**国 家 标 准**

**《钨精矿化学分析方法 第13部分：砷含量的测定》**

**编制说明**

**赣州有色冶金研究所**

**二〇二一年七月**

**国家标准《钨精矿化学分析方法 第13部分：砷含量的测定》（送审稿）编制说明**

**1、工作简况**

**1.1立项目的**

钨精矿中的砷是影响产品品质的重要指标之一。国家标准《钨精矿化学分析方法 砷量的测定》（GB/T6150.13-2008）自颁布实施以来已有11年，随着我国环境保护意识不断地提高，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较大实用价值的分析技术，已经广泛应用于环保、医学、冶金等领域。现行国家标准《钨精矿化学分析方法 砷量的测定》（GB/T6150.13-2008）是采用DDTC-Ag分光光度法和氢化物发生原子吸收光谱法。前者前处理繁琐，所用试剂多，分析流程长，效率低；后者有灵敏度偏低的缺点。本修订方法采用氢化物发生原子荧光光谱法，不但能够有效提高灵敏度，扩大检测范围，提高效率，还可以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砷量的化学分析方法。

**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，来自广东省工业分析检测中心、西安汉唐分析检测有限公司，紫金铜业有限公司，赣州华兴钨制品有限公司，金堆城钼业股份有限公司、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13部分：砷含量的测定》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：20200743-T-610，计划完成时间周期为18个月，并同时确定参与起草单位、部分样品提供单位和时间节点。该标准项目包括两个方法：原子荧光光谱法（方法1）和DDTC-Ag分光光度法（方法2），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13部分：砷含量的测定》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** |
| 20200743-T-610 | 钨精矿化学分析方法 第13部分：砷含量的测定 | 赣州有色冶金研究所 | 1.郴州钻石钨制品有限责任公司  2.金堆城钼业股份有限公司 | 1.湖南柿竹园有色金属有限责任公司  2.国家钨与稀土产品质量监督检验中心  3.赣州华兴钨制品有限公司  4.国标（北京）检验认证有限公司  5.长沙矿冶研究院分析检测中心 |

**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《钨精矿化学分析方法砷量的测定》（GB/T6150.13-2008）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砷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**

本标准是对现行国家标准《钨精矿化学分析方法 砷量的测定》（GB/T6150.13-2008）的修订，未查到其它与本标准完全一致的国内或国外标准。

**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，向全国稀土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：20200743-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，确定由郴州钻石钨制品有限责任公司、金堆城钼业股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、赣州华兴钨制品有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、长沙矿冶研究院分析检测中心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。

——2021年4月，标委会于贵阳召开了本项目的预审会，来自80家单位的130多名代表参加了会议。预审会专家提出了完善本项目的意见，根据意见，预审会后对方法2DDTC-Ag分光光度法增加了2个水平的精密度数据实验，实验与意见见补充实验报告及附录C.1 意见汇总表。

**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和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**

**2.2.1方法1：原子荧光光谱法**

样品经硫酸-硫酸铵分解，在氨水介质中用柠檬酸络合钨，铁，锰等，用硫脲-抗坏血酸预还原五价的砷到三价的砷。在氢化物发生器中，砷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。测定范围（质量分数）: ＞0.001%~0.20%。

**2.2.1方法2： DDTC-Ag分光光度法**

样品经硫酸-硫酸铵分解，在氨水介质中用柠檬酸络合钨、铁和锰等，用氯化亚锡和碘化钾将五价的砷还原成亚砷酸，再加入锌粒使其产生砷化氢气体。将砷化氢气体导入显色剂DDTC-Ag吸收液中，于分光光度计波长为530 nm处测量其吸光度。测定范围（质量分数）: ＞0.010%~0.50%。

**3、主要试验的分析、综述报告**

**3.1方法1：原子荧光光谱法**

3.1.1条件试验

3.1**.**1.1仪器条件试验

**1）负高压试验**

按试验方法，以40ng/mL砷标准进行负高压试验，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，本试验采230V～250V负高压。

**2）灯电流试验**

按试验方法，以40ng/mL砷标准进行灯电流试验，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，本试验采用50mA~70mA灯电流。

3）原子化器高度

按试验方法，以40ng/mL砷标准进行原子化器高度试验，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。

3.1.1.2 样品处理条件试验

**1）样品酸度的影响**

单纯用砷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

数据表明，当HCl酸度在10%~25%时，荧光强度达到最大且趋于稳定，本试验选HCl酸度为15%。

**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砷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砷的预还原，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，用钨精矿（包括钨细泥、黑钨精矿、白钨精矿和混合钨矿）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+碘化钾加标回收相对满意，本试验用

拧檬酸+碘化钾联合掩蔽剂来消除干扰。

**3）掩蔽剂配比试验**

按试验方法，在一组含有1000ug/mL钨基体和40ng/mL砷标准的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),测定荧光强度。.

数据表明，在100ml中，加入5~35ml碘化钾(50g/L)，荧光强度稳定，本试验选中间值20ml。此时柠檬酸和碘化钾质量配比为4比1。

**4）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砷标准的100ml容量瓶中，加入不同体积的柠檬酸-碘化钾(200g/L-50g/L),测定荧光强度。

数据表明，在100mL中，加入混合掩蔽剂10~35mL，荧光强度稳定，取20mL。

**5）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砷标准的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。

数据表明，在100mL中，加入4~12mL还原剂，荧光强度最大。取10mL.。

3.1.1.3样品测定条件试验

**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砷标准为样品，以一组100ml容量瓶中加入不同体积的盐酸作为载液，测定荧光强度。

数据表明，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%.

**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砷标准为样品，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 2.5g/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）基体影响试验**

按试验方法，在一组含有40ng/mL砷标准容量瓶中，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。结果表明基体对砷的测定呈正干扰，当基体浓度大于2000mg/mL时，溶液混浊，易吸附砷，基体浓度控制在1000mg/mL以内，回收满意。

**4）干扰元素的筛查**

钨精矿的共存元素主要有铁，锰，钼，锡，钙，铜，铅，铋等。

按试验方法，在一组含有1000ug/mL钨基体和40ng/mL砷标准的100mL容量瓶中，分别加入4ug/mL的共存元素，对干扰元素进行筛查，考察干扰情况。数据见表12.

表1 干扰元素的筛查

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | 钼 | 锰 | 铁 | 锡 | 钙 | 铜 | 铅 | 锌 | 铋 |
| 测得砷值(ng/mL) | 40.36 | 41.24 | 39.64 | 39.56 | 39.28 | 40.08 | 39.44 | 39.36 | 38.76 |
| 回收率(%) | 100.9 | 103.1 | 99.1 | 98.9 | 98.2 | 100.2 | 98.6 | 98.4 | 96.9 |

数据表明，当干扰元素浓度为砷浓度的100倍以内时不干扰，回收满意。

**5）共存元素干扰试验**

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

数据表明，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。

3.1.1.4方法应用效果

**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：0.5436、0.6841、0.4847、0.5418、0.5582、0.4489、0.5787、0.5512、0.5616、0.5010、0.5800.平均值为0.5434ng/mL，标准偏差为0.0607ng/mL，根据3 倍标准偏差计算的方法检出限为0.018 ng/mL。

**2）方法精密度**

按方法对6 个钨精矿样品测定11次。数据表明，精密度(RSD)小于5%，满足分析要求。

**3）方法准确度**

在分解试样前加入不同量砷标准，按本方法对6 个钨精矿样品进行测定。数据表明，回收率在97%~104% 本方法有良好的回收率和准确度。

**3.1.5 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。

**3.1.6 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附录C 意见汇总表。

**3.1.7 预审会意见**

在预审会中各验证单位、参与单位、与会专家提出的意见见附录C 意见汇总表。

**3.1.8 审定会意见**

**3.2方法2：DDTC-Ag分光光度法（方法2）**

由于没有对本方法进行技术性修订，只重新考察了方法的精密度，数据见下表。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果(%) | 平均值(%) | 标准偏差 | 相对标准偏差(%) |
| 0# | 0.35 0.35 0.38 0.36 0.35 0.37 0.35 0.36 0.37 0.37 0.36 | 0.361 | 0.010445 | 2.893 |

**3.1.5 方法验证数据统计**

本方法只进行了1水平样品精密度实验，数据统计过程见附录B。

**3.2.5 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C 意见汇总表C.1

**3.2.6预审会意见**

本项目预审会（贵阳）预审专家意见见附录C 意见汇总表C.1。

**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 砷量的测定》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，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 方法1 原子荧光光谱法 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 | 0.14 | 0.057 | 0.0069 | 0.039 | 0.029 | 0.18 |
| 0.15 | 0.059 | 0.0067 | 0.041 | 0.03 | 0.17 |
| 0.15 | 0.056 | 0.0068 | 0.043 | 0.03 | 0.17 |
| 0.15 | 0.058 | 0.0067 | 0.042 | 0.029 | 0.17 |
| 0.15 | 0.057 | 0.0068 | 0.043 | 0.032 | 0.17 |
| 0.14 | 0.058 | 0.0071 | 0.040 | 0.03 | 0.17 |
| 0.15 | 0.058 | 0.0071 | 0.044 | 0.029 | 0.17 |
| 0.14 | 0.058 | 0.0069 | 0.043 | 0.029 | 0.17 |
| 0.15 | 0.056 | 0.0070 | 0.045 | 0.03 | 0.17 |
| 0.14 | 0.060 | 0.0066 | 0.041 | 0.031 | 0.18 |
| 0.15 | 0.059 | 0.0069 | 0.043 | 0.030 | 0.18 |
| 郴州钻石 2 | 0.15 | 0.067 | 0.006 | 0.04 | 0.033 | 0.20 |
| 0.17 | 0.064 | 0.0062 | 0.039 | 0.031 | 0.19 |
| 0.16 | 0.069 | 0.0072 | 0.036 | 0.033 | 0.20 |
| 0.16 | 0.072 | 0.0065 | 0.036 | 0.03 | 0.20 |
| 0.16 | 0.068 | 0.0068 | 0.041 | 0.035 | 0.19 |
| 0.15 | 0.073 | 0.0072 | 0.036 | 0.034 | 0.21 |
| 0.16 | 0.071 | 0.0061 | 0.041 | 0.034 | 0.21 |
| 0.15 | 0.067 | 0.0068 | 0.039 | 0.033 | 0.20 |
| 0.16 | 0.069 | 0.0065 | 0.039 | 0.031 | 0.19 |
| 0.16 | 0.067 | 0.0064 | 0.041 | 0.030 | 0.20 |
| 0.16 | 0.068 | 0.0066 | 0.042 | 0.031 | 0.19 |
| 金堆城钼业 3 | 0.14 | 0.063 | 0.0071 | 0.041 | 0.034 | 0.16 |
| 0.14 | 0.062 | 0.0072 | 0.044 | 0.034 | 0.16 |
| 0.14 | 0.061 | 0.0069 | 0.042 | 0.035 | 0.17 |
| 0.15 | 0.061 | 0.0071 | 0.041 | 0.033 | 0.16 |
| 0.14 | 0.059 | 0.0069 | 0.043 | 0.033 | 0.17 |
| 0.14 | 0.060 | 0.0076 | 0.042 | 0.032 | 0.16 |
| 0.14 | 0.060 | 0.0074 | 0.040 | 0.033 | 0.15 |
| 0.15 | 0.060 | 0.007 | 0.040 | 0.034 | 0.16 |
| 0.15 | 0.060 | 0.0073 | 0.040 | 0.033 | 0.16 |
| 0.15 | 0.060 | 0.0073 | 0.039 | 0.032 | 0.16 |
| 0.14 | 0.059 | 0.0071 | 0.037 | 0.034 | 0.17 |
| 长沙矿冶院 4 | 0.13 | 0.052 | 0.0057 | 0.047 | 0.029 | 0.15 |
| 0.13 | 0.053 | 0.0062 | 0.047 | 0.029 | 0.17 |
| 0.13 | 0.054 | 0.0059 | 0.045 | 0.027 | 0.16 |
| 0.14 | 0.053 | 0.0062 | 0.044 | 0.028 | 0.17 |
| 0.13 | 0.052 | 0.0058 | 0.045 | 0.029 | 0.16 |
| 0.14 | 0.055 | 0.0057 | 0.045 | 0.030 | 0.17 |
| 0.13 | 0.054 | 0.0064 | 0.046 | 0.030 | 0.16 |
| 0.14 | 0.054 | 0.0064 | 0.046 | 0.027 | 0.16 |
| 0.14 | 0.051 | 0.0059 | 0.047 | 0.028 | 0.16 |
| 0.14 | 0.053 | 0.0063 | 0.048 | 0.028 | 0.16 |
| 0.14 | 0.055 | 0.0061 | 0.047 | 0.029 | 0.17 |
| 北京国标公司 5 | 0.14 | 0.055 | 0.0071 | 0.041 | 0.029 | 0.17 |
| 0.14 | 0.057 | 0.0069 | 0.042 | 0.031 | 0.17 |
| 0.13 | 0.056 | 0.0072 | 0.044 | 0.03 | 0.18 |
| 0.14 | 0.056 | 0.0073 | 0.045 | 0.028 | 0.17 |
| 0.14 | 0.055 | 0.0075 | 0.043 | 0.032 | 0.17 |
| 0.13 | 0.058 | 0.0070 | 0.043 | 0.031 | 0.17 |
| 0.14 | 0.057 | 0.0072 | 0.043 | 0.03 | 0.17 |
| 0.14 | 0.058 | 0.0071 | 0.044 | 0.031 | 0.17 |
| 0.14 | 0.055 | 0.0070 | 0.045 | 0.029 | 0.17 |
| 0.14 | 0.056 | 0.0072 | 0.043 | 0.030 | 0.18 |
| 0.13 | 0.059 | 0.0070 | 0.044 | 0.031 | 0.17 |
| 华兴钨制品 6 | 0.15 | 0.062 | 0.0062 | 0.045 | 0.031 | 0.19 |
| 0.15 | 0.061 | 0.0069 | 0.048 | 0.031 | 0.19 |
| 0.16 | 0.060 | 0.007 | 0.046 | 0.029 | 0.19 |
| 0.16 | 0.060 | 0.0073 | 0.045 | 0.030 | 0.19 |
| 0.15 | 0.061 | 0.007 | 0.042 | 0.030 | 0.18 |
| 0.15 | 0.060 | 0.0069 | 0.041 | 0.029 | 0.19 |
| 0.14 | 0.061 | 0.007 | 0.045 | 0.031 | 0.20 |
| 0.15 | 0.059 | 0.0068 | 0.044 | 0.029 | 0.19 |
| 0.15 | 0.063 | 0.007 | 0.042 | 0.030 | 0.19 |
| 0.15 | 0.063 | 0.0066 | 0.039 | 0.029 | 0.18 |
| 0.14 | 0.059 | 0.0066 | 0.044 | 0.030 | 0.17 |
| 湖南柿竹园 7 | 0.14 | 0.056 | 0.0069 | 0.039 | 0.029 | 0.17 |
| 0.14 | 0.057 | 0.0068 | 0.041 | 0.030 | 0.17 |
| 0.15 | 0.059 | 0.007 | 0.042 | 0.032 | 0.18 |
| 0.14 | 0.058 | 0.0067 | 0.041 | 0.030 | 0.17 |
| 0.15 | 0.057 | 0.0068 | 0.042 | 0.031 | 0.17 |
| 0.14 | 0.058 | 0.007 | 0.043 | 0.030 | 0.18 |
| 0.15 | 0.057 | 0.0069 | 0.043 | 0.032 | 0.17 |
| 0.15 | 0.060 | 0.0071 | 0.041 | 0.031 | 0.18 |
| 0.14 | 0.057 | 0.0069 | 0.043 | 0.032 | 0.17 |
| 0.15 | 0.058 | 0.0068 | 0.044 | 0.031 | 0.16 |
| 0.15 | 0.059 | 0.0067 | 0.042 | 0.032 | 0.18 |
| 国检中心 8 | 0.14 | 0.056 | 0.0068 | 0.045 | 0.028 | 0.17 |
| 0.14 | 0.056 | 0.0069 | 0.044 | 0.032 | 0.18 |
| 0.15 | 0.061 | 0.0067 | 0.038 | 0.028 | 0.17 |
| 0.14 | 0.059 | 0.0068 | 0.039 | 0.032 | 0.18 |
| 0.15 | 0.058 | 0.0070 | 0.039 | 0.029 | 0.16 |
| 0.14 | 0.057 | 0.0068 | 0.038 | 0.030 | 0.17 |
| 0.14 | 0.058 | 0.0071 | 0.042 | 0.030 | 0.16 |
| 0.15 | 0.060 | 0.0070 | 0.043 | 0.029 | 0.17 |
| 0.14 | 0.058 | 0.0068 | 0.042 | 0.030 | 0.16 |
| 0.14 | 0.056 | 0.0067 | 0.040 | 0.031 | 0.17 |
| 0.14 | 0.060 | 0.0066 | 0.041 | 0.029 | 0.16 |

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 | 0.15 | 0.058 | 0.0069 | 0.042 | 0.030 | 0.17 |
| 郴州钻石 | 0.16 | 0.069 | 0.0066 | 0.039 | 0.032 | 0.20 |
| 金堆城钼业 | 0.14 | 0.060 | 0.0072 | 0.041 | 0.033 | 0.16 |
| 长沙矿冶院 | 0.14 | 0.053 | 0.0061 | 0.046 | 0.029 | 0.16 |
| 北京国标公司 | 0.14 | 0.057 | 0.0071 | 0.043 | 0.030 | 0.17 |
| 华兴钨制品 | 0.15 | 0.061 | 0.0068 | 0.044 | 0.030 | 0.19 |
| 湖南柿竹园 | 0.15 | 0.058 | 0.0069 | 0.042 | 0.031 | 0.17 |
| 国检中心 | 0.14 | 0.058 | 0.0068 | 0.041 | 0.030 | 0.17 |

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 | 0.0050 | 0.0013 | 0.0002 | 0.0018 | 0.0009 | 0.0047 |
| 郴州钻石 | 0.0060 | 0.0026 | 0.0004 | 0.0022 | 0.0017 | 0.0075 |
| 金堆城钼业 | 0.0050 | 0.0012 | 0.0002 | 0.0019 | 0.0009 | 0.0060 |
| 长沙矿冶院 | 0.0052 | 0.0013 | 0.0003 | 0.0012 | 0.0010 | 0.0065 |
| 北京国标公司 | 0.0047 | 0.0014 | 0.0002 | 0.0012 | 0.0012 | 0.0040 |
| 华兴钨制品 | 0.0063 | 0.0014 | 0.0003 | 0.0025 | 0.0008 | 0.0079 |
| 湖南柿竹园 | 0.0052 | 0.0012 | 0.0001 | 0.0014 | 0.0010 | 0.0065 |
| 国检中心 | 0.0047 | 0.0018 | 0.0002 | 0.0024 | 0.0014 | 0.0075 |

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 | 6 | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 |
| Smax值 | 0.0063 | 0.0026 | 0.0004 | 0.0025 | 0.0017 | 0.0079 |
| ∑S2 | 2.24E-04 | 2.02E-05 | 5.10E-07 | 2.85E-05 | 1.06E-05 | 3.34E-04 |
| C | 0.1774 | 0.3395 | 0.3465 | 0.2223 | 0.2757 | 0.1858 |
| 离群值（Y/N） | N | Y | Y | Y | 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2水平2、3离群，离散度偏大，对该实验室数据做Grubbs检验，并未有离群和歧离检出，其RSD为3.76%、6.13%，其精密度可以满足分析要求，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 | 0.14 | 0.059 | 0.0068 | 0.042 | 0.031 | 0.17 |
| 均值的标准差 | 0.0072 | 0.0045 | 0.0004 | 0.0021 | 0.0015 | 0.0124 |
| 最大均值 | 0.16 | 0.069 | 0.0072 | 0.046 | 0.033 | 0.20 |
| 最小均值 | 0.14 | 0.053 | 0.0061 | 0.039 | 0.029 | 0.16 |
| Gmax | 1.318 | 1.319 | 2.100 | 1.491 | 1.347 | 1.008 |
| Gmin | 1.858 | 2.111 | 1.060 | 1.789 | 1.792 | 1.920 |
| 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 | 0.14625 | 0.05925 | 0.0068 | 0.04225 | 0.030625 | 0.17375 |
| T1 | 12.87 | 5.214 | 0.5984 | 3.718 | 2.695 | 15.29 |
| T2 | 1.8865 | 0.310552 | 0.00407792 | 0.157432 | 0.082665 | 2.6719 |
| T3 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 |
| T4 | 968 | 968 | 968 | 968 | 968 | 968 |
| T5 | 0.0022395 | 0.0002018 | 0.0000051 | 0.0002854 | 0.0001055 | 0.003335 |
| P | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| Sr2 | 2.799E-05 | 2.5225E-06 | 6.375E-08 | 3.5675E-06 | 1.3188E-06 | 4.1688E-05 |
| SL2 | 5.281E-05 | 2.0842E-05 | 1.0849E-07 | 4.1757E-06 | 1.5765E-06 | 0.00019442 |
| SR2 | 8.081E-05 | 2.3365E-05 | 1.7224E-07 | 7.7432E-06 | 2.8953E-06 | 0.00023611 |
| Sr | 0.0052909 | 0.00158824 | 0.00025249 | 0.00188878 | 0.00114837 | 0.00645659 |
| SR | 0.0089892 | 0.0048337 | 0.00041502 | 0.00278266 | 0.00170156 | 0.01536594 |
| r | 0.0148146 | 0.00444707 | 0.00070697 | 0.00528859 | 0.00321543 | 0.01807844 |
| R | 0.0251698 | 0.01353435 | 0.00116205 | 0.00779144 | 0.00476436 | 0.04302462 |

**附录B 方法2 DDTC-Ag 分光光度法 数据统计**

1. **各参与实验室实验数据**

表B.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 |
| --- | --- | --- | --- |
| 赣研所 1 | 0.35 | 0.15 | 0.061 |
| 0.35 | 0.14 | 0.064 |
| 0.38 | 0.15 | 0.063 |
| 0.36 | 0.14 | 0.059 |
| 0.35 | 0.14 | 0.060 |
| 0.37 | 0.15 | 0.058 |
| 0.35 | 0.14 | 0.063 |
| 0.36 | 0.15 | 0.057 |
| 0.37 | 0.14 | 0.059 |
| 0.37 | 0.16 | 0.062 |
| 0.36 | 0.15 | 0.060 |
| 郴州钻石 2 | 0.35 | 0.15 | 0.064 |
| 0.36 | 0.16 | 0.064 |
| 0.36 | 0.15 | 0.066 |
| 0.37 | 0.16 | 0.068 |
| 0.38 | 0.17 | 0.064 |
| 0.36 | 0.16 | 0.066 |
| 0.37 | 0.15 | 0.066 |
| 0.36 | 0.16 | 0.062 |
| 0.37 | 0.17 | 0.064 |
| 0.35 | 0.16 | 0.066 |
| 0.35 | 0.16 | 0.066 |
| 金堆城钼业 3 | 0.38 | 0.14 | 0.062 |
| 0.38 | 0.13 | 0.061 |
| 0.38 | 0.15 | 0.059 |
| 0.39 | 0.15 | 0.060 |
| 0.38 | 0.14 | 0.060 |
| 0.39 | 0.15 | 0.062 |
| 0.39 | 0.14 | 0.062 |
| 0.39 | 0.14 | 0.062 |
| 0.38 | 0.14 | 0.062 |
| 0.39 | 0.14 | 0.059 |
| 0.39 | 0.14 | 0.060 |
| 长沙矿冶院 4 | 0.36 | 0.13 | 0.053 |
| 0.35 | 0.13 | 0.055 |
| 0.35 | 0.13 | 0.055 |
| 0.35 | 0.13 | 0.055 |
| 0.35 | 0.13 | 0.053 |
| 0.36 | 0.14 | 0.053 |
| 0.35 | 0.14 | 0.053 |
| 0.38 | 0.13 | 0.054 |
| 0.34 | 0.13 | 0.053 |
| 0.35 | 0.13 | 0.055 |
| 0.35 | 0.13 | 0.052 |

表B.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 赣研所 | 0.36 | 0.15 | 0.061 |
| 郴州钻石 | 0.36 | 0.16 | 0.065 |
| 金堆城钼业 | 0.39 | 0.14 | 0.061 |
| 长沙矿冶院 | 0.35 | 0.13 | 0.054 |

表B.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 赣研所 | 0.0104 | 0.0067 | 0.0023 |
| 郴州钻石 | 0.0098 | 0.0070 | 0.0016 |
| 金堆城钼业 | 0.0052 | 0.0060 | 0.0013 |
| 长沙矿冶院 | 0.0102 | 0.0040 | 0.0011 |

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B.4。

表B.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| Smax实验室 | 1 | 2 | 1 |
| Smax值 | 0.0104 | 0.0070 | 0.0023 |
| ∑S2 | 3.35E-04 | 1.46E-04 | 5.10E-07 |
| C | 0.3226 | 0.3333 | 0.4810 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N |
| C临界 | 实验室数p=4，n=11时，科克伦检验5%临界值为0.0.4884，1%临界值为0.5536。 | | |

柯克伦检验的结果表明，各实验室数据无离群值、无岐离值。所有实验室的所有水平均为正确值。

2.2 格拉布斯检验

表B.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 0.37 | 0.14 | 0.060 |
| 均值的标准差 | 0.0138 | 0.0113 | 0.0047 |
| 最大均值 | 0.39 | 0.16 | 0.065 |
| 最小均值 | 0.35 | 0.13 | 0.054 |
| Gmax | 1.446 | 1.265 | 1.345 |
| Gmin | 0.855 | 1.145 | 1.074 |
| G临界值 | 实验室数p=4时，G临界值：上1%点时为1.496；上5%点时为1.481。 | | |

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B.6 精密度计算数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 统计项 | 水平 | | |
| 1 | 2 | 3 |
| 总平均值 | 0.365 | 0.145 | 0.06025 |
| T1 | 16.06 | 6.38 | 2.651 |
| T2 | 5.8718 | 0.9306 | 0.160413 |
| T3 | 44 | 44 | 44 |
| T4 | 484 | 484 | 484 |
| T5 | 0.0033528 | 0.0014589 | 0.0001075 |
| P | 4 | 4 | 4 |
| Sr2 | 8.382E-05 | 3.64725E-05 | 2.6875E-06 |
| SL2 | 2.92E-04 | 1.63E-04 | 2.07E-05 |
| SR2 | 3.76E-04 | 2.00E-04 | 2.34E-05 |
| Sr | 0.00916 | 0.00603 | 0.00164 |
| SR | 0.01940 | 0.014135893 | 0.00483 |
| r | 0.0256 | 0.0169 | 0.00459 |
| R | 0.0543 | 0.0395 | 0.0135 |

**附录C.1 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 | 湖南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 |  |
| 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 |  |  |
| 12 | 标准文本4.2.7及4.3.1、4.5.4.3处 文本有部分笔误和格式有不够规范的地方，建议进行修改。 | 湖南柿竹园有色金属有限责任公司  西安汉唐分析检测有限公司 | 采纳，见文本。 |  |
| 13 | 用于DDTC-Ag分光光度法的精密度数据统计样品水平数太少，建议补充水平数至3个，并完善精密度数据。 | 预审会专家 | 采纳，增加了两个不同水平的样品，在测定范围内形成了低中高三个梯度，并在文本中进行了完善。数据统计见编制说明和补充实验。 |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |