速测定出铜冶炼烟尘中各种成分，对铜冶炼烟尘的回收利用与治理、指导后续冶炼生产，均具有很重要的现实性和必要性。

（二）项目的可行性简述

北矿检测技术有限公司为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位。公司拥有多台火焰原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪，具备项目研究所需的仪器设备。标准起草人员多次参与有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

目前国内市场上铜冶炼烟尘年产量达数万吨，本标准的建立对企业在后续生产及市场交易提供有力的指导。本标准在起草、调研中得到了铜金隆铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司等冶炼企业的积极响应。

（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

经过资料搜索，除铜冶炼烟尘前9部分外，没有铜冶炼烟尘中12种元素含量测定相关的分析标准。本标准是首次制订，填补了国际、国内铜冶炼烟尘中12种元素含量同时测定标准的空白。本标准在制定过程中，调研了国内多家冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，综合水平达到了国内先进水平，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为铜冶炼烟尘中铟含量的测定提供依据，有利于企业提高对铜冶炼烟尘的综合利用，减少能耗，最大化地回收利用有价元素，实现资源循环利用及有价金属材料生产。具有较好的经济效益和社会效益。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

无

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无

九、标准性质的建议说明

建议该标准作为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

无

十一、废止现行有关标准的建议

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

十二、其他应予说明的事项

无。

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10部分：铜、铅、锌、铋、砷、铟、

银、镉、锑、钙、镁、铁含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

试验报告

北矿检测技术有限公司

苏春风 罗海霞 阮桂色

2021年1月

铜冶炼烟尘化学分析方法

第10部分 铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

试验报告

苏春风 韩晓、阮桂色

本试验采用电感耦合等离子体发射光谱法测定了锡精矿中铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁，其测定范围见表1。

表1 测定范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测定范围*w*/% | 元素 | 测定范围*w*/% |
| Cu | 0.50～5.00 | Cd | 0.05～5.00 |
| Pb | 0.50～5.00 | Ag | 0.004～0.060 |
| Zn | 0.20～5.00 | Sb | 0.01～1.50 |
| Bi | 0.10～5.00 | Ca | 0.020～1.2(0.020-2.0) |
| As | 0.25～1.00(0.25~5.00) | Mg | 0.20～2.50 |
| In | 0.0050～0.10 | Fe | 0.10～5.00 |

**一、实验部分**

1 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

1.1 氟化氢铵

1.2 盐酸（ρ=1.19g/mL）。

1.3 硝酸（ρ=1.42g/mL）。

1.4 高氯酸（ρ=1.67g/mL）。

1.5 盐酸（1+1）。

1.6 硝酸（1+1）。

1.7 盐酸-硝酸混合酸（3+1）。

1.8 氟化氢铵饱和溶液（贮存于聚乙烯瓶中）。

1.9 氢氧化钾（10g/L）

1.10 铜标准贮存溶液：称取1.0000g金属铜（*w*Cu≥99.99%）于300mL烧杯中，加入40mL硝酸（1.6），低温溶解，加热除去氮的氧化物，取下冷却。移入1000mL容量瓶中，加入60mL硝酸（1.6），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铜。

1.11 铅标准贮存溶液：称取1.0000g金属铅（*w*Pb≥99.99%）于300mL烧杯中，加入40mL硝酸（1.6），低温溶解，加热除去氮的氧化物，取下冷却。移入1000mL容量瓶中，加入60mL硝酸(1.6)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铅。

1.12 锌标准贮存溶液：称取1.0000g金属锌（*w*Zn≥99.99）于300mL烧杯中，加入40mL硝酸(1.6)，低温溶解，加热除去氮的氧化物，取下冷却。移入1000mL容量瓶中，加入60mL硝酸（1.6），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg锌。

1.13 铋标准贮存溶液：称取1.0000g金属铋（*w*Bi≥99.99％）于300mL烧杯中，加入40mL硝酸（1.6），低温溶解，加热除去氮的氧化物，取下冷却。移入1000mL容量瓶中，加入160mL硝酸（1.6），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg铋。

1.14 砷标准贮存溶液：称取0.1320g三氧化二砷(wAs2O3≥99.99％，预先在100℃～105℃下烘1小时，置于干燥器中冷却至室温)于100mL烧杯中，加入5mL氢氧化钾（1.9），低温加热溶解后，用硝酸（1.6）中和至微酸性，并过量10mL，冷却，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg砷。

1.15 铟标准贮存溶液：称取1.0000 g金属铟(*w*In≥99.99％)于300 mL烧杯中，加入60 mL盐酸(1.5)、20 mL硝酸(1.6)，低温加热至溶解完全，冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铟。

1.16 镉标准贮存溶液：称取1.0000 g金属镉（*w*Cd≥99.99%）于300 mL烧杯中，加入40 mL硝酸（1.6），低温溶解，加热除去氮的氧化物，取下冷却。移入1000 mL容量瓶中，加入60 mL硝酸（1.6），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg镉。

1.17 银标准贮存溶液：称取1.0000g金属银（*w*Ag≥99.99％）于300mL烧杯中，加入40mL硝酸(1.6)，低温加热至溶解完全，冷却，移入1000mL棕色容量瓶中，加入60mL硝酸（1.6），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg银。

1.18 锑标准贮存溶液：称取0.5000g金属锑（*w*Sb≥99.99％）于300mL烧杯中，加入60mL盐酸（1.2）、20mL硝酸（1.3），低温加热溶解，冷却，移入1000mL容量瓶中，加入280mL盐酸（1.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含500μg锑。

1.19 钙标准贮存溶液：称取2.4971g预先在 120 ℃烘干的碳酸钙（*w*CaCO3≥99.99％）于400mL烧杯中，加入20mL水，滴加盐酸（1.5）至溶解完全，加入10mL盐酸(1.2)，煮沸除去二氧化碳，取下冷却，移入1000mL容量瓶中，加入80 mL盐酸(1.5)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg钙。

1.20镁标准贮存溶液：称取1.6584g预先在700℃灼烧4h后冷却至室温的氧化镁（*w*MgO≥99.99％）于300mL烧杯中，加入20mL水，滴加盐酸（1.5）至溶解完全，加入100mL盐酸(1.5)，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg镁。

1.21 铁标准贮存溶液：称取1.0000 g金属铁（*w*Fe≥99.99%）于300 mL烧杯中，加入40 mL硝酸（1.6），低温溶解，滴加几滴盐酸（1.2），继续加热至完全溶解并除去氮的氧化物，取下冷却。移入1000 mL容量瓶中，加入30 mL盐酸(1.2)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铁。

1.22 混合标准溶液A：分别移取10.00mL标准贮存溶液（1.10～1.14、1.16、1.19、1.20）和20.00mL标准贮存溶液（1.18）于200mL容量瓶中，加入40mL盐酸(1.5)，用水稀释至刻度，混匀。此混合标准溶液1mL分别含50μg铜、50μg铅、50μg锌、50μg铋、50μg砷、50μg镉、50μg锑、50μg钙、50μg镁、50μg铁。

1.23混合标准溶液B：移取5.00mL标准贮存溶液（1.15、1.17）于100mL容量瓶中，加入60mL盐酸（1.5），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含50μg铟、50μg银。

1.24 氩气[*w*(Ar)≥99.996％]。

2 仪器

电感耦合等离子体光谱仪Agilent ICP-OES 5110（安捷伦科技公司，美国）。

电感耦合等离子体光谱仪Agilent ICP-OES 725（安捷伦科技公司，美国）。

氩气[*w*(Ar)≥99.996％]。

3 实验方法

3.1 试料

称取0.30 g样品，精确至0.0001 g。

3.2 平行试验

平行做两份试验。

3.3空白试验

随同试料做空白试验。

3.4 测定

3.4.1将试料（3.1），置于150 mL玻璃烧杯中，加少量水润湿，加入2 mL氟化氢铵饱和溶液（1.8）加入10 mL硝酸（1.3），加盖表面皿，低温加热5 min～10 min后，取下稍冷，沿杯壁加入5 mL盐酸（1.2）、2 mL高氯酸（1.4），加热至样品溶解完全，继续加热至冒白烟，取下稍冷，加入15 mL盐酸-硝酸混合酸（1.7）加热溶解盐类，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置澄清或干过滤。

3.4.2 按表2分取试液，并补加盐酸-硝酸混合酸（1.7）于50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

表2 分取体积和补加混合酸体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 质量分数  *w*/% | 分取体积  V/mL | 补加混合酸体积  V/mL |
| <1.0% | — | — |
| ≥1.0% | 10 | 6 |

3.4.3 于电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，在选定的各元素的波长处，与标准溶液系列同时测定试液中铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁的发射强度，由工作曲线计算出各测定元素的质量浓度。

3.5 工作曲线的配制

按表3配制工作曲线溶液。

表3 工作曲线溶液的配制

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准溶液名称 | 元素 | 加入混合酸体积/mL | 标准点浓度/μg·mL-1 | | | | | | | 定容体积/mL | R2 |
| 混合标准溶液 | Cu | 15 | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 100 | 0.9999 |
| Pb | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 0.9999 |
| Zn | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 0.9999 |
| Bi | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 0.9999 |
| As | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 0.9999 |
| In | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 10.00 | 0.9999 |
| Cd | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 0.9999 |
| Ag | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 10.00 | 0.9999 |
| Sb | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 0.9999 |
| Ca | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 0.9999 |
| Mg | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 0.9999 |
| Fe | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 0.9999 |

4 试验数据处理

被测元素的量以被测元素的质量分数*wx*计，按公式（1）计算：

……………………………（1）



式中：

*x*——被测元素，铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁；

*ρx*——试液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*ρ0*——空白溶液中被测元素的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V1*——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V2*——测定试液体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后2位，小于0.10%时，结果表示至小数点后3位；

**二 结果与讨论**

1 仪器参数的选择和被测元素谱线的选择

对本试验所用仪器的几个重要参数进行正交试验，综合分析电感耦合等离子体光谱仪的优化程序，考察了射频发生器功率、雾化气流量、辅助气流量、等离子气流量、进液泵速、观测高度等对被测元素谱线发射强度的影响，选择了本实验室的最佳仪器测量参数如下表4。

表4 仪器测量参数

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| RF功率/W | 雾化气流量/(L/min) | 辅助气流量/(L/min) | 等离子气流量/(L/min) | 进液泵速*/*(rpm) | 观测高度/（mm） | 一次读数时间/s | 稳定时间/s | 进样时间/s |
| 1200 | 0.70 | 1.00 | 12.0 | 12 | 8 | 6 | 20 | 30 |

经过实际样品试验，综合考虑元素干扰和测定波长的强度，选择表5列出的谱线作为各元素测定波长。

表5 测定元素波长选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长/nm | 元素 | 波长/nm |
| Cu | 324.754 | Cd | 226.502 |
| Pb | 220.353 | Ag | 328.068 |
| Zn | 213.857 | Sb | 206.834 |
| Bi | 223.061 | Ca | 393.366 |
| As | 193.696 | Mg | 285.213 |
| In | 410.176 | Fe | 259.940 |

2 试样分解方法的选择

于铜冶炼烟尘样品组成较为复杂，本试验拟采用一次溶样，用电感耦合等离子体原子发射光谱法对其12种杂质元素进行同时测定，包括As、Sb在样品处理过程中易造成损失的元素，因此样品分解方法的选择是本实验能否准确测定这些元素的关键。为此我们试验了以下几种样品处理方案：

方案一：称取0.30 g（精确至0.0001 g）试样于玻璃杯中，加硝酸10mL，盖上表面皿，低温加热溶解约10 min，加盐酸5 mL，低温加热溶解样品。

方案二：称取0.30 g（精确至0.0001 g）试样于玻璃杯中，加入2 mL氟化氢铵饱和溶液，加硝酸10mL，盖上表面皿，低温加热溶解约10 min，加盐酸5 mL，低温加热溶解样品。

方案三：称取0.30 g（精确至0.0001 g）试样于玻璃杯中，加入2 mL氟化氢铵饱和溶液，加硝酸10mL低温加热溶解约10 min，沿杯壁加入5 mL盐酸、2 mL高氯酸，加热至样品溶解完全，继续加热至冒白烟，取下，稍冷。

方案四：称取0.30 g（精确至0.0001 g）试样于预先加入1 g ~2 g过氧化钠的高铝坩埚中，在试样上覆盖1 g ~2 g过氧化钠，放入马弗炉中于700 ℃下溶解10min，取出，冷却。用含有10%盐酸的温开水浸出，定容至100 mL。（测定所用标准溶液匹配等量的Na2O2碱基体）。

实验结果表明，采用酸溶解样品后部分样品存在残渣，碱熔能彻底分解样品，但碱基体高测定不稳定不利于低含量样品的测定。本试验拟采用方案三对试样进行溶解。以13#样品为例，酸溶（方案一方案二方案三）样品有少许不溶物，碱熔样品能完全溶解。试验结果见表6.

表6 不同样品分解方法的测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 13 | | | |
| 元素 | 方案1 | 方案2 | 方案3 | 方案4 |
| Cu | 1.728 | 1.792 | 1.722 | 1.687 |
| Pb | 23.23 | 23.87 | 24.36 | 24.24 |
| Zn | 5.27 | 5.33 | 5.34 | 5.30 |
| Bi | 6.54 | 6.60 | 6.75 | 6.76 |
| As | 10.99 | 10.99 | 11.02 | 11.00 |
| In | 0.037 | 0.036 | 0.037 | 0.035 |
| Cd | 0.77 | 0.76 | 0.77 | 0.76 |
| Ag | 0.012 | 0.012 | 0.012 | - |
| Sb | 1.02 | 1.08 | 1.06 | 1.21 |
| Ca | 0.012 | 0.013 | 0.012 | - |
| Mg | 0.015 | 0.020 | 0.018 | - |
| Fe | 0.59 | 0.58 | 0.60 | 0.62 |

根据表6中试验结果和参考铜冶炼烟尘标准各元素溶样方法，本实验确定采用方案三溶解铜冶炼烟尘中12中元素含量。

3 酸度对测定的影响

试验考察了盐酸酸度对被测元素的影响。取质量浓度为1.00μg/mL的Cu、Pb、Zn、Bi、As、In、Cd、Ag、Sb、Ca、Mg、Fe系列标准溶液，试验了混合酸体积分数5.0%、10.0%、15.0%、20.0% 时对其测定的影响。结果见表7。

表7 酸度对测定结果的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 加入量  /(μg/mL) | 测得量/(μg/mL) | | | |
| 5.0%混合酸 | 10.0%混合酸 | 15.0%混合酸 | 20.0%混合酸 |
| Cu | 1.00 | 0.99 | 0.98 | 1.02 | 1.00 |
| Pb | 1.00 | 0.98 | 1.03 | 1.01 | 0.99 |
| Zn | 1.00 | 0.98 | 0.97 | 1.00 | 0.99 |
| Bi | 1.00 | 0.98 | 0.99 | 1.02 | 1.03 |
| As | 1.00 | 0.97 | 1.02 | 1.01 | 0.98 |
| In | 1.00 | 0.99 | 0.98 | 1.01 | 1.02 |
| Cd | 1.00 | 0.98 | 1.01 | 0.97 | 0.99 |
| Ag | 1.00 | 0.97 | 0.99 | 0.98 | 1.01 |
| Sb | 1.00 | 0.98 | 0.98 | 1.01 | 1.00 |
| Ca | 1.00 | 1.03 | 1.03 | 1.02 | 1.00 |
| Mg | 1.00 | 0.99 | 1.00 | 1.00 | 0.99 |
| Fe | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 1.02 | 1.00 |

实验表明，混合酸积分数5.0%、10.0%、15.0%、20.0%时对各元素的测定基本无影响，考虑到混合标准溶液中锑和银的测定，本试验选择，混合标准溶液混合酸体积分数为15.0%。

4 干扰实验

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，铜冶炼烟尘中主要元素含量见表8。

表8 样品溶液中各元素最大含量

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cu | Pb | Zn | As | Cd | Bi | Fe | Sb | Sn | S |
| 最大含量/% | 65 | 51 | 16 | 60 | 16 | 20 | 22 | 2 | 4 | 18 |

4.1 单元素干扰试验

向100 mL容量瓶中分别加入Cu、Pb、Zn、Bi、As、In、Cd、Ag、Sb、Ca、Mg、Fe标准溶液使其浓度为0.2 μg/mL、0.5 μg/mL的单元素标准溶液，通过在标准溶液中加入表9或表10中浓度的基体元素进行干扰实验，浓度测定结果（扣除基体空白）见表9和表10。

表9 单元素干扰实验测定结果（单位μg/mL）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | Ag | | As | | Bi | | Ca | | Cd | | Cu | |
| Cu1950 | 0.21 | 0.50 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.49 | 0.20 | 0.49 | 0.20 | 0.50 | -- | -- |
| Pb1500 | 0.20 | 0.52 | 0.21 | 0.50 | 0.21 | 0.50 | 0.20 | 0.509 | 0.20 | 0.50 | 0.19 | 0.50 |
| Zn480 | 0.21 | 0.51 | 0.20 | 0.51 | 0.19 | 0.49 | 0.19 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.19 | 0.50 |
| AS1800 | 0.19 | 0.49 | -- | -- | 0.19 | 0.50 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.20 | 0.51 |
| Cd480 | 0.21 | 0.50 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.21 | 0.49 | -- | -- | 0.19 | 0.50 |
| Bi600 | 0.20 | 0.51 | 0.22 | 0.51 | -- | -- | 0.19 | 0.49 | 0.19 | 0.51 | 0.19 | 0.50 |
| Fe660 | 0.20 | 0.50 | 0.21 | 0.49 | 0.20 | 0.49 | 0.19 | 0.49 | 0.19 | 0.49 | 0.20 | 0.50 |
| Sb60 | 0.21 | 0.51 | 0.21 | 0.50 | 0.19 | 0.50 | 0.19 | 0.49 | 0.20 | 0.50 | 0.20 | 0.51 |
| Sn120 | 0.21 | 0.51 | 0.21 | 0.50 | 0.19 | 0.49 | 0.20 | 0.49 | 0.21 | 0.50 | 0.29 | 0.50 |

表10 单元素干扰实验测定结果（单位μg/mL）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | Fe | | In | | Mg | | Pb | | Sb | | Zn | |
| Cu1950 | 0.21 | 0.49 | 0.20 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.21 | 0.51 | 0.19 | 0.49 | 0.19 | 0.49 |
| Pb1500 | 0.21 | 0.51 | 0.20 | 0.51 | 0.21 | 0.50 | -- | -- | 0.20 | 0.50 | 0.21 | 0.51 |
| Zn480 | 0.19 | 0.49 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.21 | 0.49 | -- | -- |
| As1800 | 0.20 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.20 | 0.48 | 0.20 | 0.50 | 0.20 | 0.51 | 0.19 | 0.50 |
| Cd480 | 0.21 | 0.50 | 0.21 | 0.49 | 0.20 | 0.51 | 0.21 | 0.51 | 0.20 | 0.49 | 0.21 | 0.50 |
| Bi600 | 0.21 | 0.50 | 0.19 | 0.49 | 0.20 | 0.50 | 0.19 | 0.50 | 0.19 | 0.50 | 0.19 | 0.50 |
| Fe660 | -- | -- | 0.19 | 0.49 | 0.21 | 0.51 | 0.29 | 0.50 | 0.19 | 0.51 | 0.19 | 0.49 |
| Sb60 | 0.19 | 0.50 | 0.19 | 0.50 | 0.20 | 0.50 | 0.21 | 0.51 | -- | -- | 0.21 | 0.52 |
| Sn120 | 0.19 | 0.49 | 0.20 | 0.49 | 0.20 | 0.51 | 0.19 | 0.50 | 0.19 | 0.49 | 0.19 | 0.51 |

4.2混合元素干扰试验

向100 mL容量瓶中分别加入Cu、Pb、Zn、Bi、As、In、Cd、Ag、Sb、Ca、Mg、Fe标准溶液使其浓度为0.2 μg/mL、0.5 μg/mL的单元素标准溶液，通过在标准溶液中加入表11进行干扰实验，浓度测定结果（扣除基体空白）见表11（由于铜冶炼烟尘中杂质Cu、Pb、As最大含量之和远超100%，而所选样品中最主要的基体为铜，所以所添加混合离子中降低了Pb和As的最高含量，Pb按30%添加As按20%添加）。

表11 混合离子干扰实验测定结果（单位：μg/mL）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存离子 | 待测元素 | 测定值 | |
| Pb900、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Cu | 0.20 | 0.51 |
| Cu1950、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn1200 | Pb | 0.19 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Zn | 0.20 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Bi | 0.19 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Cd480、Fe660、Sb60、Sn120 | As | 0.20 | 0.51 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | In | 0.19 | 0.51 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Cd | 0.20 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Ag | 0.20 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sn120 | Sb | 0.19 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Ca | 0.20 | 0.50 |
| Cu1950、Pb900、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Fe660、Sb60、Sn120 | Mg | 0.19 | 0.50 |
| Cu1950、Pb9000、Zn480、As600、Cd480、Bi600、Sb60、Sn120 | Fe | 0.20 | 0.51 |

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

5 检出限和测定下限

测定11次试剂空白溶液，计算标准偏差，以3倍的标准偏差为检出限，5倍的检出限为测定下限，结果见表12。由表12中数据可见，各元素的检出限均能满足方法中的最低浓度要求。

表12 仪器检出限和方法的检测下限

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元 素 | Cu | Pb | Zn | Bi | As | In | Cd | Ag | Sb | Ca | Mg | Fe |
| 检出限/μg/mL | 0.003 | 0.020 | 0.014 | 0.014 | 0.023 | 0.014 | 0.0026 | 0.017 | 0.016 | 0.0013 | 0.001 | 0.009 |
| 检测下限/μg/mL | 0.015 | 0.10 | 0.070 | 0.070 | 0.115 | 0.070 | 0.013 | 0.085 | 0.080 | 0.0065 | 0.005 | 0.045 |

6 仪器短时稳定性

被测元素最大质量浓度溶液连续测量10次，其发射光绝对强度的相对标准偏差表示仪器短时稳定性，见表13。

表13 仪器短时稳定性

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元 素 | Cu | Pb | Zn | Bi | As | In | Cd | Ag | Sb | Ca | Mg | Fe |
| RSD/% | 0.37 | 0.18 | 0.33 | 0.58 | 0.36 | 0.47 | 0.38 | 0.56 | 0.37 | 0.31 | 0.35 | 0.56 |

数据表明，各被测元素发射光绝对强度的相对标准偏差均小于通常要求的1%。

7 方法重复性试验

分别对不同含量的铜冶炼烟尘进行了7独立测定，样品编号见表14，测定结果见表15。

表14 样品编号

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 名称 | 编号 | 名称 | 编号 | 名称 |
| 1 | D1108 | 7 | XG1102 | 12 | 艾萨烟尘前20191210 |
| 2 | D1110 | 8 | ZJ1102 | 13 | 艾萨烟尘前20191211 |
| 4 | J1105 | 9 | ZJKY1102 | 14 | 转炉电收烟尘20190820 |
| 5 | JL1101 | 10 | ZJKY1106 | 15 | 转炉电收烟尘20191220 |
| 6 | JT1101 | 11 | 艾尘月综样20190620 | 16 | 转炉烟尘前20191205 |

注：样品1#和4#需要加标来实现元素的梯度（1#样品0.3g需要加入12mgCd、7.5mgMg；4#样品0.3g需要加入9mgCd、4.5mgMg、13.5mgPb，本实验室是配制了30g/L的Cd溶液、2g/L的Mg溶液，40g/L的Pb溶液，来实现加标的）。

表15 方法精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Ag | | | | |
| 样品编号 | 8 | 4 | 1 | 10 | 9 |
| 样品测定结果/% | 0.0070 | 0.0150 | 0.0208 | 0.0280 | 0.0542 |
| 0.0065 | 0.0167 | 0.0193 | 0.0300 | 0.0558 |
| 0.0062 | 0.0165 | 0.0204 | 0.0275 | 0.0557 |
| 0.0070 | 0.0165 | 0.0194 | 0.029 | 0.052 |
| 0.0068 | 0.0163 | 0.0200 | 0.0278 | 0.0560 |
| 0.0060 | 0.0156 | 0.0183 | 0.0291 | 0.0545 |
| 0.0071 | 0.0167 | 0.0187 | 0.0285 | 0.0551 |
| 平均值/% | 0.0067 | 0.0162 | 0.0196 | 0.0286 | 0.0548 |
| s/% | 0.0004 | 0.0006 | 0.0009 | 0.0009 | 0.0014 |
| RSD/% | 6.37 | 3.99 | 4.52 | 3.02 | 2.56 |
| 元素 | As | | | | |
| 样品编号 | 4 | 1 | 16 | 15 | 6 |
| 样品测定结果/% | 0.466 | 2.576 | 2.948 | 3.994 | 5.163 |
| 0.451 | 2.578 | 2.956 | 4.013 | 4.871 |
| 0.461 | 2.598 | 2.965 | 3.971 | 5.199 |
| 0.461 | 2.432 | 3.005 | 3.970 | 5.189 |
| 0.459 | 2.431 | 3.097 | 3.782 | 5.053 |
| 0.441 | 2.474 | 3.040 | 3.786 | 5.156 |
| 0.425 | 2.597 | 2.967 | 3.724 | 5.008 |
| 平均值/% | 0.452 | 2.527 | 2.997 | 3.891 | 5.091 |
| s/% | 0.014 | 0.077 | 0.055 | 0.122 | 0.121 |
| RSD/% | 3.16 | 3.06 | 1.83 | 3.13 | 2.37 |
| 元素 | Bi | | | | |
| 样品编号 | 4 | 6 | 8 | 2 | 16 |
| 样品测定结果/% | 0.102 | 0.605 | 0.882 | 3.458 | 4.600 |
| 0.104 | 0.571 | 0.992 | 3.522 | 4.477 |
| 0.106 | 0.610 | 0.958 | 3.463 | 4.335 |
| 0.103 | 0.623 | 0.946 | 3.522 | 4.450 |
| 0.100 | 0.614 | 0.921 | 3.411 | 4.571 |
| 0.094 | 0.630 | 0.893 | 3.402 | 4.561 |
| 0.099 | 0.650 | 0.910 | 3.520 | 4.670 |
| 平均值/% | 0.101 | 0.615 | 0.929 | 3.471 | 4.523 |
| s/% | 0.004 | 0.024 | 0.039 | 0.052 | 0.111 |
| RSD/% | 3.78 | 3.96 | 4.18 | 1.50 | 2.46 |
| 元素 | Ca | | | | |
| 样品编号 | 1 | 4 | 10 | 7 | 8 |
| 样品测定结果/% | 0.097 | 0.415 | 0.793 | 1.064 | 1.638 |
| 0.101 | 0.407 | 0.770 | 0.988 | 1.629 |
| 0.100 | 0.439 | 0.793 | 0.955 | 1.760 |
| 0.095 | 0.405 | 0.844 | 0.980 | 1.676 |
| 0.105 | 0.398 | 0.816 | 1.074 | 1.704 |
| 0.098 | 0.403 | 0.819 | 1.013 | 1.813 |
| 0.100 | 0.384 | 0.752 | 0.984 | 1.711 |
| 平均值/% | 0.099 | 0.407 | 0.798 | 1.008 | 1.704 |
| s/% | 0.003 | 0.017 | 0.031 | 0.045 | 0.066 |
| RSD/% | 3.23 | 4.15 | 3.91 | 4.45 | 3.85 |
| 元素 | Cd | | | | |
| 样品编号 | 9 | 7 | 2 | 4 | 1 |
| 样品测定结果/% | 0.0596 | 0.610 | 1.569 | 3.660 | 5.146 |
| 0.0591 | 0.559 | 1.649 | 3.510 | 5.058 |
| 0.0607 | 0.605 | 1.565 | 3.620 | 5.105 |
| 0.0661 | 0.621 | 1.530 | 3.630 | 5.065 |
| 0.0644 | 0.608 | 1.476 | 3.545 | 5.086 |
| 0.0620 | 0.645 | 1.529 | 3.565 | 5.127 |
| 0.0658 | 0.620 | 1.565 | 3.516 | 5.033 |
| 平均值/% | 0.0625 | 0.610 | 1.555 | 3.578 | 5.089 |
| s/% | 0.003 | 0.026 | 0.053 | 0.059 | 0.040 |
| RSD/% | 4.64 | 4.28 | 3.41 | 1.65 | 0.79 |
| 元素 | Cu | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 8 | 15 |  |
| 样品测定结果/% | 0.970 | 2.200 | 3.900 | 4.760 |  |
| 0.900 | 2.230 | 4.280 | 4.690 |  |
| 1.040 | 2.330 | 4.200 | 4.710 |  |
| 0.950 | 2.130 | 4.140 | 4.750 |  |
| 0.930 | 2.250 | 4.010 | 4.840 |  |
| 0.930 | 2.190 | 4.000 | 4.830 |  |
| 0.960 | 2.140 | 3.960 | 4.740 |  |
| 平均值/% | 0.954 | 2.210 | 4.070 | 4.760 |  |
| s/% | 0.044 | 0.069 | 0.139 | 0.057 |  |
| RSD/% | 4.64 | 3.10 | 3.41 | 1.19 |  |
| 元素 | Fe | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | 7 | 4 | 5 |
| 样品测定 结果/% | 0.105 | 1.307 | 2.765 | 3.719 | 4.051 |
| 0.098 | 1.330 | 2.759 | 3.880 | 4.260 |
| 0.099 | 1.239 | 2.701 | 3.751 | 4.310 |
| 0.102 | 1.247 | 2.759 | 3.782 | 4.225 |
| 0.103 | 1.181 | 2.816 | 3.885 | 4.196 |
| 0.107 | 1.241 | 2.818 | 3.702 | 4.132 |
| 0.100 | 1.210 | 2.800 | 3.860 | 4.230 |
| 平均值/% | 0.102 | 1.251 | 2.774 | 3.797 | 4.200 |
| s/% | 0.003 | 0.052 | 0.041 | 0.078 | 0.086 |
| RSD/% | 3.20 | 4.16 | 1.49 | 2.04 | 2.04 |
| 元素 | In | | | | |
| 样品编号 | 8 | 1 | 2 |  |  |
| 样品测定结果/% | 0.0196 | 0.0414 | 0.0987 |  |  |
| 0.0206 | 0.0403 | 0.1010 |  |  |
| 0.0208 | 0.0416 | 0.1026 |  |  |
| 0.0211 | 0.0404 | 0.1044 |  |  |
| 0.0221 | 0.0400 | 0.1016 |  |  |
| 0.0197 | 0.0420 | 0.0999 |  |  |
| 0.0195 | 0.0405 | 0.0957 |  |  |
| 平均值/% | 0.0205 | 0.0409 | 0.1005 |  |  |
| s/% | 0.001 | 0.001 | 0.003 |  |  |
| RSD/% | 4.61 | 1.88 | 2.81 |  |  |
| 元素 | Mg | | | | |
| 样品编号 | 6 | 10 | 4 | 1 |  |
| 样品测定结果/% | 0.258 | 0.504 | 1.507 | 2.543 |  |
| 0.246 | 0.490 | 1.540 | 2.578 |  |
| 0.240 | 0.518 | 1.529 | 2.552 |  |
| 0.248 | 0.487 | 1.574 | 2.529 |  |
| 0.241 | 0.492 | 1.553 | 2.556 |  |
| 0.254 | 0.524 | 1.580 | 2.486 |  |
| 0.256 | 0.489 | 1.520 | 2.552 |  |
| 平均值/% | 0.249 | 0.500 | 1.543 | 2.542 |  |
| s/% | 0.007 | 0.015 | 0.027 | 0.029 |  |
| RSD/% | 2.86 | 3.02 | 1.77 | 1.14 |  |
| 元素 | Pb | | | | |
| 样品编号 | 7 | 6 | 5 | 4 |  |
| 样品测定结果/% | 0.914 | 1.590 | 2.890 | 4.890 |  |
| 0.877 | 1.595 | 2.913 | 4.955 |  |
| 0.871 | 1.547 | 2.813 | 4.944 |  |
| 0.921 | 1.617 | 2.792 | 4.981 |  |
| 0.936 | 1.599 | 2.868 | 4.996 |  |
| 0.881 | 1.527 | 2.915 | 4.973 |  |
| 0.915 | 1.642 | 2.891 | 4.991 |  |
| 平均值/% | 0.900 | 1.588 | 2.865 | 4.973 |  |
| s/% | 0.027 | 0.043 | 0.052 | 0.021 |  |
| RSD/% | 3.02 | 2.71 | 1.81 | 0.42 |  |
| 元素 | Sb | | | | |
| 样品编号 | 7 | 14 | 11 | 12 |  |
| 样品测定结果/% | 0.0199 | 0.310 | 0.456 | 0.840 |  |
| 0.0219 | 0.300 | 0.466 | 0.768 |  |
| 0.0216 | 0.328 | 0.442 | 0.842 |  |
| 0.0222 | 0.294 | 0.449 | 0.795 |  |
| 0.0189 | 0.300 | 0.423 | 0.800 |  |
| 0.0190 | 0.314 | 0.451 | 0.811 |  |
| 0.0210 | 0.300 | 0.446 | 0.811 |  |
| 平均值/% | 0.0206 | 0.307 | 0.447 | 0.810 |  |
| s/% | 0.001 | 0.012 | 0.013 | 0.026 |  |
| RSD/% | 6.69 | 3.81 | 2.98 | 3.18 |  |
| 元素 | Zn | | | | |
| 样品编号 | 4 | 6 | 10 | 13 |  |
| 样品测定结果/% | 0.318 | 2.125 | 3.351 | 5.163 |  |
| 0.318 | 1.939 | 3.185 | 4.959 |  |
| 0.308 | 1.989 | 3.350 | 5.275 |  |
| 0.322 | 2.101 | 3.538 | 4.930 |  |
| 0.298 | 1.842 | 3.320 | 5.270 |  |
| 0.333 | 1.970 | 3.230 | 4.990 |  |
| 0.303 | 2.010 | 3.450 | 5.160 |  |
| 平均值/% | 0.314 | 1.997 | 3.346 | 5.107 |  |
| s/% | 0.012 | 0.096 | 0.121 | 0.146 |  |
| RSD/% | 3.79 | 4.82 | 3.62 | 2.85 |  |

8 方法准确度试验

对样品1#中Ag、As、Ca、Cu、Fe、In，样品6#中Mg、Zn、Bi，样品7#中Cd、Pb、Sb，采用3.4多元素测定试验方法进行加标回收实验，试样加标回收实验结果见表16。

表16 加标回收试验分析结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素及样品 | | 称样量/g | 元素含量/% | 元素量/μg | 加入量/μg | 测得量/μg | 回收率/% |
| Ag | 1 | 0.3000 | 0.0196 | 58.8 | 60 | 121.9 | 105.17 |
| 0.0196 | 58.8 | 120 | 174.8 | 96.67 |
| 0.0196 | 58.8 | 240 | 300 | 100.5 |
| As | 1 | 0.3000 | 2.527 | 7580 | 3800 | 11325 | 98.56 |
| 2.527 | 7580 | 7600 | 14855 | 95.73 |
| 2.527 | 7580 | 10000 | 17630 | 100.50 |
| Ca | 1 | 0.3000 | 0.099 | 298 | 300 | 588 | 96.70 |
| 0.099 | 298 | 600 | 910 | 102.02 |
| 0.099 | 298 | 900 | 1188 | 98.90 |
| Cu | 1 | 0.3000 | 0.954 | 2863 | 1500 | 4345 | 99.44 |
| 0.954 | 2863 | 3000 | 5850 | 99.89 |
| 0.954 | 2863 | 4500 | 7255 | 97.81 |
| Fe | 1 | 0.3000 | 0.102 | 305 | 150 | 450 | 96.38 |
| 0.102 | 305 | 300 | 606 | 100.19 |
| 0.102 | 305 | 600 | 926 | 103.43 |
| In | 1 | 0.3000 | 0.0409 | 123 | 100 | 220 | 97.34 |
| 0.0409 | 123 | 200 | 319 | 98.17 |
| 0.0409 | 123 | 300 | 426 | 101.11 |
| Bi | 6 | 0.3000 | 0.615 | 1844 | 900 | 2740 | 99.53 |
| 0.615 | 1844 | 1800 | 3745 | 105.60 |
| 0.615 | 1844 | 2700 | 4435 | 95.95 |
| Mg | 6 | 0.3000 | 0.249 | 747 | 700 | 1434 | 98.09 |
| 0.249 | 747 | 1400 | 2105 | 96.98 |
| 0.249 | 747 | 2100 | 2965 | 105.60 |
| Zn | 6 | 0.3000 | 1.997 | 5990 | 1500 | 7585 | 106.37 |
| 1.997 | 5990 | 3000 | 8905 | 97.18 |
| 1.997 | 5990 | 6000 | 12010 | 100.34 |
| Cd | 7 | 0.3000 | 0.610 | 1829 | 1500 | 3305 | 98.39 |
| 0.610 | 1829 | 3000 | 4780 | 98.36 |
| 0.610 | 1829 | 4500 | 6298 | 99.31 |
| Pb | 7 | 0.3000 | 0.900 | 2701 | 1500 | 4305 | 106.94 |
| 0.900 | 2701 | 3000 | 5780 | 102.64 |
| 0.900 | 2701 | 4500 | 7290 | 101.98 |
| Sb | 7 | 0.3000 | 0.0206 | 62 | 50 | 111 | 98.22 |
| 0.0206 | 62 | 100 | 167 | 105.11 |
| 0.0206 | 62 | 150 | 207 | 96.74 |

**三 结论**

以上试验结果表明：试验采用硝酸、氟化氢铵、盐酸、高氯酸分解样品，ICP－AES法测定铜冶炼烟尘中的铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁12种元素，方法操作简单，流程短，干扰少，具有较好的精密度和准确度，能够满足铜冶炼烟尘中上述元素含量的测定要求。

**附件2：数据处理**

**铜冶炼烟尘化学分析方法**

**第10部分：铜、铅、锌、铋、砷、铟、银、镉、锑、钙、镁、铁含量的测定**

**电感耦合等离子体原子发射光谱法**

**实验数据及处理**

北矿检测技术有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、金隆铜业有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、贵州省分析测试研究院、阳谷祥光铜业有限公司、富民薪冶工贸有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、金川集团股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、紫金铜业有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、河南豫光金铅集团有限责任公司、北方铜业股份有限公司按照标准草案要求对每个样品各进行7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 数据及统计结果（Ag）

* 1. 各实验室的实验数据（Ag）

表1-1 数据及统计结果（银）（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 8 | 4 | 1 | 10 | 9 |
| 1北矿检测 | 0.0070 | 0.015 | 0.0208 | 0.028 | 0.0542 |
| 0.0065 | 0.0167 | 0.0193 | 0.03 | 0.0558 |
| 0.0062 | 0.0165 | 0.0204 | 0.0275 | 0.0557 |
| 0.0070 | 0.0165 | 0.0194 | 0.029 | 0.052 |
| 0.0068 | 0.0163 | 0.02 | 0.0278 | 0.056 |
| 0.0060 | 0.0156 | 0.0183 | 0.0291 | 0.0545 |
| 0.0071 | 0.0167 | 0.0187 | 0.0285 | 0.0551 |
| 2广州院 | 0.00600 | 0.015 | 0.019 | 0.026（\*） | 0.053 |
| 0.00600 | 0.016 | 0.019 | 0.028（\*） | 0.051 |
| 0.00600 | 0.015 | 0.019 | 0.025（\*） | 0.050 |
| 0.00600 | 0.016 | 0.019 | 0.028（\*） | 0.053 |
| 0.00600 | 0.015 | 0.019 | 0.026（\*） | 0.052 |
| 0.007(\*\*) | 0.016 | 0.019 | 0.027（\*） | 0.048 |
| 0.00600 | 0.016 | 0.018(\*\*) | 0.026（\*） | 0.05 |
| 3金隆铜业 | 0.0070 | 0.019（\*\*） | 0.0185 | 0.0319（\*\*） | 0.0527（\*\*） |
| 0.0068 | 0.0155（\*\*） | 0.0169 | 0.031（\*\*） | 0.0533（\*\*） |
| 0.0062 | 0.0167（\*\*） | 0.0186 | 0.033（\*\*） | 0.0537（\*\*） |
| 0.0058 | 0.0144（\*\*） | 0.0186 | 0.0269（\*\*） | 0.055（\*\*） |
| 0.0064 | 0.0156（\*\*） | 0.0185 | 0.0286（\*\*） | 0.0476（\*\*） |
| 0.0073 | 0.0164（\*\*） | 0.0194 | 0.0278（\*\*） | 0.0494（\*\*） |
| 0.0068 | 0.0162（\*\*） | 0.0205 | 0.0297（\*\*） | 0.0496（\*\*） |
| 4中国有色 | 0.0057 | 0.0160 | 0.0195 | 0.0276 | 0.0552 |
| 0.0061 | 0.0165 | 0.0183 | 0.0295 | 0.0547 |
| 0.0067 | 0.0158 | 0.0187 | 0.0294 | 0.0536 |
| 0.0062 | 0.0165 | 0.0194 | 0.0286 | 0.0565 |
| 0.0066 | 0.0161 | 0.0201 | 0.0291 | 0.0521 |
| 0.0064 | 0.0153 | 0.0188 | 0.0282 | 0.0528 |
| 0.0070 | 0.0160 | 0.0199 | 0.0275 | 0.0544 |
| 5贵州测试 | 0.0066 | 0.0164 | 0.0189 | 0.0288 | 0.0533 |
| 0.0063 | 0.0171 | 0.0199 | 0.0277 | 0.0542 |
| 0.0071 | 0.0155 | 0.0188 | 0.0301 | 0.0555 |
| 0.0065 | 0.0161 | 0.0205 | 0.0289 | 0.0561 |
| 0.0072 | 0.0159 | 0.0211 | 0.0298 | 0.0543 |
| 0.0068 | 0.0158 | 0.0189 | 0.0292 | 0.0525 |
| 0.0065 | 0.0157 | 0.0206 | 0.0284 | 0.0559 |
| 6阳谷祥光 | 0.0047（\*） | 0.0167 | 0.0195 | 0.0312 | 0.0584 |
| 0.0045（\*） | 0.0163 | 0.0207 | 0.0308 | 0.0573 |
| 0.0057（\*） | 0.0161 | 0.0211 | 0.0314 | 0.059 |
| 0.0054（\*） | 0.0157 | 0.0203 | 0.0298 | 0.0565 |
| 0.0058（\*） | 0.017 | 0.0199 | 0.0294 | 0.0557 |
| 0.0059（\*） | 0.0162 | 0.0192 | 0.0301 | 0.0561 |
| 0.0056（\*） | 0.0166 | 0.0205 | 0.0289 | 0.0562 |
| 7富民薪冶 | 0.0069 | 0.0194（\*\*） | 0.0204 | 0.0318 | 0.0571 |
| 0.0072 | 0.019（\*\*） | 0.021 | 0.0321 | 0.0571 |
| 0.0073 | 0.0191（\*\*） | 0.0204 | 0.0322 | 0.0573 |
| 0.0069 | 0.019（\*\*） | 0.0199 | 0.0319 | 0.0573 |
| 0.0068 | 0.0192（\*\*） | 0.0208 | 0.0322 | 0.0569 |
| 0.0074 | 0.0188（\*\*） | 0.0205 | 0.031 | 0.0568 |
| 0.0071 | 0.0189（\*\*） | 0.0203 | 0.0315 | 0.057 |
| 8铜陵有色 | 0.0066 | 0.0159（\*\*） | 0.0207 | 0.0283 | 0.0544 |
| 0.0071 | 0.0173（\*\*） | 0.0189 | 0.0273 | 0.0552 |
| 0.0071 | 0.0179（\*\*） | 0.0201 | 0.0295 | 0.0553 |
| 0.0066 | 0.0179（\*\*） | 0.0185 | 0.031 | 0.0548 |
| 0.007 | 0.0134（\*\*） | 0.0203 | 0.0279 | 0.0573（\*） |
| 0.007 | 0.0158（\*\*） | 0.0205 | 0.0285 | 0.0548 |
| 0.0072 | 0.0157（\*\*） | 0.0194 | 0.0289 | 0.0557 |
| 9金川集团 | 0.00622 | 0.0165（\*） | 0.0217（\*） | 0.0289 | 0.0567（\*\*） |
| 0.00603 | 0.0164（\*） | 0.0197（\*） | 0.027 | 0.0584（\*\*） |
| 0.00636 | 0.0173（\*） | 0.0204（\*） | 0.0287 | 0.0513（\*\*） |
| 0.00609 | 0.0174（\*） | 0.0227（\*） | 0.0299 | 0.0531（\*\*） |
| 0.00627 | 0.0174（\*） | 0.0206（\*） | 0.028 | 0.0551（\*\*） |
| 0.00601 | 0.0171（\*） | 0.0216（\*） | 0.027 | 0.0541（\*\*） |
| 0.00648 | 0.0178（\*） | 0.0218（\*） | 0.0292 | 0.0513（\*\*） |
| 10福建紫金 | 0.0058 | 0.0168（\*） | 0.0193 | 0.0305 | 0.0524 |
| 0.0060 | 0.0173（\*） | 0.0209 | 0.0309 | 0.0553 |
| 0.0065 | 0.0175（\*） | 0.0198 | 0.0299 | 0.0561（\*） |
| 0.0059 | 0.0171（\*） | 0.0197 | 0.0301 | 0.0556 |
| 0.0064 | 0.0165（\*） | 0.0200 | 0.0307 | 0.0548 |
| 0.0057 | 0.0168（\*） | 0.0192 | 0.0312 | 0.0559 |
| 0.0068 | 0.0173（\*） | 0.0194 | 0.0285 | 0.0547 |
| 11广西中检 | 0.0063 | 0.0157 | 0.0191 | 0.0296 | 0.0563 |
| 0.0062 | 0.0159 | 0.019 | 0.0292 | 0.0552 |
| 0.0062 | 0.0163 | 0.0186 | 0.0289 | 0.0561 |
| 0.0073 | 0.0159 | 0.019 | 0.03 | 0.0559 |
| 0.0067 | 0.017 | 0.0197 | 0.0299 | 0.0551 |
| 0.0066 | 0.0168 | 0.0194 | 0.029 | 0.0553 |
| 0.0071 | 0.017 | 0.0192 | 0.0309 | 0.0556 |
| 12山东恒邦 | 0.0058 | 0.0161 | 0.0202 | 0.0328 | 0.058（\*） |
| 0.0061 | 0.0162 | 0.0214 | 0.0309 | 0.0584（\*） |
| 0.0061 | 0.0153 | 0.0203 | 0.0329 | 0.0599（\*） |
| 0.0065 | 0.0155 | 0.0196 | 0.0328 | 0.0591（\*） |
| 0.0059 | 0.0167 | 0.0214 | 0.0334 | 0.0608（\*） |
| 0.0064 | 0.0167 | 0.0227 | 0.0331 | 0.0592（\*） |
| 0.0066 | 0.0164 | 0.0213 | 0.0332 | 0.0607（\*） |
| 13紫金铜业 | 0.0056 | 0.0161 | 0.0190 | 0.0320 | 0.0550 |
| 0.0068 | 0.0162 | 0.0189 | 0.0317 | 0.0547 |
| 0.0061 | 0.0156 | 0.0188 | 0.0319 | 0.0541 |
| 0.0059 | 0.0158 | 0.0192 | 0.0337（\*） | 0.0549 |
| 0.0060 | 0.0161 | 0.0191 | 0.0325 | 0.0546 |
| 0.0063 | 0.0160 | 0.0189 | 0.0320 | 0.0545 |
| 0.0065 | 0.0159 | 0.0190 | 0.0321 | 0.0551 |
| 14大冶有色 | 0.0063 | 0.0152 | 0.0195 | 0.0309 | 0.0579 |
| 0.0057 | 0.0157 | 0.0194 | 0.0306 | 0.0566 |
| 0.0058 | 0.0151 | 0.019 | 0.0324 | 0.0583 |
| 0.0056 | 0.0155 | 0.0202 | 0.0318 | 0.0578 |
| 0.0065 | 0.0155 | 0.0201 | 0.0321 | 0.0572 |
| 0.0057 | 0.0152 | 0.0197 | 0.0303 | 0.0565 |
| 0.0065 | 0.0152 | 0.0198 | 0.032 | 0.0556 |
| 15长沙矿冶 | 0.0066 | 0.0165 | 0.021 | 0.0293 | 0.0561 |
| 0.0068 | 0.0168 | 0.0209 | 0.0291 | 0.0557 |
| 0.0067 | 0.0164 | 0.0204 | 0.029 | 0.0552 |
| 0.0065 | 0.0165 | 0.0205 | 0.0289 | 0.0558 |
| 0.0069 | 0.0166 | 0.0209 | 0.0292 | 0.0559 |
| 0.0064 | 0.0162 | 0.0205 | 0.0291 | 0.0549 |
| 0.0066 | 0.0163 | 0.0207 | 0.0288 | 0.056 |
| 16河南豫光 | 0.0057 | 0.0165 | 0.0181 | 0.0293 | 0.0512 |
| 0.0061 | 0.0154 | 0.0186 | 0.0296 | 0.0512 |
| 0.0054 | 0.0163 | 0.0181 | 0.0297 | 0.0516 |
| 0.0054 | 0.0154 | 0.0188 | 0.0289 | 0.0529 |
| 0.0055 | 0.0164 | 0.0187 | 0.0289 | 0.0538 |
| 0.0053 | 0.0161 | 0.0186 | 0.0288 | 0.0530 |
| 0.0054 | 0.0163 | 0.0185 | 0.0297 | 0.0511 |
| 17北方铜业 | 0.0064 | 0.0159 | 0.0198 | 0.0308 | 0.0549 |
| 0.006 | 0.0158 | 0.0204 | 0.0302 | 0.0558 |
| 0.0056 | 0.0152 | 0.0203 | 0.0299 | 0.0541 |
| 0.0067 | 0.0151 | 0.0191 | 0.0304 | 0.0549 |
| 0.0062 | 0.016 | 0.0196 | 0.0294 | 0.0561 |
| 0.0065 | 0.0162 | 0.0198 | 0.0304 | 0.0544 |
| 0.0063 | 0.0154 | 0.0201 | 0.0296 | 0.0556 |

1.2 异常值判定（银元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表1-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表1-1中用“\*\*”标出）。

1.2.1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1-2、表1-3.

表1-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | 0.719 | -0.267 | -0.323 | -0.831 | -0.001 |
| 2广州院 | -0.740 | -0.954 | -0.980 | -2.114（\*） | -1.653 |
| 3金隆铜业 | 0.624 | -0.187 | -1.317 | 0.000 | -1.383 |
| 4中国有色 | 0.116 | -0.443 | -0.694 | -0.831 | -0.252 |
| 5贵州测试 | 0.846 | -0.395 | -0.020 | -0.554 | -0.095 |
| 6阳谷祥光 | -2.135（\*） | -0.060 | 0.401 | 0.249 | 0.998 |
| 7富民薪冶 | 1.670 | 2.943（\*\*） | 0.755 | 1.274 | 1.017 |
| 8铜陵有色 | 1.353 | -0.171 | -0.071 | -0.693 | 0.263 |
| 9金川集团 | 0.326 | 1.537 | 2.321（\*） | -0.416 | -1.521 |
| 10福建紫金 | -0.403 | 0.692 | -0.101 | 0.261 | 0.093 |
| 11广西中检 | 0.253 | 0.586 | 0.370 | -0.101 | 0.072 |
| 12山东恒邦 | -0.296 | -0.331 | 1.361 | 1.864 | 2.059（\*） |
| 13紫金铜业 | -0.359 | -0.523 | -0.997 | 1.569 | -0.026 |
| 14大冶有色 | -0.708 | -1.209 | -0.189 | 1.034 | 1.042 |
| 15长沙矿冶 | 0.687 | 0.052 | 1.024 | -0.508 | 0.395 |
| 16河南豫光 | -1.754 | -0.411 | -1.587 | -0.369 | -1.163 |
| 17北方铜业 | -0.201 | -0.858 | 0.047 | 0.166 | 0.156 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表1-2可看出实验室6（阳谷祥光）的水平1测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室7（富民薪冶）的水平2测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室9（金川集团）的水平3有一岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室2（广州院）水平4有一岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室12（山东恒邦）水平5有一岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

表1-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | 1.197 | 0.972 | 1.335 | 0.908 | 1.009 |
| 2广州院 | 0.000 | 0.807 | 0.000 | 1.179 | 1.324 |
| 3金隆铜业 | 1.418 | 2.152（\*\*） | 1.610（\*） | 2.323（\*\*） | 1.983（\*\*） |
| 4中国有色 | 1.192 | 0.627 | 0.984 | 0.855 | 1.080 |
| 5贵州测试 | 0.926 | 0.811 | 1.414 | 0.848 | 0.985 |
| 6阳谷祥光 | 1.534 | 0.650 | 1.002 | 0.977 | 0.909 |
| 7富民薪冶 | 0.629 |  | 0.526 | 0.455 | 0.137 |
| 8铜陵有色 | 0.677 | 2.409（\*\*） | 1.255 | 1.255 | 0.691 |
| 9金川集团 | 0.488 | 0.768 | 1.516（\*） | 1.148 | 1.934（\*\*） |
| 10福建紫金 | 1.166 | 0.552 | 0.862 | 0.944 | 0.900 |
| 11广西中检 | 1.217 | 0.843 | 0.513 | 0.728 | 0.340 |
| 12山东恒邦 | 0.847 | 0.830 | 1.531（\*） | 0.870 | 0.782 |
| 13紫金铜业 | 1.106 | 0.312 | 0.200 | 0.702 | 0.248 |
| 14大冶有色 | 1.114 | 0.336 | 0.616 | 0.860 | 0.690 |
| 15长沙矿冶 | 0.477 | 0.298 | 0.353 | 0.179 | 0.321 |
| 16河南豫光 | 0.766 | 0.702 | 0.415 | 0.419 | 0.795 |
| 17北方铜业 | 0.998 | 0.639 | 0.662 | 0.513 | 0.538 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表1-3可看出实验室3（金隆铜业）、实验室8（铜陵有色）的水平2测定结果为离群值用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室3（金隆铜业）、实验室9（金川集团）、实验室12（山东恒邦）水平3的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室3（金隆铜业）的水平4测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室3（金隆铜业）、实验室9（金川集团）的水平5的测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。

1.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表1-4，检验结果表明无异常值。

表1-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.00043 | 0.00064 | 0.00090 | 0.00087 | 0.00139 |
| 2广州院 | 0.0000 | 0.0005 | 0.0000 | 0.0011 | 0.0018 |
| 3金隆铜业 | 0.00051 |  | 0.00109 |  |  |
| 4中国有色 | 0.00043 | 0.00042 | 0.00066 | 0.00082 | 0.00149 |
| 5贵州测试 | 0.00033 | 0.00054 | 0.00095 | 0.00082 | 0.00136 |
| 6阳谷祥光 | 0.00055 | 0.00043 | 0.00068 | 0.00094 | 0.00125 |
| 7富民薪冶 | 0.00023 |  | 0.00035 | 0.00044 | 0.00019 |
| 8铜陵有色 | 0.00024 |  | 0.00085 | 0.00121 | 0.00095 |
| 9金川集团 | 0.00018 | 0.00051 | 0.00102 | 0.00110 |  |
| 10福建紫金 | 0.00042 | 0.00037 | 0.00058 | 0.00091 | 0.00124 |
| 11广西中检 | 0.00044 | 0.00056 | 0.00035 | 0.00070 | 0.00047 |
| 12山东恒邦 | 0.00031 | 0.00055 | 0.00103 | 0.00084 | 0.00108 |
| 13紫金铜业 | 0.00040 | 0.00021 | 0.00013 | 0.00068 | 0.00034 |
| 14大冶有色 | 0.00040 | 0.00022 | 0.00042 | 0.00083 | 0.00095 |
| 15长沙矿冶 | 0.00017 | 0.00020 | 0.00024 | 0.00017 | 0.00044 |
| 16河南豫光 | 0.00028 | 0.00046 | 0.00028 | 0.00040 | 0.00110 |
| 17北方铜业 | 0.00036 | 0.00042 | 0.00045 | 0.00049 | 0.00074 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.00055 | 0.00064 | 0.00109 | 0.00121 | 0.00183 |
| Smax平方 | | 0.000000 | 0.0000004 | 0.000001 | 0.000001 | 0.000003 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.000002 | 0.000003 | 0.000008 | 0.000011 | 0.000018 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.138 | 0.144 | 0.153 | 0.136 | 0.188 |

1.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，表1-5、表1-6为相应检验结果。一个离群观测值检验结果各实验室单元均值无为离群值。两个离群观测值检验结果表明水平2两个最大值实验室9（金川集团）、实验室10（福建紫金）为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

表1-5格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值Max | 0.0071 | 0.0178 | 0.0218 | 0.0327 | 0.0594 |
| 均值最小值Min | 0.0054 | 0.0153 | 0.0185 | 0.0266 | 0.0510 |
| Gmax | 1.670 | 2.486 | 2.321 | 1.805 | 2.065 |
| Gmin | 2.135 | 1.428 | 1.587 | 2.047 | 2.083 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。 | | | | | |

表1-6格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Sp-1,p平方 | 0.0000021 | 0.0000012 | 0.0000054 | 0.0000223 | 0.0000333 |
| S1,2平方 | 0.0000022 | 0.0000036 | 0.0000081 | 0.0000258 | 0.0000270 |
| Gp-1,p | 0.6583 | 0.2415（\*） | 0.4698 | 0.5698 | 0.5735 |
| G1,2 | 0.6827 | 0.7298 | 0.7105 | 0.6589 | 0.4645 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | | |

1.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表1-7。

表1-7 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 0.75 | 1.58 | 2.33 | 3.34 | 5.80 |
| T2 | 0.005 | 0.026 | 0.047 | 0.100 | 0.321 |
| T3 | 118 | 98 | 118 | 112 | 105 |
| T4 | 820 | 686 | 820 | 784 | 735 |
| T5 | 1.55E-05 | 2.02E-05 | 5.41E-05 | 7.51E-05 | 1.24E-04 |
| sr2 | 1.53E-07 | 2.40E-07 | 5.35E-07 | 7.82E-07 | 1.38E-06 |
| sL2 | 2.54E-07 | 2.76E-06 | 4.60E-06 | 5.85E-06 | 3.02E-06 |
| sR2 | 4.07E-07 | 3.00E-06 | 5.14E-06 | 6.64E-06 | 4.40E-06 |
| sr | 3.91E-04 | 4.90E-04 | 7.32E-04 | 8.84E-04 | 1.17E-03 |
| sR | 0.0006 | 0.0017 | 0.0023 | 0.0026 | 0.0021 |
| 平均值 | 0.0063 | 0.0162 | 0.0197 | 0.0298 | 0.0552 |
| r | 0.0011 | 0.0014 | 0.0021 | 0.0025 | 0.0033 |
| R | 0.0018 | 0.0049 | 0.0064 | 0.0073 | 0.0059 |

1. 数据及统计结果（As）

2.2各实验室的实验数据（As）

表2-1 数据及统计结果（砷）（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 4 | 1 | 16 | 15 | 6 |
| 1北矿检测 | 0.466 | 2.576 | 2.948 | 3.994 | 5.163 |
| 0.451 | 2.578 | 2.956 | 4.013 | 4.871 |
| 0.461 | 2.598 | 2.965 | 3.971 | 5.199 |
| 0.461 | 2.432 | 3.005 | 3.97 | 5.189 |
| 0.459 | 2.431 | 3.097 | 3.782 | 5.053 |
| 0.441 | 2.474 | 3.04 | 3.786 | 5.156 |
| 0.425 | 2.597 | 2.967 | 3.724 | 5.008 |
| 2广州院 | 0.628（\*\*） | 2.456 | 2.75（\*\*） | 3.765（\*\*） | 6.122（\*\*） |
| 0.633（\*\*） | 2.469 | 2.762（\*\*） | 3.673（\*\*） | 5.785（\*\*） |
| 0.626（\*\*） | 2.464 | 2.82（\*\*） | 3.689（\*\*） | 6.015（\*\*） |
| 0.64（\*\*） | 2.503 | 2.783（\*\*） | 2.694（\*\*） | 5.891（\*\*） |
| 0.678（\*\*） | 2.472 | 2.699（\*\*） | 3.125（\*\*） | 5.635（\*\*） |
| 0.619（\*\*） | 2.492 | 2.768（\*\*） | 3.451（\*\*） | 5.792（\*\*） |
| 0.637（\*\*） | 2.53 | 2.576（\*\*） | 3.658（\*\*） | 6.253（\*\*） |
| 3金隆铜业 | 0.466（\*\*） | 2.491 | 2.904 | 3.958 | 5.012 |
| 0.471（\*\*） | 2.384 | 3.01 | 4.022 | 5.127 |
| 0.436（\*\*） | 2.385 | 2.899 | 3.907 | 5.043 |
| 0.439（\*\*） | 2.486 | 3.041 | 4.059 | 5.173 |
| 0.433（\*\*） | 2.542 | 2.854 | 4.027 | 5.138 |
| 0.424（\*\*） | 2.577 | 2.829 | 3.894 | 5.131 |
| 0.415（\*\*） | 2.501 | 2.96 | 4.09 | 5.066 |
| 4中国有色 | 0.4560 | 2.504 | 2.972 | 3.81 | 5.12 |
| 0.4417 | 2.462 | 2.955 | 3.947 | 5.087 |
| 0.4590 | 2.566 | 3.022 | 4.021 | 4.988 |
| 0.4467 | 2.537 | 2.963 | 3.878 | 4.933 |
| 0.4309 | 2.583 | 2.912 | 3.793 | 4.908 |
| 0.4543 | 2.471 | 3.053 | 3.912 | 5.007 |
| 0.4650 | 2.508 | 2.925 | 3.785 | 5.082 |
| 5贵州测试 | 0.464 | 2.45 | 2.951 | 3.892 | 4.925 |
| 0.452 | 2.616 | 3.035 | 3.971 | 5.199 |
| 0.462 | 2.421 | 3.025 | 4.021 | 5.123 |
| 0.459 | 2.524 | 2.843（\*） | 3.898 | 4.892 |
| 0.439 | 2.598 | 3.044 | 4.011 | 5.212 |
| 0.448 | 2.455 | 3.03 | 3.698（\*） | 5.032 |
| 0.456 | 2.523 | 3.042 | 3.96 | 4.983 |
| 6阳谷祥光 | 0.356（\*\*） | 2.524 | 2.845 | 3.488（\*\*） | 5.006 |
| 0.388（\*\*） | 2.38 | 2.854 | 3.569（\*\*） | 5.285 |
| 0.362（\*\*） | 2.469 | 2.76 | 3.482（\*\*） | 5.271 |
| 0.405（\*\*） | 2.441 | 2.903 | 3.645（\*\*） | 5.017 |
| 0.402（\*\*） | 2.408 | 2.799 | 3.721（\*\*） | 4.998 |
| 0.396（\*\*） | 2.395 | 2.878 | 3.694（\*\*） | 5.069 |
| 0.407（\*\*） | 2.463 | 2.895 | 3.717（\*\*） | 5.008 |
| 7富民薪冶 | 0.511 | 2.385 | 3.066（\*\*） | 4.02 | 4.84 |
| 0.520 | 2.332 | 3.211（\*\*） | 3.952 | 5.031 |
| 0.508 | 2.436 | 3.095（\*\*） | 3.994 | 4.996 |
| 0.510 | 2.372 | 2.963（\*\*） | 3.971 | 4.856 |
| 0.507 | 2.452 | 2.922（\*\*） | 4.102 | 5.012 |
| 0.509 | 2.364 | 2.997（\*\*） | 3.853 | 5.156 |
| 0.512 | 2.301 | 2.982（\*\*） | 3.891 | 5.14 |
| 8铜陵有色 | 0.45 | 2.567 | 2.991 | 3.994 | 4.954 |
| 0.466 | 2.481 | 3.087 | 3.902 | 4.874 |
| 0.445 | 2.435 | 2.947 | 4.028 | 5.046 |
| 0.438 | 2.484 | 2.993 | 3.897 | 5.064 |
| 0.454 | 2.529 | 3.027 | 4.181 | 5.056 |
| 0.443 | 2.504 | 3.036 | 4.031 | 5.345 |
| 0.464 | 2.548 | 2.933 | 4.132 | 5.049 |
| 9金川集团 | 0.462 | 2.438 | 2.933 | 3.725 | 4.851 |
| 0.472 | 2.5 | 2.92 | 3.862 | 5.069 |
| 0.475 | 2.629 | 3.067 | 3.861 | 5.008 |
| 0.479 | 2.584 | 3.016 | 3.961 | 4.727 |
| 0.465 | 2.648 | 2.88 | 3.561 | 4.923 |
| 0.465 | 2.41 | 2.91 | 3.724 | 4.845 |
| 0.465 | 2.548 | 3.032 | 3.712 | 4.818 |
| 10福建紫金 | 0.425 | 2.451 | 2.990 | 3.826 | 5.075 |
| 0.424 | 2.463 | 2.899 | 3.950 | 4.958 |
| 0.416 | 2.426 | 2.985 | 3.952 | 4.873 |
| 0.453 | 2.602 | 2.834 | 4.151 | 5.074 |
| 0.439 | 2.471 | 2.916 | 3.981 | 4.952 |
| 0.457 | 2.576 | 2.908 | 4.002 | 5.109 |
| 0.449 | 2.460 | 2.877 | 3.907 | 5.037 |
| 11广西中检 | 0.474 | 2.492 | 2.87 | 3.837 | 5.153 |
| 0.467 | 2.549 | 2.868 | 3.914 | 5.083 |
| 0.457 | 2.481 | 3.026 | 3.857 | 5.04 |
| 0.466 | 2.496 | 3.033 | 3.905 | 5.076 |
| 0.459 | 2.531 | 2.899 | 3.886 | 5.007 |
| 0.461 | 2.474 | 3.018 | 3.815 | 5.106 |
| 0.469 | 2.488 | 2.966 | 3.924 | 5.013 |
| 12山东恒邦 | 0.461 | 2.586 | 2.946 | 3.845 | 5.199 |
| 0.484 | 2.626 | 2.935 | 3.929 | 5.098 |
| 0.494 | 2.588 | 2.934 | 4.033 | 5.018 |
| 0.494 | 2.584 | 2.917 | 3.971 | 5.378 |
| 0.509 | 2.694 | 2.918 | 3.884 | 4.966 |
| 0.506 | 2.67 | 2.911 | 3.879 | 5.179 |
| 0.498 | 2.686 | 2.915 | 4.056 | 5.094 |
| 13紫金铜业 | 0.504 | 2.532 | 2.963 | 3.989 | 5.198 |
| 0.505 | 2.525 | 2.956 | 4.015 | 5.393 |
| 0.516 | 2.473 | 2.999 | 3.952 | 5.365 |
| 0.506 | 2.605 | 2.964 | 4.075 | 5.323 |
| 0.499 | 2.553 | 3.001 | 3.994 | 5.223 |
| 0.502 | 2.567 | 2.978 | 4.021 | 5.263 |
| 0.501 | 2.535 | 2.982 | 3.897 | 5.312 |
| 14大冶有色 | 0.473 | 2.605 | 3.006 | 3.923 | 4.981 |
| 0.477 | 2.647 | 2.892 | 3.895 | 4.765 |
| 0.467 | 2.563 | 2.998 | 3.961 | 5.026 |
| 0.477 | 2.534 | 3.048 | 3.974 | 4.893 |
| 0.477 | 2.477 | 2.995 | 3.794 | 4.762 |
| 0.481 | 2.406 | 3.052 | 3.778 | 4.717 |
| 0.495 | 2.524 | 2.896 | 3.866 | 4.922 |
| 15长沙矿冶 | 0.482 | 2.597 | 2.991 | 3.758 | 5.164 |
| 0.472 | 2.588 | 2.995 | 3.885 | 5.056 |
| 0.468 | 2.592 | 2.996 | 3.889 | 5.167 |
| 0.459 | 2.581 | 2.994 | 3.94 | 5.064 |
| 0.469 | 2.578 | 3.005 | 3.976 | 5.194 |
| 0.485 | 2.588 | 3.002 | 3.789 | 5.073 |
| 0.457 | 2.576 | 2.997 | 3.768 | 5.095 |
| 16河南豫光 | 0.456 | 2.483 | 2.9107（\*\*） | 3.5113（\*\*） | 4.687 |
| 0.458 | 2.498 | 2.5733（\*\*） | 3.582（\*\*） | 4.669 |
| 0.453 | 2.525 | 2.6033（\*\*） | 3.588（\*\*） | 4.645 |
| 0.454 | 2.574 | 2.5527（\*\*） | 3.6（\*\*） | 4.687 |
| 0.456 | 2.473 | 2.5667（\*\*） | 3.6907（\*\*） | 4.615 |
| 0.457 | 2.527 | 2.608（\*\*） | 3.6907（\*\*） | 4.519 |
| 0.456 | 2.524 | 2.6033（\*\*） | 3.6733（\*\*） | 4.515 |
| 17北方铜业 | 0.399 | 2.326 | 2.91 | 3.921 | 4.965 |
| 0.402 | 2.354 | 2.965 | 3.869 | 4.897 |
| 0.403 | 2.33 | 2.934 | 3.875 | 4.912 |
| 0.412 | 2.341 | 2.956 | 3.952 | 4.969 |
| 0.404 | 2.404 | 2.947 | 3.787 | 5.005 |
| 0.411 | 2.401 | 2.962 | 3.962 | 4.981 |
| 0.409 | 2.369 | 2.947 | 3.885 | 4.975 |

2.2 异常值判定（砷元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表2-1中用“\*”标出）），舍弃离群值表2-1中用“\*\*”标出）。

2.2.1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2-2、表2-3.

表2-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | -0.307 | 0.358 | 0.646 | 0.229 | 0.056 |
| 2广州院 | 3.160（\*\*） | -0.292 | -1.863 | -2.637（\*\*） | 3.255（\*\*） |
| 3金隆铜业 | -0.521 | -0.335 | -0.017 | 0.875 | 0.084 |
| 4中国有色 | -0.335 | 0.239 | 0.403 | 0.145 | -0.225 |
| 5贵州测试 | -0.265 | 0.144 | 0.635 | 0.419 | -0.093 |
| 6阳谷祥光 | -1.505 | -0.955 | -0.793 | -1.502 | 0.064 |
| 7富民薪冶 | 0.797 | -1.903（\*） | 1.002 | 0.718 | -0.276 |
| 8铜陵有色 | -0.318 | 0.059 | 0.696 | 1.062 | -0.081 |
| 9金川集团 | 0.011 | 0.512 | 0.343 | -0.521 | -0.708 |
| 10福建紫金 | -0.575 | -0.155 | -0.141 | 0.707 | -0.250 |
| 11广西中检 | -0.069 | -0.021 | 0.235 | 0.137 | -0.032 |
| 12山东恒邦 | 0.447 | 1.978（\*） | -0.046 | 0.551 | 0.216 |
| 13紫金铜业 | 0.679 | 0.583 | 0.460 | 0.862 | 0.842 |
| 14大冶有色 | 0.182 | 0.510 | 0.521 | 0.185 | -0.803 |
| 15长沙矿冶 | 0.035 | 1.255 | 0.649 | 0.018 | 0.151 |
| 16河南豫光 | -0.241 | 0.179 | -2.883（\*\*） | -1.484 | -1.748 |
| 17北方铜业 | -1.173 | -2.157（\*） | 0.154 | 0.239 | -0.455 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表2-2可看出实验室2（广州院）的水平1、水平4和水平5测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室7（富民薪冶）、实验室12（山东恒邦）、实验室17（北方铜业）的水平2测定结果为1岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室16（河南豫光）的水平3测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。

表2-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | 1.259 | 1.379 | 0.937 | 1.394 | 1.222 |
| 2广州院 |  | 0.465 | 1.367 |  |  |
| 3金隆铜业 | 1.803（\*\*） | 1.302 | 1.351 | 0.864 | 0.593 |
| 4中国有色 | 1.006 | 0.813 | 0.864 | 1.012 | 0.822 |
| 5贵州测试 | 0.759 | 1.337 | 1.279 | 1.265 | 1.301 |
| 6阳谷祥光 | 1.813 | 0.892 | 0.895 | 1.189 | 1.298 |
| 7富民薪冶 | 0.376 | 0.952 | 1.683（\*\*） | 0.943 | 1.248 |
| 8铜陵有色 | 0.920 | 0.802 | 0.913 | 1.221 | 1.474（\*） |
| 9金川集团 | 0.552 | 1.632（\*） | 1.229 | 1.510（\*） | 1.186 |
| 10福建紫金 | 1.390 | 1.208 | 0.962 | 1.139 | 0.865 |
| 11广西中检 | 0.523 | 0.493 | 1.275 | 0.474 | 0.531 |
| 12山东恒邦 | 1.399 | 0.878 | 0.225 | 0.923 | 1.373 |
| 13紫金铜业 | 0.481 | 0.724 | 0.304 | 0.642 | 0.730 |
| 14大冶有色 | 0.750 | 1.423 | 1.123 | 0.879 | 1.211 |
| 15长沙矿冶 | 0.917 | 0.137 | 0.083 | 0.994 | 0.578 |
| 16河南豫光 | 0.142 | 0.603 |  | 0.775 | 0.752 |
| 17北方铜业 | 0.431 | 0.570 | 0.325 | 0.681 | 0.393 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表1-3可看出实验室3（金隆铜业）的水平1测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室9（金川集团）、2的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室7（富民薪冶）的水平3测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室9（实验室9（金川集团）的水平4测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室8（铜陵有色）的水平5测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

1.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表2-4，检验结果表明实验室6（阳谷祥光）水平1的测定结果为离群值离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。继续对剩余数据进行柯克伦检验，结果见表2-5，结果无异常值。

表2-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.014 | 0.077 | 0.055 | 0.122 | 0.121 |
| 2广州院 |  | 0.026 | 0.080 |  |  |
| 3金隆铜业 |  | 0.073 | 0.079 | 0.075 | 0.059 |
| 4中国有色 | 0.012 | 0.046 | 0.050 | 0.088 | 0.081 |
| 5贵州测试 | 0.009 | 0.075 | 0.075 | 0.110 | 0.129 |
| 6阳谷祥光 | 0.021（\*\*） | 0.050 | 0.052 | 0.104 | 0.128 |
| 7富民薪冶 | 0.004 | 0.053 |  | 0.082 | 0.123 |
| 8铜陵有色 | 0.011 | 0.045 | 0.053 | 0.107 | 0.146 |
| 9金川集团 | 0.006 | 0.092 | 0.072 | 0.132 | 0.117 |
| 10福建紫金 | 0.016 | 0.068 | 0.056 | 0.100 | 0.085 |
| 11广西中检 | 0.006 | 0.028 | 0.074 | 0.041 | 0.052 |
| 12山东恒邦 | 0.016 | 0.049 | 0.013 | 0.081 | 0.136 |
| 13紫金铜业 | 0.006 | 0.041 | 0.018 | 0.056 | 0.072 |
| 14大冶有色 | 0.009 | 0.080 | 0.065 | 0.077 | 0.120 |
| 15长沙矿冶 | 0.011 | 0.008 | 0.005 | 0.087 | 0.057 |
| 16河南豫光 | 0.002 | 0.034 |  | 0.068 | 0.074 |
| 17北方铜业 | 0.005 | 0.032 | 0.019 | 0.059 | 0.039 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.02086 | 0.09166 | 0.07971 | 0.13189 | 0.14564 |
| Smax平方 | | 0.0004350 | 0.0084022 | 0.0063541 | 0.0173959 | 0.0212100 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.0018200 | 0.0536374 | 0.0481530 | 0.1297033 | 0.1659647 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.239 | 0.157 | 0.132 | 0.134 | 0.128 |

表2-5柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.014 | 0.077 | 0.055 | 0.122 | 0.121 |
| 2广州院 |  | 0.026 | 0.080 |  |  |
| 3金隆铜业 |  | 0.073 | 0.079 | 0.075 | 0.059 |
| 4中国有色 | 0.012 | 0.046 | 0.050 | 0.088 | 0.081 |
| 5贵州测试 | 0.009 | 0.075 | 0.075 | 0.110 | 0.129 |
| 6阳谷祥光 |  | 0.050 | 0.052 | 0.104 | 0.128 |
| 7富民薪冶 | 0.004 | 0.053 |  | 0.082 | 0.123 |
| 8铜陵有色 | 0.011 | 0.045 | 0.053 | 0.107 | 0.146 |
| 9金川集团 | 0.006 | 0.092 | 0.072 | 0.132 | 0.117 |
| 10福建紫金 | 0.016 | 0.068 | 0.056 | 0.100 | 0.085 |
| 11广西中检 | 0.006 | 0.028 | 0.074 | 0.041 | 0.052 |
| 12山东恒邦 | 0.016 | 0.049 | 0.013 | 0.081 | 0.136 |
| 13紫金铜业 | 0.006 | 0.041 | 0.018 | 0.056 | 0.072 |
| 14大冶有色 | 0.009 | 0.080 | 0.065 | 0.077 | 0.120 |
| 15长沙矿冶 | 0.011 | 0.008 | 0.005 | 0.087 | 0.057 |
| 16河南豫光 | 0.002 | 0.034 |  | 0.068 | 0.074 |
| 17北方铜业 | 0.005 | 0.032 | 0.019 | 0.059 | 0.039 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.01609 | 0.09166 | 0.07971 | 0.13189 | 0.14564 |
| Smax平方 | | 0.0002589 | 0.0084022 | 0.0063541 | 0.0173959 | 0.0212100 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.0013850 | 0.0536374 | 0.0481530 | 0.1297033 | 0.1659647 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.187 | 0.157 | 0.132 | 0.134 | 0.128 |

2.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，表2-6、表2-7，表2-8，表2-9为相应检验结果。

表2-6格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值Max | 0.5110 | 2.6334 | 3.0020 | 4.0236 | 5.2967 |
| 均值最小值Min | 0.4057 | 2.3607 | 2.7369 | 3.6166 | 4.6194 |
| Gmax | 1.720 | 1.978 | 0.840 | 1.184 | 1.859 |
| Gmin | 2.141 | 2.157 | 2.929（\*\*） | 2.201 | 2.747 （\*） |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | | |

一个离群观测值检验结果表明实验室2（广州院）水平3测定结果为离群值，予以舍弃。实验室16（河南豫光）的水平5为岐离值，予以保留。舍弃离群值后继续做一个离群观测值检验，结果见表2-7，结果实验室6（阳谷祥光）水平3，实验室16（河南豫光）水平5为岐离值，予以保留。

表2-7格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值Max | 0.5110 | 2.6334 | 3.0020 | 4.0236 | 5.2967 |
| 均值最小值Min | 0.4057 | 2.3607 | 2.8477 | 3.6166 | 4.6194 |
| Gmax | 1.720 | 1.978 | 1.037 | 1.184 | 1.859 |
| Gmin | 2.141 | 2.157 | 2.568（\*） | 2.201 | 2.747（\*） |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | | |

两个离群观测值检验结果表明：水平4两个最小值即实验室6（阳谷祥光）、实验室16（河南豫光）为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；水平5有两个最小值即实验室14（大冶有色）、实验室16（河南豫光）为岐离值（用单星号（\*）标出）予以保留。

表2-8格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Sp-1,p平方 | 0.00518 | 0.03232 | 0.01970 | 0.17933 | 0.22715 |
| S1,2平方 | 0.00497 | 0.04750 | 0.00801 | 0.05858 | 0.11418 |
| Gp-1,p | 0.5359 | 0.4645 | 0.8271 | 0.8267 | 0.7002 |
| G1,2 | 0.5135 | 0.6826 | 0.3363 | 0.2700（\*\*） | 0.3520（\*） |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | | |

舍弃离群值后继续做检验，结果见表2-9，结果表明除岐离值外无离群值。

表2-9格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Sp-1,p平方 | 0.0051823 | 0.0323242 | 0.0196964 | 0.0392748 | 0.2271493 |
| S1,2平方 | 0.0049656 | 0.0475015 | 0.0080093 | 0.0298046 | 0.1141821 |
| Gp-1,p | 0.5359 | 0.4645 | 0.8271 | 0.6705 | 0.7002 |
| G1,2 | 0.5135 | 0.6826 | 0.3363 | 0.5088 | 0.3520（\*） |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | | |

2.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表2-10。

表2-10 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 45.48 | 297.85 | 289.85 | 384.04 | 562.62 |
| T2 | 21.175 | 745.995 | 857.424 | 1505.403 | 2828.515 |
| T3 | 98 | 119 | 98 | 98 | 112 |
| T4 | 686 | 833 | 686 | 686 | 784 |
| T5 | 9.69E-03 | 3.75E-01 | 2.93E-01 | 8.00E-01 | 1.16E+00 |
| sr2 | 1.15E-04 | 3.68E-03 | 3.48E-03 | 9.53E-03 | 1.21E-02 |
| sL2 | 7.27E-04 | 3.82E-03 | 1.33E-03 | 3.14E-03 | 1.99E-02 |
| sR2 | 8.43E-04 | 7.50E-03 | 4.82E-03 | 1.27E-02 | 3.20E-02 |
| sr | 1.07E-02 | 6.07E-02 | 5.90E-02 | 9.76E-02 | 1.10E-01 |
| sR | 0.0290 | 0.0866 | 0.0694 | 0.1126 | 0.1789 |
| 平均值 | 0.46 | 2.50 | 2.96 | 3.92 | 5.02 |
| r | 0.03 | 0.17 | 0.17 | 0.28 | 0.31 |
| R | 0.08 | 0.25 | 0.20 | 0.32 | 0.51 |

1. 数据及统计结果（Bi）

3.1各实验室的实验数据（Bi）

表3-1 数据及统计结果（铋）（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 4 | 6 | 8 | 2 | 16 |
| 1北矿检测 | 0.102 | 0.605 | 0.882 | 3.458 | 4.60 |
| 0.104 | 0.571 | 0.992 | 3.522 | 4.477 |
| 0.106 | 0.610 | 0.958 | 3.463 | 4.335 |
| 0.103 | 0.623 | 0.946 | 3.522 | 4.450 |
| 0.100 | 0.614 | 0.921 | 3.411 | 4.571 |
| 0.094 | 0.630 | 0.893 | 3.402 | 4.561 |
| 0.099 | 0.650 | 0.910 | 3.52 | 4.67 |
| 2广州院 | 0.144（\*\*） | 0.648 | 0.756（\*\*） | 2.785（\*\*） | 3.799（\*\*） |
| 0.132（\*\*） | 0.632 | 0.738（\*\*） | 2.602（\*\*） | 3.87（\*\*） |
| 0.138（\*\*） | 0.665 | 0.727（\*\*） | 2.576（\*\*） | 4.024（\*\*） |
| 0.126（\*\*） | 0.678 | 0.74（\*\*） | 2.498（\*\*） | 4.195（\*\*） |
| 0.14（\*\*） | 0.63 | 0.795（\*\*） | 2.775（\*\*） | 3.754（\*\*） |
| 0.132（\*\*） | 0.618 | 0.789（\*\*） | 2.612（\*\*） | 3.363（\*\*） |
| 0.117（\*\*） | 0.627 | 0.812（\*\*） | 2.954（\*\*） | 3.742（\*\*） |
| 3金隆铜业 | 0.107（\*\*） | 0.618（\*\*） | 0.867 | 3.688（\*\*） | 4.276 |
| 0.117（\*\*） | 0.665（\*\*） | 0.865 | 3.495（\*\*） | 4.374 |
| 0.113（\*\*） | 0.679（\*\*） | 0.927 | 3.556（\*\*） | 4.383 |
| 0.112（\*\*） | 0.718（\*\*） | 0.948 | 3.447（\*\*） | 4.685 |
| 0.115（\*\*） | 0.665（\*\*） | 0.875 | 3.743（\*\*） | 4.454 |
| 0.114（\*\*） | 0.679（\*\*） | 0.955 | 3.637（\*\*） | 4.434 |
| 0.1（\*\*） | 0.682（\*\*） | 0.904 | 3.68（\*\*） | 4.295 |
| 4中国有色 | 0.1038 | 0.6468 | 0.9645 | 3.467 | 4.555 |
| 0.1041 | 0.6033 | 0.9133 | 3.500 | 4.61 |
| 0.1057 | 0.6169 | 0.8816 | 3.472 | 4.618 |
| 0.0972 | 0.6186 | 0.9083 | 3.513 | 4.527 |
| 0.0994 | 0.5782 | 0.9022 | 3.410 | 4.481 |
| 0.0965 | 0.616 | 0.959 | 3.449 | 4.504 |
| 0.1006 | 0.592 | 0.9257 | 3.522 | 4.383 |
| 5贵州测试 | 0.095 | 0.588 | 0.885 | 3.555 | 4.412 |
| 0.105 | 0.624 | 0.933 | 3.353 | 4.459 |
| 0.099 | 0.605 | 0.951 | 3.487 | 4.517 |
| 0.108 | 0.608 | 0.921 | 3.472 | 4.608 |
| 0.097 | 0.598 | 0.899 | 3.514 | 4.508 |
| 0.097 | 0.614 | 0.936 | 3.489 | 4.689 |
| 0.101 | 0.603 | 0.968 | 3.453 | 4.477 |
| 6阳谷祥光 | 0.107 | 0.628 | 0.875 | 3.444 | 4.506 |
| 0.106 | 0.644 | 0.807 | 3.341 | 4.506 |
| 0.106 | 0.641 | 0.861 | 3.578 | 4.513 |
| 0.101 | 0.617 | 0.861 | 3.397 | 4.484 |
| 0.108 | 0.658 | 0.892 | 3.412 | 4.412 |
| 0.105 | 0.651 | 0.883 | 3.446 | 4.518 |
| 0.102 | 0.634 | 0.859 | 3.485 | 4.581 |
| 7富民薪冶 | 0.102 | 0.675 | 0.996 | 3.599 | 4.608 |
| 0.104 | 0.707 | 0.988 | 3.511 | 4.685 |
| 0.101 | 0.688 | 1.006 | 3.587 | 4.512 |
| 0.102 | 0.669 | 0.975 | 3.486 | 4.492 |
| 0.102 | 0.67 | 0.986 | 3.678 | 4.612 |
| 0.101 | 0.682 | 0.965 | 3.474 | 4.501 |
| 0.103 | 0.706 | 0.942 | 3.626 | 4.485 |
| 8铜陵有色 | 0.107 | 0.638 | 0.936 | 3.727 | 4.563 |
| 0.098 | 0.622 | 0.961 | 3.705 | 4.559 |
| 0.1 | 0.591 | 0.96 | 3.582 | 4.598 |
| 0.102 | 0.617 | 0.905 | 3.624 | 4.394 |
| 0.098 | 0.624 | 0.905 | 3.547 | 4.618 |
| 0.096 | 0.607 | 0.915 | 3.574 | 4.444 |
| 0.099 | 0.625 | 0.921 | 3.553 | 4.63 |
| 9金川集团 | 0.103 | 0.602 | 0.897 | 3.518 | 4.5 |
| 0.114 | 0.612 | 0.942 | 3.508 | 4.572 |
| 0.101 | 0.593 | 0.937 | 3.61 | 4.667 |
| 0.105 | 0.6 | 0.942 | 3.647 | 4.662 |
| 0.105 | 0.65 | 0.951 | 3.63 | 4.423 |
| 0.107 | 0.623 | 0.934 | 3.55 | 4.297 |
| 0.102 | 0.6 | 0.851 | 3.572 | 4.462 |
| 10福建紫金 | 0.099 | 0.595 | 0.878 | 3.511 | 4.506 |
| 0.100 | 0.628 | 0.865 | 3.383 | 4.445 |
| 0.098 | 0.626 | 0.882 | 3.547 | 4.472 |
| 0.097 | 0.602 | 0.849 | 3.572 | 4.288 |
| 0.091 | 0.595 | 0.895 | 3.463 | 4.519 |
| 0.098 | 0.602 | 0.877 | 3.406 | 4.409 |
| 0.096 | 0.609 | 0.871 | 3.422 | 4.475 |
| 11广西中检 | 0.099 | 0.627 | 0.898 | 3.592 | 4.478 |
| 0.097 | 0.622 | 0.898 | 3.518 | 4.397 |
| 0.098 | 0.625 | 0.906 | 3.527 | 4.411 |
| 0.097 | 0.617 | 0.906 | 3.59 | 4.404 |
| 0.1 | 0.631 | 0.921 | 3.456 | 4.558 |
| 0.102 | 0.632 | 0.924 | 3.467 | 4.415 |
| 0.102 | 0.62 | 0.918 | 3.416 | 4.365 |
| 12山东恒邦 | 0.09 | 0.668 | 0.907 | 3.613 | 4.301（\*\*） |
| 0.091 | 0.658 | 0.988 | 3.557 | 4.324（\*\*） |
| 0.09 | 0.651 | 0.884 | 3.533 | 4.222（\*\*） |
| 0.093 | 0.663 | 0.932 | 3.501 | 4.416（\*\*） |
| 0.092 | 0.664 | 0.895 | 3.547 | 4.312（\*\*） |
| 0.092 | 0.656 | 0.92 | 3.58 | 4.324（\*\*） |
| 0.092 | 0.661 | 0.878 | 3.649 | 4.386（\*\*） |
| 13紫金铜业 | 0.107 | 0.666 | 0.862 | 3.531 | 4.217（\*\*） |
| 0.112 | 0.683 | 0.88 | 3.532 | 4.266（\*\*） |
| 0.114 | 0.682 | 0.875 | 3.539 | 4.33（\*\*） |
| 0.11 | 0.68 | 0.88 | 3.534 | 4.279（\*\*） |
| 0.107 | 0.672 | 0.89 | 3.529 | 4.31（\*\*） |
| 0.109 | 0.669 | 0.885 | 3.52 | 4.298（\*\*） |
| 0.11 | 0.68 | 0.893 | 3.518 | 4.289（\*\*） |
| 14大冶有色 | 0.089 | 0.687 | 0.903 | 3.75 | 4.471 |
| 0.0911 | 0.689 | 0.977 | 3.639 | 4.473 |
| 0.0919 | 0.677 | 0.898 | 3.663 | 4.665 |
| 0.0949 | 0.674 | 0.895 | 3.6 | 4.549 |
| 0.101 | 0.673 | 0.928 | 3.554 | 4.655 |
| 0.0949 | 0.701 | 0.907 | 3.624 | 4.522 |
| 0.0926 | 0.691 | 0.955 | 3.584 | 4.581 |
| 15长沙矿冶 | 0.105 | 0.644 | 0.894 | 3.541 | 4.523 |
| 0.108 | 0.63 | 0.896 | 3.549 | 4.533 |
| 0.106 | 0.632 | 0.888 | 3.561 | 4.51 |
| 0.107 | 0.627 | 0.899 | 3.542 | 4.508 |
| 0.102 | 0.638 | 0.911 | 3.538 | 4.498 |
| 0.106 | 0.615 | 0.898 | 3.544 | 4.482 |
| 0.108 | 0.64 | 0.909 | 3.534 | 4.491 |
| 16河南豫光 | 0.101 | 0.617 | 0.929 | 3.703 | 4.513 |
| 0.103 | 0.620 | 0.927 | 3.710 | 4.567 |
| 0.110 | 0.615 | 0.912 | 3.627 | 4.573 |
| 0.110 | 0.609 | 0.935 | 3.673 | 4.515 |
| 0.105 | 0.621 | 0.926 | 3.711 | 4.467 |
| 0.108 | 0.618 | 0.937 | 3.581 | 4.557 |
| 0.105 | 0.619 | 0.930 | 3.672 | 4.587 |
| 17北方铜业 | 0.111 | 0.682 | 0.888 | 3.6 | 4.384 |
| 0.113 | 0.676 | 0.9 | 3.638 | 4.396 |
| 0.115 | 0.68 | 0.935 | 3.616 | 4.471 |
| 0.109 | 0.665 | 0.957 | 3.568 | 4.612 |
| 0.11 | 0.682 | 0.942 | 3.605 | 4.457 |
| 0.109 | 0.681 | 0.926 | 3.641 | 4.598 |
| 0.113 | 0.678 | 0.941 | 3.629 | 4.627 |

3.2 异常值判定（铋元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表3-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表3-1中用“\*\*”标出）。

3.2.1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3-2、表3-3.

表3-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | -0.344 | -0.852 | 0.512 | -0.119 | 0.453 |
| 2广州院 | 3.006（\*\*） | 0.088 | -3.135（\*\*） | -3.699（\*\*） | -3.485（\*\*） |
| 3金隆铜业 | 0.784 | 1.090 | -0.001 | 0.499 | -0.158 |
| 4中国有色 | -0.355 | -1.002 | 0.361 | -0.096 | 0.465 |
| 5贵州测试 | -0.441 | -1.155 | 0.483 | -0.102 | 0.458 |
| 6阳谷祥光 | 0.091 | -0.033 | -0.966 | -0.246 | 0.338 |
| 7富民薪冶 | -0.231 | 1.528 | 1.646 | 0.313 | 0.639 |
| 8铜陵有色 | -0.473 | -0.750 | 0.515 | 0.542 | 0.567 |
| 9金川集团 | 0.123 | -0.962 | 0.359 | 0.361 | 0.389 |
| 10福建紫金 | -0.811 | -1.076 | -0.713 | -0.115 | 0.013 |
| 11广西中检 | -0.554 | -0.510 | 0.095 | 0.056 | -0.056 |
| 12山东恒邦 | -1.440 | 0.680 | 0.200 | 0.326 | -0.651 |
| 13紫金铜业 | 0.639 | 1.215 | -0.561 | 0.145 | -0.888 |
| 14大冶有色 | -1.192 | 1.504 | 0.388 | 0.608 | 0.655 |
| 15长沙矿冶 | 0.204 | -0.259 | -0.147 | 0.214 | 0.358 |
| 16河南豫光 | 0.178 | -0.780 | 0.492 | 0.780 | 0.546 |
| 17北方铜业 | 0.816 | 1.273 | 0.471 | 0.532 | 0.358 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表3-2可看出实验室2（广州院）的水平1、水平3、水平4和水平5测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。

表3-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | 1.165 | 1.553（\*） | 1.456（\*） | 0.852 | 1.307 |
| 2广州院 |  | 1.400 |  |  |  |
| 3金隆铜业 | 1.723（\*\*） | 1.896（\*\*） | 1.435（\*） | 1.796（\*\*） | 1.601（\*） |
| 4中国有色 | 1.061 | 1.397 | 1.134 | 0.643 | 0.952 |
| 5贵州测试 | 1.397 | 0.730 | 1.079 | 1.029 | 1.111 |
| 6阳谷祥光 | 0.765 | 0.886 | 1.033 | 1.225 | 0.589 |
| 7富民薪冶 | 0.317 | 1.014 | 0.800 | 1.262 | 0.918 |
| 8铜陵有色 | 1.068 | 0.955 | 0.900 | 1.196 | 1.061 |
| 9金川集团 | 1.288 | 1.249 | 1.343 | 0.893 | 1.570（\*） |
| 10福建紫金 | 0.894 | 0.894 | 0.541 | 1.194 | 0.920 |
| 11广西中检 | 0.633 | 0.355 | 0.406 | 1.101 | 0.762 |
| 12山东恒邦 | 0.336 | 0.359 | 1.408 | 0.820 | 0.734 |
| 13紫金铜业 | 0.754 | 0.436 | 0.388 | 0.123 | 0.425 |
| 14大冶有色 | 1.144 | 0.657 | 1.190 | 1.045 | 0.930 |
| 15长沙矿冶 | 0.617 | 0.615 | 0.306 | 0.144 | 0.209 |
| 16河南豫光 | 1.038 | 0.261 | 0.311 | 0.799 | 0.502 |
| 17北方铜业 | 0.681 | 0.383 | 0.924 | 0.419 | 1.224 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表3-3可看出实验室3（金隆铜业）的水平1、水平2和水平4测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；水平3和水平5测定结果为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室1（北矿检测）的水平2和水平3为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室9（金川集团）的水平5的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

3.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表3-4，检验结果表明无异常值。

表3-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.004 | 0.024 | 0.039 | 0.052 | 0.111 |
| 2广州院 |  | 0.022 |  |  |  |
| 3金隆铜业 |  |  | 0.038 |  | 0.136 |
| 4中国有色 | 0.004 | 0.022 | 0.030 | 0.039 | 0.081 |
| 5贵州测试 | 0.005 | 0.011 | 0.029 | 0.063 | 0.094 |
| 6阳谷祥光 | 0.003 | 0.014 | 0.028 | 0.075 | 0.050 |
| 7富民薪冶 | 0.001 | 0.016 | 0.021 | 0.077 | 0.078 |
| 8铜陵有色 | 0.004 | 0.015 | 0.024 | 0.073 | 0.090 |
| 9金川集团 | 0.004 | 0.020 | 0.036 | 0.054 | 0.133 |
| 10福建紫金 | 0.003 | 0.014 | 0.014 | 0.073 | 0.078 |
| 11广西中检 | 0.002 | 0.006 | 0.011 | 0.067 | 0.065 |
| 12山东恒邦 | 0.001 | 0.006 | 0.037 | 0.050 | 0.062 |
| 13紫金铜业 | 0.003 | 0.007 | 0.010 | 0.008 | 0.036 |
| 14大冶有色 | 0.004 | 0.010 | 0.032 | 0.064 | 0.079 |
| 15长沙矿冶 | 0.002 | 0.010 | 0.008 | 0.009 | 0.018 |
| 16河南豫光 | 0.004 | 0.004 | 0.008 | 0.049 | 0.043 |
| 17北方铜业 | 0.002 | 0.006 | 0.025 | 0.026 | 0.104 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.00472 | 0.02441 | 0.03879 | 0.07699 | 0.13614 |
| Smax平方 | | 0.0000222 | 0.0005959 | 0.0015048 | 0.0059271 | 0.0185343 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.0001485 | 0.0033123 | 0.0113538 | 0.0475247 | 0.1156834 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.150 | 0.180 | 0.133 | 0.125 | 0.160 |

3.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，一个离群观测值检验结果见表3-5，结果表明各实验室无异常值。

表3-5格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值Max | 0.1114 | 0.6853 | 0.9797 | 3.6681 | 4.5594 |
| 均值最小值Min | 0.0914 | 0.6057 | 0.8626 | 3.4433 | 4.2841 |
| Gmax | 1.723 | 1.611 | 2.382 | 1.801 | 0.964 |
| Gmin | 1.914 | 1.097 | 1.909 | 1.460 | 2.436 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | | |

两个离群观测值检验见表3-6，结果表明：水平5有一离群值，为两个最小值，即实验室12(山东恒邦）、实验室13（紫金铜业）水平，予以舍弃。舍弃后继续做检验，结果见表3-7，结果表明无异常值。

表3-6格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Sp-1,p平方 | 0.00025 | 0.00791 | 0.00629 | 0.04022 | 0.08496 |
| S1,2平方 | 0.00022 | 0.01116 | 0.00619 | 0.04881 | 0.02655 |
| Gp-1,p | 0.5855 | 0.6107 | 0.5630 | 0.6043 | 0.8639 |
| G1,2 | 0.5101 | 0.8612 | 0.5534 | 0.7333 | 0.2699（\*\*） |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | | |

表3-7格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Sp-1,p平方 | 0.0002479 | 0.0079143 | 0.0062938 | 0.0402226 | 0.0203867 |
| S1,2平方 | 0.0002160 | 0.0111614 | 0.0061861 | 0.0488096 | 0.1352598 |
| Gp-1,p | 0.5855 | 0.6107 | 0.5630 | 0.6043 | 0.7680 |
| G1,2 | 0.5101 | 0.8612 | 0.5534 | 0.7333 | 5.0954 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | | |

3.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表3-8。

表3-8 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 10.71 | 71.45 | 102.44 | 372.11 | 441.64 |
| T2 | 1.094 | 45.672 | 93.781 | 1319.220 | 1990.486 |
| T3 | 105 | 112 | 112 | 105 | 98 |
| T4 | 735 | 784 | 784 | 735 | 686 |
| T5 | 1.04E-03 | 2.32E-02 | 7.95E-02 | 3.33E-01 | 7.73E-01 |
| sr2 | 1.16E-05 | 2.42E-04 | 8.28E-04 | 3.70E-03 | 9.21E-03 |
| sL2 | 2.86E-05 | 8.29E-04 | 6.27E-04 | 4.23E-03 | 7.27E-04 |
| sR2 | 4.01E-05 | 1.07E-03 | 1.45E-03 | 7.92E-03 | 9.93E-03 |
| sr | 3.40E-03 | 1.55E-02 | 2.88E-02 | 6.08E-02 | 9.60E-02 |
| sR | 0.0063 | 0.0327 | 0.0381 | 0.0890 | 0.0997 |
| 平均值 | 0.10 | 0.64 | 0.91 | 3.54 | 4.51 |
| r | 0.010 | 0.044 | 0.08 | 0.17 | 0.27 |
| R | 0.018 | 0.093 | 0.11 | 0.25 | 0.28 |

1. 数据及统计结果（Ca）

4.1各实验室的实验数据（Ca）

表4-1 数据及统计结果（钙）（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 4 | 10 | 7 | 8 |
| 1北矿检测 | 0.097 | 0.415 | 0.793 | 1.064 | 1.638 |
| 0.101 | 0.407 | 0.77 | 0.988 | 1.629 |
| 0.100 | 0.439 | 0.793 | 0.955 | 1.76 |
| 0.095 | 0.405 | 0.844 | 0.98 | 1.676 |
| 0.105 | 0.398 | 0.816 | 1.074 | 1.704 |
| 0.098 | 0.403 | 0.819 | 1.013 | 1.813 |
| 0.100 | 0.384 | 0.752 | 0.984 | 1.711 |
| 2广州院 | 0.115(\*\*) | 0.359 | 0.756 | 1.198(\*\*) | 1.53 |
| 0.11(\*\*) | 0.364 | 0.775 | 1.267(\*\*) | 1.521 |
| 0.123(\*\*) | 0.378 | 0.795 | 1.251(\*\*) | 1.597 |
| 0.102(\*\*) | 0.369 | 0.811 | 1.2(\*\*) | 1.564 |
| 0.125(\*\*) | 0.401 | 0.796 | 1.057(\*\*) | 1.607 |
| 0.097(\*\*) | 0.383 | 0.808 | 1.117(\*\*) | 1.589 |
| 0.107(\*\*) | 0.391 | 0.827 | 1.015(\*\*) | 1.612 |
| 3金隆铜业 | 0.1 | 0.423 | 0.815 | 1.004 | 1.651（\*\*） |
| 0.098 | 0.434 | 0.796 | 1.039 | 1.845（\*\*） |
| 0.088 | 0.426 | 0.824 | 1.041 | 1.931（\*\*） |
| 0.100 | 0.419 | 0.788 | 1.184 | 1.835（\*\*） |
| 0.095 | 0.463 | 0.796 | 1.068 | 1.661（\*\*） |
| 0.105 | 0.428 | 0.836 | 1.177 | 1.733（\*\*） |
| 0.096 | 0.444 | 0.801 | 1.094 | 1.734（\*\*） |
| 4中国有色 | 0.0958 | 0.4008 | 0.7778 | 1.026 | 1.756 |
| 0.1007 | 0.4156 | 0.8204 | 1.015 | 1.657 |
| 0.0999 | 0.412 | 0.7949 | 1.041 | 1.695 |
| 0.1038 | 0.3927 | 0.8334 | 0.993 | 1.801 |
| 0.0972 | 0.4031 | 0.7717 | 1.008 | 1.72 |
| 0.1005 | 0.3853 | 0.7929 | 1.005 | 1.784 |
| 0.0988 | 0.4268 | 0.7619 | 1.018 | 1.71 |
| 5贵州测试 | 0.098 | 0.412 | 0.805 | 1.023 | 1.666 |
| 0.095 | 0.389 | 0.766 | 0.999 | 1.771 |
| 0.102 | 0.422 | 0.792 | 1.065 | 1.723 |
| 0.104 | 0.418 | 0.833 | 0.967 | 1.709 |
| 0.098 | 0.407 | 0.791 | 0.978 | 1.699 |
| 0.099 | 0.399 | 0.779 | 1.011 | 1.635 |
| 0.103 | 0.403 | 0.791 | 1.004 | 1.719 |
| 6阳谷祥光 | 0.0082(\*\*) | 0.326(\*\*) | 0.681 | 1.026 | 1.534（\*\*） |
| 0.0093(\*\*) | 0.313(\*\*) | 0.688 | 1.049 | 1.428（\*\*） |
| 0.0079(\*\*) | 0.314(\*\*) | 0.691 | 0.951 | 1.514（\*\*） |
| 0.0097(\*\*) | 0.342(\*\*) | 0.755 | 0.985 | 1.603（\*\*） |
| 0.0088(\*\*) | 0.339(\*\*) | 0.723 | 0.996 | 1.519（\*\*） |
| 0.0093(\*\*) | 0.355(\*\*) | 0.728 | 1.006 | 1.524（\*\*） |
| 0.0095(\*\*) | 0.321(\*\*) | 0.739 | 1.009 | 1.521（\*\*） |
| 7富民薪冶 | 0.099 | 0.422 | 0.815 | 1.055 | 1.645 |
| 0.095 | 0.442 | 0.805 | 1.086 | 1.732 |
| 0.1 | 0.42 | 0.796 | 1.12 | 1.746 |
| 0.098 | 0.432 | 0.785 | 1.082 | 1.755 |
| 0.105 | 0.423 | 0.801 | 1.064 | 1.826 |
| 0.106 | 0.432 | 0.818 | 1.018 | 1.705 |
| 0.107 | 0.418 | 0.813 | 1.072 | 1.7693 |
| 8铜陵有色 | 0.099 | 0.401 | 0.848(\*\*) | 1.033 | 1.823 |
| 0.101 | 0.424 | 0.862(\*\*) | 0.975 | 1.728 |
| 0.097 | 0.4 | 0.772(\*\*) | 0.967 | 1.669 |
| 0.104 | 0.425 | 0.774(\*\*) | 0.981 | 1.855 |
| 0.092 | 0.392 | 0.79(\*\*) | 0.969 | 1.759 |
| 0.092 | 0.416 | 0.761(\*\*) | 0.913 | 1.727 |
| 0.097 | 0.387 | 0.843(\*\*) | 0.974 | 1.815 |
| 9金川集团 | 0.101 | 0.416 | 0.819 | 1.005 | 1.704 |
| 0.108 | 0.408 | 0.801 | 1.042 | 1.734 |
| 0.111 | 0.37 | 0.772 | 1.036 | 1.72 |
| 0.109 | 0.436 | 0.748 | 1.016 | 1.707 |
| 0.108 | 0.369 | 0.732 | 1.006 | 1.688 |
| 0.0971 | 0.389 | 0.788 | 1.075 | 1.683 |
| 0.1 | 0.416 | 0.834 | 1.006 | 1.685 |
| 10福建紫金 | 0.109 | 0.4126 | 0.814 | 1.155 | 1.7797 |
| 0.109 | 0.4221 | 0.823 | 1.143 | 1.7791 |
| 0.099 | 0.4416 | 0.822 | 1.165 | 1.7637 |
| 0.102 | 0.4344 | 0.855 | 1.223 | 1.8094 |
| 0.104 | 0.4180 | 0.842 | 1.142 | 1.7527 |
| 0.111 | 0.4006 | 0.823 | 1.120 | 1.8118 |
| 0.112 | 0.4007 | 0.829 | 1.162 | 1.8075 |
| 11广西中检 | 0.105 | 0.422(\*\*) | 0.798 | 1.082 | 1.699 |
| 0.103 | 0.419(\*\*) | 0.775 | 1.012 | 1.684 |
| 0.098 | 0.412(\*\*) | 0.778 | 1.006 | 1.669 |
| 0.096 | 0.325(\*\*) | 0.765 | 1.063 | 1.828 |
| 0.11 | 0.399(\*\*) | 0.808 | 1.047 | 1.809 |
| 0.099 | 0.395(\*\*) | 0.815 | 1.013 | 1.713 |
| 0.101 | 0.387(\*\*) | 0.804 | 1.084 | 1.733 |
| 12山东恒邦 | 0.071(\*\*) | 0.384 | 0.71 | 1.169 | 1.721 |
| 0.075(\*\*) | 0.393 | 0.736 | 1.067 | 1.594 |
| 0.081(\*\*) | 0.393 | 0.735 | 1.006 | 1.653 |
| 0.08(\*\*) | 0.412 | 0.703 | 0.999 | 1.61 |
| 0.077(\*\*) | 0.391 | 0.742 | 1.026 | 1.685 |
| 0.073(\*\*) | 0.405 | 0.739 | 1.089 | 1.653 |
| 0.075(\*\*) | 0.411 | 0.745 | 1.12 | 1.691 |
| 13紫金铜业 | 0.097 | 0.464 | 0.821 | 1.104 | 1.568 |
| 0.109 | 0.441 | 0.797 | 1.083 | 1.696 |
| 0.099 | 0.476 | 0.762 | 1.046 | 1.78 |
| 0.108 | 0.444 | 0.77 | 1.077 | 1.693 |
| 0.107 | 0.456 | 0.792 | 1.074 | 1.682 |
| 0.098 | 0.462 | 0.789 | 1.069 | 1.677 |
| 0.095 | 0.458 | 0.818 | 1.053 | 1.598 |
| 14大冶有色 | 0.117(\*\*) | 0.418 | 0.833 | 1.129 | 1.637 |
| 0.103(\*\*) | 0.371 | 0.822 | 1.17 | 1.743 |
| 0.122(\*\*) | 0.417 | 0.877 | 1.186 | 1.721 |
| 0.125(\*\*) | 0.365 | 0.861 | 1.229 | 1.69 |
| 0.104(\*\*) | 0.395 | 0.875 | 1.23 | 1.831 |
| 0.123(\*\*) | 0.411 | 0.812 | 1.24 | 1.773 |
| 0.124(\*\*) | 0.416 | 0.821 | 1.106 | 1.891 |
| 15长沙矿冶 | 0.105 | 0.401 | 0.781 | 1.098 | 1.666 |
| 0.101 | 0.408 | 0.792 | 1.084 | 1.667 |
| 0.1 | 0.409 | 0.798 | 1.071 | 1.653 |
| 0.106 | 0.41 | 0.784 | 1.098 | 1.701 |
| 0.108 | 0.398 | 0.779 | 1.024 | 1.681 |
| 0.102 | 0.399 | 0.798 | 1.056 | 1.695 |
| 0.1 | 0.401 | 0.781 | 1.055 | 1.625 |
| 16河南豫光 | 0.104 | 0.432 | 0.779 | 0.998 | 1.783 |
| 0.100 | 0.409 | 0.755 | 1.049 | 1.731 |
| 0.092 | 0.413 | 0.811 | 1.029 | 1.625 |
| 0.103 | 0.382 | 0.725 | 1.113 | 1.772 |
| 0.101 | 0.380 | 0.770 | 1.134 | 1.672 |
| 0.094 | 0.438 | 0.790 | 1.009 | 1.686 |
| 0.101 | 0.440 | 0.771 | 1.111 | 1.809 |
| 17北方铜业 | 0.102 | 0.4 | 0.802 | 1.045 | 1.687 |
| 0.105 | 0.401 | 0.802 | 1.074 | 1.692 |
| 0.098 | 0.391 | 0.786 | 1.107 | 1.704 |
| 0.101 | 0.412 | 0.777 | 1.089 | 1.689 |
| 0.096 | 0.407 | 0.775 | 1.105 | 1.71 |
| 0.102 | 0.403 | 0.789 | 1.087 | 1.706 |
| 0.099 | 0.396 | 0.806 | 1.102 | 1.697 |

4.2 异常值判定（钙元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表4-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表4-1中用“\*\*”标出）。

4.2.1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4-2、表4-3。

表4-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | 0.159 | 0.096 | 0.251 | -0.949 | 0.054 |
| 2广州院 | 0.657 | -1.031 | 0.162 | 1.579 | -1.834 |
| 3金隆铜业 | 0.075 | 1.114 | 0.573 | 0.377 | 1.006 |
| 4中国有色 | 0.163 | 0.016 | 0.092 | -0.833 | 0.452 |
| 5贵州测试 | 0.177 | 0.090 | 0.111 | -0.976 | 0.036 |
| 6阳谷祥光 | -3.644（\*\*） | -2.864（\*\*） | -2.468（\*） | -1.036 | -2.615（\*\*） |
| 7富民薪冶 | 0.243 | 0.851 | 0.466 | 0.111 | 0.567 |
| 8铜陵有色 | 0.075 | 0.063 | 0.545 | -1.543 | 0.977 |
| 9金川集团 | 0.387 | -0.161 | -0.184 | -0.640 | 0.034 |
| 10福建紫金 | 0.461 | 0.528 | 1.290 | 1.594 | 1.242 |
| 11广西中检 | 0.255 | -0.407 | 0.045 | -0.348 | 0.477 |
| 12山东恒邦 | -0.826 | -0.243 | -1.977（\*） | 0.060 | -0.617 |
| 13紫金铜业 | 0.261 | 2.011（\*） | 0.073 | 0.133 | -0.437 |
| 14大冶有色 | 0.891 | -0.221 | 1.718 | 2.026（\*） | 0.790 |
| 15长沙矿冶 | 0.315 | -0.041 | -0.095 | 0.084 | -0.449 |
| 16河南豫光 | 0.154 | 0.330 | -0.619 | -0.019 | 0.360 |
| 17北方铜业 | 0.201 | -0.128 | 0.017 | 0.381 | -0.041 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表4-2可看出实验室6（阳谷祥光）的水平1、水平2和水平5测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；水平3为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。实验室12（山东恒邦）水平3为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室13（紫金铜业）水平2为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室14（大冶有色）水平4为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

表4-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | 0.600 | 0.973 | 1.280 | 0.991 | 1.144 |
| 2广州院 | 1.945（\*\*） | 0.866 | 0.973 | 2.137（\*\*） | 0.642 |
| 3金隆铜业 | 0.988 | 0.874 | 0.716 | 1.541 | 1.808（\*\*） |
| 4中国有色 | 0.486 | 0.812 | 1.065 | 0.342 | 0.891 |
| 5贵州测试 | 0.605 | 0.653 | 0.866 | 0.707 | 0.758 |
| 6阳谷祥光 |  |  | 1.170 | 0.685 |  |
| 7富民薪冶 | 0.856 | 0.496 | 0.483 | 0.690 | 0.977 |
| 8铜陵有色 | 0.828 | 0.879 | 1.735（\*\*） | 0.771 | 1.147 |
| 9金川集团 | 1.005 | 1.457（\*） | 1.515（\*） | 0.577 | 0.335 |
| 10福建紫金 | 0.944 | 0.900 | 0.582 | 0.712 | 0.413 |
| 11广西中检 | 0.888 | 1.902（\*\*） | 0.782 | 0.746 | 1.076 |
| 12山东恒邦 | 0.674 | 0.624 | 0.679 | 1.388 | 0.788 |
| 13紫金铜业 | 1.103 | 0.689 | 0.907 | 0.425 | 1.214 |
| 14大冶有色 | 1.772（\*\*） | 1.301 | 1.123 | 1.161 | 1.494（\*） |
| 15长沙矿冶 | 0.595 | 0.293 | 0.339 | 0.591 | 0.453 |
| 16河南豫光 | 0.833 | 1.444（\*） | 1.112 | 1.218 | 1.170 |
| 17北方铜业 | 0.559 | 0.397 | 0.516 | 0.484 | 0.156 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表4-3可看出实验室2（广州院）的水平1和水平4测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室3（金隆铜业）水平4测定结果为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；水平5测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室8（铜陵有色）的水水平3为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室9（金川集团）的水平2和水平3的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室11（广西中检）水平2为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室14（大冶有色）水平1为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；水平5为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。实验室16（河南豫光）水平2为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

4.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表4-4，检验结果表明无异常值。

表4-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.003 | 0.017 | 0.031 | 0.045 | 0.066 |
| 2广州院 |  | 0.015 | 0.024 |  | 0.037 |
| 3金隆铜业 | 0.005 | 0.015 | 0.017 | 0.070 |  |
| 4中国有色 | 0.003 | 0.014 | 0.026 | 0.015 | 0.051 |
| 5贵州测试 | 0.003 | 0.011 | 0.021 | 0.032 | 0.043 |
| 6阳谷祥光 |  |  | 0.028 | 0.031 |  |
| 7富民薪冶 | 0.005 | 0.009 | 0.012 | 0.031 | 0.056 |
| 8铜陵有色 | 0.004 | 0.015 |  | 0.035 | 0.066 |
| 9金川集团 | 0.005 | 0.025 | 0.037 | 0.026 | 0.019 |
| 10福建紫金 | 0.005 | 0.016 | 0.014 | 0.032 | 0.024 |
| 11广西中检 | 0.005 |  | 0.019 | 0.034 | 0.062 |
| 12山东恒邦 | 0.004 | 0.011 | 0.017 | 0.063 | 0.045 |
| 13紫金铜业 | 0.006 | 0.012 | 0.022 | 0.019 | 0.070 |
| 14大冶有色 |  | 0.023 | 0.027 | 0.053 | 0.086 |
| 15长沙矿冶 | 0.003 | 0.005 | 0.008 | 0.027 | 0.026 |
| 16河南豫光 | 0.004 | 0.025 | 0.027 | 0.055 | 0.067 |
| 17北方铜业 | 0.003 | 0.007 | 0.013 | 0.022 | 0.009 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.00590 | 0.02534 | 0.03690 | 0.06979 | 0.08568 |
| Smax平方 | | 0.0000348 | 0.0006420 | 0.0013615 | 0.0048712 | 0.0073408 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.0002598 | 0.0037458 | 0.0083015 | 0.0254985 | 0.0418427 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.134 | 0.171 | 0.164 | 0.191 | 0.175 |

4.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，一个离群观测值检验结果见表4-5，结果表明实验室12（山东恒邦）水平1为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。实验室2（广州院）水平5为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留。舍弃离群值后继续检验，结果见表4-6，结果无离群值。

表4-5格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值Max | 0.1066 | 0.4573 | 0.8430 | 1.1843 | 1.7863 |
| 均值最小值Min | 0.0760 | 0.3779 | 0.7150 | 0.9731 | 1.5743 |
| Gmax | 1.032 | 2.550 | 1.713 | 2.252 | 1.503 |
| Gmin | 3.240（\*\*） | 1.777 | 2.380 | 1.531 | 2.572 （\*） |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | | |

表4-6格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值Max | 0.1066 | 0.4573 | 0.8430 | 1.1843 | 1.7863 |
| 均值最小值Min | 0.0974 | 0.3779 | 0.7150 | 0.9731 | 1.5743 |
| Gmax | 2.082 | 2.550 | 1.713 | 2.252 | 1.503 |
| Gmin | 1.327 | 1.777 | 2.380 | 1.531 | 2.572 （\*） |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | | |

两个离群观测值检验见表4-7，结果表明：第3水平，有一岐离值为两个最小值即实验室6（阳谷祥光）、实验室12(山东恒邦）予以保留。

表4-7格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Sp-1,p平方 | 0.00003 | 0.00160 | 0.00953 | 0.01726 | 0.02671 |
| S1,2平方 | 0.00006 | 0.00335 | 0.00432 | 0.03492 | 0.01852 |
| Gp-1,p | 0.3733 | 0.3392 | 0.6496 | 0.3694 | 0.7051 |
| G1,2 | 0.6534 | 0.7111 | 0.2943（\*） | 0.7475 | 0.4887 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | | |

4.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表4-8。

表4-8 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 平均值 | 9.19 | 43.10 | 88.42 | 118.56 | 179.35 |
| T1 | 0.929 | 17.724 | 69.901 | 125.838 | 306.607 |
| T2 | 91 | 105 | 112 | 112 | 105 |
| T3 | 637 | 735 | 784 | 784 | 735 |
| T4 | 1.73E-03 | 2.62E-02 | 5.81E-02 | 1.78E-01 | 2.93E-01 |
| T5 | 2.21E-05 | 2.91E-04 | 6.05E-04 | 1.86E-03 | 3.25E-03 |
| sr2 | 4.10E-06 | 2.95E-04 | 8.91E-04 | 2.85E-03 | 2.24E-03 |
| sL2 | 2.62E-05 | 5.87E-04 | 1.50E-03 | 4.71E-03 | 5.50E-03 |
| sR2 | 4.71E-03 | 1.71E-02 | 2.46E-02 | 4.31E-02 | 5.70E-02 |
| sr | 0.0051 | 0.0242 | 0.0387 | 0.0686 | 0.0741 |
| sR | 0.10 | 0.41 | 0.79 | 1.06 | 1.71 |
| r | 0.013 | 0.048 | 0.07 | 0.12 | 0.16 |
| R | 0.014 | 0.069 | 0.11 | 0.19 | 0.21 |

1. 数据及统计结果（Cd）

5.1各实验室的实验数据（Cd）

表5-1 数据及统计结果（镉）（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 9 | 7 | 2 | 4 | 1 |
| 1北矿检测 | 0.0596 | 0.61（\*\*） | 1.569 | 3.66 | 5.146 |
| 0.0591 | 0.559（\*\*） | 1.649 | 3.51 | 5.058 |
| 0.0607 | 0.605（\*\*） | 1.565 | 3.62 | 5.105 |
| 0.0661 | 0.621（\*\*） | 1.53 | 3.63 | 5.065 |
| 0.0644 | 0.608（\*\*） | 1.476 | 3.545 | 5.086 |
| 0.062 | 0.645（\*\*） | 1.529 | 3.565 | 5.127 |
| 0.0658 | 0.62（\*\*） | 1.565 | 3.516 | 5.033 |
| 2广州院 | 0.054 | 0.588 | 1.507 | 3.68 | 5.197 |
| 0.059 | 0.596 | 1.533 | 3.597 | 5.2 |
| 0.059 | 0.612 | 1.524 | 3.663 | 5.083 |
| 0.057 | 0.607 | 1.547 | 3.692 | 5.113 |
| 0.056 | 0.623 | 1.556 | 3.575 | 5.207 |
| 0.061 | 0.594 | 1.511 | 3.7 | 5.022 |
| 0.06 | 0.616 | 1.581 | 3.598 | 5.144 |
| 3金隆铜业 | 0.06 | 0.661 | 1.681 | 3.581（\*\*） | 5.284（\*\*） |
| 0.0583 | 0.645 | 1.69 | 3.802（\*\*） | 5.253（\*\*） |
| 0.0611 | 0.654 | 1.671 | 3.661（\*\*） | 5.382（\*\*） |
| 0.0591 | 0.656 | 1.663 | 3.431（\*\*） | 5.022（\*\*） |
| 0.063 | 0.668 | 1.588 | 3.6（\*\*） | 5.053（\*\*） |
| 0.064 | 0.68 | 1.592 | 3.65（\*\*） | 5.035（\*\*） |
| 0.059 | 0.712 | 1.56 | 3.372（\*\*） | 4.646（\*\*） |
| 4中国有色 | 0.0656 | 0.638 | 1.501 | 3.548 | 4.99 |
| 0.0624 | 0.6153 | 1.514 | 3.585 | 4.953 |
| 0.0615 | 0.5904 | 1.589 | 3.567 | 5.017 |
| 0.0588 | 0.6248 | 1.608 | 3.616 | 5.068 |
| 0.0637 | 0.6084 | 1.521 | 3.632 | 5.024 |
| 0.0622 | 0.5837 | 1.483 | 3.55 | 5.135 |
| 0.0599 | 0.6178 | 1.509 | 3.609 | 5.101 |
| 5贵州测试 | 0.0605 | 0.569 | 1.563（\*\*） | 3.455 | 5.211 |
| 0.0599 | 0.612 | 1.593（\*\*） | 3.623 | 5.032 |
| 0.0641 | 0.622 | 1.552（\*\*） | 3.579 | 5.108 |
| 0.0635 | 0.599 | 1.467（\*\*） | 3.656 | 5.077 |
| 0.0622 | 0.605 | 1.518（\*\*） | 3.612 | 5.123 |
| 0.0618 | 0.633 | 1.669（\*\*） | 3.529 | 5.002 |
| 0.0607 | 0.637 | 1.528（\*\*） | 3.517 | 5.054 |
| 6阳谷祥光 | 0.0616 | 0.602 | 1.648 | 3.557 | 4.82 |
| 0.0606 | 0.612 | 1.623 | 3.544 | 4.923 |
| 0.0598 | 0.565 | 1.668 | 3.545 | 4.908 |
| 0.0639 | 0.589 | 1.578 | 3.639 | 4.985 |
| 0.0612 | 0.596 | 1.598 | 3.605 | 4.991 |
| 0.0627 | 0.605 | 1.613 | 3.582 | 4.956 |
| 0.0631 | 0.608 | 1.609 | 3.574 | 4.938 |
| 7富民薪冶 | 0.0528（\*\*） | 0.642 | 1.618 | 3.532 | 5.168 |
| 0.0536（\*\*） | 0.663 | 1.661 | 3.615 | 5.062 |
| 0.0533（\*\*） | 0.644 | 1.558 | 3.602 | 5.104 |
| 0.0547（\*\*） | 0.621 | 1.543 | 3.571 | 5.071 |
| 0.0522（\*\*） | 0.638 | 1.672 | 3.619 | 5.131 |
| 0.0553（\*\*） | 0.649 | 1.539 | 3.622 | 5.092 |
| 0.0539（\*\*） | 0.652 | 1.572 | 3.587 | 5.047 |
| 8铜陵有色 | 0.059 | 0.616 | 1.567 | 3.527 | 5.182 |
| 0.06 | 0.619 | 1.568 | 3.656 | 5.217 |
| 0.06 | 0.614 | 1.526 | 3.584 | 5.053 |
| 0.059 | 0.616 | 1.548 | 3.588 | 5.004 |
| 0.063 | 0.629 | 1.52 | 3.562 | 5.073 |
| 0.063 | 0.617 | 1.524 | 3.636 | 5.034 |
| 0.066 | 0.607 | 1.547 | 3.597 | 4.978 |
| 9金川集团 | 0.0616 | 0.625 | 1.639 | 3.678 | 5.035 |
| 0.0587 | 0.598 | 1.668 | 3.483 | 4.987 |
| 0.0604 | 0.612 | 1.664 | 3.491 | 5.128 |
| 0.0624 | 0.627 | 1.678 | 3.417 | 5.078 |
| 0.0629 | 0.609 | 1.651 | 3.435 | 5.138 |
| 0.0608 | 0.605 | 1.664 | 3.535 | 4.973 |
| 0.062 | 0.631 | 1.762 | 3.5 | 5.023 |
| 10福建紫金 | 0.063 | 0.658 | 1.555 | 3.771 | 5.069 |
| 0.065 | 0.656 | 1.673 | 3.695 | 5.167 |
| 0.060 | 0.655 | 1.672 | 3.694 | 4.998 |
| 0.067 | 0.648 | 1.618 | 3.765 | 5.165 |
| 0.065 | 0.647 | 1.653 | 3.656 | 5.175 |
| 0.064 | 0.650 | 1.637 | 3.569 | 5.248 |
| 0.066 | 0.670 | 1.671 | 3.664 | 5.210 |
| 11广西中检 | 0.063 | 0.62 | 1.591 | 3.556 | 5.096 |
| 0.063 | 0.622 | 1.568 | 3.615 | 4.916 |
| 0.0646 | 0.611 | 1.551 | 3.636 | 4.993 |
| 0.0657 | 0.61 | 1.577 | 3.636 | 5.156 |
| 0.0621 | 0.615（\*） | 1.549 | 3.542 | 4.913 |
| 0.0622 | 0.624 | 1.603 | 3.421 | 5.141 |
| 0.0623 | 0.629 | 1.559 | 3.436 | 5.013 |
| 12山东恒邦 | 0.063 | 0.639 | 1.668 | 3.564 | 5.191 |
| 0.062 | 0.648 | 1.622 | 3.622 | 5.233 |
| 0.066 | 0.644 | 1.625 | 3.523 | 5.11 |
| 0.063 | 0.647 | 1.613 | 3.609 | 5.115 |
| 0.061 | 0.648 | 1.673 | 3.657 | 5.224 |
| 0.06 | 0.65 | 1.673 | 3.639 | 5.285 |
| 0.063 | 0.635 | 1.7 | 3.576 | 5.117 |
| 13紫金铜业 | 0.0643 | 0.65 | 1.662 | 3.718 | 5.345 |
| 0.0626 | 0.637 | 1.671 | 3.679 | 5.287 |
| 0.0636 | 0.655 | 1.683 | 3.692 | 5.29 |
| 0.0631 | 0.648 | 1.667 | 3.729 | 5.315 |
| 0.0635 | 0.65 | 1.662 | 3.689 | 5.057（\*\*） |
| 0.0639 | 0.635 | 1.675 | 3.72 | 5.305 |
| 0.0632 | 0.638 | 1.68 | 3.698 | 5.267 |
| 14大冶有色 | 0.0657 | 0.628 | 1.635 | 3.692 | 5.093 |
| 0.0644 | 0.645 | 1.68 | 3.681 | 5.075 |
| 0.0639 | 0.648 | 1.67 | 3.56 | 5.129 |
| 0.0619 | 0.65 | 1.721 | 3.57 | 5.082 |
| 0.0635 | 0.655 | 1.63 | 3.557 | 5.051 |
| 0.0615 | 0.651 | 1.578 | 3.563 | 5.138 |
| 0.0648 | 0.647 | 1.686 | 3.561 | 4.889 |
| 15长沙矿冶 | 0.0615 | 0.68 | 1.532 | 3.597 | 5.071 |
| 0.062 | 0.62 | 1.564 | 3.591 | 5.082 |
| 0.0599 | 0.625 | 1.555 | 3.584 | 5.114 |
| 0.0654 | 0.648 | 1.548 | 3.61 | 5.146 |
| 0.0624 | 0.655 | 1.549 | 3.621 | 5.054 |
| 0.0615 | 0.628 | 1.567 | 3.589 | 5.075 |
| 0.0647 | 0.649 | 1.541 | 3.598 | 5.164 |
| 16河南豫光 | 0.062 | 0.613 | 1.570 | 3.488 | 5.355 |
| 0.060 | 0.620 | 1.603 | 3.491 | 5.404 |
| 0.063 | 0.622 | 1.567 | 3.624 | 5.277 |
| 0.061 | 0.619 | 1.585 | 3.596 | 5.240 |
| 0.063 | 0.601 | 1.601 | 3.496 | 5.149 |
| 0.063 | 0.609 | 1.583 | 3.719 | 5.371 |
| 0.062 | 0.604 | 1.558 | 3.633 | 5.287 |
| 17北方铜业 | 0.0645 | 0.649 | 1.624 | 3.563 | 5.141 |
| 0.0631 | 0.636 | 1.596 | 3.602（\*） | 5.134（\*） |
| 0.0674 | 0.64 | 1.587 | 3.594 | 5.162 |
| 0.0668 | 0.65 | 1.645 | 3.615 | 5.131 |
| 0.0654 | 0.64 | 1.621 | 3.612 | 5.156 |
| 0.0659 | 0.648 | 1.609 | 3.606 | 5.154 |
| 0.0671 | 0.647 | 1.578 | 3.586 | 5.149 |

5.2 异常值判定（镉元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表5-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表5-1中用“\*\*”标出）。

5.2.1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5-2、表5-3。

表5-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | 0.271 | -0.908 | -0.887 | -0.396 | -0.244 |
| 2广州院 | -1.428 | -1.126 | -1.243 | 1.013 | 0.302 |
| 3金隆铜业 | -0.436 | 1.881（\*） | 0.727 | -0.240 | -0.158 |
| 4中国有色 | 0.078 | -0.837 | -1.341 | -0.209 | -0.769 |
| 5贵州测试 | 0.003 | -0.846 | -0.867 | -0.627 | -0.265 |
| 6阳谷祥光 | 0.014 | -1.530 | 0.417 | -0.396 | -1.979（\*） |
| 7富民薪冶 | -3.046（\*\*） | 0.740 | -0.083 | -0.083 | -0.158 |
| 8铜陵有色 | -0.142 | -0.566 | -1.125 | -0.077 | -0.369 |
| 9金川集团 | -0.206 | -0.641 | 1.534 | -1.953（\*） | -0.652 |
| 10福建紫金 | 0.916 | 1.257 | 0.825 | 1.959（\*） | 0.405 |
| 11广西中检 | 0.550 | -0.477 | -0.557 | -1.023 | -0.863 |
| 12山东恒邦 | 0.287 | 0.754 | 1.097 | 0.046 | 0.790 |
| 13紫金铜业 | 0.619 | 0.767 | 1.459 | 2.302（\*） | 2.109（\*） |
| 14大冶有色 | 0.700 | 0.842 | 1.172 | 0.027 | -0.502 |
| 15长沙矿冶 | 0.255 | 0.713 | -0.965 | 0.046 | -0.109 |
| 16河南豫光 | 0.089 | -0.771 | -0.357 | -0.396 | 2.064（\*） |
| 17北方铜业 | 1.477 | 0.747 | 0.195 | 0.009 | 0.398 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表5-2可看出实验室3（金隆铜业）水平2为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室6（阳谷祥光）的水平5测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室7（富民薪冶）水平1为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室9（金川集团）水平4为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室10（福建紫金）水平4为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。实验室13（紫金铜业）的水平4和水平5测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室16（河南豫光）水平5为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

表5-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | 1.515（\*） | 1.771（\*\*） | 1.373 | 0.905 | 0.456 |
| 2广州院 | 1.274 | 0.872 | 0.684 | 0.796 | 0.794 |
| 3金隆铜业 | 1.124 | 1.519（\*） | 1.379 | 2.225（\*\*） | 2.768（\*\*） |
| 4中国有色 | 1.181 | 1.289 | 1.226 | 0.510 | 0.725 |
| 5贵州测试 | 0.818 | 1.575 | 1.655（\*\*） | 1.079 | 0.785 |
| 6阳谷祥光 | 0.758 | 1.083 | 0.787 | 0.530 | 0.658 |
| 7富民薪冶 |  | 0.885 | 1.444（\*） | 0.497 | 0.480 |
| 8铜陵有色 | 1.371 | 0.446 | 0.522 | 0.664 | 1.020 |
| 9金川集团 | 0.740 | 0.847 | 1.046 | 1.315 | 0.741 |
| 10福建紫金 | 1.265 | 0.542 | 1.108 | 1.059 | 0.972 |
| 11广西中检 | 0.713 | 0.477 | 0.530 | 1.381 | 1.146 |
| 12山东恒邦 | 0.989 | 0.374 | 0.860 | 0.717 | 0.790 |
| 13紫金铜业 | 0.289 | 0.535 | 0.217 | 0.287 | 0.306 |
| 14大冶有色 | 0.790 | 0.589 | 1.213 | 0.933 | 0.949 |
| 15长沙矿冶 | 1.002 | 1.428 | 0.321 | 0.198 | 0.472 |
| 16河南豫光 | 0.550 | 0.556 | 0.444 | 1.366 | 0.994 |
| 17北方铜业 | 0.805 | 0.374 | 0.607 | 0.276 | 0.133 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表5-3可看出实验室1（北矿检测）的水平1为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留，水平2测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室3（金隆铜业）水平2测定结果为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；水平4和水平5测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室5（贵州测试）的水平3为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室7（富民薪冶）的水平3的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

5.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表5-4，检验结果表明无异常值。

表5-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.00291 |  | 0.05287 | 0.05905 | 0.04006 |
| 2广州院 | 0.0024 | 0.0128 | 0.0263 | 0.0519 | 0.0698 |
| 3金隆铜业 | 0.00216 | 0.02235 | 0.05308 |  |  |
| 4中国有色 | 0.00227 | 0.01897 | 0.04719 | 0.03328 | 0.06374 |
| 5贵州测试 | 0.00157 | 0.02319 |  | 0.07037 | 0.06898 |
| 6阳谷祥光 | 0.00146 | 0.01593 | 0.03031 | 0.03456 | 0.05788 |
| 7富民薪冶 |  | 0.01303 | 0.05560 | 0.03246 | 0.04217 |
| 8铜陵有色 | 0.00264 | 0.00657 | 0.02009 | 0.04331 | 0.08962 |
| 9金川集团 | 0.00142 | 0.01247 | 0.04029 | 0.08581 | 0.06512 |
| 10福建紫金 | 0.00243 | 0.00798 | 0.04264 | 0.06907 | 0.08546 |
| 11广西中检 | 0.00137 | 0.00702 | 0.02040 | 0.09013 | 0.10071 |
| 12山东恒邦 | 0.00190 | 0.00550 | 0.03311 | 0.04676 | 0.06947 |
| 13紫金铜业 | 0.00056 | 0.00787 | 0.00834 | 0.01873 | 0.02691 |
| 14大冶有色 | 0.00152 | 0.00867 | 0.04671 | 0.06087 | 0.08344 |
| 15长沙矿冶 | 0.00193 | 0.02101 | 0.01235 | 0.01290 | 0.04145 |
| 16河南豫光 | 0.00106 | 0.00818 | 0.01710 | 0.08914 | 0.08736 |
| 17北方铜业 | 0.00155 | 0.00550 | 0.02337 | 0.01799 | 0.01169 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.00291 | 0.02319 | 0.05560 | 0.09013 | 0.10071 |
| Smax平方 | | 0.000008 | 0.0005377 | 0.003092 | 0.008124 | 0.010142 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.000059 | 0.003004 | 0.021144 | 0.051302 | 0.072141 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.143 | 0.179 | 0.146 | 0.158 | 0.141 |

5.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，一个离群观测值检验结果见表5-5，结果无异常值。

表5-5格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值Max | 0.0657 | 0.6680 | 1.6751 | 3.7036 | 5.3015 |
| 均值最小值Min | 0.0580 | 0.5967 | 1.5321 | 3.5056 | 4.9316 |
| Gmax | 2.010 | 1.817 | 1.469 | 2.218 | 2.034 |
| Gmin | 2.529 | 1.580 | 1.386 | 1.909 | 1.928 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | | |

两个离群观测值检验见表5-6，结果表明：第4水平，有一岐离值为两个最大值即实验室10（福建紫金）实验室13（紫金铜业），予以保留。

表5-6格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Sp-1,p平方 | 0.0000261 | 0.0042362 | 0.0258557 | 0.0122476 | 0.0501109 |
| S1,2平方 | 0.0000197 | 0.0046556 | 0.0273631 | 0.0224097 | 0.0873708 |
| Gp-1,p | 0.5977 | 0.6413 | 0.6872 | 0.3547（\*） | 0.3831 |
| G1,2 | 0.4511 | 0.7048 | 0.7272 | 0.6491 | 0.6679 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | | |

5.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表5-7。

表5-7 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 6.98 | 70.55 | 179.37 | 402.88 | 567.20 |
| T2 | 0.435 | 44.480 | 287.537 | 1449.461 | 2899.177 |
| T3 | 112 | 112 | 112 | 112 | 111 |
| T4 | 784 | 784 | 784 | 784 | 771 |
| T5 | 4.14E-04 | 2.10E-02 | 1.48E-01 | 3.59E-01 | 5.04E-01 |
| sr2 | 4.31E-06 | 2.19E-04 | 1.54E-03 | 3.74E-03 | 5.31E-03 |
| sL2 | 2.29E-06 | 4.09E-04 | 2.29E-03 | 1.77E-03 | 7.68E-03 |
| sR2 | 6.61E-06 | 6.28E-04 | 3.83E-03 | 5.51E-03 | 1.30E-02 |
| sr | 2.08E-03 | 1.48E-02 | 3.93E-02 | 6.12E-02 | 7.29E-02 |
| sR | 0.0026 | 0.0251 | 0.0619 | 0.0742 | 0.1140 |
| 平均值 | 0.062 | 0.630 | 1.602 | 3.597 | 5.110 |
| r | 0.006 | 0.042 | 0.111 | 0.173 | 0.206 |
| R | 0.007 | 0.071 | 0.175 | 0.210 | 0.323 |

1. 数据及统计结果（Cu）

6.1各实验室的实验数据（Cu）

表6-1 数据及统计结果（铜）（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 8 | 15 |
| 1北矿检测 | 0.97（\*\*） | 2.2 | 3.9 | 4.76 |
| 0.9（\*\*） | 2.23 | 4.28 | 4.69 |
| 1.04（\*\*） | 2.33 | 4.2 | 4.71 |
| 0.95（\*\*） | 2.13 | 4.14 | 4.75 |
| 0.93（\*\*） | 2.25 | 4.01 | 4.84 |
| 0.93（\*\*） | 2.19 | 4 | 4.83 |
| 0.96（\*\*） | 2.14 | 3.96 | 4.74 |
| 2广州院 | 0.914 | 2.182 | 3.763 | 4.874 |
| 0.933 | 2.197 | 4.012 | 4.92 |
| 0.947 | 2.176 | 3.807 | 4.868 |
| 0.927 | 2.213 | 3.787 | 4.792 |
| 0.938 | 2.224 | 3.612 | 4.801 |
| 0.951 | 2.196 | 3.941 | 4.755 |
| 0.94 | 2.204 | 4.101 | 4.742 |
| 3金隆铜业 | 0.951（\*\*） | 2.1 | 4.094（\*\*） | 4.481 |
| 0.901（\*\*） | 2.144 | 3.829（\*\*） | 4.499 |
| 0.909（\*\*） | 2.1 | 3.837（\*\*） | 4.445 |
| 1.081（\*\*） | 2.191 | 4.205（\*\*） | 4.744 |
| 1.076（\*\*） | 2.193 | 3.907（\*\*） | 4.651 |
| 1.047（\*\*） | 2.215 | 3.984（\*\*） | 4.421 |
| 0.92（\*\*） | 2.191 | 4.417（\*\*） | 4.783 |
| 4中国有色 | 0.9373（\*\*） | 2.143 | 3.955 | 4.78 |
| 0.9767（\*\*） | 2.209 | 3.98 | 4.827 |
| 1.0058（\*\*） | 2.162 | 4.151 | 4.798 |
| 0.9593（\*\*） | 2.199 | 4.018 | 4.708 |
| 0.95（\*\*） | 2.251 | 4.045 | 4.759 |
| 0.9526（\*\*） | 2.319 | 4.013 | 4.728 |
| 0.945（\*\*） | 2.27 | 4.03 | 4.837 |
| 5贵州测试 | 0.986（\*\*） | 2.259 | 3.955 | 5.023（\*\*） |
| 0.914（\*\*） | 2.186 | 4.011 | 4.985（\*\*） |
| 0.933（\*\*） | 2.339 | 4.122 | 4.721（\*\*） |
| 0.95（\*\*） | 2.222 | 3.942 | 4.675（\*\*） |
| 0.949（\*\*） | 2.132 | 4.025 | 4.999（\*\*） |
| 0.933（\*\*） | 2.225 | 4.123 | 4.632（\*\*） |
| 1.016（\*\*） | 2.148 | 4.078 | 5.011（\*\*） |
| 6阳谷祥光 | 0.968 | 2.244 | 4.217（\*\*） | 4.811 |
| 0.98 | 2.032 | 4.216（\*\*） | 4.86 |
| 0.977 | 2.209 | 4.07（\*\*） | 4.77 |
| 0.943 | 2.221 | 4.017（\*\*） | 4.712 |
| 0.951 | 2.088 | 3.999（\*\*） | 4.724 |
| 0.957 | 2.158 | 4.085（\*\*） | 4.756 |
| 0.964 | 2.176 | 4.111（\*\*） | 4.783 |
| 7富民薪冶 | 1.02（\*\*） | 2.332 | 4.318 | 4.704 |
| 1.032（\*\*） | 2.236 | 4.147 | 4.718 |
| 0.992（\*\*） | 2.206 | 4.052 | 4.758 |
| 1.036（\*\*） | 2.29 | 4.267 | 4.843 |
| 0.97（\*\*） | 2.198 | 4.192 | 4.659 |
| 1.04（\*\*） | 2.446 | 4.285 | 4.812 |
| 1.016（\*\*） | 2.352 | 4.242 | 4.762 |
| 8铜陵有色 | 0.998（\*\*） | 2.336 | 4.284 | 4.803 |
| 0.937（\*\*） | 2.225 | 4.035 | 4.833 |
| 0.971（\*\*） | 2.315 | 4.086 | 4.727 |
| 1.064（\*\*） | 2.136 | 3.96 | 4.869 |
| 1.036（\*\*） | 2.138 | 3.86 | 4.711 |
| 0.985（\*\*） | 2.065 | 3.987 | 4.825 |
| 0.942（\*\*） | 2.159 | 3.949 | 4.625 |
| 9金川集团 | 0.935（\*\*） | 2.36（\*\*） | 3.887 | 4.706 |
| 0.939（\*\*） | 2.3（\*\*） | 4.015 | 4.551 |
| 0.885（\*\*） | 2.354（\*\*） | 3.86 | 4.623 |
| 0.918（\*\*） | 2.366（\*\*） | 3.987 | 4.671 |
| 0.922（\*\*） | 2.358（\*\*） | 4.11 | 4.682 |
| 1.061（\*\*） | 2.362（\*\*） | 4.095 | 4.624 |
| 0.922（\*\*） | 2.25（\*\*） | 4.102 | 4.632 |
| 10福建紫金 | 0.946 | 2.228 | 3.970 | 4.628 |
| 0.906 | 2.222 | 3.936 | 4.785 |
| 0.899 | 2.162 | 3.920 | 4.778 |
| 0.902 | 2.206 | 3.914 | 4.805 |
| 0.904 | 2.189 | 4.011 | 4.666 |
| 0.930 | 2.220 | 4.116 | 4.830 |
| 0.910 | 2.193 | 3.896 | 4.732 |
| 11广西中检 | 0.953 | 2.193 | 3.937 | 4.802 |
| 0.969 | 2.178 | 3.992 | 4.715 |
| 0.954 | 2.205 | 3.986 | 4.725 |
| 0.962 | 2.163 | 4.03 | 4.777 |
| 0.963 | 2.229（\*） | 4.029 | 4.597 |
| 0.965 | 2.213 | 4.117 | 4.633 |
| 0.94 | 2.248 | 3.998 | 4.587 |
| 12山东恒邦 | 0.961 | 2.207 | 3.91 | 4.609 |
| 0.976 | 2.211 | 3.913 | 4.511 |
| 0.987 | 2.427 | 3.884 | 4.725 |
| 0.986 | 2.236 | 3.848 | 4.403 |
| 0.977 | 2.14 | 4.015 | 4.42 |
| 1.005 | 2.157 | 3.861 | 4.54 |
| 1.002 | 2.313 | 3.946 | 4.638 |
| 13紫金铜业 | 0.834（\*\*） | 2.169 | 3.906 | 4.4 |
| 0.902 | 2.262 | 3.9 | 4.562 |
| 0.9 | 2.254 | 3.986 | 4.41 |
| 0.911 | 2.249 | 4.101 | 4.52 |
| 0.912 | 2.173 | 4.005 | 4.487 |
| 0.896 | 2.256 | 4.072 | 4.621 |
| 0.906 | 2.213 | 4.152 | 4.398 |
| 14大冶有色 | 0.911（\*\*） | 2.16 | 3.8 | 4.691 |
| 0.946（\*\*） | 2.134 | 4.164 | 4.678 |
| 0.871（\*\*） | 2.048 | 3.792 | 4.901 |
| 0.898（\*\*） | 2.115 | 3.844 | 4.703 |
| 0.935（\*\*） | 2.138 | 4.025 | 4.831 |
| 0.933（\*\*） | 2.262 | 3.93 | 4.703 |
| 0.951（\*\*） | 2.182 | 4.182 | 4.875 |
| 15长沙矿冶 | 0.955 | 2.174 | 3.997 | 4.62 |
| 0.948 | 2.202 | 4.005 | 4.83 |
| 0.948 | 2.199 | 3.998 | 4.859 |
| 0.959 | 2.179 | 3.975 | 4.899 |
| 0.935 | 2.224 | 4.009 | 4.61 |
| 0.931 | 2.198 | 4.01 | 4.529 |
| 0.917 | 2.176 | 3.997 | 4.777 |
| 16河南豫光 | 0.889 | 2.211 | 4.009 | 4.724 |
| 0.900 | 2.208 | 4.091 | 4.840 |
| 0.897 | 2.214 | 4.088 | 4.612 |
| 0.920 | 2.231 | 4.059 | 4.729 |
| 0.903 | 2.229 | 4.094 | 4.626 |
| 0.895 | 2.228 | 4.099 | 4.666 |
| 0.889 | 2.232 | 4.086 | 4.675 |
| 17北方铜业 | 0.973 | 2.136 | 4.065 | 4.716 |
| 0.991 | 2.321 | 4.136 | 4.872（\*） |
| 0.986 | 2.269 | 4.213 | 4.801 |
| 0.965 | 2.241 | 3.88 | 4.754 |
| 0.991 | 2.191 | 4.012 | 4.762 |
| 0.981 | 2.225 | 3.964 | 4.825 |
| 0.987 | 2.309 | 4.083 | 4.864 |

6.2 异常值判定（铜元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表6-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表5-1中用“\*\*”标出）。

6.2.1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6-2、表6-3。

表6-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1北矿检测 | 0.038 | -0.134 | 0.619 | 0.417 |
| 2广州院 | -0.538 | -0.376 | -2.087（\*） | 1.026 |
| 3金隆铜业 | 0.944 | -1.175 | 0.219 | -1.409 |
| 4中国有色 | 0.244 | 0.124 | 0.069 | 0.582 |
| 5贵州测试 | 0.042 | -0.007 | 0.187 | 1.440 |
| 6阳谷祥光 | 0.303 | -1.194 | 1.034 | 0.553 |
| 7富民薪冶 | 1.922（\*） | 1.695 | 2.487（\*\*） | 0.327 |
| 8铜陵有色 | 1.157 | -0.431 | 0.012 | 0.520 |
| 9金川集团 | -0.396 | 2.595（\*\*） | -0.182 | -0.754 |
| 10福建紫金 | -1.221 | -0.288 | -0.724 | 0.279 |
| 11广西中检 | 0.153 | -0.261 | -0.121 | -0.265 |
| 12山东恒邦 | 0.984 | 0.551 | -1.434 | -1.660 |
| 13紫金铜业 | -1.504 | 0.195 | -0.060 | -2.292（\*） |
| 14大冶有色 | -1.002 | -1.470 | -0.770 | 0.505 |
| 15长沙矿冶 | -0.347 | -0.500 | -0.301 | 0.141 |
| 16河南豫光 | -1.674 | 0.122 | 0.685 | -0.214 |
| 17北方铜业 | 0.896 | 0.554 | 0.366 | 0.803 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表6-2可看出实验室2（广州院）水平3为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室7（富民薪冶）水平1为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留，水平3为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室9（金川集团）水平2为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室13（紫金铜业）的水平4测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

|  |
| --- |
|  |

表6-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1北矿检测 | 1.339 | 1.103 | 1.236 | 0.594 |
| 2广州院 | 0.378 | 0.269 | 1.487（\*） | 0.700 |
| 3金隆铜业 | 2.455（\*\*） | 0.762 | 1.922（\*\*） | 1.563（\*） |
| 4中国有色 | 0.705 | 0.999 | 0.557 | 0.508 |
| 5贵州测试 | 1.061 | 1.132 | 0.660 | 1.868（\*\*） |
| 6阳谷祥光 | 0.408 | 1.229 | 0.776 | 0.534 |
| 7富民薪冶 | 0.774 | 1.443（\*） |  | 0.666 |
| 8铜陵有色 | 1.416 | 1.611（\*） | 1.205 | 0.902 |
| 9金川集团 | 1.694（\*\*） |  | 0.920 | 0.536 |
| 10福建紫金 | 0.529 | 0.376 | 0.682 | 0.785 |
| 11广西中检 | 0.296 | 0.470 | 0.495 | 0.904 |
| 12山东恒邦 | 0.464 | 1.598（\*） | 0.505 | 1.228 |
| 13紫金铜业 | 0.191 | 0.648 | 0.857 | 0.921 |
| 14大冶有色 | 0.872 | 1.053 | 1.471（\*） | 1.011 |
| 15长沙矿冶 | 0.449 | 0.290 | 0.106 | 1.512（\*） |
| 16河南豫光 | 0.322 | 0.167 | 0.286 | 0.813 |
| 17北方铜业 | 0.296 | 1.051 | 0.984 | 0.614 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表6-3可看出实验室2（广州院）的水平3为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室3（金隆铜业）水平1和水平3测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃，水平4为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室5（贵州测试）的水平4为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室7（富民薪冶）的水平2的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室8（铜陵有色）的水平2的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室9（金川集团）的水平1为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室12（山东恒邦）的水平2的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室14（大冶有色）的水平3的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室15（长沙矿冶）的水平4的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

6.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表6-4，检验结果表明水平1有一离群值，实验室8（铜陵有色）予以舍弃。舍弃后继续做检验，先后舍弃了实验室1（北矿检测）、实验室5（贵州测试）、实验室14（大冶有色）、实验室7（富民薪冶）、实验室4（中国有色）的水平数据。再次进行检验，水平1有一岐离值（用单星号（\*）标出）为实验室10（富民薪冶）予以保留，结果见表6-5。

表6-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.04429 | 0.06856 | 0.13868 | 0.05657 |
| 2广州院 | 0.0125 | 0.0167 | 0.1667 | 0.0667 |
| 3金隆铜业 |  | 0.04737 |  | 0.14879 |
| 4中国有色 | 0.02333 | 0.06204 | 0.06242 | 0.04837 |
| 5贵州测试 | 0.03509 | 0.07033 | 0.07402 |  |
| 6阳谷祥光 | 0.01348 | 0.07637 |  | 0.05087 |
| 7富民薪冶 | 0.02561 | 0.08968 | 0.09189 | 0.06340 |
| 8铜陵有色 | 0.04682 | 0.10008 | 0.13512 | 0.08587 |
| 9金川集团 |  |  | 0.10315 | 0.05099 |
| 10福建紫金 | 0.01750 | 0.02338 | 0.07651 | 0.07474 |
| 11广西中检 | 0.00980 | 0.02921 | 0.05557 | 0.08609 |
| 12山东恒邦 | 0.01536 | 0.09926 | 0.05663 | 0.11689 |
| 13紫金铜业 | 0.00632 | 0.04027 | 0.09611 | 0.08763 |
| 14大冶有色 | 0.02885 | 0.06542 | 0.16496 | 0.09625 |
| 15长沙矿冶 | 0.01486 | 0.01802 | 0.01184 | 0.14392 |
| 16河南豫光 | 0.01065 | 0.01039 | 0.03206 | 0.07734 |
| 17北方铜业 | 0.00978 | 0.06530 | 0.11032 | 0.05848 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.04682 | 0.10008 | 0.16673 | 0.14879 |
| Smax平方 | | 0.002192 | 0.0100159 | 0.027799 | 0.022138 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.008864 | 0.061760 | 0.155683 | 0.122418 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.247 （\*\*） | 0.162 | 0.179 | 0.181 |

表6-5柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 |  | 0.06856 | 0.13868 | 0.05657 |
| 2广州院 | 0.01251 | 0.01672 | 0.16673 | 0.06665 |
| 3金隆铜业 |  | 0.04737 |  | 0.14879 |
| 4中国有色 |  | 0.06204 | 0.06242 | 0.04837 |
| 5贵州测试 |  | 0.07033 | 0.07402 |  |
| 6阳谷祥光 | 0.01348 | 0.07637 |  | 0.05087 |
| 7富民薪冶 |  | 0.08968 | 0.09189 | 0.06340 |
| 8铜陵有色 |  | 0.10008 | 0.13512 | 0.08587 |
| 9金川集团 |  |  | 0.10315 | 0.05099 |
| 10福建紫金 | 0.01750 | 0.02338 | 0.07651 | 0.07474 |
| 11广西中检 | 0.00980 | 0.02921 | 0.05557 | 0.08609 |
| 12山东恒邦 | 0.01536 | 0.09926 | 0.05663 | 0.11689 |
| 13紫金铜业 | 0.00632 | 0.04027 | 0.09611 | 0.08763 |
| 14大冶有色 |  | 0.06542 | 0.16496 | 0.09625 |
| 15长沙矿冶 | 0.01486 | 0.01802 | 0.01184 | 0.14392 |
| 16河南豫光 | 0.01065 | 0.01039 | 0.03206 | 0.07734 |
| 17北方铜业 | 0.00978 | 0.06530 | 0.11032 | 0.05848 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.01750 | 0.10008 | 0.16673 | 0.14879 |
| Smax平方 | | 0.0003061 | 0.0100159 | 0.0277993 | 0.0221381 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.0014461 | 0.0617604 | 0.1556833 | 0.1224176 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.212 （\*） | 0.162 | 0.179 | 0.181 |

6.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，一个离群观测值检验结果见表6-6，结果无异常值。

表6-6格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 均值最大值Max | 0.9849 | 2.2943 | 4.2147 | 4.8217 |
| 均值最小值Min | 0.8990 | 2.1484 | 3.8604 | 4.4854 |
| Gmax | 1.321 | 2.419 | 2.502 | 1.164 |
| Gmin | 1.356 | 1.703 | 1.950 | 2.296 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | |

两个离群观测值检验见表6-7，结果无异常值。

表6-7格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Sp-1,p平方 | 0.0039114 | 0.0093639 | 0.0403228 | 0.1177708 |
| S1,2平方 | 0.0039414 | 0.0120626 | 0.0484523 | 0.0561642 |
| Gp-1,p | 0.4756 | 0.4985 | 0.4548 | 0.8309 |
| G1,2 | 0.4792 | 0.6421 | 0.5465 | 0.3963 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | |

6.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表6-8。

表6-8精密度计算

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| T1 | 58.47 | 247.37 | 421.64 | 527.36 |
| T2 | 55.202 | 546.504 | 1693.749 | 2484.118 |
| T3 | 62 | 112 | 105 | 112 |
| T4 | 428 | 784 | 735 | 784 |
| T5 | 1.01E-02 | 3.99E-01 | 9.92E-01 | 8.57E-01 |
| sr2 | 1.90E-04 | 4.16E-03 | 1.10E-02 | 8.93E-03 |
| sL2 | 9.91E-04 | 6.58E-04 | 4.76E-03 | 8.17E-03 |
| sR2 | 1.18E-03 | 4.82E-03 | 1.58E-02 | 1.71E-02 |
| sr | 1.38E-02 | 6.45E-02 | 1.05E-01 | 9.45E-02 |
| sR | 0.0344 | 0.0694 | 0.1256 | 0.1308 |
| 平均值 | 0.943 | 2.209 | 4.016 | 4.709 |
| r | 0.039 | 0.183 | 0.297 | 0.267 |
| R | 0.097 | 0.196 | 0.356 | 0.370 |

1. 数据及统计结果（Fe）

7.1各实验室的实验数据（Fe）

表7-1 数据及统计结果（铁）（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 1 | 2 | 7 | 4 | 5 |
| 1北矿检测 | 0.105 | 1.307 | 2.765 | 3.719 | 4.051 |
| 0.098 | 1.33 | 2.759 | 3.88 | 4.26 |
| 0.099 | 1.239 | 2.701 | 3.751 | 4.31 |
| 0.102 | 1.247 | 2.759 | 3.782 | 4.225 |
| 0.103 | 1.181 | 2.816 | 3.885 | 4.196 |
| 0.107 | 1.241 | 2.818 | 3.702 | 4.132 |
| 0.1 | 1.21 | 2.8 | 3.86 | 4.23 |
| 2广州院 | 0.12 | 1.758（\*\*） | 2.96（\*\*） | 4.012 | 4.383 |
| 0.112 | 1.543（\*\*） | 2.931（\*\*） | 3.897 | 4.265 |
| 0.109 | 1.65（\*\*） | 2.876（\*\*） | 4.121 | 4.237 |
| 0.113 | 1.552（\*\*） | 2.756（\*\*） | 3.951 | 4.302 |
| 0.105 | 1.687（\*\*） | 2.597（\*\*） | 4.04 | 4.232 |
| 0.101 | 1.428（\*\*） | 2.881（\*\*） | 3.927 | 4.31 |
| 0.111 | 1.502（\*\*） | 2.797（\*\*） | 3.875 | 4.265 |
| 3金隆铜业 | 0.105 | 1.261 | 2.751 | 3.783 | 4.421（\*\*） |
| 0.116 | 1.272 | 2.765 | 3.922 | 4.4（\*\*） |
| 0.112 | 1.346 | 2.742 | 3.985 | 4.312（\*\*） |
| 0.099 | 1.16 | 2.643 | 3.661 | 4.144（\*\*） |
| 0.098 | 1.209 | 2.649 | 3.92 | 4.28（\*\*） |
| 0.108 | 1.191 | 2.746 | 3.852 | 4.123（\*\*） |
| 0.105 | 1.173 | 2.94 | 3.728 | 3.994（\*\*） |
| 4中国有色 | 0.1017 | 1.121 | 2.667 | 3.833 | 4.202 |
| 0.1055 | 1.3 | 2.787 | 3.807 | 4.103 |
| 0.1016 | 1.117 | 2.8 | 3.822 | 4.245 |
| 0.0982 | 1.208 | 2.817 | 3.72 | 4.273 |
| 0.0986 | 1.275 | 2.819 | 3.776 | 4.05 |
| 0.1025 | 1.204 | 2.764 | 3.8 | 4.143 |
| 0.0999 | 1.266 | 2.697 | 3.721 | 4.115 |
| 5贵州测试 | 0.099 | 1.288 | 2.656 | 3.888 | 4.133 |
| 0.099 | 1.252 | 2.855 | 3.695 | 4.125 |
| 0.102 | 1.278 | 2.789 | 3.728 | 4.235 |
| 0.105 | 1.232 | 2.714 | 3.802 | 4.195 |
| 0.101 | 1.205 | 2.898 | 3.853 | 4.205 |
| 0.105 | 1.229 | 2.739 | 3.817 | 4.308 |
| 0.097 | 1.277 | 2.801 | 3.769 | 4.222 |
| 6阳谷祥光 | 0.0824 | 1.379 | 3.03 | 4.014 | 4.616（\*\*） |
| 0.0859 | 1.371 | 3.097 | 4.102 | 4.74（\*\*） |
| 0.0855 | 1.515 | 2.997 | 4.016 | 4.593（\*\*） |
| 0.0962 | 1.412 | 2.921 | 3.986 | 4.485（\*\*） |
| 0.0948 | 1.396 | 3.005 | 3.898 | 4.523（\*\*） |
| 0.0916 | 1.387 | 2.932 | 4.057 | 4.534（\*\*） |
| 0.0945 | 1.391 | 2.924 | 4.035 | 4.511（\*\*） |
| 7富民薪冶 | 0.107 | 1.39 | 2.698 | 3.902 | 4.433 |
| 0.097 | 1.315 | 2.75 | 3.82 | 4.382 |
| 0.108 | 1.408 | 2.74 | 3.838 | 4.318 |
| 0.103 | 1.281 | 2.832 | 3.842 | 4.262 |
| 0.1 | 1.342 | 2.855 | 3.725 | 4.295 |
| 0.11 | 1.328 | 2.842 | 3.895 | 4.332 |
| 0.099 | 1.262 | 2.733 | 3.772 | 4.351 |
| 8铜陵有色 | 0.091 | 1.267 | 2.762 | 3.721 | 4.233（\*\*） |
| 0.108 | 1.284 | 2.746 | 3.736 | 4.018（\*\*） |
| 0.114 | 1.304 | 2.892 | 3.708 | 4.078（\*\*） |
| 0.108 | 1.326 | 2.841 | 3.818 | 4.045（\*\*） |
| 0.109 | 1.342 | 2.878 | 3.961 | 4.103（\*\*） |
| 0.09 | 1.266 | 2.783 | 3.881 | 4.447（\*\*） |
| 0.108 | 1.225 | 2.719 | 3.893 | 4.308（\*\*） |
| 9金川集团 | 0.1 | 1.286 | 2.805 | 3.544 | 4.12 |
| 0.101 | 1.315 | 2.779 | 3.732 | 4.176 |
| 0.1 | 1.291 | 2.817 | 3.646 | 4.2 |
| 0.102 | 1.29 | 2.851 | 3.778 | 4.05 |
| 0.11（\*\*） | 1.278 | 2.767 | 3.67 | 4.105 |
| 0.0998 | 1.322 | 2.906 | 3.756 | 4.214 |
| 0.0996 | 1.311 | 2.793 | 3.8 | 4.021 |
| 10福建紫金 | 0.094 | 1.329 | 2.776 | 3.820 | 4.173 |
| 0.089 | 1.369 | 2.933 | 3.874 | 4.355 |
| 0.093 | 1.252 | 2.887 | 3.783 | 4.421 |
| 0.102 | 1.382 | 2.712 | 3.942 | 4.331 |
| 0.088 | 1.310 | 2.780 | 3.899 | 4.252 |
| 0.087 | 1.384 | 2.777 | 3.822 | 4.456 |
| 0.088 | 1.323 | 2.801 | 3.730 | 4.380 |
| 11广西中检 | 0.109 | 1.225 | 2.862 | 3.68 | 4.155 |
| 0.105 | 1.322 | 2.931 | 3.918 | 4.259 |
| 0.104 | 1.226 | 2.767 | 3.748 | 4.331 |
| 0.105 | 1.321 | 2.847 | 3.871 | 4.225 |
| 0.101 | 1.211 | 2.916 | 3.705 | 4.13 |
| 0.098 | 1.217 | 2.821 | 3.886 | 4.307 |
| 0.107 | 1.322 | 2.842 | 3.879 | 4.237 |
| 12山东恒邦 | 0.102 | 1.348 | 2.984 | 3.946 | 4.307 |
| 0.093 | 1.385 | 2.942 | 3.88 | 4.291 |
| 0.087 | 1.369 | 2.908 | 3.79 | 4.158 |
| 0.099 | 1.4 | 2.858 | 3.898 | 4.316 |
| 0.102 | 1.397 | 3.061 | 3.966 | 4.385 |
| 0.095 | 1.404 | 2.977 | 3.992 | 4.388 |
| 0.089 | 1.413 | 2.992 | 4.1 | 4.397 |
| 13紫金铜业 | 0.098 | 1.285 | 3.049 | 4.031 | 4.334 |
| 0.126 | 1.372 | 2.976 | 4.084 | 4.424 |
| 0.101 | 1.31 | 2.975 | 4.167 | 4.296 |
| 0.119 | 1.302 | 3.021 | 4.052 | 4.219 |
| 0.112 | 1.298 | 3.012 | 4.078 | 4.203 |
| 0.105 | 1.315 | 2.965 | 4.123 | 4.217 |
| 0.109 | 1.362 | 2.987 | 4.103 | 4.231 |
| 14大冶有色 | 0.119（\*\*） | 1.271 | 2.964 | 3.843 | 4.225 |
| 0.13（\*\*） | 1.334 | 2.866 | 3.886 | 4.182 |
| 0.104（\*\*） | 1.273 | 2.847 | 3.867 | 4.123 |
| 0.117（\*\*） | 1.258 | 2.932 | 3.909 | 4.359 |
| 0.116（\*\*） | 1.301 | 2.827 | 3.811 | 4.113 |
| 0.132（\*\*） | 1.32 | 2.918 | 3.755 | 4.174 |
| 0.105（\*\*） | 1.405 | 2.801 | 3.917 | 4.142 |
| 15长沙矿冶 | 0.099 | 1.295 | 2.794 | 3.852 | 4.319 |
| 0.098 | 1.298 | 2.786 | 3.867 | 4.329 |
| 0.101 | 1.315 | 2.794 | 3.885 | 4.298 |
| 0.105 | 1.278 | 2.795 | 3.789 | 4.198 |
| 0.102 | 1.284 | 2.756 | 3.723 | 4.187 |
| 0.099 | 1.298 | 2.768 | 3.734 | 4.204 |
| 0.101 | 1.247 | 2.799 | 3.756 | 4.169 |
| 16河南豫光 | 0.101 | 1.269 | 2.859 | 3.953 | 4.289 |
| 0.100 | 1.287 | 2.930 | 3.973 | 4.253 |
| 0.091 | 1.277 | 2.958 | 3.992 | 4.201 |
| 0.104 | 1.246 | 2.838 | 3.971 | 4.261 |
| 0.101 | 1.270 | 2.939 | 3.989 | 4.243 |
| 0.114 | 1.243 | 2.887 | 3.999 | 4.209 |
| 0.117 | 1.233 | 2.989 | 4.022 | 4.263 |
| 17北方铜业 | 0.112 | 1.347 | 2.869 | 3.911 | 4.117 |
| 0.107 | 1.345 | 2.877 | 3.891（\*） | 4.239（\*） |
| 0.113 | 1.299 | 2.924 | 3.907 | 4.326 |
| 0.109 | 1.282 | 2.812 | 3.926 | 4.198 |
| 0.113 | 1.249 | 2.874 | 3.867 | 4.159 |
| 0.111 | 1.312 | 2.894 | 3.912 | 4.259 |
| 0.11 | 1.324 | 2.911 | 3.906 | 4.168 |

7.2 异常值判定（铁元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表7-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表7-1中用“\*\*”标出）。

7.2.1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7-2、表7-3。

表7-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | -0.159 | -0.720 | -0.887 | -0.716 | -0.550 |
| 2广州院 | 1.022 | 3.140（\*\*） | -0.206 | 1.051 | 0.281 |
| 3金隆铜业 | 0.442 | -0.954 | -1.214 | -0.329 | -0.170 |
| 4中国有色 | -0.283 | -1.151 | -1.008 | -0.858 | -0.935 |
| 5贵州测试 | -0.283 | -0.710 | -0.826 | -0.754 | -0.524 |
| 6阳谷祥光 | -1.879（\*） | 1.069 | 1.782 | 1.456 | 3.112（\*\*） |
| 7富民薪冶 | 0.048 | 0.212 | -0.830 | -0.410 | 0.816 |
| 8铜陵有色 | 0.131 | -0.297 | -0.523 | -0.518 | -0.793 |
| 9金川集团 | -0.391 | -0.168 | -0.349 | -1.644 | -1.280 |
| 10福建紫金 | -1.674 | 0.250 | -0.442 | -0.303 | 0.809 |
| 11广西中检 | 0.152 | -0.575 | 0.131 | -0.562 | -0.212 |
| 12山东恒邦 | -1.132 | 0.848 | 1.452 | 0.695 | 0.631 |
| 13紫金铜业 | 1.001 | 0.078 | 1.923（\*） | 2.209（\*） | 0.183 |
| 14大冶有色 | 2.098（\*） | -0.056 | 0.435 | -0.135 | -0.672 |
| 15长沙矿冶 | -0.345 | -0.296 | -0.755 | -0.678 | -0.127 |
| 16河南豫光 | 0.146 | -0.606 | 0.873 | 1.160 | -0.106 |
| 17北方铜业 | 1.104 | -0.062 | 0.445 | 0.337 | -0.463 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表7-2可看出实验室2（广州院）水平2为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室6（阳谷祥光）的水平1测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留，水平5为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室13（紫金铜业）水平3和水平4为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。实验室14（大冶有色）的水平1为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

表7-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1北矿检测 | 0.536 | 1.162 | 0.605 | 1.038 | 0.997 |
| 2广州院 | 0.996 |  | 1.821（\*\*） | 1.171 | 0.609 |
| 3金隆铜业 | 1.070 | 1.480（\*） | 1.441 | 1.565（\*） | 1.830（\*\*） |
| 4中国有色 | 0.413 | 1.633（\*） | 0.878 | 0.617 | 0.943 |
| 5贵州测试 | 0.505 | 0.691 | 1.219 | 0.910 | 0.727 |
| 6阳谷祥光 | 0.896 | 1.101 | 0.960 | 0.851 |  |
| 7富民薪冶 | 0.820 | 1.192 | 0.919 | 0.848 | 0.658 |
| 8铜陵有色 | 1.554（\*） | 0.891 | 0.990 | 1.319 | 1.846（\*\*） |
| 9金川集团 | 0.151 | 0.375 | 0.701 | 1.201 | 0.863 |
| 10福建紫金 | 0.874 | 1.056 | 1.100 | 0.963 | 1.140 |
| 11广西中检 | 0.603 | 1.223 | 0.818 | 1.312 | 0.856 |
| 12山东恒邦 | 0.988 | 0.506 | 0.956 | 1.304 | 0.974 |
| 13紫金铜业 | 1.630（\*） | 0.743 | 0.446 | 0.606（\*） | 0.947 |
| 14大冶有色 | 1.785（\*\*） | 1.132 | 0.878 | 0.772 | 0.982 |
| 15长沙矿冶 | 0.387 | 0.481 | 0.238 | 0.894 | 0.800 |
| 16河南豫光 | 1.417 | 0.448 | 0.803 | 0.298 | 0.361 |
| 17北方铜业 | 0.363 | 0.785 | 0.531 | 0.253 | 0.820 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表7-3可看出实验室2（广州院）的水平3为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室3（金隆铜业）的水平2和水平4为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留，水平5测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室4（中国有色）水平2测定结果为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室8（铜陵有色）的水平1为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留，水平5为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室13（紫金铜业）的水平1和水平4为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室14（大冶有色）的水平1为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。

7.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表7-4，检验结果表明无异常值。

表7-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.00327 | 0.05199 | 0.04130 | 0.07752 | 0.08570 |
| 2广州院 | 0.0061 |  |  | 0.0874 | 0.0523 |
| 3金隆铜业 | 0.00652 | 0.06620 | 0.09834 | 0.11691 |  |
| 4中国有色 | 0.00252 | 0.07304 | 0.05994 | 0.04609 | 0.08104 |
| 5贵州测试 | 0.00308 | 0.03091 | 0.08314 | 0.06793 | 0.06253 |
| 6阳谷祥光 | 0.00546 | 0.04924 | 0.06547 | 0.06359 |  |
| 7富民薪冶 | 0.00500 | 0.05330 | 0.06271 | 0.06334 | 0.05654 |
| 8铜陵有色 | 0.00947 | 0.03984 | 0.06755 | 0.09855 |  |
| 9金川集团 | 0.00092 | 0.01675 | 0.04786 | 0.08972 | 0.07416 |
| 10福建紫金 | 0.00532 | 0.04722 | 0.07502 | 0.07195 | 0.09803 |
| 11广西中检 | 0.00367 | 0.05471 | 0.05580 | 0.09802 | 0.07360 |
| 12山东恒邦 | 0.00602 | 0.02264 | 0.06522 | 0.09736 | 0.08371 |
| 13紫金铜业 | 0.00993 | 0.03323 | 0.03041 | 0.04525 | 0.08139 |
| 14大冶有色 |  | 0.05061 | 0.05991 | 0.05765 | 0.08447 |
| 15长沙矿冶 | 0.00236 | 0.02151 | 0.01627 | 0.06678 | 0.06874 |
| 16河南豫光 | 0.00863 | 0.02002 | 0.05478 | 0.02228 | 0.03106 |
| 17北方铜业 | 0.00221 | 0.03512 | 0.03625 | 0.01888 | 0.07054 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.00993 | 0.07304 | 0.09834 | 0.11691 | 0.09803 |
| Smax平方 | | 0.000099 | 0.0053347 | 0.009671 | 0.013668 | 0.009609 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.000513 | 0.032005 | 0.059043 | 0.094824 | 0.075715 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.192 | 0.167 | 0.164 | 0.144 | 0.127 |

7.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，一个离群观测值检验结果见表7-5，结果无异常值。

表7-5格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值最大值Max | 0.1107 | 1.4073 | 2.9979 | 4.0911 | 4.3390 |
| 均值最小值Min | 0.0901 | 1.2130 | 2.7480 | 3.7037 | 4.1266 |
| Gmax | 1.422 | 2.084 | 1.852 | 2.209 | 1.514 |
| Gmin | 2.012 | 1.573 | 1.190 | 1.644 | 1.760 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | | |

两个离群观测值检验见表7-6，结果表明无异常值。

表7-6格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Sp-1,p平方 | 0.0003835 | 0.0187970 | 0.0520719 | 0.0819193 | 0.0323763 |
| S1,2平方 | 0.0002433 | 0.0293513 | 0.0827583 | 0.1227970 | 0.0322933 |
| Gp-1,p | 0.7118 | 0.4440 | 0.5146 | 0.5064 | 0.5916 |
| G1,2 | 0.4515 | 0.6933 | 0.8178 | 0.7591 | 0.5901 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | | |

7.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表7-7。

表7-7 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 11.34 | 145.22 | 318.72 | 460.41 | 415.60 |
| T2 | 1.163 | 188.579 | 907.688 | 1782.452 | 1762.836 |
| T3 | 111 | 112 | 112 | 119 | 98 |
| T4 | 771 | 784 | 784 | 833 | 686 |
| T5 | 3.59E-03 | 2.24E-01 | 4.13E-01 | 6.64E-01 | 5.30E-01 |
| sr2 | 3.78E-05 | 2.33E-03 | 4.31E-03 | 6.51E-03 | 6.31E-03 |
| sL2 | 3.08E-05 | 2.49E-03 | 6.13E-03 | 9.18E-03 | 3.31E-03 |
| sR2 | 6.86E-05 | 4.82E-03 | 1.04E-02 | 1.57E-02 | 9.62E-03 |
| sr | 6.15E-03 | 4.83E-02 | 6.56E-02 | 8.07E-02 | 7.94E-02 |
| sR | 0.0083 | 0.0694 | 0.1022 | 0.1253 | 0.0981 |
| 平均值 | 0.102 | 1.297 | 2.846 | 3.869 | 4.241 |
| r | 0.017 | 0.137 | 0.186 | 0.228 | 0.225 |
| R | 0.023 | 0.197 | 0.289 | 0.354 | 0.278 |

1. 数据及统计结果（In）

8.1各实验室的实验数据（In）

表8-1 数据及统计结果（铟）（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 8 | 1 | 2 |
| 1北矿检测 | 0.0196 | 0.0414 | 0.0987 |
| 0.0206 | 0.0403 | 0.101 |
| 0.0208 | 0.0416 | 0.1026 |
| 0.0211 | 0.0404 | 0.1044 |
| 0.0221 | 0.04 | 0.1016 |
| 0.0197 | 0.042 | 0.0999 |
| 0.0195 | 0.0405 | 0.0957 |
| 2广州院 | 0.016（\*） | 0.04 | 0.104 |
| 0.018（\*） | 0.04 | 0.102 |
| 0.019（\*） | 0.041 | 0.102 |
| 0.017（\*） | 0.041 | 0.103 |
| 0.019（\*） | 0.042 | 0.101 |
| 0.02（\*） | 0.039 | 0.103 |
| 0.017（\*） | 0.042 | 0.103 |
| 3金隆铜业 | 0.0195（\*\*） | 0.0452（\*\*） | 0.1032（\*\*） |
| 0.021（\*\*） | 0.0441（\*\*） | 0.1043（\*\*） |
| 0.0222（\*\*） | 0.0432（\*\*） | 0.1056（\*\*） |
| 0.0183（\*\*） | 0.0425（\*\*） | 0.0982（\*\*） |
| 0.0168（\*\*） | 0.041（\*\*） | 0.0955（\*\*） |
| 0.0182（\*\*） | 0.0352（\*\*） | 0.0926（\*\*） |
| 0.021（\*\*） | 0.0428（\*\*） | 0.096（\*\*） |
| 4中国有色 | 0.0194 | 0.0409 | 0.1017 |
| 0.0195 | 0.0413 | 0.0982 |
| 0.0199 | 0.0401 | 0.1027 |
| 0.0197 | 0.0405 | 0.0993 |
| 0.0214 | 0.0421 | 0.1009 |
| 0.0202 | 0.0401 | 0.1006 |
| 0.0209 | 0.0402 | 0.0986 |
| 5贵州测试 | 0.0198 | 0.0412 | 0.0999 |
| 0.0202 | 0.0408 | 0.102 |
| 0.0201 | 0.0392 | 0.094 |
| 0.0199 | 0.0411 | 0.102 |
| 0.0205 | 0.0421 | 0.101 |
| 0.0199 | 0.0408 | 0.0998 |
| 0.0189 | 0.0401 | 0.0997 |
| 6阳谷祥光 | 0.0231 | 0.0377 | 0.0951 |
| 0.0232 | 0.0414 | 0.0948 |
| 0.0234 | 0.042 | 0.0938 |
| 0.0229 | 0.0402 | 0.0979 |
| 0.0226 | 0.0389 | 0.0985 |
| 0.0228 | 0.0406 | 0.0988 |
| 0.0233 | 0.0411 | 0.0992 |
| 7富民薪冶 | 0.0221 | 0.0414 | 0.1049 |
| 0.0223 | 0.0411 | 0.1092 |
| 0.0229 | 0.0405 | 0.1056 |
| 0.0222 | 0.0418 | 0.1056 |
| 0.0223 | 0.0403 | 0.1068 |
| 0.021 | 0.0422 | 0.1023 |
| 0.0202 | 0.0409 | 0.1012 |
| 8铜陵有色 | 0.0205 | 0.04 | 0.101 |
| 0.0202 | 0.0402 | 0.101 |
| 0.0207 | 0.0399 | 0.0953 |
| 0.021 | 0.0401 | 0.1019 |
| 0.0199 | 0.0409 | 0.1012 |
| 0.0212 | 0.0401 | 0.1025 |
| 0.0202 | 0.0395 | 0.0966 |
| 9金川集团 | 0.0194 | 0.0403 | 0.115（\*） |
| 0.0221 | 0.0407 | 0.114（\*） |
| 0.0216 | 0.0398 | 0.11（\*） |
| 0.0222 | 0.04 | 0.115（\*） |
| 0.0223 | 0.039 | 0.11（\*） |
| 0.0226（\*\*） | 0.0388 | 0.11（\*） |
| 0.0224 | 0.0398 | 0.109（\*） |
| 10福建紫金 | 0.019 | 0.0418（\*\*） | 0.096 |
| 0.019 | 0.0427（\*\*） | 0.101 |
| 0.020 | 0.0386（\*\*） | 0.094 |
| 0.019 | 0.0377（\*\*） | 0.095 |
| 0.020 | 0.0418（\*\*） | 0.094 |
| 0.019 | 0.0403（\*\*） | 0.100 |
| 0.020 | 0.0418（\*\*） | 0.093 |
| 11广西中检 | 0.0202 | 0.0417 | 0.0957 |
| 0.0202 | 0.0425 | 0.1032 |
| 0.0194 | 0.041 | 0.1048 |
| 0.0192 | 0.0424 | 0.1041 |
| 0.0207 | 0.0423 | 0.0988 |
| 0.0207 | 0.042 | 0.0997 |
| 0.0203 | 0.0422 | 0.0979 |
| 12山东恒邦 | 0.026（\*\*） | 0.041 | 0.114（\*\*） |
| 0.024（\*\*） | 0.043 | 0.102（\*\*） |
| 0.026（\*\*） | 0.04 | 0.1（\*\*） |
| 0.027（\*\*） | 0.04 | 0.11（\*\*） |
| 0.028（\*\*） | 0.042 | 0.108（\*\*） |
| 0.028（\*\*） | 0.043 | 0.119（\*\*） |
| 0.025（\*\*） | 0.042 | 0.103（\*\*） |
| 13紫金铜业 | 0.0174 | 0.036（\*\*） | 0.0899 |
| 0.0166 | 0.0388（\*\*） | 0.0936 |
| 0.0166 | 0.0384（\*\*） | 0.0935 |
| 0.0167 | 0.0394（\*\*） | 0.0921 |
| 0.0178 | 0.0379（\*\*） | 0.0895 |
| 0.0169 | 0.0381（\*\*） | 0.0908 |
| 0.017 | 0.0378（\*\*） | 0.0916 |
| 14大冶有色 | 0.0206 | 0.0367（\*\*） | 0.09（\*\*） |
| 0.0199 | 0.0364（\*\*） | 0.099（\*\*） |
| 0.0199 | 0.0399（\*\*） | 0.111（\*\*） |
| 0.0194 | 0.0412（\*\*） | 0.108（\*\*） |
| 0.0225 | 0.0422（\*\*） | 0.109（\*\*） |
| 0.0212 | 0.0395（\*\*） | 0.102（\*\*） |
| 0.0206 | 0.0397（\*\*） | 0.104（\*\*） |
| 15长沙矿冶 | 0.0199 | 0.0414 | 0.1017 |
| 0.0201 | 0.0411 | 0.101 |
| 0.0205 | 0.0405 | 0.0999 |
| 0.0197 | 0.0409 | 0.0987 |
| 0.0215 | 0.0418 | 0.1005 |
| 0.0213 | 0.0417 | 0.1034 |
| 0.0199 | 0.0402 | 0.0989 |
| 16河南豫光 | 0.018 | 0.040 | 0.100 |
| 0.018 | 0.039 | 0.101 |
| 0.018 | 0.041 | 0.099 |
| 0.019 | 0.041 | 0.099 |
| 0.018 | 0.041 | 0.1088（\*\*） |
| 0.019 | 0.041 | 0.099 |
| 0.019 | 0.040 | 0.099 |
| 17北方铜业 | 0.0199 | 0.0408 | 0.106 |
| 0.0194 | 0.0436 | 0.103 |
| 0.0195 | 0.0432 | 0.105 |
| 0.0205 | 0.0439 | 0.11 |
| 0.0195 | 0.0412 | 0.107 |
| 0.0198 | 0.0421 | 0.106 |
| 0.0196 | 0.0419 | 0.105 |

8.2 异常值判定（铟元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表8-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表8-1中用“\*\*”标出）。

8.2.1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8-2、表8-3。

表8-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 1北矿检测 | 0.035 | 0.177 | -0.154 |
| 2广州院 | -1.159 | 0.014 | 0.274 |
| 3金隆铜业 | -0.404 | 1.235 | -0.413 |
| 4中国有色 | -0.130 | 0.041 | -0.212 |
| 5贵州测试 | -0.247 | 0.054 | -0.321 |
| 6阳谷祥光 | 1.262 | -0.407 | -0.938 |
| 7富民薪冶 | 0.693 | 0.448 | 0.809 |
| 8铜陵有色 | 0.055 | -0.570 | -0.288 |
| 9金川集团 | 0.602 | -0.882 | 2.249（\*） |
| 10福建紫金 | -0.537 | -0.029 | -1.094 |
| 11广西中检 | -0.151 | 1.249 | -0.145 |
| 12山东恒邦 | 2.819（\*\*） | 0.828 | 1.429 |
| 13紫金铜业 | -1.639 | -2.511（\*\*） | -2.066（\*） |
| 14大冶有色 | 0.083 | -1.262 | 0.426 |
| 15长沙矿冶 | 0.000 | 0.367 | -0.148 |
| 16河南豫光 | -0.960 | -0.353 | -0.411 |
| 17北方铜业 | -0.322 | 1.602 | 1.003 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表8-2可看出实验室9（金川集团）水平3为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室12（山东恒邦）水平1为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室13（紫金铜业）水平2为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃，水平3为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

表8-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 1北矿检测 | 1.105 | 0.577 | 0.815 |
| 2广州院 | 1.638（\*） | 0.837 | 0.282 |
| 3金隆铜业 | 2.226（\*\*） | 2.461（\*\*） | 1.451（\*） |
| 4中国有色 | 0.869 | 0.563 | 0.479 |
| 5贵州测试 | 0.579 | 0.685 | 0.789 |
| 6阳谷祥光 | 0.333 | 1.131 | 0.643 |
| 7富民薪冶 | 1.071 | 0.513 | 0.776 |
| 8铜陵有色 | 0.542 | 0.316 | 0.808 |
| 9金川集团 | 1.326 | 0.508 | 0.772 |
| 10福建紫金 | 0.758 | 1.425 | 0.912 |
| 11广西中检 | 0.682 | 0.392 | 1.001 |
| 12山东恒邦 |  | 0.957 | 1.995（\*\*） |
| 13紫金铜业 | 0.522 |  | 0.469 |
| 14大冶有色 | 1.195 | 1.617（\*） | 2.081（\*\*） |
| 15长沙矿冶 | 0.833 | 0.450 | 0.475 |
| 16河南豫光 | 0.337 | 0.699 | 0.242 |
| 17北方铜业 | 0.438 | 0.904 | 0.624 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表8-3可看出实验室2（广州院）的水平1为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室3（金隆铜业）水平1和水平2测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃，水平3为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室12（山东恒邦）的水平3为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室14（大冶有色）的水平2的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留，水平3测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。

8.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表8-4，检验结果表明水平1有一歧离值，实验室2（广州院）予以保留。水平2和水平3均有一离群值，分别为实验室14（大冶有色）、实验室3（金隆铜业），予以舍弃。舍弃后继续做检验，随后舍弃了实验室10（福建紫金）的水平2。再次进行检验，无异常值，结果见表8-5。

表8-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.00095 | 0.00077 | 0.00282 |
| 2广州院 | 0.0014 | 0.0011 | 0.0010 |
| 3金隆铜业 |  |  | 0.00502 |
| 4中国有色 | 0.00075 | 0.00075 | 0.00166 |
| 5贵州测试 | 0.00050 | 0.00091 | 0.00273 |
| 6阳谷祥光 | 0.00029 | 0.00150 | 0.00223 |
| 7富民薪冶 | 0.00093 | 0.00068 | 0.00269 |
| 8铜陵有色 | 0.00047 | 0.00042 | 0.00280 |
| 9金川集团 | 0.00114 | 0.00068 | 0.00267 |
| 10福建紫金 | 0.00065 | 0.00189 | 0.00316 |
| 11广西中检 | 0.00059 | 0.00052 | 0.00346 |
| 12山东恒邦 |  | 0.00127 |  |
| 13紫金铜业 | 0.00045 |  | 0.00162 |
| 14大冶有色 | 0.00103 | 0.00215 |  |
| 15长沙矿冶 | 0.00072 | 0.00060 | 0.00164 |
| 16河南豫光 | 0.00029 | 0.00093 | 0.00084 |
| 17北方铜业 | 0.00038 | 0.00120 | 0.00216 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.00141 | 0.00215 | 0.00502 |
| Smax平方 | | 0.000002 | 0.0000046 | 0.000025 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.000009 | 0.000019 | 0.000104 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.223 （\*） | 0.239（\*\*） | 0.242 （\*\*） |

表8-5柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.00095 | 0.00077 | 0.00282 |
| 2广州院 | 0.00141 | 0.00111 | 0.00098 |
| 3金隆铜业 |  |  |  |
| 4中国有色 | 0.00075 | 0.00075 | 0.00166 |
| 5贵州测试 | 0.00050 | 0.00091 | 0.00273 |
| 6阳谷祥光 | 0.00029 | 0.00150 | 0.00223 |
| 7富民薪冶 | 0.00093 | 0.00068 | 0.00269 |
| 8铜陵有色 | 0.00047 | 0.00042 | 0.00280 |
| 9金川集团 | 0.00114 | 0.00068 | 0.00267 |
| 10福建紫金 | 0.00065 |  | 0.00316 |
| 11广西中检 | 0.00059 | 0.00052 | 0.00346 |
| 12山东恒邦 |  | 0.00127 |  |
| 13紫金铜业 | 0.00045 |  | 0.00162 |
| 14大冶有色 | 0.00103 |  |  |
| 15长沙矿冶 | 0.00072 | 0.00060 | 0.00164 |
| 16河南豫光 | 0.00029 | 0.00093 | 0.00084 |
| 17北方铜业 | 0.00038 | 0.00120 | 0.00216 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.00141 | 0.00150 | 0.00346 |
| Smax平方 | | 0.00000200 | 0.00000226 | 0.00001200 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.00000898 | 0.00001113 | 0.00007890 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.223 | 0.203 | 0.152 |

8.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，一个离群观测值检验结果见表8-6，结果无异常值。

表8-6格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 均值最大值Max | 0.0230 | 0.0424 | 0.1119 |
| 均值最小值Min | 0.0170 | 0.0398 | 0.0916 |
| Gmax | 1.944 | 1.975 | 2.312 |
| Gmin | 2.019 | 1.518 | 1.929 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | |

两个离群观测值检验见表8-7，结果无异常值。

表8-7格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| Sp-1,p平方 | 0.0000189 | 0.0000027 | 0.0001260 |
| S1,2平方 | 0.0000167 | 0.0000044 | 0.0001746 |
| Gp-1,p | 0.5795 | 0.4025 | 0.4238 |
| G1,2 | 0.5132 | 0.6598 | 0.5869 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110 | | | |

8.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表8-8。

表8-8精密度计算

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| T1 | 2.09 | 3.72 | 9.78 |
| T2 | 0.042 | 0.152 | 0.988 |
| T3 | 104 | 91 | 97 |
| T4 | 722 | 637 | 673 |
| T5 | 6.16E-05 | 7.79E-05 | 5.52E-04 |
| sr2 | 6.92E-07 | 9.99E-07 | 6.65E-06 |
| sL2 | 2.22E-06 | 4.18E-07 | 2.21E-05 |
| sR2 | 2.91E-06 | 1.42E-06 | 2.88E-05 |
| sr | 8.32E-04 | 9.99E-04 | 2.58E-03 |
| sR | 0.0017 | 0.0012 | 0.0054 |
| 平均值 | 0.0201 | 0.0409 | 0.1008 |
| r | 0.0024 | 0.0028 | 0.0073 |
| R | 0.0048 | 0.0034 | 0.0152 |

1. 数据及统计结果（Mg）

9.1各实验室的实验数据（Mg）

表9-1 数据及统计结果（Mg）（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 6 | 10 | 4 | 1 |
| 1北矿检测 | 0.258 | 0.504 | 1.507 | 2.543 |
| 0.246 | 0.49 | 1.54 | 2.578 |
| 0.24 | 0.518 | 1.529 | 2.552 |
| 0.248 | 0.487 | 1.574 | 2.529 |
| 0.241 | 0.492 | 1.553 | 2.556 |
| 0.254 | 0.524 | 1.58 | 2.486 |
| 0.256 | 0.489 | 1.52 | 2.552 |
| 2广州院 | 0.365（\*\*） | 0.43（\*） | 1.503 | 2.532（\*） |
| 0.356（\*\*） | 0.448（\*） | 1.568 | 2.498（\*） |
| 0.348（\*\*） | 0.462（\*） | 1.525 | 2.564（\*） |
| 0.313（\*\*） | 0.479（\*） | 1.512 | 2.477（\*） |
| 0.336（\*\*） | 0.461（\*） | 1.51 | 2.54（\*） |
| 0.326（\*\*） | 0.466（\*） | 1.528 | 2.673（\*） |
| 0.341（\*\*） | 0.485（\*） | 1.549 | 2.545（\*） |
| 3金隆铜业 | 0.284（\*\*） | 0.541（\*\*） | 1.51（\*\*） | 2.5 |
| 0.274（\*\*） | 0.566（\*\*） | 1.58（\*\*） | 2.57 |
| 0.316（\*\*） | 0.56（\*\*） | 1.57（\*\*） | 2.58 |
| 0.247（\*\*） | 0.557（\*\*） | 1.68（\*\*） | 2.48 |
| 0.263（\*\*） | 0.522（\*\*） | 1.71（\*\*） | 2.51 |
| 0.251（\*\*） | 0.498（\*\*） | 1.68（\*\*） | 2.58 |
| 0.273（\*\*） | 0.521（\*\*） | 1.55（\*\*） | 2.58 |
| 4中国有色 | 0.2529 | 0.5113 | 1.592 | 2.513 |
| 0.2552 | 0.523 | 1.512 | 2.536 |
| 0.2541 | 0.5052 | 1.571 | 2.53 |
| 0.2448 | 0.4967 | 1.511 | 2.52 |
| 0.2549 | 0.4872 | 1.527 | 2.437 |
| 0.2457 | 0.5007 | 1.566 | 2.488 |
| 0.2413 | 0.4997 | 1.555 | 2.505 |
| 5贵州测试 | 0.246 | 0.502 | 1.499 | 2.555 |
| 0.252 | 0.498 | 1.544 | 2.542 |
| 0.242 | 0.511 | 1.567 | 2.562 |
| 0.249 | 0.493 | 1.523 | 2.544 |
| 0.255 | 0.506 | 1.542 | 2.489 |
| 0.244 | 0.508 | 1.515 | 2.512 |
| 0.251 | 0.51 | 1.553 | 2.539 |
| 6阳谷祥光 | 0.245 | 0.475 | 1.509 | 2.503 |
| 0.247 | 0.468 | 1.509 | 2.504 |
| 0.248 | 0.471 | 1.519 | 2.504 |
| 0.251 | 0.502 | 1.554 | 2.556 |
| 0.252 | 0.485 | 1.569 | 2.524 |
| 0.246 | 0.492 | 1.537 | 2.541 |
| 0.246 | 0.495 | 1.542 | 2.517 |
| 7富民薪冶 | 0.254（\*） | 0.504 | 1.597 | 2.575 |
| 0.258（\*） | 0.51 | 1.572 | 2.536 |
| 0.278（\*） | 0.502 | 1.547 | 2.537 |
| 0.261（\*） | 0.513 | 1.539 | 2.581 |
| 0.265（\*） | 0.502 | 1.525 | 2.543 |
| 0.254（\*） | 0.491 | 1.53 | 2.599 |
| 0.26（\*） | 0.497 | 1.585 | 2.527 |
| 8铜陵有色 | 0.256 | 0.496 | 1.501（\*） | 2.503（\*） |
| 0.266 | 0.507 | 1.529（\*） | 2.484（\*） |
| 0.274 | 0.498 | 1.556（\*） | 2.457（\*） |
| 0.25 | 0.515 | 1.604（\*） | 2.643（\*） |
| 0.253 | 0.492 | 1.615（\*） | 2.557（\*） |
| 0.248 | 0.482 | 1.545（\*） | 2.561（\*） |
| 0.252 | 0.525 | 1.621（\*） | 2.495（\*） |
| 9金川集团 | 0.25 | 0.492 | 1.656（\*\*） | 2.625（\*） |
| 0.253 | 0.496 | 1.674（\*\*） | 2.5（\*） |
| 0.25 | 0.514 | 1.631（\*\*） | 2.62（\*） |
| 0.238 | 0.519 | 1.638（\*\*） | 2.529（\*） |
| 0.238 | 0.496 | 1.68（\*\*） | 2.602（\*） |
| 0.268 | 0.502 | 1.622（\*\*） | 2.453（\*） |
| 0.251 | 0.488 | 1.62（\*\*） | 2.537（\*） |
| 10福建紫金 | 0.253 | 0.498 | 1.457 （\*） | 2.587（\*\*） |
| 0.244 | 0.513 | 1.556 （\*） | 2.5927（\*\*） |
| 0.249 | 0.517 | 1.587 （\*） | 2.586\*\*） |
| 0.250 | 0.506 | 1.505 （\*） | 2.555（\*\*） |
| 0.255 | 0.489 | 1.625 （\*） | 2.633（\*\*） |
| 0.232 | 0.484 | 1.559 （\*） | 2.593（\*\*） |
| 0.259 | 0.496 | 1.557 （\*） | 2.755（\*\*） |
| 11广西中检 | 0.251 | 0.508（\*） | 1.506 | 2.527 |
| 0.257 | 0.492（\*） | 1.511 | 2.531 |
| 0.252 | 0.522（\*） | 1.608 | 2.503 |
| 0.252 | 0.506（\*） | 1.574 | 2.499 |
| 0.254 | 0.512（\*） | 1.498 | 2.517 |
| 0.248 | 0.514（\*） | 1.529 | 2.555 |
| 0.261 | 0.501（\*） | 1.514 | 2.547 |
| 12山东恒邦 | 0.237（\*） | 0.476 | 1.564 | 2.538 |
| 0.252（\*） | 0.475 | 1.532 | 2.476 |
| 0.226（\*） | 0.482 | 1.5 | 2.488 |
| 0.223（\*） | 0.492 | 1.496 | 2.476 |
| 0.214（\*） | 0.488 | 1.512 | 2.558 |
| 0.232（\*） | 0.486 | 1.493 | 2.481 |
| 0.228（\*） | 0.491 | 1.585 | 2.633 |
| 13紫金铜业 | 0.227 | 0.489 | 1.485 | 2.548 |
| 0.253 | 0.48 | 1.496 | 2.561 |
| 0.254 | 0.462 | 1.476 | 2.553 |
| 0.228 | 0.479 | 1.483 | 2.542 |
| 0.241 | 0.483 | 1.492 | 2.472 |
| 0.247 | 0.467 | 1.489 | 2.496 |
| 0.238 | 0.475 | 1.463 | 2.501 |
| 14大冶有色 | 0.256（\*） | 0.514（\*） | 1.541 | 2.62（\*） |
| 0.273（\*） | 0.499（\*） | 1.546 | 2.572（\*） |
| 0.251（\*） | 0.498（\*） | 1.538 | 2.622（\*） |
| 0.266（\*） | 0.511（\*） | 1.546 | 2.573（\*） |
| 0.261（\*） | 0.531（\*） | 1.471 | 2.488（\*） |
| 0.25（\*） | 0.495（\*） | 1.433 | 2.527（\*） |
| 0.248（\*） | 0.522（\*） | 1.472 | 2.686（\*） |
| 15长沙矿冶 | 0.244 | 0.489 | 1.533 | 2.484 |
| 0.246 | 0.49 | 1.543 | 2.499 |
| 0.244 | 0.511 | 1.558 | 2.531 |
| 0.249 | 0.488 | 1.572 | 2.525 |
| 0.251 | 0.493 | 1.546 | 2.557 |
| 0.247 | 0.518 | 1.567 | 2.497 |
| 0.267（\*\*） | 0.497 | 1.581 | 2.552 |
| 16河南豫光 | 0.253 | 0.508 | 1.523 | 2.538 |
| 0.243 | 0.490 | 1.500 | 2.601 |
| 0.248 | 0.507 | 1.533 | 2.565 |
| 0.242 | 0.503 | 1.537 | 2.524 |
| 0.250 | 0.486 | 1.587 | 2.535 |
| 0.249 | 0.501 | 1.582 | 2.548 |
| 0.263 | 0.512 | 1.577 | 2.540 |
| 17北方铜业 | 0.257 | 0.509 | 1.561（\*） | 2.535 |
| 0.243 | 0.512 | 1.549（\*） | 2.541 |
| 0.252 | 0.486 | 1.545（\*） | 2.594 |
| 0.254 | 0.496 | 1.588（\*） | 2.573 |
| 0.261 | 0.496 | 1.59（\*） | 2.567 |
| 0.255 | 0.501 | 1.569（\*） | 2.584 |
| 0.242 | 0.509 | 1.574（\*） | 2.567 |

9.2 异常值判定（镁元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表9-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表9-1中用“\*\*”标出）。

9.2.1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9-2、表9-3。

表9-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1北矿检测 | -0.310 | 0.121 | -0.169 | -0.039 |
| 2广州院 | 3.598（\*\*） | -2.302（\*） | -0.587 | 0.136 |
| 3金隆铜业 | 0.694 | 2.438（\*\*） | 1.676 | -0.018 |
| 4中国有色 | -0.274 | 0.297 | -0.049 | -1.462 |
| 5贵州测试 | -0.334 | 0.334 | -0.401 | -0.322 |
| 6阳谷祥光 | -0.359 | -0.908 | -0.416 | -0.823 |
| 7富民薪冶 | 0.219 | 0.254 | 0.187 | 0.504 |
| 8铜陵有色 | 0.031 | 0.219 | 0.481 | -0.551 |
| 9金川集团 | -0.280 | 0.148 | 2.608（\*\*） | 0.334 |
| 10福建紫金 | -0.318 | 0.112 | -0.004 | 2.650（\*\*） |
| 11广西中检 | -0.115 | 0.574 | -0.413 | -0.663 |
| 12山东恒邦 | -1.107 | -0.891 | -0.637 | -0.817 |
| 13紫金铜业 | -0.645 | -1.379 | -1.789 | -0.695 |
| 14大冶有色 | 0.067 | 0.707 | -1.159 | 1.516 |
| 15长沙矿冶 | -0.402 | -0.039 | 0.206 | -0.844 |
| 16河南豫光 | -0.281 | 0.148 | -0.033 | 0.252 |
| 17北方铜业 | -0.182 | 0.166 | 0.500 | 0.840 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表9-2可看出实验室2（广州院）水平1为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃，水平2为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室3（金隆铜业）水平2为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室9（金川集团）水平3为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室10（福建紫金）的水平4测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。

表9-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1北矿检测 | 0.774 | 1.330 | 0.752 | 0.695 |
| 2广州院 |  | 1.630（\*） | 0.642 | 1.514（\*） |
| 3金隆铜业 | 2.499（\*\*） |  | 2.133（\*\*） | 1.065 |
| 4中国有色 | 0.618 | 1.003 | 0.868 | 0.809 |
| 5贵州测试 | 0.501 | 0.587 | 0.649 | 0.615 |
| 6阳谷祥光 | 0.288 | 1.146 | 0.634 | 0.496 |
| 7富民薪冶 | 0.892 | 0.655 | 0.779 | 0.667 |
| 8铜陵有色 | 1.024 | 1.284 | 1.284 | 1.518（\*） |
| 9金川集团 | 1.096 | 1.014 |  | 1.576（\*） |
| 10福建紫金 | 0.939 | 1.071 | 1.509（\*） | 0.000 |
| 11广西中检 | 0.461 | 0.849 | 1.132 | 0.506 |
| 12山东恒邦 | 1.290 | 0.603 | 0.996 | 1.422 |
| 13紫金铜业 | 1.182 | 0.820 | 0.306 | 0.830 |
| 14大冶有色 | 0.998 | 1.189 | 1.292 | 1.581（\*） |
| 15长沙矿冶 | 0.300 | 1.042 | 0.477 | 0.681 |
| 16河南豫光 | 0.760 | 0.850 | 0.930 | 0.619 |
| 17北方铜业 | 0.762 | 0.823 | 0.486 | 0.515 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表9-3可看出实验室2（广州院）的水平2和水平4为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室3（金隆铜业）水平1和水平3测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室8（铜陵有色）的水平4的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室9（金川集团）的水平4的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室10（福建紫金）的水平3的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室14（大冶有色）的水平4的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

9.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表9-4，检验结果表明无异常值。

表9-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.00719 | 0.01510 | 0.02726 | 0.02886 |
| 2广州院 |  | 0.0185 | 0.0233 | 0.0629 |
| 3金隆铜业 |  |  |  | 0.04424 |
| 4中国有色 | 0.00573 | 0.01139 | 0.03147 | 0.03362 |
| 5贵州测试 | 0.00465 | 0.00666 | 0.02351 | 0.02556 |
| 6阳谷祥光 | 0.00267 | 0.01301 | 0.02300 | 0.02062 |
| 7富民薪冶 | 0.00828 | 0.00743 | 0.02824 | 0.02769 |
| 8铜陵有色 | 0.00950 | 0.01458 | 0.04654 | 0.06304 |
| 9金川集团 | 0.01018 | 0.01150 |  | 0.06546 |
| 10福建紫金 | 0.00872 | 0.01216 | 0.05470 |  |
| 11广西中检 | 0.00428 | 0.00963 | 0.04105 | 0.02100 |
| 12山东恒邦 | 0.01198 | 0.00685 | 0.03611 | 0.05908 |
| 13紫金铜业 | 0.01098 | 0.00931 | 0.01109 | 0.03446 |
| 14大冶有色 | 0.00926 | 0.01349 | 0.04682 | 0.06567 |
| 15长沙矿冶 | 0.00279 | 0.01183 | 0.01730 | 0.02829 |
| 16河南豫光 | 0.00706 | 0.00965 | 0.03371 | 0.02572 |
| 17北方铜业 | 0.00707 | 0.00934 | 0.01761 | 0.02139 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.01198 | 0.01850 | 0.05470 | 0.06567 |
| Smax平方 | | 0.000144 | 0.0003423 | 0.002992 | 0.004312 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.000928 | 0.002190 | 0.016363 | 0.029332 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.155 | 0.156 | 0.183 | 0.147 |

9.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，一个离群观测值检验结果见表9-5，结果表明水平1和水平2均有一歧离值，分别实验室7（富民薪冶）、实验室14（大冶有色），予以保留。

表9-5格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 均值最大值Max | 0.2614 | 0.5100 | 1.5680 | 2.5840 |
| 均值最小值Min | 0.2303 | 0.4616 | 1.4834 | 2.5041 |
| Gmax | 1.630 | 1.069 | 1.293 | 2.230 |
| Gmin | 2.648 （\*） | 2.675 （\*） | 2.475 | 1.718 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | |

两个离群观测值检验见表9-6，结果表明水平1、水平2、水平3均有两个最小值分别为：实验室12（山东恒邦）、实验室13（紫金铜业）的水平1为最小值予以保留；实验室2（广州院）、实验室13（紫金铜业）的水平2为最小值予以保留；实验室13（紫金铜业）、实验室14（大冶有色）的水平3为最小值予以保留。

表9-6格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Sp-1,p平方 | 0.0005012 | 0.0021352 | 0.0051540 | 0.0030062 |
| S1,2平方 | 0.0002406 | 0.0007123 | 0.0023304 | 0.0043990 |
| Gp-1,p | 0.6754 | 0.8508 | 0.7310 | 0.4898 |
| G1,2 | 0.3242 （\*） | 0.2838 （\*） | 0.3305 （\*） | 0.7167 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | |

9.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表9-7。

表9-7精密度计算

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| T1 | 25.96 | 55.57 | 161.59 | 284.36 |
| T2 | 6.545 | 27.590 | 248.737 | 721.996 |
| T3 | 105 | 112 | 105 | 112 |
| T4 | 735 | 784 | 735 | 784 |
| T5 | 6.49E-03 | 1.53E-02 | 1.15E-01 | 2.05E-01 |
| sr2 | 7.21E-05 | 1.60E-04 | 1.27E-03 | 2.14E-03 |
| sL2 | 1.29E-03 | 1.45E-04 | 3.22E-04 | 1.04E-04 |
| sR2 | 1.37E-03 | 3.04E-04 | 1.59E-03 | 2.24E-03 |
| sr | 8.49E-03 | 1.26E-02 | 3.57E-02 | 4.62E-02 |
| sR | 0.0370 | 0.0174 | 0.0399 | 0.0474 |
| 平均值 | 0.2472 | 0.4962 | 1.5390 | 2.5389 |
| r | 0.0240 | 0.0358 | 0.1010 | 0.1309 |
| R | 0.1046 | 0.0494 | 0.1130 | 0.1340 |

1. 数据及统计结果（Pb）

10.1各实验室的实验数据（Pb）

表10-1 数据及统计结果（Pb）（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 7 | 6 | 5 | 4 |
| 1北矿检测 | 0.914（\*） | 1.59 | 2.89 | 4.89 |
| 0.877（\*） | 1.595 | 2.913 | 4.955 |
| 0.871（\*） | 1.547 | 2.813 | 4.944 |
| 0.921（\*） | 1.617 | 2.792 | 4.981 |
| 0.936（\*） | 1.599 | 2.868 | 4.996 |
| 0.881（\*） | 1.527 | 2.915 | 4.973 |
| 0.915（\*） | 1.642 | 2.891 | 4.991 |
| 2广州院 | 0.828 | 1.61 | 2.804 | 5.002（\*） |
| 0.846 | 1.583 | 2.853 | 4.978（\*） |
| 0.873 | 1.621 | 2.796 | 4.837（\*） |
| 0.855 | 1.597 | 2.845 | 4.996（\*） |
| 0.89 | 1.612 | 2.871 | 5.123（\*） |
| 0.864 | 1.607 | 2.834 | 4.876（\*） |
| 0.832 | 1.572 | 2.783 | 5.028（\*） |
| 3金隆铜业 | 0.931（\*） | 1.623（\*\*） | 3.1（\*\*） | 4.896（\*\*） |
| 0.896（\*） | 1.592（\*\*） | 2.99（\*\*） | 5.073（\*\*） |
| 0.869（\*） | 1.564（\*\*） | 2.99（\*\*） | 5.12（\*\*） |
| 0.889（\*） | 1.796（\*\*） | 2.94（\*\*） | 5（\*\*） |
| 0.898（\*） | 1.626（\*\*） | 2.91（\*\*） | 5.131（\*\*） |
| 0.899（\*） | 1.692（\*\*） | 2.76（\*\*） | 5.119（\*\*） |
| 0.841（\*） | 1.651（\*\*） | 2.77（\*\*） | 4.892（\*\*） |
| 4中国有色 | 0.9032 | 1.552 | 2.917 | 4.94 |
| 0.924 | 1.596 | 2.855 | 4.973 |
| 0.8905 | 1.625 | 2.908 | 4.868 |
| 0.9053 | 1.561 | 2.836 | 4.973 |
| 0.8579 | 1.531 | 2.803 | 4.96 |
| 0.9306 | 1.6 | 2.924 | 4.991 |
| 0.8915 | 1.581 | 2.902 | 4.958 |
| 5贵州测试 | 0.897 | 1.555 | 2.988 | 4.902 |
| 0.938 | 1.602 | 2.902 | 4.875 |
| 0.901 | 1.536 | 2.875 | 4.892 |
| 0.879 | 1.572 | 2.798 | 4.987 |
| 0.898 | 1.618 | 2.802 | 5.023 |
| 0.925 | 1.547 | 2.81 | 5.011 |
| 0.916 | 1.552 | 2.904 | 4.999 |
| 6阳谷祥光 | 0.889 | 1.818（\*） | 3.128（\*\*） | 5.018（\*\*） |
| 0.905 | 1.761（\*） | 3.102（\*\*） | 5.006（\*\*） |
| 0.842 | 1.756（\*） | 3.125（\*\*） | 5.005（\*\*） |
| 0.869 | 1.713（\*） | 2.961（\*\*） | 4.912（\*\*） |
| 0.873 | 1.734（\*） | 2.928（\*\*） | 4.958（\*\*） |
| 0.892 | 1.725（\*） | 3.005（\*\*） | 4.973（\*\*） |
| 0.901 | 1.728（\*） | 2.953（\*\*） | 4.995（\*\*） |
| 7富民薪冶 | 0.901 | 1.583 | 2.855 | 4.923 |
| 0.867 | 1.53 | 2.749 | 4.876 |
| 0.882 | 1.575 | 2.764 | 4.836 |
| 0.877 | 1.618 | 2.91 | 4.915 |
| 0.895 | 1.592 | 2.785 | 4.933 |
| 0.876 | 1.61 | 2.871 | 4.896 |
| 0.903 | 1.627 | 2.833 | 4.893 |
| 8铜陵有色 | 0.925 | 1.585 | 2.994 | 4.925 |
| 0.898 | 1.58 | 2.746 | 4.809 |
| 0.897 | 1.605 | 2.767 | 4.848 |
| 0.919 | 1.592 | 2.898 | 5.015 |
| 0.896 | 1.57 | 2.887 | 4.959 |
| 0.889 | 1.537 | 2.912 | 5.027 |
| 0.915 | 1.58 | 2.844 | 4.957 |
| 9金川集团 | 0.936 | 1.59 | 2.944 | 5.033 |
| 0.898 | 1.64 | 2.917 | 4.984 |
| 0.915 | 1.638 | 2.753 | 4.85 |
| 0.913 | 1.565 | 2.875 | 5.073 |
| 0.886 | 1.667 | 2.911 | 4.928 |
| 0.895 | 1.583 | 3.000 | 4.955 |
| 0.909 | 1.636 | 3.025 | 5.088 |
| 10福建紫金 | 1.024（\*\*） | 1.668 | 2.805 （\*） | 5.094 |
| 1.013（\*\*） | 1.621 | 2.829（\*） | 5.149 |
| 1.011（\*\*） | 1.633 | 2.808（\*） | 4.982 |
| 0.992（\*\*） | 1.601 | 2.820（\*） | 4.958 |
| 0.997（\*\*） | 1.591 | 2.976（\*） | 5.086 |
| 0.975（\*\*） | 1.609 | 3.041 （\*） | 4.993 |
| 0.999（\*\*） | 1.621 | 2.938 （\*） | 4.911 |
| 11广西中检 | 0.918 | 1.618 | 2.866 | 5.08 |
| 0.921 | 1.634 | 2.761 | 5.032 |
| 0.907 | 1.593 | 2.788 | 5.035 |
| 0.907 | 1.658 | 2.906 | 4.942 |
| 0.875 | 1.569 | 2.901 | 4.97 |
| 0.904 | 1.621 | 2.889 | 4.976 |
| 0.886 | 1.636 | 2.886 | 4.991 |
| 12山东恒邦 | 0.935 | 1.752（\*） | 2.86 | 4.953（\*） |
| 0.901 | 1.706（\*） | 2.847 | 4.948（\*） |
| 0.916 | 1.655（\*） | 2.767 | 4.913（\*） |
| 0.921 | 1.661（\*） | 2.762 | 4.992（\*） |
| 0.915 | 1.697（\*） | 2.804 | 5.047（\*） |
| 0.916 | 1.676（\*） | 2.862 | 4.967（\*） |
| 0.938 | 1.758（\*） | 2.871 | 5.308（\*\*） |
| 13紫金铜业 | 0.93 | 1.695 | 2.999（\*\*） | 5.056（\*\*） |
| 0.958 | 1.786 | 3.044（\*\*） | 5.102（\*\*） |
| 0.964 | 1.77 | 2.991（\*\*） | 5.212（\*\*） |
| 0.956 | 1.759 | 2.97（\*\*） | 5.147（\*\*） |
| 0.942 | 1.727 | 2.986（\*\*） | 5.216（\*\*） |
| 0.951 | 1.765 | 2.994（\*\*） | 5.069（\*\*） |
| 0.938 | 1.709 | 2.989（\*\*） | 5.089（\*\*） |
| 14大冶有色 | 0.964 | 1.683 | 2.874 | 5.017 |
| 0.947 | 1.687 | 2.827 | 5.037 |
| 0.929 | 1.735 | 2.834 | 4.966 |
| 0.916 | 1.738 | 2.776 | 4.947 |
| 0.942 | 1.711 | 2.898 | 5 |
| 0.918 | 1.727 | 2.857 | 4.992 |
| 0.916 | 1.622 | 2.774 | 4.999 |
| 15长沙矿冶 | 0.909 | 1.6 | 2.844 | 4.935 |
| 0.911 | 1.595 | 2.894 | 4.955 |
| 0.918 | 1.584 | 2.851 | 4.987 |
| 0.911 | 1.575 | 2.898 | 4.978 |
| 0.924 | 1.571 | 2.871 | 4.921 |
| 0.899 | 1.564 | 2.885 | 4.975 |
| 0.905 | 1.598 | 2.882 | 4.935 |
| 16河南豫光 | 0.898 | 1.663 | 2.859 | 5.134（\*） |
| 0.902 | 1.604 | 2.915 | 5.158（\*） |
| 0.903 | 1.667 | 2.878 | 5.156（\*） |
| 0.912 | 1.641 | 2.821 | 5.113（\*） |
| 0.900 | 1.653 | 2.851 | 5.079（\*） |
| 0.904 | 1.648 | 2.833 | 5.117（\*） |
| 0.896 | 1.657 | 2.763 | 5.091（\*） |
| 17北方铜业 | 0.948 | 1.578 | 2.862 | 4.898 |
| 0.937 | 1.561 | 2.857 | 4.914（\*） |
| 0.93 | 1.549 | 2.915 | 4.909 |
| 0.927 | 1.573 | 2.911 | 4.91 |
| 0.951 | 1.587 | 2.798 | 4.893 |
| 0.946 | 1.564 | 2.874 | 4.907 |
| 0.938 | 1.572 | 2.836 | 4.887 |

10.2 异常值判定（铅元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表10-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表10-1中用“\*\*”标出）。

10.2.1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10-2、表10-3。

表10-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1北矿检测 | -0.289 | -0.694 | -0.215 | -0.402 |
| 2广州院 | -1.744 | -0.491 | -0.965 | -0.153 |
| 3金隆铜业 | -0.698 | 0.327 | 0.743 | 0.730 |
| 4中国有色 | -0.342 | -0.864 | -0.055 | -0.553 |
| 5贵州测试 | -0.115 | -1.017 | -0.223 | -0.494 |
| 6阳谷祥光 | -0.930 | 1.979 （\*） | 2.624 （\*\*） | -0.092 |
| 7富民薪冶 | -0.796 | -0.651 | -1.014 | -1.436 |
| 8铜陵有色 | -0.182 | -0.857 | -0.301 | -0.831 |
| 9金川集团 | -0.124 | -0.211 | 0.654 | 0.007 |
| 10福建紫金 | 2.813 （\*\*） | -0.150 | 0.124 | 0.599 |
| 11广西中检 | -0.275 | -0.187 | -0.431 | 0.267 |
| 12山东恒邦 | 0.277 | 1.190 | -0.998 | -0.266 |
| 13紫金铜业 | 1.154 | 1.921 （\*） | 1.902 （\*） | 2.220 （\*） |
| 14大冶有色 | 0.677 | 1.185 | -0.829 | 0.113 |
| 15长沙矿冶 | -0.013 | -0.766 | -0.106 | -0.501 |
| 16河南豫光 | -0.290 | 0.300 | -0.623 | 2.123 （\*） |
| 17北方铜业 | 0.878 | -1.012 | -0.289 | -1.332 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表10-2可看出实验室6（阳谷祥光）水平2为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留，水平3为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室10（福建紫金）水平1为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室13（紫金铜业）水平2、水平3和水平4为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室16（河南豫光）水平4为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

表10-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1北矿检测 | 1.459（\*） | 1.130 | 0.735 | 0.607 |
| 2广州院 | 1.280 | 0.498 | 0.497 | 1.583 |
| 3金隆铜业 | 1.611（\*） | 2.193（\*\*） | 1.869（\*\*） | 1.738（\*\*） |
| 4中国有色 | 1.387 | 0.921 | 0.708 | 0.667 |
| 5贵州测试 | 1.142 | 0.872 | 1.066 | 1.046 |
| 6阳谷祥光 | 1.263 | 1.012 |  | 0.610 |
| 7富民薪冶 | 0.798 | 0.938 | 0.907 | 0.544 |
| 8铜陵有色 | 0.795 | 0.611 | 1.311 | 1.345 |
| 9金川集团 | 0.943 | 1.073 | 1.359 | 1.404 |
| 10福建紫金 |  | 0.715 | 1.455（\*） | 1.423 |
| 11广西中检 | 0.956 | 0.845 | 0.883 | 0.786 |
| 12山东恒邦 | 0.731 | 1.183 | 0.706 | 0.758 |
| 13紫金铜业 | 0.700 | 0.980 | 0.151 | 1.092 |
| 14大冶有色 | 1.066 | 1.173 | 0.714 | 0.499 |
| 15长沙矿冶 | 0.471 | 0.409 | 0.316 | 0.423 |
| 16河南豫光 | 0.290 | 0.611 | 0.724 | 0.504 |
| 17北方铜业 | 0.526 | 0.355 | 0.623 | 0.166 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表10-3可看出实验室1（北矿检测）的水平1为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室3（金隆铜业）水平1为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留，水平2、水平3和水平4测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；验室10（福建紫金）的水平3的测定结果为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留。

10.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表10-4，检验结果表明无异常值。

表10-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.02535 | 0.03944 | 0.04838 | 0.03659 |
| 2广州院 | 0.0222 | 0.0174 | 0.0327 | 0.0955 |
| 3金隆铜业 | 0.02798 |  |  |  |
| 4中国有色 | 0.02410 | 0.03215 | 0.04660 | 0.04021 |
| 5贵州测试 | 0.01985 | 0.03043 | 0.07014 | 0.06311 |
| 6阳谷祥光 | 0.02194 | 0.03531 |  | 0.03679 |
| 7富民薪冶 | 0.01386 | 0.03273 | 0.05971 | 0.03283 |
| 8铜陵有色 | 0.01381 | 0.02131 | 0.08624 | 0.08110 |
| 9金川集团 | 0.01638 | 0.03746 | 0.08942 | 0.08465 |
| 10福建紫金 |  | 0.02496 | 0.09577 | 0.08583 |
| 11广西中检 | 0.01660 | 0.02948 | 0.05811 | 0.04739 |
| 12山东恒邦 | 0.01270 | 0.04129 | 0.04649 | 0.04570 |
| 13紫金铜业 | 0.01216 | 0.03420 | 0.00995 | 0.06585 |
| 14大冶有色 | 0.01852 | 0.04095 | 0.04697 | 0.03010 |
| 15长沙矿冶 | 0.00819 | 0.01428 | 0.02078 | 0.02552 |
| 16河南豫光 | 0.00504 | 0.02131 | 0.04766 | 0.03040 |
| 17北方铜业 | 0.00914 | 0.01238 | 0.04103 | 0.01001 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.02798 | 0.04129 | 0.09577 | 0.09549 |
| Smax平方 | | 0.000783 | 0.0017052 | 0.009173 | 0.009117 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.005131 | 0.014849 | 0.050900 | 0.050851 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.153 | 0.115 | 0.180 | 0.179 |

10.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，一个离群观测值检验结果见表10-5，结果表明水平3有一离群值，即实验室13（紫金铜业），予以舍弃。舍弃后继续做检验结果见表10-6，结果无异常值。

表10-5格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 均值最大值Max | 0.9484 | 1.7479 | 2.9882 | 5.1273 |
| 均值最小值Min | 0.8554 | 1.5689 | 2.8239 | 4.8960 |
| Gmax | 1.869 | 1.943 | 2.848 （\*\*） | 2.234 |
| Gmin | 2.205 | 0.968 | 1.057 | 1.370 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | |

表10-6格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 均值最大值Max | 0.9484 | 1.7479 | 2.9179 | 5.1273 |
| 均值最小值Min | 0.8554 | 1.5689 | 2.8239 | 4.8960 |
| Gmax | 1.869 | 1.943 | 1.177 | 2.234 |
| Gmin | 2.205 | 0.968 | 1.057 | 1.370 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | |

两个离群观测值检验见表10-7，结果表明水平4有两个最大值分别为：实验室6（阳谷祥光）、实验室13（紫金铜业）予以舍弃；继续做检验所得结果见表10-8，无异常值。

表10-7格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Sp-1,p平方 | 0.0044385 | 0.0250239 | 0.0046099 | 0.0167874 |
| S1,2平方 | 0.0050643 | 0.0508358 | 0.0079676 | 0.0526646 |
| Gp-1,p | 0.5676 | 0.4412 | 0.4904 | 0.2717（\*\*） |
| G1,2 | 0.6477 | 0.8963 | 0.8477 | 0.8525 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | |

表10-8格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Sp-1,p平方 | 0.0044385 | 0.0250239 | 0.0046099 | 0.0106618 |
| S1,2平方 | 0.0050643 | 0.0508358 | 0.0079676 | 0.0117568 |
| Gp-1,p | 0.5676 | 0.4412 | 0.4904 | 0.6351 |
| G1,2 | 0.6477 | 0.8963 | 0.8477 | 0.7003 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | |

10.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表10-9。

表10-9精密度计算

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| T1 | 101.45 | 182.38 | 280.26 | 482.47 |
| T2 | 91.941 | 297.388 | 801.534 | 2400.085 |
| T3 | 112 | 112 | 98 | 97 |
| T4 | 784 | 784 | 686 | 673 |
| T5 | 3.59E-02 | 1.04E-01 | 3.56E-01 | 3.14E-01 |
| sr2 | 3.74E-04 | 1.08E-03 | 4.23E-03 | 3.78E-03 |
| sL2 | 4.68E-04 | 3.63E-03 | 1.18E-04 | 2.55E-03 |
| sR2 | 8.42E-04 | 4.71E-03 | 4.35E-03 | 6.33E-03 |
| sr | 1.93E-02 | 3.29E-02 | 6.51E-02 | 6.15E-02 |
| sR | 0.0290 | 0.0686 | 0.0660 | 0.0796 |
| 平均值 | 0.9058 | 1.6284 | 2.8598 | 4.9740 |
| r | 0.0547 | 0.0931 | 0.1841 | 0.1741 |
| R | 0.0821 | 0.1942 | 0.1867 | 0.2252 |

1. 数据及统计结果（Sb）

11.1各实验室的实验数据（Sb）

表11-1 数据及统计结果（Sb）（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 7 | 14 | 11 | 12 |
| 1北矿检测 | 0.0199（\*） | 0.31 | 0.456 | 0.84 |
| 0.0219（\*） | 0.3 | 0.466 | 0.768 |
| 0.0216（\*） | 0.328 | 0.442 | 0.842 |
| 0.0222（\*） | 0.294 | 0.449 | 0.795 |
| 0.0189（\*） | 0.3 | 0.423 | 0.8 |
| 0.019（\*） | 0.314 | 0.451 | 0.811 |
| 0.021（\*） | 0.3 | 0.446 | 0.811 |
| 2广州院 | 0.0204 | 0.296 | 0.66（\*\*） | 0.783 |
| 0.0196 | 0.289 | 0.642（\*\*） | 0.796 |
| 0.0218 | 0.305 | 0.593（\*\*） | 0.775 |
| 0.0223 | 0.31 | 0.687（\*\*） | 0.812 |
| 0.021 | 0.299 | 0.561（\*\*） | 0.791 |
| 0.023 | 0.312 | 0.502（\*\*） | 0.817 |
| 0.0209 | 0.327 | 0.483（\*\*） | 0.788 |
| 3金隆铜业 | 0.0188 | 0.334 | 0.415（\*\*） | 0.874（\*） |
| 0.0187 | 0.34 | 0.408（\*\*） | 0.805（\*） |
| 0.0186 | 0.292 | 0.412（\*\*） | 0.913（\*） |
| 0.0199 | 0.326 | 0.483（\*\*） | 0.911（\*） |
| 0.0197 | 0.331 | 0.451（\*\*） | 0.89（\*） |
| 0.0207 | 0.349 | 0.461（\*\*） | 0.893（\*） |
| 0.0201 | 0.331 | 0.416（\*\*） | 0.875（\*） |
| 4中国有色 | 0.0199 | 0.3063 | 0.4324 | 0.79 |
| 0.0188 | 0.301 | 0.4537 | 0.828 |
| 0.0209 | 0.3117 | 0.4683 | 0.836 |
| 0.0216 | 0.3249 | 0.4426 | 0.8166 |
| 0.0222 | 0.3048 | 0.4563 | 0.8106 |
| 0.0193 | 0.3177 | 0.4424 | 0.7961 |
| 0.0205 | 0.2981 | 0.4408 | 0.7846 |
| 5贵州测试 | 0.0199 | 0.308 | 0.444 | 0.832 |
| 0.0211 | 0.301 | 0.436 | 0.799 |
| 0.0199 | 0.315 | 0.439 | 0.823 |
| 0.0201 | 0.297 | 0.452 | 0.811 |
| 0.0209 | 0.289 | 0.432 | 0.769 |
| 0.0215 | 0.324 | 0.453 | 0.808 |
| 0.0192 | 0.317 | 0.451 | 0.816 |
| 6阳谷祥光 | 0.0199 | 0.371（\*\*） | 0.511 | 0.85（\*） |
| 0.0215 | 0.368（\*\*） | 0.498 | 0.909（\*） |
| 0.0191 | 0.354（\*\*） | 0.499 | 0.942（\*） |
| 0.0197 | 0.345（\*\*） | 0.472 | 0.864（\*） |
| 0.0206 | 0.358（\*\*） | 0.483 | 0.881（\*） |
| 0.0209 | 0.361（\*\*） | 0.491 | 0.902（\*） |
| 0.0203 | 0.346（\*\*） | 0.479 | 0.885（\*） |
| 7富民薪冶 | 0.0188 | 0.313 | 0.479 | 0.83 |
| 0.0209 | 0.318 | 0.477 | 0.817 |
| 0.0203 | 0.317 | 0.459 | 0.844 |
| 0.0195 | 0.305 | 0.46 | 0.825 |
| 0.0189 | 0.312 | 0.472 | 0.836 |
| 0.02 | 0.309 | 0.487 | 0.833 |
| 0.0207 | 0.307 | 0.467 | 0.819 |
| 8铜陵有色 | 0.021 | 0.303 | 0.441 | 0.812 |
| 0.02 | 0.307 | 0.439 | 0.836 |
| 0.02 | 0.305 | 0.435 | 0.822 |
| 0.02 | 0.302 | 0.428 | 0.81 |
| 0.019 | 0.309 | 0.433 | 0.79 |
| 0.019 | 0.309 | 0.406（\*） | 0.78 |
| 0.02 | 0.295 | 0.441 | 0.82 |
| 9金川集团 | 0.0198 | 0.303 | 0.489 | 0.838 |
| 0.0203 | 0.321 | 0.489 | 0.873 |
| 0.0207 | 0.317 | 0.502 | 0.873 |
| 0.0207 | 0.331 | 0.46 | 0.833 |
| 0.0206 | 0.322 | 0.502 | 0.811 |
| 0.0209 | 0.321 | 0.489 | 0.813 |
| 0.0204 | 0.317 | 0.49 | 0.826 |
| 10福建紫金 | 0.019 | 0.293 | 0.441 | 0.802 |
| 0.020 | 0.291 | 0.433 | 0.782 |
| 0.018 | 0.304 | 0.422 | 0.829（\*） |
| 0.021 | 0.314 | 0.438 | 0.787 |
| 0.019 | 0.317 | 0.433 | 0.784 |
| 0.018 | 0.300 | 0.441 | 0.791 |
| 0.021 | 0.318 | 0.431 | 0.785 |
| 11广西中检 | 0.0217 | 0.312 | 0.44 | 0.811 |
| 0.0197 | 0.312 | 0.443 | 0.793 |
| 0.0193 | 0.314 | 0.444 | 0.804 |
| 0.0203 | 0.314 | 0.451 | 0.794 |
| 0.0187 | 0.322 | 0.458 | 0.798 |
| 0.0194 | 0.312 | 0.457 | 0.812 |
| 0.0208 | 0.316 | 0.445 | 0.797 |
| 12山东恒邦 | 0.022 | 0.341 | 0.483 | 0.897 |
| 0.021 | 0.312 | 0.491 | 0.862 |
| 0.019 | 0.336 | 0.48 | 0.899 |
| 0.02 | 0.353 | 0.487 | 0.871 |
| 0.02 | 0.321 | 0.469 | 0.864 |
| 0.02 | 0.338 | 0.483 | 0.88 |
| 0.021 | 0.324 | 0.448 | 0.815 |
| 13紫金铜业 | 0.0201 | 0.334 | 0.441 | 0.819 |
| 0.0201 | 0.321 | 0.435 | 0.817 |
| 0.021 | 0.337 | 0.428 | 0.806 |
| 0.0199 | 0.329 | 0.438 | 0.812 |
| 0.0207 | 0.328 | 0.423 | 0.816 |
| 0.0201 | 0.332 | 0.431 | 0.807 |
| 0.0204 | 0.334 | 0.436 | 0.811 |
| 14大冶有色 | 0.0194 | 0.284（\*\*） | 0.449 | 0.807 |
| 0.0209 | 0.311（\*\*） | 0.418 | 0.767 |
| 0.0182 | 0.325（\*\*） | 0.412 | 0.846 |
| 0.0192 | 0.356（\*\*） | 0.425 | 0.882 |
| 0.0211 | 0.312（\*\*） | 0.432 | 0.789 |
| 0.0209 | 0.322（\*\*） | 0.448 | 0.856 |
| 0.0204 | 0.305（\*\*） | 0.435 | 0.852 |
| 15长沙矿冶 | 0.0195 | 0.305 | 0.452 | 0.807 |
| 0.0201 | 0.311 | 0.467 | 0.817 |
| 0.0218 | 0.302 | 0.451 | 0.796 |
| 0.0199 | 0.3 | 0.449 | 0.792 |
| 0.0205 | 0.309 | 0.438 | 0.784 |
| 0.0209 | 0.314 | 0.452 | 0.801 |
| 0.0198 | 0.311 | 0.442 | 0.785 |
| 16河南豫光 | 0.0182（\*\*） | 0.301 | 0.454 | 0.802 |
| 0.0191（\*\*） | 0.303 | 0.452 | 0.835 |
| 0.019（\*\*） | 0.302 | 0.438 | 0.842 |
| 0.0186（\*\*） | 0.307 | 0.461 | 0.789 |
| 0.0197（\*\*） | 0.303 | 0.448 | 0.807 |
| 0.0184（\*\*） | 0.303 | 0.454 | 0.781 |
| 0.0185（\*\*） | 0.309 | 0.445 | 0.786 |
| 17北方铜业 | 0.0196 | 0.325 | 0.49 | 0.821 |
| 0.0217 | 0.316 | 0.477 | 0.84 |
| 0.022 | 0.328 | 0.482 | 0.821 |
| 0.0205 | 0.311 | 0.473 | 0.816 |
| 0.0211 | 0.324 | 0.469 | 0.825 |
| 0.0209 | 0.319 | 0.476 | 0.82 |
| 0.0216 | 0.315 | 0.481 | 0.821 |

11.2 异常值判定（铅元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表11-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表11-1中用“\*\*”标出）。

11.2.1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11-2、表11-3。

表11-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1北矿检测 | 0.762 | -0.699 | -0.368 | -0.473 |
| 2广州院 | 1.847 | -0.780 | 3.318 （\*\*） | -0.977 |
| 3金隆铜业 | -1.168 | 0.885 | -0.690 | 1.896（\*） |
| 4中国有色 | 0.448 | -0.513 | -0.355 | -0.498 |
| 5贵州测试 | 0.304 | -0.649 | -0.464 | -0.517 |
| 6阳谷祥光 | 0.159 | 2.903 （\*\*） | 0.743 | 2.241（\*） |
| 7富民薪冶 | -0.541 | -0.346 | 0.254 | 0.184 |
| 8铜陵有色 | -0.565 | -0.861 | -0.775 | -0.459 |
| 9金川集团 | 0.497 | 0.168 | 0.699 | 0.486 |
| 10福建紫金 | -1.095 | -0.798 | -0.717 | -0.984 |
| 11广西中检 | -0.348 | -0.134 | -0.349 | -0.752 |
| 12山东恒邦 | 0.400 | 1.107 | 0.403 | 1.546 |
| 13紫金铜业 | 0.231 | 1.006 | -0.742 | -0.373 |
| 14大冶有色 | -0.299 | -0.003 | -0.790 | 0.160 |
| 15长沙矿冶 | 0.279 | -0.639 | -0.301 | -0.881 |
| 16河南豫光 | -2.373 （\*\*） | -0.877 | -0.294 | -0.589 |
| 17北方铜业 | 1.461 | 0.229 | 0.429 | -0.008 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表11-2可看出实验室2（广州院）水平3为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室3（金隆铜业）水平4为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室6（阳谷祥光）水平2为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃，水平4为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室16（河南豫光）水平1为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。

表11-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1北矿检测 | 1.532（\*） | 1.104 | 1.068 | 1.141 |
| 2广州院 | 1.294 | 1.180 |  | 0.669 |
| 3金隆铜业 | 0.903 | 1.701（\*\*） | 2.376（\*\*） | 1.611（\*） |
| 4中国有色 | 1.360 | 0.902 | 0.966 | 0.858 |
| 5贵州测试 | 0.907 | 1.170 | 0.677 | 0.896 |
| 6阳谷祥光 | 0.892 |  | 1.077 | 1.346 |
| 7富民薪冶 | 0.929 | 0.464 | 0.827 | 0.423 |
| 8铜陵有色 | 0.769 | 0.467 | 0.990 | 0.849 |
| 9金川集团 | 0.404 | 0.798 | 1.126 | 1.135 |
| 10福建紫金 | 1.142 | 1.060 | 0.542 | 0.743 |
| 11广西中检 | 1.137 | 0.341 | 0.571 | 0.345 |
| 12山东恒邦 | 1.087 | 1.318 | 1.173 | 1.247 |
| 13紫金铜业 | 0.440 | 0.501 | 0.498 | 0.220 |
| 14大冶有色 | 1.223 | 2.085（\*\*） | 1.133 | 1.826（\*\*） |
| 15长沙矿冶 | 0.877 | 0.492 | 0.738 | 0.526 |
| 16河南豫光 |  | 0.289 | 0.595 | 1.058 |
| 17北方铜业 | 0.916 | 0.584 | 0.548 | 0.342 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表11-3可看出实验室1（北矿检测）的水平1为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室3（金隆铜业）水平2和水平3测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃，水平4为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；验室14（大冶有色）的水平2和水平4的测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。

11.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表11-4，检验结果表明无异常值。

表11-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.00137 | 0.01165 | 0.01330 | 0.02586 |
| 2广州院 | 0.0012 | 0.0124 |  | 0.0152 |
| 3金隆铜业 | 0.00081 |  |  | 0.03653 |
| 4中国有色 | 0.00122 | 0.00951 | 0.01204 | 0.01946 |
| 5贵州测试 | 0.00081 | 0.01234 | 0.00843 | 0.02031 |
| 6阳谷祥光 | 0.00080 |  | 0.01341 | 0.03052 |
| 7富民薪冶 | 0.00083 | 0.00489 | 0.01029 | 0.00958 |
| 8铜陵有色 | 0.00069 | 0.00492 | 0.01233 | 0.01925 |
| 9金川集团 | 0.00036 | 0.00841 | 0.01402 | 0.02573 |
| 10福建紫金 | 0.00102 | 0.01119 | 0.00675 | 0.01684 |
| 11广西中检 | 0.00102 | 0.00360 | 0.00711 | 0.00783 |
| 12山东恒邦 | 0.00098 | 0.01390 | 0.01461 | 0.02827 |
| 13紫金铜业 | 0.00039 | 0.00528 | 0.00620 | 0.00500 |
| 14大冶有色 | 0.00110 |  | 0.01412 |  |
| 15长沙矿冶 | 0.00079 | 0.00519 | 0.00919 | 0.01193 |
| 16河南豫光 |  | 0.00305 | 0.00741 | 0.02399 |
| 17北方铜业 | 0.00082 | 0.00616 | 0.00682 | 0.00776 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.02798 | 0.04129 | 0.09577 | 0.09549 |
| Smax平方 | | 0.000783 | 0.0017052 | 0.009173 | 0.009117 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.005131 | 0.014849 | 0.050900 | 0.050851 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.153 | 0.115 | 0.180 | 0.179 |

11.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，一个离群观测值检验结果见表11-5，结果表明无异常值。

表11-5格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 均值最大值Max | 0.0213 | 0.3321 | 0.4904 | 0.8904 |
| 均值最小值Min | 0.0195 | 0.3041 | 0.4313 | 0.7944 |
| Gmax | 2.079 | 2.068 | 1.706 | 2.181 |
| Gmin | 1.610 | 0.911 | 1.142 | 0.944 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | |

两个离群观测值检验见表11-6，结果表明水平2有两个最大值分别为：实验室6（山东恒邦）、实验室13（紫金铜业）予以保留。

表11-6格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Sp-1,p平方 | 0.0000017 | 0.0003318 | 0.0032753 | 0.0053594 |
| S1,2平方 | 0.0000028 | 0.0009886 | 0.0047676 | 0.0122619 |
| Gp-1,p | 0.4751 | 0.2870（\*） | 0.5427 | 0.3782 |
| G1,2 | 0.7860 | 0.8551 | 0.7900 | 0.8652 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | |

11.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表11-7。

表11-7精密度计算

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| T1 | 2.27 | 30.64 | 47.78 | 92.22 |
| T2 | 0.046 | 10.345 | 21.780 | 76.030 |
| T3 | 112 | 105 | 105 | 112 |
| T4 | 784 | 735 | 735 | 784 |
| T5 | 9.58E-05 | 9.85E-03 | 1.23E-02 | 4.92E-02 |
| sr2 | 9.98E-07 | 1.08E-04 | 1.37E-04 | 5.12E-04 |
| sL2 | 9.17E-08 | 1.43E-02 | 4.11E-04 | 8.72E-04 |
| sR2 | 1.09E-06 | 1.44E-02 | 5.48E-04 | 1.38E-03 |
| sr | 9.99E-04 | 1.04E-02 | 1.17E-02 | 2.26E-02 |
| sR | 0.0010 | 0.1201 | 0.0234 | 0.0372 |
| 平均值 | 0.0203 | 0.2918 | 0.4550 | 0.8234 |
| r | 0.0028 | 0.0294 | 0.0331 | 0.0641 |
| R | 0.0030 | 0.3399 | 0.0663 | 0.1053 |

1. 数据及统计结果（Zn）

12.1各实验室的实验数据（Zn）

表12-1 数据及统计结果（Zn）（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 4 | 6 | 10 | 13 |
| 1北矿检测 | 0.318 | 2.125(\*) | 3.351 | 5.163 |
| 0.318 | 1.939(\*) | 3.185 | 4.959 |
| 0.308 | 1.989 (\*) | 3.350 | 5.275 |
| 0.322 | 2.101(\*) | 3.538 | 4.930 |
| 0.298 | 1.842(\*) | 3.320 | 5.270 |
| 0.333 | 1.970(\*) | 3.230 | 4.990 |
| 0.303 | 2.010(\*) | 3.450 | 5.160 |
| 2广州院 | 0.307 | 1.924 | 3.301 | 4.788 |
| 0.316 | 2.031 | 3.287 | 4.892 |
| 0.322 | 1.998 | 3.228 | 4.769 |
| 0.301 | 2.133 | 3.438 | 4.937 |
| 0.298 | 2.078 | 3.500 | 5.012 |
| 0.316 | 2.069 | 3.383 | 4.972 |
| 0.325 | 2.200 | 3.425 | 5.128 |
| 3金隆铜业 | 0.276(\*\*) | 2.194 | 3.562 | 5.241(\*\*) |
| 0.275(\*\*) | 2.136 | 3.491 | 5.382(\*\*) |
| 0.276(\*\*) | 2.140 | 3.482 | 5.162(\*\*) |
| 0.308(\*\*) | 1.973 | 3.273 | 5.163(\*\*) |
| 0.308(\*\*) | 2.018 | 3.362 | 5.06(\*\*) |
| 0.305(\*\*) | 2.041 | 3.450 | 5.73(\*\*) |
| 0.315(\*\*) | 2.002 | 3.297 | 5.114(\*\*) |
| 4中国有色 | 0.320 | 1.985 | 3.205 | 5.207 |
| 0.304 | 1.967 | 3.303 | 5.028 |
| 0.308 | 2.009 | 3.452 | 5.222 |
| 0.306 | 1.958 | 3.317 | 4.935 |
| 0.318 | 1.991 | 3.315 | 5.044 |
| 0.296 | 1.974 | 3.360 | 4.951 |
| 0.305 | 2.067 | 3.349 | 5.269 |
| 5贵州测试 | 0.302 | 2.052 | 3.333 | 5.055 |
| 0.299 | 1.999 | 3.399 | 4.989 |
| 0.323 | 1.893 | 3.256 | 5.232 |
| 0.311 | 2.100 | 3.346 | 5.147 |
| 0.305 | 2.009 | 3.222 | 5.098 |
| 0.306 | 1.989 | 3.292 | 5.146 |
| 0.297 | 2.053 | 3.397 | 4.979 |
| 6阳谷祥光 | 0.327 | 2.289 | 3.580 | 5.509 |
| 0.314 | 2.241 | 3.601 | 5.439 |
| 0.314 | 2.203 | 3.590 | 5.511 |
| 0.315 | 2.068 | 3.412 | 5.256 |
| 0.319 | 2.135 | 3.453 | 5.298 |
| 0.321 | 2.119 | 3.485 | 5.332 |
| 0.323 | 2.121 | 3.538 | 5.404 |
| 7富民薪冶 | 0.335 | 2.016 | 3.417 | 5.244 |
| 0.320 | 2.061 | 3.538 | 5.148 |
| 0.313 | 1.992 | 3.410 | 5.162 |
| 0.342 | 2.023 | 3.392 | 5.052 |
| 0.309 | 2.093 | 3.611 | 5.279 |
| 0.316 | 1.866 | 3.451 | 5.083 |
| 0.317 | 1.952 | 3.407 | 5.109 |
| 8铜陵有色 | 0.316 | 2.033 | 3.229 | 4.914(\*\*) |
| 0.312 | 2.064 | 3.257 | 5.469(\*\*) |
| 0.318 | 2.013 | 3.231 | 5.07(\*\*) |
| 0.322 | 2.044 | 3.321 | 5.131(\*\*) |
| 0.310 | 2.007 | 3.294 | 5.261(\*\*) |
| 0.323 | 1.963 | 3.318 | 4.937(\*\*) |
| 0.313 | 2.041 | 3.406 | 4.929(\*\*) |
| 9金川集团 | 0.314 | 2.233 (\*) | 3.282(\*\*) | 5.212 |
| 0.325 | 2.235 (\*) | 3.436(\*\*) | 5.165 |
| 0.328 | 2.198 (\*) | 3.192(\*\*) | 5.314 |
| 0.310 | 2.230(\*) | 3.463(\*\*) | 5.285 |
| 0.298 | 1.993(\*) | 3.332(\*\*) | 5.294 |
| 0.314 | 2.100(\*) | 3.118(\*\*) | 5.207 |
| 0.337 | 2.273(\*) | 3.487(\*\*) | 5.198 |
| 10福建紫金 | 0.307 | 2.040 | 3.544 | 5.165 |
| 0.313 | 2.003 | 3.480 | 5.218 |
| 0.329 | 2.011 | 3.472 | 5.196 |
| 0.319 | 1.952 | 3.540 | 4.979 |
| 0.317 | 1.953 | 3.433 | 4.915 |
| 0.308 | 1.886 | 3.383 | 5.129 |
| 0.317 | 1.766 | 3.528 | 5.195 |
| 11广西中检 | 0.325 | 2.112 | 3.418 | 5.220 |
| 0.327 | 2.000 | 3.301 | 5.161 |
| 0.321 | 2.008 | 3.416 | 5.173 |
| 0.328 | 2.006 | 3.422 | 5.007 |
| 0.326 | 2.081 | 3.325 | 4.997 |
| 0.317 | 2.058 | 3.351 | 5.193 |
| 0.315 | 2.113 | 3.285 | 5.176 |
| 12山东恒邦 | 0.327 | 2.107 | 3.467 | 5.173 |
| 0.328 | 2.111 | 3.568 | 5.244 |
| 0.337 | 2.113 | 3.584 | 5.342 |
| 0.329 | 2.144 | 3.541 | 5.293 |
| 0.346 | 2.159 | 3.610 | 5.245 |
| 0.332 | 2.135 | 3.555 | 5.265 |
| 0.350 | 2.197 | 3.564 | 5.201 |
| 13紫金铜业 | 0.325 | 2.253 | 3.730 | 5.355 |
| 0.326 | 2.256 | 3.675 | 5.302 |
| 0.329 | 2.223 | 3.683 | 5.278 |
| 0.318 | 2.206 | 3.679 | 5.316 |
| 0.315 | 2.217 | 3.672 | 5.296 |
| 0.320 | 2.232 | 3.692 | 5.176 |
| 0.324 | 2.239 | 3.687 | 5.328 |
| 14大冶有色 | 0.330 | 2.161 | 3.367 | 5.102 |
| 0.326 | 2.207 | 3.412 | 5.170 |
| 0.324 | 2.197 | 3.484 | 5.294 |
| 0.315 | 2.196 | 3.520 | 5.313 |
| 0.342 | 2.127 | 3.329 | 5.225 |
| 0.339 | 2.185 | 3.523 | 5.155 |
| 0.335 | 2.166 | 3.506 | 5.252 |
| 15长沙矿冶 | 0.323 | 2.073 | 3.424 | 5.136 |
| 0.321 | 2.111 | 3.574 | 5.024 |
| 0.311 | 2.086 | 3.431 | 4.999 |
| 0.330 | 2.094 | 3.427 | 4.958 |
| 0.324 | 2.075 | 3.335 | 5.172 |
| 0.315 | 2.010 | 3.428 | 5.102 |
| 0.309 | 1.999 | 3.397 | 4.987 |
| 16河南豫光 | 0.306 | 2.219 | 3.737(\*) | 5.6287(\*\*) |
| 0.318 | 2.258 | 3.755(\*) | 5.7153(\*\*) |
| 0.307 | 2.177 | 3.770 (\*) | 5.7887(\*\*) |
| 0.316 | 2.268 | 3.717 (\*) | 5.526(\*\*) |
| 0.317 | 2.170 | 3.755(\*) | 5.6753(\*\*) |
| 0.314 | 2.268 | 3.5573（\*\*） | 5.638(\*\*) |
| 0.312 | 2.219 | 3.711(\*) | 5.5633(\*\*) |
| 17北方铜业 | 0.339 | 1.970 | 3.369(\*\*) | 5.483 |
| 0.348 | 2.169 | 3.744(\*\*) | 5.214 |
| 0.331 | 2.145 | 3.654(\*\*) | 5.326 |
| 0.325 | 1.985 | 3.428(\*\*) | 5.171 |
| 0.317 | 2.046 | 3.558(\*\*) | 5.068 |
| 0.336 | 2.011 | 3.614(\*\*) | 5.229 |
| 0.343 | 1.996 | 3.725(\*\*) | 5.187 |

12.2 异常值判定（铅元素）

对各实验室数据采用格拉布斯检验，查表，n=7，a=0.05时临界限为2.020，a=0.01时临界限为2.139保留岐离值（表12-1中用“\*”标出）），舍弃离群值（表12-1中用“\*\*”标出）。

12.2.1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12-2、表12-3。

表12-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1北矿检测 | -0.349 | -0.967 | -0.804 | -0.556 |
| 2广州院 | -0.561 | -0.226 | -0.653 | -1.675 |
| 3金隆铜业 | -2.283（\*） | -0.111 | -0.266 | 0.434 |
| 4中国有色 | -0.970 | -1.008 | -0.938 | -0.638 |
| 5贵州测试 | -1.153 | -0.774 | -0.999 | -0.647 |
| 6阳谷祥光 | 0.117 | 0.978 | 0.543 | 1.237 |
| 7富民薪冶 | 0.385 | -0.923 | 0.071 | -0.261 |
| 8铜陵有色 | -0.151 | -0.661 | -1.205 | -0.588 |
| 9金川集团 | 0.018 | 1.118 | -0.928 | 0.275 |
| 10福建紫金 | -0.210 | -1.559 | 0.239 | -0.510 |
| 11广西中检 | 0.484 | -0.315 | -0.701 | -0.395 |
| 12山东恒邦 | 1.754 | 0.638 | 0.793 | 0.354 |
| 13紫金铜业 | 0.456 | 1.708 | 1.806 | 0.612 |
| 14大冶有色 | 1.218 | 1.080 | -0.022 | 0.128 |
| 15长沙矿冶 | 0.117 | -0.202 | -0.158 | -0.887 |
| 16河南豫光 | -0.486 | 1.632 | 2.207 （\*） | 2.838（\*\*） |
| 17北方铜业 | 1.613 | -0.406 | 1.015 | 0.278 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时h=2.35，显著性水平5%时，h=1.87。从表12-2可看出；实验室3（金隆铜业）水平1为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验实验室16（河南豫光）水平3为岐离值（用单星号（\*）标出），予以保留，水平4为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。

表12-3 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1北矿检测 | 1.257 | 1.440（\*） | 1.418 | 1.231 |
| 2广州院 | 1.081 | 1.346 | 1.137 | 1.063 |
| 3金隆铜业 | 1.887（\*\*） | 1.255 | 1.266 | 1.938（\*\*） |
| 4中国有色 | 0.870 | 0.549 | 0.868 | 1.155 |
| 5贵州测试 | 0.915 | 0.983 | 0.794 | 0.773 |
| 6阳谷祥光 | 0.522 | 1.174 | 0.866 | 0.852 |
| 7富民薪冶 | 1.267 | 1.118 | 0.966 | 0.700 |
| 8铜陵有色 | 0.521 | 0.493 | 0.732 | 1.738（\*\*） |
| 9金川集团 | 1.352 | 1.480（\*） | 1.657（\*\*） | 0.483 |
| 10福建紫金 | 0.761 | 1.400 | 0.705 | 1.002 |
| 11广西中检 | 0.535 | 0.747 | 0.689 | 0.769 |
| 12山东恒邦 | 0.959 | 0.484 | 0.525 | 0.474 |
| 13紫金铜业 | 0.515 | 0.276 | 0.230 | 0.482 |
| 14大冶有色 | 0.979 | 0.415 | 0.927 | 0.651 |
| 15长沙矿冶 | 0.793 | 0.639 | 0.841 | 0.694 |
| 16河南豫光 | 0.486 | 0.615 | 0.274 | 0.000 |
| 17北方铜业 | 1.116 | 1.194 | 1.675（\*\*） | 1.113 |

查表可知，当p=17,显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时，h=1.43。从表12-3可看出实验室1（北矿检测）的水平2为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留；实验室3（金隆铜业）水平1和水平4测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室8（铜陵有色）水平4为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；实验室9（金川集团）水平2为歧离值（用单星号（\*）标出），予以保留，水平3为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃；验室17（北方铜业）的水平3的测定结果为离群值（用双星号（\*\*）标出），予以舍弃。

12.2.2柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数为7次，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，因此C临界值采用n=6，p=17，此时柯克伦检验5%临界值为0.198，1%临界值为0.234。柯克伦检验结果见表12-4，检验结果表明无异常值。

表12-4柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1北矿检测 | 0.01204 | 0.09622 | 0.12095 | 0.14586 |
| 2广州院 | 0.0104 | 0.0899 | 0.0970 | 0.1260 |
| 3金隆铜业 |  | 0.08385 | 0.10799 |  |
| 4中国有色 | 0.00833 | 0.03666 | 0.07403 | 0.13685 |
| 5贵州测试 | 0.00876 | 0.06567 | 0.06769 | 0.09158 |
| 6阳谷祥光 | 0.00500 | 0.07842 | 0.07384 | 0.10094 |
| 7富民薪冶 | 0.01213 | 0.07470 | 0.08240 | 0.08296 |
| 8铜陵有色 | 0.00499 | 0.03291 | 0.06247 |  |
| 9金川集团 | 0.01295 | 0.09889 |  | 0.05726 |
| 10福建紫金 | 0.00729 | 0.09354 | 0.06014 | 0.11870 |
| 11广西中检 | 0.00512 | 0.04988 | 0.05882 | 0.09108 |
| 12山东恒邦 | 0.00918 | 0.03236 | 0.04482 | 0.05613 |
| 13紫金铜业 | 0.00493 | 0.01847 | 0.01963 | 0.05716 |
| 14大冶有色 | 0.00937 | 0.02769 | 0.07904 | 0.07714 |
| 15长沙矿冶 | 0.00759 | 0.04269 | 0.07176 | 0.08224 |
| 16河南豫光 | 0.00466 | 0.04110 | 0.02335 |  |
| 17北方铜业 | 0.01068 | 0.07974 |  | 0.13191 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.01295 | 0.09889 | 0.12095 | 0.14586 |
| Smax平方 | | 0.000168 | 0.0097792 | 0.014629 | 0.021277 |
| 各实验室偏差平方和 | | 0.001232 | 0.075881 | 0.083314 | 0.143533 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.136 | 0.129 | 0.176 | 0.148 |

12.2.3实验室间格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，一个离群观测值检验结果见表12-5，结果表明无异常值。

表12-5格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 均值最大值Max | 0.3356 | 2.2323 | 3.7409 | 5.3927 |
| 均值最小值Min | 0.3061 | 1.9444 | 3.2937 | 4.9283 |
| Gmax | 1.929 | 1.708 | 2.205 | 1.962 |
| Gmin | 1.552 | 1.559 | 1.194 | 2.037 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为1%时G临界值为2.894；显著性水平为5%时G临界值为2.620。实验室p=16时，G临界值：上1%点，2.852；上5%点，2.585；实验室p=15时，G临界值：上1%点，2.802；上5%点，2.549；实验室p=14时，G临界值：上1%点，2.755；上5%点，2.507 | | | | |

两个离群观测值检验见表12-6，结果表明水平3有两个最大值分别为：实验室15（长沙矿冶）、实验室13（紫金铜业）予以保留。

表12-6格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Sp-1,p平方 | 0.0005149 | 0.0751342 | 0.0803937 | 0.0964563 |
| S1,2平方 | 0.0007306 | 0.0940542 | 0.1943349 | 0.0970720 |
| Gp-1,p | 0.4804 | 0.6048 | 0.3318（\*） | 0.5500 |
| G1,2 | 0.6816 | 0.7571 | 0.8020 | 0.5535 |
| 实验室数p=17时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2990；显著性水平为下5%时G临界值为0.3822。实验室数p=16时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2767；显著性水平为下5%时G临界值为0.3603。实验室数p=15时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2530；显著性水平为下5%时G临界值为0.3367。实验室数p=14时，显著性水平为下1%时G临界值为0.2280；显著性水平为下5%时G临界值为0.3110。 | | | | |

12.2.4**.**精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表12-7。

表12-7精密度计算

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| T1 | 35.76 | 247.73 | 358.60 | 506.15 |
| T2 | 11.423 | 516.601 | 1238.073 | 2615.433 |
| T3 | 112 | 119 | 104 | 98 |
| T4 | 784 | 833 | 722 | 686 |
| T5 | 8.63E-03 | 5.31E-01 | 5.83E-01 | 1.00E+00 |
| sr2 | 8.99E-05 | 5.21E-03 | 6.55E-03 | 1.20E-02 |
| sL2 | 5.86E-05 | 7.02E-03 | 1.57E-02 | 1.18E-02 |
| sR2 | 1.48E-04 | 1.22E-02 | 2.22E-02 | 2.37E-02 |
| sr | 9.48E-03 | 7.22E-02 | 8.09E-02 | 1.09E-01 |
| sR | 0.0122 | 0.1106 | 0.1490 | 0.1541 |
| 平均值 | 0.3193 | 2.0818 | 3.4481 | 5.1648 |
| r | 0.0268 | 0.2042 | 0.2290 | 0.3095 |
| R | 0.0345 | 0.3129 | 0.4217 | 0.4361 |