**国 家 标 准**

**《钨精矿化学分析方法 第17部分：锑含量的测定**

**原子荧光光谱法》**

**编制说明**

**赣州有色冶金研究所**

**二〇二一年三月**

**国家标准《钨精矿化学分析方法 第17部分：锑含量的测定**

**原子荧光光谱法》（预审稿）编制说明**

**1、工作简况**

**1.1立项目的**

锑是影响钨精矿产品品质的重要指标之一。国家标准《钨精矿化学分析方法 锑量的测定》（GB/T6150.17-2008）自颁布实施以来已有11年，随着我国环境保护意识不断的提高，国家对污染元素下限指标的要求更加严格，这就促使钨行业上下游客户对产品检测的检出下限、准确性和效率提出了更高的要求；加之分析技术的进步，新设备及新方法的研制成功，使得对原有分析方法进行修订成为必要。近年来，氢化物发生技术和原子荧光光谱联用使其成为一种具有广泛实用价值的分析技术，已经应用于环保，医学，冶金等领域。现行国家标准GB/T6150.17-2008《钨精矿化学分析方法-锑量的测定》是采用氢化物发生原子吸收光度法，该方法存在灵敏度偏低、测定相对稳定性差等缺点。已无法满足目前产品检测所提出的更高要求。本项目的修订采用氢化物发生原子荧光光谱法，将有效提高灵敏度，扩大检测范围，简化流程，节省试剂，提高效率。可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系。将是理想的测定钨精矿中锑的化学分析方法。

**1.2任务来源**

2020年7月17日，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委组织召开了《钨精矿化学分析方法》等共3个部分的国家标准修订任务落实会，来自西安汉唐分析检测有限公司，国家钨与稀土产品质量监督检验中心，福建紫金矿冶测试技术有限公司，紫金铜业有限公司，赣州华兴钨制品有限公司，赣州有色冶金研究所等单位的30余位代表参加了会议，会上对国家标准《钨精矿化学分析方法 第17部分：锑含量的测定 原子荧光光谱法》项目进行了任务落实，会议确定由赣州有色冶金研究所负责起草该国家标准，项目计划编号：20200742-T-610，计划完成时间周期为18个月，并同时确定了参与起草单位、部分样品提供单位和时间节点。该标准验证单位情况见表1。

表 1国家标准《钨精矿化学分析方法 第17部分：锑含量的测定

原子荧光光谱法》任务落实情况

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **项目计划编号** | **项目计划名称** | **起草单位** | **第一验证单位** | **第二验证单位** |
| 20200742-T-610 | 钨精矿化学分析方法 第17部分：锑含量的测定 原子荧光光谱法 | 赣州有色冶金研究所 | 1.西安汉唐分析检测有限公司2.国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | 1.郴州钻石钨制品有限责任公司2.赣州华兴钨制品有限公司3.国标（北京）检验认证有限公司4.福建紫金矿冶测试技术有限公司5.紫金铜业有限公司 |

**1.3项目主编单位简况**

赣州有色冶金研究所有限公司（以下简称“赣研所公司”）隶属于江西钨业控股集团有限公司，并承担江西钨业控股集团有限公司技术中心和博士后科研工作站运行和管理的工作职责。

赣研所公司有采矿、选矿、冶金、材料、自动化及分析检测中心，专业齐全，技术配套，并且拥有一大批长期从事科研和生产的工程技术人员。截止2019年底所本部拥有正式职工149人，其中，直接从事研发人员数105名，占职工总数的70.47%；高级职称30人，其中，教授级高级工程师11人，高级工程师18人，高级统计师1人；博士5人，硕士47人；享受国务院津贴2人，省政府津贴2人，江西省百千万人才4人，西部之光访问学者1人，百人远航1人，赣鄱英才2人。

赣研所公司先后承担各类科研项目2300多项，取得科研成果1200余项，其中获国家发明奖6项，国家科技进步奖13项，省部级科技奖励300多项；授权专利77件，其中，发明专利21件；主持和参与制（修）订钨、稀土、钽铌等有色金属矿及其制品和分析检测方法国家标准105项，行业标准40项；利用自主创新成果和技术优势，实现了成果技术转移转化应用，先后创办或控股、参股公司6家。现有总资产3.79亿元，净资产2.95亿元。

赣研所公司分析检测中心为中国合格评定委员会认可实验室、中国有色金属工业钨及稀有金属产品质量监督检验中心和江西省有色金属产品质量监督检验站，配备了开展检测工作所需的仪器设备及环境设施。项目组共5人，其中高级工程师3人。

现行的《精矿化学分析方法 锑量的测定 氢化物原子吸收光谱法》（GB/T6150.17-2008）是由赣研所制定的，原项目负责人仍然是本项目的主要参与人员，同时多年来赣研所分析检测中心作为第三方检测机构一直使用该方法，项目组对采用氢化物发生原子荧光光谱法测定钨精矿中锑量的方法已经开展了前期探索试验，这些都为项目顺利完成提供了坚实的基础。

**1.4 主要工作过程**

**1.4.1国内外标准的收集**

本标准是对原国家标准《钨精矿化学分析方法 锑量的测定 氢化物原子吸收光谱法》的修订。

**1.4.2主要工作过程**

——2018年10月，编写国标起草标准项目建议书和可研报告。

——2018年11月，向全国有色金属标准化技术委员会提出立项申请。

——2020年3月，获得国标委的批复，项目计划编号：20200742-T-610。

——2020年4月至2020年6月，负责起草单位确定参与起草人员、准备统一样品及试验相关材料。

——2020年7月，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委组织召开了《钨精矿化学分析方法》等共3个部分的国家标准修订任务落实会，确定由西安汉唐分析检测有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、郴州钻石钨制品有限责任公司、赣州华兴钨制品有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、紫金铜业有限公司一共6家单位参与起草验证。

——2020年7月至2020年10月，负责起草单位进行方法试验并于10月底完成所有试验工作。

——2020年11月，将试验样品和试验报告寄发给有关验证单位，进行方法的验证试验和修订稿征求意见工作，标委会于徐州召开了本项目的讨论会，讨论会后增加了补充实验并由一验单位进行了验证，见补充实验报告及其验证报告。

**2、标准编制原则和主要技术内容**

**2.1 编制原则**

标准的格式严格按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定进行。

本标准选择方法的原则主要是考虑方法的适用性、准确性和一定的先进性。

为了满足钨精矿产品生产和贸易的要求，规定了合适的测定范围。

**2.2标准技术内容**

样品经硫酸-硫酸铵分解，柠檬酸在氨水介质中络合钨、铁和锰，用硫脲-抗坏血酸预还原五价的锑到三价。在氢化物发生器中，锑被硼氢化钾还原为氢化物，于原子荧光光谱仪上测定其荧光强度。

**3、主要试验内容、综述报告**

**3.1条件试验**

**3.1.1仪器条件试验**

**3.1.1.1 负高压试验**

按试验方法，以40ng/mL锑标准进行负高压试验，试验数据表明，负高压在220V～300V范围内，荧光强度和负高压成正比，在满足分析的情况下，尽量不把负高压设置过大，以免影响光电倍增管使用寿命，本试验最终采用230V～250V负高压。

**3.1.1.2灯电流试验**

按试验方法，以40ng/mL锑标准进行灯电流试验，分别考察了灯电流在40mA到100mA之间对荧光强度的影响，试验数据表明，灯电流在40mA~100mA范围内，荧光强度和灯电流成正比，在满足分析的情况下，尽量不把灯电流设置过大，以免影响灯的使用寿命，本试验最终采用70mA~90mA灯电流。

**3.1.1.3原子化器高度**

按试验方法，以40ng/mL锑标准进行原子化器高度试验，分别考察原子化器高度从4mm到10mm高度对荧光强度稳定性的影响。实验数据表明，原子化器高度在4~10mm时，荧光强度稳定，取仪器推荐使用的8mm。

**3.1.2样品处理条件试验**

**3.1.2.1样品酸度的影响**

单纯用锑标准溶液来衡量酸度的影响无法适用于钨精矿的特殊背景，故本试验以钨精矿样品为考察对象，按试验方法处理样品后，分取试液于一组100mL容量瓶中，加入不同体积的浓盐酸，测定其荧光强度。试验数据表明，当HCl酸度在10%~30%时，荧光强度达到最大且趋于稳定，为节约试剂成本，本试验选HCl酸度为15%。

**3.1.2.2掩蔽剂的选择**

钨精矿中钨含量很高，且伴生有铁、锰、钼、铜、铅、铋、锡等，这些元素在相同条件下对锑的测定产生不同程度的干扰。柠檬酸和酒石酸对钨有较好的掩蔽作用。碘化钾可以提高预还原能力和硫脲-抗坏血酸一起促进五价锑的预还原，并将铜、铅、铋、锡等干扰元素还原成低价离子或直接形成沉淀分离，结合柠檬酸的掩蔽作用消除钨、钼等的干扰。为考察掩蔽效果，采用2#(黑钨精矿)、3#(黑钨精矿)、4#(混合钨矿)、5#(白钨精矿)加标回收试验。

综合数据来看，对于不同种类的钨精矿，柠檬酸+碘化钾加标回收能够满足分析要求，本试验用柠檬酸+碘化钾联合掩蔽剂来消除干扰。

**3.1.2.3掩蔽剂用量试验**

 1）柠檬酸和碘化钾的配比试验

按试验方法，在一组含有1000ug/mL钨基体和40ng/mL锑标准的100ml容量瓶中，加入8ml柠檬酸(500g/L),再分别加入不同体积的碘化钾(50g/L)，体积从0-35ml，,测定荧光强度。实验数据表明，在100ml中，加入5~30ml碘化钾(50g/L)，荧光强度稳定，本试验选20ml。此时柠檬酸和碘化钾质量配比为4比1。

2）掩蔽剂用量试验

按试验方法，在一组含有1000ug/mL钨基体和40ng/mL锑标准的100ml容量瓶中，加入不同体积（从0-35mL）的柠檬酸-碘化钾(200g/L-50g/L),测定荧光强度。试验数据表明，在100mL中，加入混合掩蔽剂10~35mL，荧光强度稳定，取20mL。

**3.1.2.4还原剂用量试验**

按试验方法，在一组含有1000ug/mL钨基体和40ng/mL锑标准的100ml容量瓶中，加入不同体积的硫脲-抗坏血酸(100g/L-100g/L),测定荧光强度。试验数据表明，在100mL中，加入6~16mL还原剂，荧光强度稳定且最大，取10mL。

**3.1.3样品测定条件试验**

**3.1.3.1载流的酸度影响试验**

按试验方法，用一个含有1000ug/mL钨基体和40ng/mL锑标准为样品，以一组100ml容量瓶中加入不同体积（从1mL到13mL）的盐酸作为载液，测定荧光强度。

当载液酸度在3% ~13% 范围时荧光强度最大且平稳，节约试剂成本，载液酸度取5%。

**3.1.3.2硼氢化钾浓度影响**

按试验方法，以一个含有1000ug/mL钨基体和40ng/mL锑标准为样品，在一组含KOH(5g/L)的100ml容量瓶中加入不同质量的硼氢化钾作为还原液，测定荧光强度。

数据表明，在 1.5g/L~30g/L范围内，随着硼氢化钾浓度的升高，荧光强度增大。在氢化物发生过程中，硼氢化钾浓度越大，易引起液相干扰，浓度低则反应慢，还原不完全，荧光强度弱，灵敏度低。本试验取20g/L。

注：注意硼氢化钾要临用前现配，放置时间过长，会产生气泡，影响溶液提升量，还原能力下降，导致方法灵敏度降低。

**3.1.3.3基体影响试验**

按试验方法，在一组含有40ng/mL锑标准容量瓶中，加入钨基体，分别配制成不同浓度的基体溶液，测定荧光强度，结果表明基体对锑的测定呈正干扰，当基体浓度大于2000mg/mL时，溶液混浊，易吸附锑，基体浓度控制在1000mg/mL以内，回收率表明能够满足分析要求。

**3.1.4共存元素的干扰试验**

钨精矿的共存元素主要有铁，锰，钼，锡，钙，铜，铅，铋等。

**3.1.3.3干扰元素的筛查**

按试验方法，在一组含有1000ug/mL钨基体和40ng/mL锑标准的100mL容量瓶中，分别加入4ug/mL的共存元素，考察干扰情况。数据表明，当干扰元素浓度为锑浓度的100倍以内时不干扰，回收率能够满足分析要求。

**3.1.3.2共存干扰元素的筛查**

钨精矿中主要高含量杂质为铁，锰，钼，锡等，考察它们共存时对锑测定的影响。按试验方法在一组含有1000ug/mL钨基体和40ng/mL锑标准的100mL容量瓶中，分别加入不同量的共存元素，考察干扰情况。

试验表明，当有大量杂质元素存在时，采用柠檬酸-碘化钾和硫脲-抗坏血酸对共存元素有良好的络合掩蔽作用，可消除这些共存元素对测定的干扰

**3.1.5方法应用效果**

**3.1.5.1方法检出限**

对方法全过程进行11分空白样品测试，分次测定结果(ng/mL)为：0.3837、0.4226、0.3356、0.3765、0.3724、0.3619、0.3833、0.4137、0.3556、0.3948、0.3603.平均值为0.3800ng/mL，标准偏差为0.02552ng/mL，根据3 倍标准偏差计算的方法检出限为0.008ug/mL。

**3.1.5.2方法精密度**

按方法对6 个钨精矿样品测定11次，结果见下表。

表2 方法精密度

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品编号** | **测定结果(%)** | **平均值(%)** | **标准偏差** | **相对标准偏差(%)** |
| 1# | 0.12 0.13 0.13 0.13 0.13 0.13 0.14 0.13 0.13 0.13 0.14 | 0.130 | 0.00539 | 4.149 |
| 2# | 0.060 0.066 0.065 0.066 0.063 0.065 0.065 0.070 0.066 0.069 0.070 | 0.0655 | 0.00298 | 4.552 |
| 3# | 0.0083 0.0078 0.0075 0.0078 0.0084 0.0078 0.0076 0.0074 0.0078 0.0082 0.0075 | 0.00786 | 0.000338 | 4.299 |
| 4# | 0.041 0.040 0.046 0.042 0.046 0.042 0.040 0.044 0.045 0.043 0.042 | 0.0429 | 0.00218 | 5.088 |
| 5# | 0.058 0.064 0.065 0.063 0.064 0.057 0.063 0.065 0.063 0.063 0.064 | 0.0625 | 0.00266 | 4.249 |
| 6# | 0.15 0.16 0.15 0.15 0.16 0.15 0.15 0.16 0.15 0.15 0.15 | 0.153 | 0.00467 | 3.053 |

按方法步骤，对6 个钨精矿样品测定11次。数据表明，其精密度(RSD)均小于5%，可以满足分析要求。

**3.1.5.3方法准确度**

 在分解试样前加入不同量锑标准，按本方法对6 个钨精矿样品进行测定，回收率见下表3.

表3 方法准确度

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品编号** | **锑的本底值(%)** | **加入锑标量(ug)** | **测得锑量(ug)** | **锑回收率(%)** |
| 1# | 0.130 | 120 | 253.36 | 102.8 |
| 240 | 373.56 | 101.5 |
| 2# | 0.0655 | 60 | 124.93 | 99.0 |
| 120 | 183.34 | 98.2 |
| 3# | 0.00786 | 10 | 17.71 | 98.5 |
| 20 | 27.68 | 99.1 |
| 4# | 0.0429 | 40 | 84.50 | 104.0 |
| 80 | 126.95 | 105.1 |
| 5# | 0.0625 | 60 | 120.00 | 102.5 |
| 120 | 179.98 | 97.9 |
| 6# | 0.153 | 150 | 300.75 | 98.5 |
| 300 | 454.26 | 100.4 |

数据表明，本方法有良好的回收率和准确度，能够满足分析要求。

**3.1.6方法验证数据统计**

本方法数据统计建立在8家试验室6水平样品数据的统计分析基础上，数据统计过程见附录A。

**3.1.7 验证单位意见**

在验证过程中以及徐州讨论会，各验证单位、参与单位提出的意见见附录B 意见汇总表。

**3.1.8 预审会意见**

**3.1.9 审定会意见**

**4、标准水平分析**

本标准修订过程中，由起草单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，制定的方法更能紧密联系实际检测工作，为国家标准《钨精矿化学分析方法 锑量的测定》的修订项目，修订后的分析方法，弥补了原标准的不足，提高了检测效率，有效拓宽了检测方法的下限，具有操作简单，测定结果稳定，重现性好，标准偏差较小，可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系，促进钨行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨精矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

**5、与现行法规、标准的关系**

本标准完全满足现行国家法规的要求，与现行法规、标准不冲突，无矛盾，关系协调。

**6、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明**

本标准不涉及专利。

**7、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**8、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

本标准建议作为推荐性国家标准来制定。

**9、贯彻标准的要求和措施建议，包括：**

标准颁布实施后，需要国家有关部门组织大力宣传和贯彻，主办各种形式的培训班，使相关企业及相关贸易单位能够积极主动地解读标准内容，充分认识和理解制订的标准条款，进而加以应用。

赣州有色冶金研究所项目编制组

**二O二一年四月**

**附录A 实验数据统计**

1. **各参与实验室实验数据**

表A.1 各实验室原始测定数据（%）

| 实验室及代号 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 赣研所 1 | 0.12 | 0.06 | 0.0083 | 0.041 | 0.058 | 0.15 |
| 0.13 | 0.066 | 0.0078 | 0.04 | 0.064 | 0.16 |
| 0.13 | 0.065 | 0.0075 | 0.046 | 0.065 | 0.15 |
| 0.13 | 0.066 | 0.0078 | 0.042 | 0.063 | 0.15 |
| 0.13 | 0.063 | 0.0084 | 0.046 | 0.064 | 0.16 |
| 0.13 | 0.065 | 0.0078 | 0.042 | 0.057 | 0.15 |
| 0.14 | 0.065 | 0.0076 | 0.040 | 0.063 | 0.15 |
| 0.13 | 0.070 | 0.0074 | 0.044 | 0.065 | 0.16 |
| 0.13 | 0.066 | 0.0078 | 0.045 | 0.063 | 0.15 |
| 0.13 | 0.069 | 0.0082 | 0.043 | 0.063 | 0.15 |
| 0.14 | 0.070 | 0.0075 | 0.042 | 0.064 | 0.15 |
| 国检 2 | 0.12 | 0.063 | 0.0071 | 0.043 | 0.062 | 0.16 |
| 0.13 | 0.062 | 0.0071 | 0.044 | 0.063 | 0.14 |
| 0.13 | 0.063 | 0.007 | 0.043 | 0.068 | 0.15 |
| 0.13 | 0.063 | 0.007 | 0.046 | 0.071 | 0.15 |
| 0.13 | 0.064 | 0.0071 | 0.042 | 0.068 | 0.16 |
| 0.13 | 0.063 | 0.0076 | 0.043 | 0.066 | 0.15 |
| 0.14 | 0.064 | 0.0081 | 0.041 | 0.065 | 0.14 |
| 0.13 | 0.067 | 0.0085 | 0.046 | 0.064 | 0.15 |
| 0.14 | 0.061 | 0.0080 | 0.045 | 0.066 | 0.15 |
| 0.14 | 0.064 | 0.0071 | 0.044 | 0.065 | 0.16 |
| 0.12 | 0.065 | 0.0072 | 0.042 | 0.064 | 0.15 |
| 西安汉唐 3 | 0.14 | 0.058 | 0.0085 | 0.047 | 0.056 | 0.16 |
| 0.13 | 0.06 | 0.0088 | 0.044 | 0.052 | 0.15 |
| 0.13 | 0.062 | 0.0078 | 0.042 | 0.056 | 0.16 |
| 0.14 | 0.066 | 0.0074 | 0.046 | 0.055 | 0.17 |
| 0.14 | 0.056 | 0.0081 | 0.048 | 0.061 | 0.16 |
| 0.13 | 0.057 | 0.0075 | 0.046 | 0.059 | 0.16 |
| 0.14 | 0.059 | 0.0079 | 0.045 | 0.060 | 0.16 |
| 0.14 | 0.056 | 0.0083 | 0.045 | 0.055 | 0.15 |
| 0.13 | 0.061 | 0.0076 | 0.040 | 0.058 | 0.16 |
| 0.13 | 0.054 | 0.0086 | 0.044 | 0.061 | 0.15 |
| 0.14 | 0.058 | 0.0086 | 0.046 | 0.054 | 0.16 |
| 郴州钻石 4 | 0.13 | 0.065 | 0.0085 | 0.04 | 0.06 | 0.15 |
| 0.13 | 0.065 | 0.0083 | 0.041 | 0.062 | 0.15 |
| 0.11 | 0.063 | 0.0091 | 0.041 | 0.056 | 0.16 |
| 0.11 | 0.061 | 0.011 | 0.042 | 0.056 | 0.14 |
| 0.12 | 0.062 | 0.010 | 0.038 | 0.058 | 0.14 |
| 0.12 | 0.059 | 0.010 | 0.037 | 0.056  | 0.14 |
| 0.12 | 0.060  | 0.010 | 0.037 | 0.057  | 0.15 |
| 0.13 | 0.066 | 0.010 | 0.041 | 0.063 | 0.15 |
| 0.13 | 0.062 | 0.0099 | 0.042 | 0.061 | 0.16 |
| 0.12 | 0.061 | 0.0098 | 0.039 | 0.059 | 0.15 |
| 0.12 | 0.062 | 0.0091 | 0.039 | 0.058 | 0.16 |
| 华兴钨制品 5 | 0.12 | 0.065 | 0.0078 | 0.039 | 0.061 | 0.14 |
| 0.14 | 0.058 | 0.0073 | 0.039 | 0.056 | 0.15 |
| 0.14 | 0.062 | 0.0077 | 0.038 | 0.054 | 0.15 |
| 0.12 | 0.064 | 0.0076 | 0.038 | 0.056 | 0.14 |
| 0.12 | 0.061 | 0.0072 | 0.040  | 0.058 | 0.16 |
| 0.12 | 0.062 | 0.0082  | 0.038 | 0.058 | 0.16 |
| 0.12 | 0.063 | 0.0078 | 0.040  | 0.056 | 0.14 |
| 0.13 | 0.062 | 0.0075  | 0.038 | 0.061 | 0.14 |
| 0.12 | 0.062 | 0.0077  | 0.040  | 0.063 | 0.14 |
| 0.13 | 0.066 | 0.0078 | 0.041 | 0.061 | 0.14 |
| 0.14 | 0.061 | 0.0079  | 0.044 | 0.059 | 0.14 |
| 北京国标 6 | 0.13 | 0.064 | 0.0079 | 0.043 | 0.059 | 0.14 |
| 0.12 | 0.061 | 0.0078 | 0.044 | 0.061 | 0.15 |
| 0.13 | 0.059 | 0.0077 | 0.041 | 0.06 | 0.14 |
| 0.13 | 0.062 | 0.0075 | 0.042 | 0.062 | 0.14 |
| 0.12 | 0.063 | 0.0081 | 0.045 | 0.063 | 0.15 |
| 0.12 | 0.061 | 0.0078 | 0.042 | 0.061 | 0.14 |
| 0.13 | 0.062 | 0.0075 | 0.041 | 0.064 | 0.14  |
| 0.14 | 0.065 | 0.0074 | 0.043 | 0.061 | 0.15 |
| 0.13 | 0.064 | 0.0075 | 0.039 | 0.059 | 0.15 |
| 0.13 | 0.061 | 0.0075 | 0.041 | 0.061 | 0.14  |
| 0.12 | 0.065 | 0.0072 | 0.041 | 0.062 | 0.14 |
| 紫金矿业 7 | 0.13 | 0.066 | 0.0094 | 0.043 | 0.057 | 0.15 |
| 0.13 | 0.064 | 0.0094 | 0.045 | 0.061 | 0.15 |
| 0.13 | 0.065 | 0.0088 | 0.045 | 0.067 | 0.15 |
| 0.13 | 0.065 | 0.0087 | 0.046 | 0.064 | 0.15 |
| 0.13 | 0.067 | 0.0083 | 0.045 | 0.062 | 0.15 |
| 0.13 | 0.066 | 0.0089 | 0.044 | 0.060  | 0.15 |
| 0.14 | 0.064 | 0.0088 | 0.044 | 0.063 | 0.15 |
| 0.13 | 0.068  | 0.0089 | 0.046 | 0.061 | 0.15 |
| 0.13 | 0.071 | 0.0093 | 0.043 | 0.062 | 0.15 |
| 0.13 | 0.068 | 0.0089 | 0.044 | 0.064 | 0.15 |
| 0.14 | 0.069 | 0.0086 | 0.044 | 0.061 | 0.15 |
| 紫金铜业 8 | 0.13 | 0.064 | 0.0084 | 0.044 | 0.059 | 0.16 |
| 0.12 | 0.066 | 0.008 | 0.043 | 0.06 | 0.15 |
| 0.14 | 0.066 | 0.0082 | 0.046 | 0.062 | 0.15 |
| 0.13 | 0.067 | 0.0078 | 0.046 | 0.063 | 0.16 |
| 0.13 | 0.065 | 0.0078  | 0.045 | 0.06 | 0.15 |
| 0.12 | 0.066 | 0.0077 | 0.046 | 0.059 | 0.14 |
| 0.14 | 0.066 | 0.0076 | 0.044 | 0.059 | 0.15 |
| 0.13 | 0.067  | 0.0078  | 0.045 | 0.063 | 0.16 |
| 0.13 | 0.068 | 0.0077 | 0.044 | 0.063 | 0.16 |
| 0.12 | 0.068 | 0.0079 | 0.043  | 0.062 | 0.16 |
| 0.13 | 0.065 | 0.0080  | 0.045 | 0.064 | 0.15 |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 赣研所 | 0.13  | 0.066  | 0.0078  | 0.043  | 0.063  | 0.15  |
| 国检中心 | 0.13  | 0.064  | 0.0074  | 0.044  | 0.066  | 0.15  |
| 西安汉唐 | 0.14  | 0.059  | 0.0081  | 0.045  | 0.057  | 0.16  |
| 郴州钻石 | 0.12  | 0.062  | 0.0096  | 0.040  | 0.059  | 0.15  |
| 华兴钨制品 | 0.13  | 0.062  | 0.0077  | 0.040  | 0.058  | 0.15  |
| 北京国标 | 0.13  | 0.062  | 0.0076  | 0.042  | 0.061  | 0.14  |
| 紫金矿业 | 0.13  | 0.067  | 0.0089  | 0.044  | 0.062  | 0.15  |
| 紫金铜业 | 0.13  | 0.066  | 0.0079  | 0.045  | 0.061  | 0.15  |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 赣研所 | 0.0054  | 0.0030  | 0.00034  | 0.0022  | 0.0027  | 0.0047  |
| 国检中心 | 0.0070  | 0.0016  | 0.00053  | 0.0016  | 0.0026  | 0.0070  |
| 西安汉唐 | 0.0052  | 0.0033  | 0.00049  | 0.0023  | 0.0030  | 0.0060  |
| 郴州钻石 | 0.0075  | 0.0022 | 0.00078 | 0.0018 | 0.0025 | 0.0077 |
| 华兴钨制品 | 0.0090  | 0.0022  | 0.00028  | 0.0018  | 0.0028  | 0.0082  |
| 北京国标 | 0.0065 | 0.0019 | 0.00026 | 0.0017 | 0.0015 | 0.0050 |
| 紫金矿业 | 0.0040  | 0.0022  | 0.00034  | 0.0010  | 0.0026  | 0.0027  |
| 紫金铜业 | 0.0070  | 0.0013 | 0.00024 | 0.0011 | 0.0019 | 0.0067 |

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表A.4。

表A.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Smax实验室 | 5 | 3 | 4 | 3 | 3 | 5 |
| Smax值 | 0.0090 | 0.0033 | 0.0078 | 0.0023 | 0.0030 | 0.0082 |
| ∑S2 | 3.51E-04 | 4.21E-05 | 1.57E-06 | 2.44E-05 | 4.94E-05 | 3.13E-04 |
| C | 0.2332 | 0.2650 | 0.3913 | 0.2115 | 0.1823 | 0.2151 |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| C临界 | 实验室数p=8，n=11时，科克伦检验5%临界值为0.2829，1%临界值为0.3248。 |

柯克伦检验的结果表明，实验室4水平3离群，离散度偏大，对该实验室数据进一步做Grubbs检验，并未有离群和歧离检出，其RSD为8.15%，从分析检测角度看，此含量范围其精密度仍可以满足分析要求，宜保留。故所有实验室的所有水平均为正确值。

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.13 | 0.064 | 0.0081 | 0.043 | 0.061 | 0.15 |
| 均值的标准差 | 0.004029 | 0.002630 | 0.0007440 | 0.002115 | 0.002746 | 0.004602 |
| 最大均值 | 0.14 | 0.067 | 0.010 | 0.045 | 0.066 | 0.16 |
| 最小均值 | 0.12 | 0.059 | 0.007 | 0.040 | 0.057 | 0.14 |
| Gmax | 1.268 | 1.286 | 1.200 | 1.222 | 1.247 | 1.282 |
| Gmin | 1.386 | 1.366 | 1.411 | 1.455 | 1.365 | 1.344 |
| G临界值 | 实验室数p=8时，G临界值：上1%点时为2.274；上5%点时为2.126。 |

格拉布斯检验显示，无离群值，无歧离值。

2.3 Sr、SR、r与R的计算

表A.6 精密度计算数据

|  |  |
| --- | --- |
| 统计项 | 水平 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 总平均值 | 0.13 | 0.064 | 0.0081 | 0.043 | 0.061 | 0.15 |
| T1 | 11.44 | 5.588 | 0.715 | 3.773 | 5.357 | 13.2 |
| T2 | 1.4894 | 0.35541 | 0.00585244 | 0.162085 | 0.326755 | 1.9822 |
| T3 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 |
| T4 | 968 | 968 | 968 | 968 | 968 | 968 |
| T5 | 0.003497 | 0.0004227 | 0.000015642 | 0.0002427 | 0.0004976 | 0.003108 |
| P | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| Sr2 | 4.37125E-05 | 5.28375E-06 | 1.95525E-07 | 3.03375E-06 | 0.00000622 | 0.00003885 |
| SL2 | 2.45976E-05 | 6.94823E-06 | 5.41511E-07 | 3.8492E-06 | 7.84526E-06 | 2.50396E-05 |
| SR2 | 6.83101E-05 | 1.2232E-05 | 7.37036E-07 | 6.88295E-06 | 1.40653E-05 | 6.38896E-05 |
| Sr | 0.006611543 | 0.002298641 | 0.000442182 | 0.001741766 | 0.002493993 | 0.006232977 |
| SR | 0.00826499 | 0.003497425 | 0.000858508 | 0.002623539 | 0.003750368 | 0.007993098 |
| r | 0.01851232 | 0.006436195 | 0.00123811 | 0.004876946 | 0.00698318 | 0.017452335 |
| R | 0.023141973 | 0.00979279 | 0.002403822 | 0.007345908 | 0.01050103 | 0.022380673 |

**附录B. 意见汇总表**

| **序号** | **意见内容** | **提出单位** | **处理意见** | **备注** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 增加引言内容 | 讨论组 | 采纳 |  |
| 2 | 增加载气和屏蔽气流量条件试验 | 郴州钻石钨制品有限责任公司 | 采纳，已补充试验 |  |
| 3 | 基于有些单位无高温电炉，样品分解欠佳，需寻找合适的样品分解方法。2.5.1增加样品分解的描述。 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳，已补充试验，根据试验结果，标准文本进行了修改。 |  |
| 4 | 4.2中1#和6#样品，称样量为0.1g时，分取10ml荧光强度超出标准曲线最高值，建议按照样品含量不同分取体积不同。 | 长沙矿冶研究院分析检测中心 | 采纳。 |  |
| 5 | 没有意见 | 湖南柿竹园有色金属有限责任公司 |  |  |
| 6 | 没有意见 | 金堆城钼业股份有限公司 |  |  |
| 7 | 没有意见 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |  |  |
| 8 | 没有意见 | 赣州华兴钨制品有限公司 |  |  |
| 9 | 没有意见 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |  |  |
| 10 | 没有意见 | 紫金铜业有限公司 |  |  |
| 11 | 没有意见 | 西安汉唐分析检测有限公司 |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |