铜精矿化学分析方法

第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

（送审稿）

北矿检测技术有限公司

铜精矿化学分析方法

第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

**一、工作简况**

1.1 方法概况

1.1.1 项目的必要性

随着铜量需求不断地增加，铜精矿产量也在不断增加，铜精矿产量增加意味着冶炼铜时产生的铜渣量也会增加。为减少铜渣造成的污染和资源的浪费，需要对铜渣进行回收和利用，铜渣是水泥主要原料，GB 31893-2015《水泥中水溶性铬（VI）的的限量及测定方法》于2015年颁布，2016年10月1日正式实施。标准中明确规定了水泥中水溶性铬（VI）的含量不大于10.00 mg/kg，水溶性铬（VI）对人体和生态环境非常有害。 铜精矿作为铜冶炼中铜渣的来源，其中铬含量的准确测定极其重要，它直接影响到铜渣的贸易和下游水泥产业的产品质量。

现在的铜原料中三氧化二铝的含量波动较大，为控制生产工艺，调整冶炼配料，指导生产，从而保证产品质量，原标准GB/T3884.17-2014三氧化二铝的分析方法，采用铬天青S胶束增溶光度法和沉淀分离-氟盐置换-Na2EDTA 滴定法，不同批次比色试剂灵敏度不一致，结果不稳定，滴定法碱熔分离，流程长，不利于冶炼生产快速测定。

拟修订《铜精矿化学分析方法 第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》，增加样品碱熔前处理方式，用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铬和氧化铝量。能够实现铬和氧化铝的快速、准确、同时测定，对贸易结算和指导生产具有重要的现实性和必要性。

1.1.2 适用范围

本文件适用于铜精矿中砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙含量的测定。测定范围见表1。

表 1 测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 元素或氧化物 | 质量分数/% |
| As | 0.01～4.50 |
| Sb | 0.01～0.70 |
| Bi | 0.01～0.80 |
| Pb | 0.10～6.00 |
| Zn | 0.02～4.50 |
| Ni | 0.01～0.70 |
| Cd | 0.003～0.40 |
| Co | 0.01～1.00 |
| Cr | 0.040~4.50 |
| Al2O3 | 0.40~8.50 |
| MgO | 0.05～6.00 |
| CaO | 0.20～6.00 |

1.1.3可行性

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。

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、调研中得到了江西铜业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、安徽国家铜铅锌及制品质量监督检验中心、金隆铜业有限公司等企业的积极响应。

1.1.4 要解决的主要问题

目前国内尚无电感耦合等离子体原子发射光谱测定铜精矿中铬和氧化铝的的化学分析方法，导致贸易有争议时得不到快速的解决。修订标准中增加样品碱熔前处理方式，用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铬和氧化铝量。能够实现铬和氧化铝的快速、准确、同时测定，对贸易结算和指导生产具有重要的现实性和必要性。

1.2 任务来源

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《铜精矿化学分析方法第12部分：氟和氯含量的测定离子色谱法和电位滴定法》等3项国家标准任务落实会议纪要的通知”（有色标秘[2021]91号）及相关会议纪要的文件精神，确定《铜精矿化学分析方法 第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订由北矿检测技术有限公司负责起草。项目计划编号为国标委发[2021]19号20211903-T-610。

协助起草单位包括江西铜业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、安徽国家铜铅锌及制品质量监督检验中心、金隆铜业有限公司、金川集团股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、紫金铜业有限公司、昆明冶金研究院有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、山西北方铜业有限公司、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、国合通用（青岛）测试评价有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、黑龙江紫金铜业有限公司等。

1.3 本标准编制单位、起草人及所做工作

本标准由北矿检测技术有限公司负责修订，主要修订人为 ，主要负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。

本部分参与起草单位包括江西铜业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、安徽国家铜铅锌及制品质量监督检验中心、金隆铜业有限公司、金川集团股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、紫金铜业有限公司、昆明冶金研究院有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、山西北方铜业有限公司、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、国合通用（青岛）测试评价有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、黑龙江紫金铜业有限公司等。参与起草人为：刘晓燕、张征莲、唐碧玉、顾菲菲、臧真娟、孙国娟、谢磊、肖刘萍、赖晓芳、罗舜、杨喆涵、谢柏华、高娟亚、黄树婷、冯国超、刘凯、陈瑞扬、邱敏敏、曾军、刘娟、陈宇、沈显丽等（需补充未署名的验证人员），主要负责本标准的验证工作。

1.4 主要工作过程

2021年10月27日～29日，全国有色金属标准化技术委员会在江苏常州市召开有色金属标准工作会议，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。在此期间各验证单位进行实验后，对本标准的主要修改意见如下：

1）标准文本：建议在8.4.2.3 移取10 mL试液（8.4.2.2）后写明转入100 mL容量瓶中；在8.5工作曲线B：铬、氧化铝工作曲线的配制：表5中Cr、Al2O3浓度写反需调整。

试验报告：在8.4.2.2 将坩埚置于400mL烧杯中，加100mL水改为10 mL水，因定容体积为100mL（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司）。采纳。

1. 试剂硼酸由优级纯改为分析纯（安徽国家铜铅锌及制品质量监督检验中心）。不采纳，优级纯的碱熔剂（碳酸钠+碳酸钾+硼酸）中铝的试剂空白会更好。
2. 试验数据处理公式中不扣试样空白，因为曲线计算中已扣空白（安徽国家铜铅锌及制品质量监督检验中心）。采纳，调整为曲线计算中不扣空白。
3. 铝含量较低时（0.2μg/mL），Fe、Ca对其存在干扰（金隆铜业有限公司）。不采纳，Fe、Ca对低含量铝的干扰在误差范围内可以接受。
4. 加标回收实验中，加入标准为固体，采用十万分之一天平称取，称样量过低；测定值超过标准曲线范围（金隆铜业有限公司）。不采纳，采用加入标准溶液方式进行加标回收实验。
5. 加标回收实验中，测定值超过曲线范围。不采纳，研究过程中可以通过增加稀释倍数和增加曲线高点进行测定。
6. 实验部分“9 试验结果处理”中减去空白*ρ0*与“8.4 测定”中8.4.3 空白校正是否存在重复减去空白值的情况（金隆铜业有限公司）。采纳，调整为曲线计算中不扣空白。
7. 增加除熔剂水分步骤。加入2g混合熔剂后，将铂金坩埚放在马弗炉门口3min左右，以除去熔剂携带的水分，然后将铂金坩埚移入马弗炉内。否则，熔剂熔融时，易喷溅（郴州市产商品质量监督检验所）。不采纳，熔剂应在干燥环境中储存，未发现此现象。
8. 熔剂用碳酸钠（工作基准）、碳酸钾（分析纯）、硼酸（分析纯）亦可行。（紫金铜业有限公司）。不采纳，同第2条。
9. 用ICP检测时出现堵塞雾化器的现象，是由于碱熔的方法使溶液中钠离子的含量较高，建议增加稀释倍数或检测样品的间隔清洗时间要延长，否则连续进样很容易造成盐分析出沉积而影响雾化效率（紫金铜业有限公司）。不采纳，稀释倍数过大，不利于低含量样品的测定。
10. 试样直接进马弗炉熔融，样品会有溢埚现象，样品溅到坩埚盖上，有可能损失，建议先用电炉加热脱水，再进入马弗炉（江西铜业股份公司贵溪冶炼厂中心化验室）。不采纳，样品应烘干2h再进行实验，并且未发现此现象。
11. 样品测量范围较广，对于低含量的样品，ICP使用轴向观测准确度更高，本方案全部采用径向观测（江西铜业股份公司贵溪冶炼厂中心化验室）。不采纳，径向观测即可满足本方法的使用要求。

2022年7月22~24日，全国有色金属标准化技术委员会组织，在河南省洛阳市召开了《铜精矿化学分析方法 第18部分砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的标准预审会，会议对《铜精矿化学分析方法》第18部分的技术内容、标准讨论稿、试验报告及验证报告进行了详细的分析和讨论，并安排了该标准研究的后续工作。具体情况如下：

1. 实验报告：“二 结果与讨论 1 溶样方式的选择”中镍坩埚熔剂建议补充氢氧化钠+少许过氧化钠的试验数据（中金岭南）。采纳，补充试验。
2. 文本：碱熔法处理铜精矿中铬和氧化铝，存在腐蚀铂坩埚的风险，建议在选择铂坩埚熔融铬和铝元素的时候，补充“根据实际情况，选用镍坩埚熔融铝元素、铝坩埚熔融铬，同步考虑基体对测定元素的影响。”（北矿、大冶、广州、中条山、中金岭南）。采纳，补充试验。
3. 文本：4 方法提要在“试料用混合溶剂熔融，”处增加“用盐酸浸出熔块，”（酒泉、广州）。采纳。

大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司，对预审会提出的意见进行了补充验证：

1.大冶有色设计研究院有限公司，无建议。

2.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司：

①建议在标准文本 8.4.2 注：也可使用镍坩埚/高铝坩埚+过氧化钠碱熔分别进行铝和铬的测定：将“称取0.2试料（8.1）g”改为“称取0.2 g试料（8.1）”，采纳。

②实验报告中1.镍坩埚+氢氧化钠碱熔空白试验：移取10mL试液于100mL容量瓶中，补加20mL盐酸（5.6），用水稀释至刻度，混匀。建议改为补加20mL盐酸（5.7），保持10%的盐酸介质进行测定。采纳。

③采用镍坩埚+氢氧化钠碱熔或镍坩埚+氢氧化钠+过氧化钠碱熔，镍坩埚自身的差异会有不同程度的脱落物溶于溶液中，但铬的空白能满足检出限要求。不采纳，根据北矿检测、大冶有色及铜陵有色的验证情况证明：镍坩埚中铬空白值相对较高，不宜用于低含量铬的测定。

3.铜陵有色金属集团控股有限公司，无建议。

**二、标准编制原则**

本标准是根据GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。编制本标准的目的是以能满足铜精矿中增加的铬、氧化铝含量的准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

**三、标准主要内容的确定依据**

3.1含量范围确定及使用检测手段确定

根据江西铜业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、大冶有色设计研究院有限公司等单位提供的铜精矿试样以及在实际生产中遇到的样品，确定铜精矿中增加的铬、氧化铝量的测定范围。为了达到多元素同时检测的目的，以及出于相关元素检测范围的考虑，选择市场上应用广泛的电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

3.2干扰及消除

主要考察了铜精矿中金属元素铜和铁，以及共存的砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、钙、镁等元素对待测元素的干扰。根据铜精矿中各元素的含量范围上限，按本方法的稀释倍数（称样量为0.2000g，定容于100mL容量瓶，稀释10倍测定）计算出测定溶液中各元素的干扰量详见实验报告说明。干扰元素实验结果说明溶液中各杂质元素对待测元素测定不干扰。

3.3重复性及再现性

铜精矿中铬、氧化铝的原始数据及原始数据统计检验过程见《实验数据及处理》第一部分至第三部分。剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表2。

表2 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCr/%* | 0.047 | 0.17 | 0.78 | 1.12 | 1.99 | 4.00 |
| *r*/% | 0.007 | 0.02 | 0.04 | 0.05 | 0.10 | 0.15 |
| *w*Al2O3/% | 0.70 | 1.63 | 4.10 | 5.96 | 8.03 |  |
| *r*/% | 0.06 | 0.08 | 0.17 | 0.21 | 0.26 |  |
| *wCr/%* | 0.047 | 0.17 | 0.78 | 1.12 | 1.99 | 4.00 |
| *R*/% | 0.012 | 0.03 | 0.06 | 0.09 | 0.15 | 0.22 |
| *w*Al2O3/% | 0.70 | 1.63 | 4.10 | 5.96 | 8.03 |  |
| *R*/% | 0.08 | 0.12 | 0.24 | 0.37 | 0.42 |  |

3.4样品加标回收率

选取6、1、2、5号样品按分析步骤进行标准加入回收试验，其结果见表3。从表3中看样品Al2O3的加标回收率在96.0%~102.0%之间，Cr的加标回收率在98.5%~104.3%之间，回收率较好，可作为行业标准方法推广使用。

表3 加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素及样品 | | 称样量/g | 含量/% | 含量/μg | 加入量/μg | 测得量/μg | 回收率/% |
| Al2O3 | 6 | 0.2000 | 0.72 | 1440 | 1000 | 2460 | 102.0 |
| 1 | 0.2000 | 4.13 | 8260 | 8000 | 16212 | 99.40 |
| 2 | 0.2000 | 8.09 | 16180 | 15000 | 30575 | 96.0 |
| Cr | 6 | 0.2000 | 0.045 | 90 | 100 | 194 | 104.0 |
| 2 | 0.2000 | 0.79 | 1580 | 1500 | 3144 | 104.3 |
| 5 | 0.2000 | 4.03 | 8060 | 8000 | 15942 | 98.5 |

**四、标准水平分析**

经过资料搜索，均无与铜精矿中铬、氧化铝测定相关的分析标准。本标准是首次修订，填补了国际、国内铜精矿中铬、氧化铝含量测定标准的空白。验证单位一致认为：《铜精矿化学分析方法》系列标准的编写符合GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》的编制要求。该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰，达到了国内先进水平。

**五、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套的情况**

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

**六、标准中涉及到的专利**

无

**七、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

**八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

建议该标准作为推荐性国家标准。

**九、贯彻标准的要求和措施建议**

无

**十、废止现行有关标准的建议**

本标准为首次修订，替代现行有关标准GB/T 3884.18-2014《铜精矿化学分析方法 第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》。

**十一、其他应予说明的事项**

本标准首次规定了铜精矿中铬、氧化铝含量的测定方法。本标准在修订过程中，调研了国内多家选矿、冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为铜精矿中铬、氧化铝含量的测定提供依据，有利于企业提高对铜精矿的综合利用，实现资源循环利用及有价金属材料生产。

附实验报告：

铜精矿化学分析方法

第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

实验报告

北矿检测技术有限公司

根据全国有色金属标准化技术委员会2021年有色金属国家标准制订计划，由北矿检测技术有限公司牵头修订国家标准“GB/T 3884.18-2014铜精矿矿化学分析方法 第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法”。在原标准方法内容保持不变的情况下，增加“氧化铝和铬含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法”，现对增加内容进行实验验证（红色标记部分）。

1. 实验部分

**1 范围**

本文件规定了铜精矿中砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙量的测定方法。

本文件适用于铜精矿中砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙量的同时测定，也适用于其中一个元素或氧化物的独立测定。其测定范围见表1。

表 1 测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 元素或氧化物 | 质量分数/% |
| As | 0.01～4.50 |
| Sb | 0.01～0.70 |
| Bi | 0.01～0.80 |
| Pb | 0.10～6.00 |
| Zn | 0.02～4.50 |
| Ni | 0.01～0.70 |
| Cd | 0.003～0.40 |
| Co | 0.01～1.00 |
| Cr | 0.040~4.50 |
| Al2O3 | 0.40~8.50 |
| MgO | 0.05～6.00 |
| CaO | 0.20～6.00 |

# 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

# 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

# 4 方法提要

试料用硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸溶解，在稀硝酸介质中，用电感耦合等离子体原子发射光谱法，于砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、镁、钙各元素选定的波长处测定其发射强度；试料用混合溶剂熔融，用盐酸浸出熔块。在稀盐酸介质中，于铬、铝各元素选定的波长处测定其发射强度。按标准工作曲线法计算各元素的质量分数。

# 5 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

5.1 碳酸钠（优级）

5.2 碳酸钾（优级）

5.3 硼酸（优级）

5.4 混合溶剂（碳酸钠：碳酸钾：硼酸=2:2:1）

5.5 过氧化钠（分析纯）

5.6 盐酸（ρ= 1.19 g/mL）。

5.7 盐酸（1+1）。

5.8 硝酸（ρ= 1.42 g/mL）。

5.9 硝酸（1+1）。

5.10 硝酸（1+2）。

5.11 氢氟酸（ρ= 1.15 g/mL）。

5.12 高氯酸（ρ= 1.76 g/mL）。

5.13 氢氧化钠溶液（100 g/L）。

5.14 砷标准贮存溶液：称取1.3200 g预先经 100℃～110℃烘干2h于干燥器中冷却至室温的基准三氧化二砷（As2O3）置于 150mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10 mL氢氧化钠溶液（5.13），加热溶解，冷却，移入1000 mL容量瓶中，加水至200 mL～300 mL，加入2滴酚酞乙醇溶液（5.31），用硝酸（5.9）中和至溶液由红色变为无色，并过量20 mL，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1mL含1mg砷。

5.15 锑标准贮存溶液：称取 1.1971 g三氧化二锑（*w*Sb2O3≥99.99％）于 200 mL烧杯中，加入40 mL盐酸（5.7），加热使其溶解，冷却，转入 1000 mL容量瓶中，加入380 mL盐酸（5.7），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含1 mg锑。

5.16 铋标准贮存溶液：称取1.0000 g金属铋（*wBi*≥99.99％）于200 mL烧杯中，加入15 mL硝酸（5.9），加热使其溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。移入1000 mL容量瓶中，加入40 mL硝酸（5.9），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含1 mg铋。

5.17 铅标准贮存溶液：称取2.0000 g金属铅（*wPb*≥99.99％）于200 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（5.10），加热使其溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。移入1000 mL容量瓶中，加入40 mL硝酸（5.9），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含2 mg铅。

5.18 锌标准贮存溶液：称取2.0000 g金属锌（*wZn*≥99.99％）于200 mL烧杯中，加入15 mL硝酸（5.9），加热使其溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。移入1000 mL容量瓶中，加入40 mL硝酸（5.9），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含2 mg锌。

5.19 镉标准贮存溶液：称取0.5000 g金属镉（*wCd*≥99.99％）于200 mL烧杯中，加入10 mL硝酸（5.9），加热使其溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。移入1000 mL容量瓶中，加入40 mL硝酸（5.9），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含0.50 mg镉。

5.20 钴标准贮存溶液：称取1.0000 g金属钴（*wCo*≥99.99％）于200 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（5.9），加热使其溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。移入1000 mL容量瓶中，加入40 mL硝酸（5.9），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含1 mg钴。

5.21 镍标准贮存溶液：称取1.0000 g金属镍（*wNi*≥99.99％）于200mL烧杯中，加入20 mL硝酸（5.9），加热使其溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。移入1000 mL容量瓶中，加入40 mL硝酸（5.9），用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含1 mg镍。

5.22 铬标准贮存溶液：称取1.4145 g预先经150℃士5℃干燥并冷却至室温的基准重铬酸钾（wk2Cr2O7≥99.95%）于250 mL烧杯中，加水溶解后移入1000 mL.容量瓶中，用水稀料至刻度，混匀。此溶液1 mL含0.5mg铬。

5.23 氧化铝标准贮存溶液：称取0.5296 g金属铝（*w*Al≥99.99%），置于200 mL烧杯中，加入20 mL硝酸（5.9），加热溶解后，煮沸，取下冷却，移入1000 mL容量瓶中，以水定容，混匀。此溶液1 mL含有1 mg氧化铝。

5.24 氧化钙标准贮存溶液：称取5.5696 g预先在 120℃烘干的碳酸钙（*w*CaCO3≥99.99％）于400 mL烧杯中，加入20 mL水，然后滴加盐酸（5.7）至完全溶解，再加入20 mL盐酸（5.6），煮沸除去二氧化碳，取下冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液 1mL含2 mg氧化钙。

5.25 氧化镁标准贮存溶液：称取2.0000 g预先在700℃灼烧4 h后冷却至室温的氧化镁（*w*MgO≥99.99％）于300 mL烧杯中，加入20 mL水，然后滴加盐酸（5.7）至完全溶解，再加入20mL盐酸（5.6），煮沸除去二氧化碳，取下冷却，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，此溶液1 mL含2 mg氧化镁。

5.26 砷、锑、铋混合标准溶液：分别移取50.00 mL砷标准贮存溶液（5.14）、锑标准贮存溶液（5.15）、铋标准贮存溶液（5.16）于500 mL容量瓶中，加入80 mL硝酸（5.9），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL分别含100 μg砷，100 μg锑和100 μg铋。

5.27 铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙混合标准溶液：分别移取25.00 mL铅标准贮存溶液（5.17）、锌标准贮存溶液（5.18）、镉标准贮存溶液（5.19）、钴标准贮存溶液（5.20）、镍标准贮存溶液（5.21）、氧化钙标准贮存溶液（5.24）、氧化镁标准贮存溶液（5.25）于250 mL容量瓶中，加入25 mL硝酸（5.8），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL分别含200 μg铅、200 μg锌、100 μg镍、50 μg镉、100 μg钴、200 μg氧化镁、200 μg氧化钙。

5.28 铬、氧化铝混合标准溶液：分别移取10.00 mL铬标准贮存溶液（5.22）、10.00 mL氧化铝标准贮存溶液（5.23）于100 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸（5.7），用水稀释至刻度，混匀。此混合标准溶液1 mL分别含100 μg氧化铝、50 μg铬。

5.29 铬标准溶液：移取10.00 mL铬标准贮存溶液（5.22）于100 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸（5.7），用水稀释至刻度，混匀。此标准溶液1 mL含50 μg铬。

5.30 氧化铝标准溶液：移取10.00 mL氧化铝标准贮存溶液（5.23）于100 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸（5.7），用水稀释至刻度，混匀。此标准溶液1 mL含100 μg氧化铝。

5.31 酚酞乙醇溶液（10 g/L）。

5.32 氩气（*w*Ar≥99.99％）。

# 6 仪器

电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

——仪器的实际分辨率：200 nm处光谱分辨率应小于0.01 nm。

——仪器的短期稳定性：测量10次最小浓度的标准溶液中各元素的发射强度，计算其标准偏差，其相对标准偏差应小于2.0％。

——各元素的推荐分析谱线见表2。

表2各元素的推荐分析谱线

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长/nm | 元素 | 波长/nm | 元素 | 波长/nm |
| As | 193.759 | Sb | 206.833 | Bi | 190.241 |
| Pb | 220.353 | Zn | 206.200 | Co | 228.616 |
| Ni | 231.604 | Cd | 226.502 | Cr | 267.716 |
| Al | 396.152 | Ca | 317.933 | Mg | 285.213 |

# 7 样品

7.1 试样粒度不大于0.10 mm。

7.2 试样应在105 ℃±5 ℃烘干2 h后，置于干燥器中冷却至室温。

# 8 试验步骤

# 8.1 试料

按表3称取试样。精确至0.0001 g。

表3 试料量、分取试液体积、测定试液体积及补加酸量

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素或氧化物 | 质量分数/％ | 试料量/g | 试液总体积/mL | 分取体积/mL | 测定体积/mL | 补加硝酸（5.9）或盐酸（5.7）体积/mL |
| As、Sb、Bi、Pb  Zn、Ni、Co  MgO、CaO | 0.01～1.00 | 0.20 | 100 | - | - | -- |
| Cd | 0.003～0.40 | 0.20 | 100 | - | - | - |
| As、Zn | ≥1.00~4.50 | 0.10 | 100 | 10 | 50 | 16 |
| Pb、MgO 、CaO | ≥1.00~6.00 | 0.10 | 100 | 10 | 50 | 16 |
| Cr | 0.040~4.50 | 0.20 | 100 | 10 | 100 | 20【补加盐酸（5.7）】 |
| Al2O3 | 0.40~8.50 |

8.2 平行试验

独立进行两次测定，取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 测定

8.4.1 砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙的测定

8.4.1.1 按表3称取试料（8.1）置于250 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10 mL硝酸（5.8），低温加热5 min，加入5 mL盐酸（5.6）、5 mL 氢氟酸（5.11）、2 mL 高氯酸（5.12），加热至试样分解完全，冒高氯酸烟至体积约1 mL，取下冷却至室温，加入20 mL硝酸（5.9）加热溶解盐类，取下冷却，将试液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

8.4.1.2 按表3分取试液，用水稀释至刻度，混匀。

8.4.2 铬、氧化铝的测定

8.4.2.1 按表3称取试料（8.1）置于预先加入1 g混合溶剂（5.4）的30 mL铂金坩埚中，再加入2 g混合溶剂（5.4），将铂金坩埚移入已升温至900℃的马弗炉中，熔融30 min后，取出，冷却。

8.4.2.2 将坩埚置于250 mL烧杯中，加入10 mL水、20 mL盐酸（5.7）加热浸取完全，用盐酸（5.7）洗净坩埚，用水洗坩埚2次～3次。冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

8.4.2.3 移取10 mL试液（8.4.2.2）于100mL容量瓶中，补加20 mL盐酸（5.7），用水稀释至刻度，混匀。

**注：也可使用镍坩埚/高铝坩埚+过氧化钠碱熔分别进行铝和铬的测定：称取0.2试料（8.1）g置于预先加入1g过氧化钠（5.5）的镍坩埚/高铝坩埚中，再加入2g过氧化钠（5.5），将镍坩埚/高铝坩埚移入已升温至700℃的马弗炉中，熔融15min后，取出，冷却。按拟定分析步骤8.4.2.2~8.4.2.3进行。**

8.4.3 在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，于选定的分析谱线处，测量试液（8.4.1.2、8.4.2.3）及随同试料空白溶液的各待测元素的发射光强度，仪器依据工作曲线（8.5）计算出各被测元素的质量浓度。

8.5工作曲线的绘制

工作曲线A：

砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙工作曲线的绘制：分别移取0.00 mL、0.50 mL、5.00 mL、25.00 mL、50.00 mL砷、锑、铋混合标准溶液（5.26）、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙混合标准溶液（5.27）于一系列250 mL容量瓶中，加入25 mL硝酸（5.8），用水稀释至刻度，混匀。

分别以被测元素的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。此标准系列溶液中砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙含量见表4。

表 4 工作曲线A

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素或氧化物 | 标准溶液1  μg/mL | 标准溶液2  μg/mL | 标准溶液3  μg/mL | 标准溶液4  μg/mL | 标准溶液5  μg/mL |
| As | 0.00 | 0.20 | 2.00 | 10.00 | 20.00 |
| Sb | 0.00 | 0.20 | 2.00 | 10.00 | 20.00 |
| Bi | 0.00 | 0.20 | 2.00 | 10.00 | 20.00 |
| Pb | 0.00 | 0.40 | 4.00 | 20.00 | 40.00 |
| Zn | 0.00 | 0.40 | 4.00 | 20.00 | 40.00 |
| Ni | 0.00 | 0.20 | 2.00 | 10.00 | 20.00 |
| Cd | 0.00 | 0.10 | 1.00 | 5.00 | 10.00 |
| Co | 0.00 | 0.20 | 2.00 | 10.00 | 20.00 |
| MgO | 0.00 | 0.40 | 4.00 | 20.00 | 40.00 |

工作曲线B：

铬、氧化铝工作曲线的配制：移取0mL、0.40 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL铬、氧化铝混合标准溶液（5.28）于一组100 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸（5.7），加入10 mL随同试样空白，用水稀释至刻度，混匀。

分别以被测元素的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。此标准系列溶液中铬、氧化铝含量见表5。

表 5 工作曲线B

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素或  氧化物 | 标准溶液1  μg/mL | 标准溶液2  μg/mL | 标准溶液3  μg/mL | 标准溶液4  μg/mL | 标准溶液5  μg/mL | 标准溶液6  μg/mL |
| Cr | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 2.50 | 5.00 | 10.00 |
| Al2O3 | 0.00 | 0.40 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 |

**注：使用镍坩埚/高铝坩埚+过氧化钠碱熔前处理时：移取0mL、0.40 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL铬标准溶液（5.29）或氧化铝标准溶液（5.30）于一组100 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸（5.7），加入10 mL试样空白，用水稀释至刻度，混匀。分别以被测元素的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制铬或氧化铝的工作曲线。**

# 9 试验数据处理

被测元素的含量以被测元素的质量分数*w*x计，按公式（1）计算：

% ………………………………（1）

式中：

*x*——被测元素或氧化物：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙；

*ρx*——试液中被测元素或氧化物的质量浓度，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）；

*V*2——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*1——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后两位；小于0.10%时，表示至小数点后三位。

1. 结果与讨论

**1 溶样方式的选择**

1.1砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙

对ZBK340 号铜精矿标样进行了不同条件的消解实验，采用硝酸（A）、王水（B）、逆王水（C）、逆王水+高氯酸（D）、逆王水+HF+高氯酸（E）、王水+HF+高氯酸（F）等6种混酸溶解样品．并对其溶样效果作了对比．实验结果表明，在相同的溶样时间和温度下．以王水、逆王水溶样，溶液表面浮有一层碳不溶物，烧杯底部有大量的沉淀物，矿样明显没有完全溶解．以逆王水和HClO4溶样，溶液上层不溶物明显减少甚至消失，底部沉淀仍然存在。测定结果表明，逆王水+HF+高氯酸、王水+HF+高氯酸、HCl＋HNO3（1+1）+ HF+HClO4等3种混酸溶解样品，消解较好，通过测定，溶样时易挥发元素As、Sb、Bi的回收实验表明，采用先加硝酸10mL低温溶解后，再加入5mL盐酸， 5mL HF，2mL HClO4冒烟至近干，回收率最高，故采用该溶样方法。

待测元素的溶解挥发损失实验：称取0.1000g ZBK340 号标样于一系列聚四氟乙烯烧杯中，一部分加入As、Sb、Bi、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Mg、Ca等元素1000μg，分别采用A～F七种酸溶解样品，上机测定，算出加标回收率，见表6：

表6 不同溶样方式测得回收率

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 溶样酸组合 |  | As% | Bi% | Ca% | Cd% | Co% | Mg% | Ni% | Pb% | Sb% | Zn％ |
| A（硝酸） | ZBK340 号标样 | 0.018 | 0.016 | 3.400 | <0.001 | 0.180 | 3.380 | 0.076 | 0.014 | 0.001 | 0.128 |
| ZBK340 号标样＋1% | 0.976 | 1.020 | 4.250 | 0.998 | 1.190 | 4.200 | 1.079 | 1.021 | 0.978 | 1.124 |
| 回收率，％ | 95.8 | 100.4 | 85.0 | 99.8 | 101.0 | 82.0 | 100.3 | 100.7 | 97.7 | 99.6 |
| B（王水） | ZBK340 号标样 | 0.019 | 0.019 | 3.470 | <0.001 | 0.180 | 3.450 | 0.077 | 0.016 | 0.001 | 0.135 |
| ZBK340 号标样＋1% | 0.987 | 1.000 | 4.290 | 0.986 | 1.170 | 4.390 | 1.051 | 1.000 | 0.969 | 1.121 |
| 回收率，％ | 96.8 | 98.1 | 82.0 | 98.6 | 99.0 | 94.0 | 97.4 | 98.4 | 96.8 | 98.6 |
| C（逆王水） | ZBK340 号标样 | 0.016 | 0.018 | 3.440 | <0.001 | 0.180 | 3.340 | 0.077 | 0.016 | 0.001 | 0.128 |
| ZBK340 号标样＋1% | 0.946 | 1.000 | 4.290 | 0.986 | 1.170 | 4.260 | 1.061 | 1.000 | 0.976 | 1.132 |
| 回收率，％ | 93.0 | 98.2 | 85.0 | 98.6 | 99.0 | 92.0 | 98.4 | 98.4 | 97.5 | 100.4 |
| D（逆王水+高氯酸） | ZBK340 号标样 | 0.0145 | 0.018 | 3.440 | <0.001 | 0.180 | 3.240 | 0.077 | 0.016 | 0.001 | 0.128 |
| ZBK340 号标样＋1% | 0.956 | 0.987 | 4.295 | 0.976 | 1.186 | 4.150 | 1.064 | 1.000 | 0.976 | 1.132 |
| 回收率，％ | 94.2 | 96.9 | 85.5 | 97.6 | 100.6 | 91.0 | 98.7 | 98.4 | 97.5 | 100.4 |
| E（逆王水+HF+高氯酸） | ZBK340 号标样 | 0.020 | 0.018 | 4.140 | <0.001 | 0.180 | 3.504 | 0.082 | 0.017 | 0.001 | 0.131 |
| ZBK340 号标样＋1% | 1.027 | 1.108 | 5.210 | 0.976 | 1.179 | 4.510 | 1.090 | 1.000 | 0.968 | 1.140 |
| 回收率，％ | 100.7 | 109.0 | 107.0 | 97.6 | 99.9 | 100.6 | 100.8 | 98.3 | 96.7 | 100.9 |
| F（王水+HF+高氯酸） | ZBK340 号标样 | 0.020 | 0.018 | 4.150 | <0.001 | 0.180 | 3.498 | 0.082 | 0.017 | 0.001 | 0.129 |
| ZBK340 号标样＋1% | 0.978 | 1.030 | 5.220 | 0.986 | 1.156 | 4.560 | 1.080 | 1.000 | 0.968 | 1.120 |
| 回收率，％ | 95.8 | 101.2 | 107.0 | 98.6 | 97.6 | 106.2 | 99.8 | 98.3 | 96.7 | 99.1 |

1.2 铬、氧化铝

铝和铬都存在价态稳定的氧化物，其可能不能完全被酸分解，本实验重点考察碱熔的方式。

方式一：使用镍坩埚/高铝坩埚+过氧化钠碱熔：将试料置于预先加入1g过氧化钠的镍坩埚/高铝坩埚中，再加入2g过氧化钠，将镍坩埚/高铝坩埚移入已升温至700℃的马弗炉中，熔融15min后，取出，冷却。按拟定分析步骤8.4.2.2~8.4.2.3进行，随同试样做空白，测得试样空白强度值见表7，样品融解效果见表8。

表7试样空白强度值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 镍坩埚+过氧化钠 | | 高铝坩埚+过氧化钠 | |
| 元素 | Al | Cr | Al | Cr |
| 强度值 | 75 | 457 | —— | 20 |

表8样品熔解效果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 镍坩埚+过氧化钠 | 溶液清亮 | 溶液清亮 | 溶液清亮 | 溶液清亮 | 溶液清亮 | 溶液清亮 |
| 高铝坩埚+过氧化钠 | 溶液清亮 | 溶液清亮 | 溶液清亮 | 溶液清亮 | 溶液清亮 | 溶液清亮 |

方式二：使用银坩埚+氢氧化钠碱熔：将试料置于预先加入1g氢氧化钠的银坩埚中，再加入2g氢氧化钠，将银坩埚移入已升温至700℃的马弗炉中，熔融15min后，取出，冷却。按拟定分析步骤8.4.2.2进行，静置一段时间，待溶液澄清后，分取上清液，按拟定分析步骤8.4.2.3进行，试样空白及1-6号样测定结果见表9。

表9 测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样空白  强度值 | | 样品 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Al | 65 | Al测得值*w/%* | 2.18 | 4.32 | 3.18 | 0.060 | 0.87 | 0.37 |
| Cr | 15 | Cr测得值*w/%* | 0.17 | 0.77 | 1.11 | 1.97 | 3.96 | 0.048 |

方式三：使用铂金坩埚+混合溶剂碱熔：按拟定分析步骤8.4进行，试样空白及1-6号样测定结果见表10，铂金坩埚底部有轻微的腐蚀，洗净铂金坩埚后恒重，待本方法所有实验全部完成后，再次洗净铂金坩埚后恒重，结果见表11。

表10 测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样空白  强度值 | | 样品 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Al | 85 | Al测得值*w/%* | 2.12 | 4.24 | 3.15 | 0.070 | 0.84 | 0.39 |
| Cr | 12 | Cr测得值*w/%* | 0.18 | 0.79 | 1.12 | 2.03 | 4.00 | 0.043 |

表11 两次铂金坩埚恒重结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 首次恒重m/g | 30.2866 | 30.3510 | 30.6633 | 30.1673 | 30.3885 | 30.2276 | 30.2259 |
| 末次恒重m/g | 30.2406 | 30.3143 | 30.6439 | 30.1527 | 30.3706 | 30.2071 | 30.2104 |
| 差值  m/g | 0.046 | 0.037 | 0.019 | 0.015 | 0.018 | 0.020 | 0.015 |

实验结果表明，使用镍坩埚+过氧化钠碱熔，融解效果好，溶液清亮，但是镍坩埚中含有微量的铬，导致铬的空白值偏高，影响铬的测定，使用高铝坩埚+过氧化钠碱熔，融解效果好，溶液清亮，但是高铝坩埚含有大量的铝，影响铝的测定，采用镍坩埚/高铝坩埚+过氧化钠碱熔，不能实现铬和铝的同时测定，但是可以分别进行铝或铬的测定；使用银坩埚+氢氧化钠碱熔，浸出后溶液浑浊，静置一段时间后，底部有大量褐色沉淀，虽然空白正常且测定结果与方式三测定结果基本一致，但是银坩埚腐蚀严重且静置澄清时间较长；使用铂金坩埚+混合溶剂碱熔，融解效果较好，溶液清亮，空白正常且测定结果与方式二测定结果基本一致，尽管混合溶剂虽然也会轻微腐蚀铂金坩埚，但是损失量较小，在0.015g~0.046g之间，本实验采用铂金坩埚+混合溶剂碱熔的溶样方式。

根据预审会专家建议，补充试验如下：

1. 镍坩埚+氢氧化钠碱熔空白试验：

镍坩埚+氢氧化钠碱熔：在镍坩埚中加入3g氢氧化钠，将镍坩埚移入已升温至700℃的马弗炉中，熔融15min后，取出，冷却。将坩埚置于250mL烧杯中，加10mL水、20mL盐酸（5.6）加热浸取完全，用盐酸（5.6）洗净坩埚，用水洗坩埚2次～3次。在烧杯中加入10mL硝酸，低温加热煮至溶液清亮，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。 移取10mL试液于100mL容量瓶中，补加20mL盐酸（5.6），用水稀释至刻度，混匀。测定试样空白中Cr和Al强度值及浓度值，测得结果见表12。

1. 镍坩埚+氢氧化钠+过氧化钠碱熔空白试验

镍坩埚+氢氧化钠+过氧化钠碱熔：在预先加入2g氢氧化钠的镍坩埚中，再加入1g过氧化钠，将镍坩埚移入已升温至700℃的马弗炉中，熔融15min后，取出，冷却。将坩埚置于250mL烧杯中，加10mL水、20mL盐酸（5.6）加热浸取完全，用盐酸（5.6）洗净坩埚，用水洗坩埚2次～3次。在烧杯中加入10mL硝酸，低温加热煮至溶液清亮，冷却至室温，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。 移取10mL试液于100mL容量瓶中，补加20mL盐酸（5.7），用水稀释至刻度，混匀。测定试样空白中Cr和Al强度值及浓度值，测定试样空白强度值及Cr和Al浓度值，测得结果见表12。

表12 试样空白中Cr和Al强度值及浓度值

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 镍坩埚+氢氧化钠 | | | | | | 镍坩埚+氢氧化钠+过氧化钠 | | | | | | | |
| 元素 | Al | | | Cr | | | Al | | | Cr | | | | |
| 平行试验 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 4 | | 5 | | 6 |
| 强度值 | 87 | 90 | 91 | 174 | 334 | 240 | 78 | 85 | 93 | 211 | 192 | | 386 | |
| 浓度值μg/mL | 0.017 | 0.018 | 0.019 | 0.038 | 0.075 | 0.054 | 0.015 | 0.017 | 0.020 | 0.047 | 0.043 | | 0.087 | |

实验结果表明：采用镍坩埚+氢氧化钠碱熔或镍坩埚+氢氧化钠+过氧化钠碱熔，除了受熔剂影响外，镍坩埚自身的差异也会导致有不同程度的脱落物溶于溶液中导致铬的空白值偏高，空白溶液中铬的含量不稳定，不宜采用镍坩埚测定铬。

**2 熔样时间的选择**

本方法采用混合溶剂需在900℃熔融，在此温度下，选取1号和5号样品，考察了不同熔样时间对样品融解的影响，结果见表13。

表13 熔样时间对测定结果的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1号 | 熔样时间/min | 10 | 20 | 30 | 40 |
| 熔样效果 | 少量残渣 | 完全融解 | 完全融解 | 完全融解 |
| Al测得值*w/%* | 1.56 | 2.09 | 2.14 | 2.11 |
| Cr测得值*w/%* | 0.11 | 0.17 | 0.16 | 0.17 |
| 5号 | 熔样时间/min | 10 | 20 | 30 | 40 |
| 熔样效果 | 少量残渣 | 完全融解 | 完全融解 | 完全融解 |
| Al测得值*w/%* | 0.67 | 0.86 | 0.81 | 0.85 |
| Cr测得值*w/%* | 3.46 | 3.96 | 3.94 | 4.02 |

实验结果表明，熔样时间10分钟时，样品有少量残渣，测定结果偏低，样品未完全融解，熔样时间在20~40分钟，样品融解完全，本实验选择熔样时间为30分钟。

**3 仪器工作参数**

3.1 本试验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，本实验室的最佳仪器测量参数，见表14。

表14 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 |
| 1150 | 0.65 | 1.50 | 15.0 | 15 | 9 | 6 | 30 | 30 |

3.2 被测元素的谱线选择

谱线的选择与待测样品中所含元素及含量有很大的关系，选择受共存元素干扰小的谱线作为分析线，依据加标回收率实验以及干扰实验，选择表15所列谱线为各元素测定波长。

表15 测定元素波长选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长/nm | 元素 | 波长/nm | 元素 | 波长/nm |
| As | 193.759 | Sb | 206.833 | Bi | 190.241 |
| Pb | 220.353 | Zn | 206.200 | Co | 228.616 |
| Ni | 231.604 | Cd | 226.502 | Cr | 267.716 |
| Al | 396.152 | Ca | 317.933 | Mg | 285.213 |

**4 测定介质及酸度的选择**

4.1 砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙

4.1.1 酸及介质的影响

在含量为5μg/mLAs、Sb、Bi、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Mg、Ca的标准溶液中，分别加入不同浓度的酸，其强度结果见表16：

表16酸介质影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 强  度 元素  信号  酸  介质浓度 | | **As** | **Bi** | **Ca** | **Cd** | **Co** | **Mg** | **Ni** | **Pb** | **Sb** | **Zn** |
| *盐酸* | *φ*(HCl)= 1％ | 54.8 | 33.58 | 433.6 | 1898 | 1258 | 875.8 | 515. | 126.5 | 63.7 | 2248 |
| *φ*(HCl)=2％ | 55. | 33.68 | 433 | 1894 | 1259 | 880 | 515 | 127 | 63.8 | *2249* |
| *φ*(HCl)=5％ | 55.1 | 33.9 | 432 | 1895 | 1260 | 881 | 517 | 128 | 63.9 | 2251 |
| *φ*(HCl)=10％ | 55.3 | 33.8 | 434 | 1896 | 1261 | 882 | 516 | 127 | 64 | 2252 |
| *φ*(HCl)=15％ | 55.6 | 34 | 435 | 1883 | 1260 | 884 | 518 | 126 | 64.1 | 2253 |
| *硝酸* | *φ*(HNO3)＝1％ | 54.9 | 33.5 | 433 | 1898 | 1258 | 876 | 519 | 126 | 64. | 2245 |
| *φ*(HNO3)＝2％ | 54.8 | 33.6 | 433.5 | 1899 | 1258 | 878 | 519 | 126 | 64. | 2246 |
| *φ*(HNO3)＝5％ | 55 | 33.7 | 433.6 | 1897 | 1257 | 879 | 520 | 126 | 63 | 2247 |
| *φ*(HNO3)＝10％ | 55.10 | 33.9 | 433.8 | 1899 | 1261 | 879 | 521 | 127 | 63.6 | 2248 |
| *高氯酸* | *φ*(HClO4)＝1％ | 55 | 33.5 | 433.9 | 1894 | 1257 | 879 | 522 | 124 | 63.5 | 2241 |
| *φ*(HClO4)＝2％ | 55.2 | 33.9 | 434.2 | 1895 | 1264 | 880 | 523 | 123 | 63.4 | 2246 |

实验结果表明，不同体积不同的酸在小于15％对各元素的测定变化不明显，考虑到溶样的需要，选择体积分数5% HNO3作为测定介质。

4.2 铬、氧化铝

4.2.1 碱基体的影响

分别取质量浓度为0.20μg/mL和10.00 μg/mL的铝和铬溶液，考察了不同浓度的碱基体对测定结果的影响，结果见表17。

表17 不同浓度碱基体对测定结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 加入量  *ρ*/(μg/mL) | 测得量*ρ*/(μg/mL) | | |
| 加入试样空白体积0mL | 加入试样空白体积10mL | 加入试样空白体积20mL |
| Al | 0.20 | 0.21 | 0.18 | 0.17 |
| Cr | 0.20 | 0.20 | 0.17 | 0.16 |
| Al | 10.00 | 9.95 | 9.56 | 9.35 |
| Cr | 10.00 | 10.03 | 9.31 | 9.22 |

实验结果表明，溶液中碱基体的浓度对铝和铬的测定有影响，随着碱基体浓度的增加，对铝和铬的干扰越大，因此，需采用基体匹配进行测定。

根据预审会意见，补充试验镍坩埚/高铝坩埚+过氧化钠碱熔分别测定铝或铬时，基体的干扰试验。

分别配制质量浓度为0.20μg/mL和10.00 μg/mL的铝和铬溶液，考察了不同浓度的基体对测定结果的影响，结果见表18。

表18 不同浓度碱基体对测定结果的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 前处理方式 | 元素 | 加入量  *ρ*/(μg/mL) | 测得量*ρ*/(μg/mL) | | |
| 加入试样空白体积0mL | 加入试样空白体积10mL | 加入试样空白体积20mL |
| 镍坩埚+过氧化钠 | Al | 0.20 | 0.21 | 0.19 | 0.17 |
| 10.00 | 9.96 | 9.75 | 9.53 |
| 高铝坩埚+过氧化钠 | Cr | 0.20 | 0.20 | 0.18 | 0.16 |
| 10.00 | 10.03 | 9.67 | 9.46 |

实验结果表明，溶液中基体的浓度对铝和铬的测定有影响，随着基体浓度的增加，对铝和铬的干扰越大，因此，需采用基体匹配进行测定。

4.2.2 不同酸度的影响

分别取质量浓度为0.20μg/mL和10.00 μg/mL的铝和铬溶液，考察了不同酸度的盐酸介质对测定结果的影响，结果见表19。

表19 不同酸度对测定结果的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 加入量  *ρ*/(μg/mL) | 测得量*ρ*/(μg/mL) | | | |
| *φ*(HCL)= 5.0% | *φ*(HCL)= 10.0% | *φ*(HCL)= 15.0% | *φ*(HCL)= 20.0% |
| Al | 0.20 | 0.19 | 0.20 | 0.19 | 0.21 |
| Cr | 0.20 | 0.21 | 0.19 | 0.20 | 0.20 |
| Al | 10.00 | 9.93 | 10.02 | 9.96 | 10.05 |
| Cr | 10.00 | 9.97 | 9.97 | 10.02 | 10.03 |

实验结果表明，5%~20%的盐酸对测定结果基本没有影响，本实验选择10%的盐酸介质。

**5 工作曲线**

按拟定分析步骤8.5配制工作曲线，工作曲线中各元素浓度及线性相关系数见表20和表21。表20 工作曲线A

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 标准点浓度/μg/mL | | | | | | | 相关系数 |
| As | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 99.997 |
| Zn | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 15.00 | 99.992 |
| Pb | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 99.991 |
| Mg | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 99.990 |
| Ca | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 99.996 |
| Sb | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 3.00 | 5.00 | 7.00 | 99.981 |
| Bi | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 | 99.968 |
| Cd | 0.00 | 0.020 | 0.050 | 0.2 | 1.00 | 3.00 | 5.00 | 99.998 |
| Ni | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 3.00 | 5.00 | 10.00 | 99.998 |
| Co | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 99.958 |

表21 工作曲线B

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 标准点浓度/μg/mL | | | | | | 相关系数 |
| Al2O3 | 0.00 | 0.40 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 0.9998 |
| Cr | 0.00 | 0.20 | 0.50 | 2.50 | 5.00 | 10.00 | 0.9999 |

实验结果表明，各元素工作曲线的相关系数均大于0.999，能够满足分析的要求。

**6 方法检出限**

6.1 砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、镁、钙

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22。

表22 仪器检出限和方法的检测下限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | As | Sb | Bi | Pb | Zn |
| 检出限/μg/mL | 0.004 | 0.002 | 0.0034 | 0.002 | 0.001 |
| 检测下限/μg/mL | 0.02 | 0.01 | 0.015 | 0.010 | 0.005 |
| 元素 | Co | Ni | Cd | Mg | Ca |
| 检出限/μg/mL | 0.004 | 0.004 | 0.0009 | 0.004 | 0.008 |
| 检测下限/μg/mL | 0.02 | 0.024 | 0.005 | 0.02 | 0.04 |

实验结果表明：各元素的测定下限均能满足方法中的最低浓度要求。

6.2 铬、铝

测定11次样品空白溶液，计算标准偏差，以3倍的标准偏差加样品空白值为检出限，结果见表23。

表23 方法检出限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 前处理方式 | 元素 | 检出限/μg/mL | 元素 | 检出限/μg/mL |
| 铂金坩埚+混合熔剂 | Al | 0.029 | Cr | 0.013 |
| 镍坩埚+过氧化钠 | Al | 0.020 | - | - |
| 高铝坩埚+过氧化钠 | - | - | Cr | 0.012 |

实验结果表明，铝和铬的检出限均能满足方法中的最低浓度要求。

**7 共存元素干扰实验**

7.1 砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、镁、钙

铜精矿中样品基体复杂，共存元素较多，根据光谱仪器本身的特点，本法所选择的分析线不存在元素间的相互干扰，考虑提升量等要素，考察了主要金属元素Cu和Fe对待测元素的干扰，同时试验了待测10元素之间的相互干扰。

7.1.1 铁基体的干扰

铁基体的干扰，对含有5μg/mLAs、Sb、Bi、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Mg、Ca的系列标准溶液中，加入不同含量的铁基体，测量分析元素的强度，结果见表24：

表24 铁基体干扰结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 强  度 元素  信号  Fe  基体含量 | Al | As | Bi | Ca | C*d* | Co | Mg | Ni | Pb | Sb | Zn |
| 0 | 374 | 56.88 | 33.88 | 443.6 | 1742 | 1258 | 895.8 | 571 | 126.5 | 63.7 | 2248 |
| 0.05mg/mL | 372 | 57.24 | 35.92 | 440 | 1728 | 1257 | 884.6 | 569 | 124.5 | 63.2 | 22.19 |
| 0.10 mg/mL | 372.3 | 57.71 | 36.28 | 439 | 1716 | 1264 | 880.7 | 569 | 124 | 63.3 | 2218 |
| 0.20 mg/mL | 372 | 57.17 | 35 | 437 | 1702 | 1262 | 872 | 566 | 123.4 | 62.6 | 2229 |
| 0.30 mg/mL | 371 | 57.36 | 35.5 | 431 | 1662 | 1244 | 856 | 554 | 122 | 63.1 | 2218 |
| 0.50 mg/mL | 370 | 56.61 | 34.6 | 425 | 1655 | 1224 | 840 | 548 | 120 | 62.7 | 2208 |
| 0.80 mg/mL | 369 | 55.5 | 33.5 | 407 | 1595 | 1151 | 820 | 514 | 121 | 61.25 | 2234 |

从上表看出，铁基体基本对待测元素的强度没有较大的干扰。

7.1.2 铜基体的干扰

对含有5μg/mLAs、Sb、Bi、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Mg、Ca的系列标准溶液中，加入不同含量的铜基体，测量分析元素的强度，结果见表25：

表25 铜基体干扰结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 强  度 元素  信号  Cu  基体含量 | Al | As | Bi | Ca | Cd | Co | Mg | Ni | Pb | Sb | Zn |
| 0 | 374 | 56.88 | 33.88 | 443.6 | 1742 | 1258 | 895.8 | 571 | 126.5 | 63.7 | 2248 |
| 0.05mg/mL | 378 | 55.1 | 32.86 | 443 | 1742 | 1261 | 904 | 577 | 125.3 | 64.17 | 2234 |
| 0.10 mg/mL | 378.5 | 58.43 | 36 | 441 | 1724 | 1254 | 904 | 567 | 124.4 | 64.15 | 2217 |
| 0.20 mg/mL | 382 | 58.4 | 35.02 | 442 | 1709 | 1251 | 911 | 564 | 125.6 | 64.13 | 2247 |
| 0.30 mg/mL | 386 | 58.5 | 34.48 | 441 | 1694 | 1251 | 917 | 562 | 127 | 64.2 | 2288 |
| 0.50 mg/mL | 386 | 58.4 | 35.6 | 436 | 1666 | 1228 | 910 | 554 | 127 | 64 | 2287 |
| 0.80 mg/mL | 386 | 57.4 | 34.34 | 433 | 1651 | 1204 | 906 | 548.9 | 127.8 | 63.22 | 2309 |

从上表看出，铜基体基本对待测元素的强度没有较大的干扰。

7.1.3 铁铜混合基体的干扰

对含有5μg/mLAs、Sb、Bi、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Mg、Ca的系列标准溶液中，加入不同含量的铜基体，测量分析元素的强度，结果见表26。

表26 铁铜混合基体干扰结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 强  度 元素  信号  基体含量 | Al | As | Bi | Ca | Cd | Co | Mg | Ni | Pb | Sb | Zn |
| 0 | 374 | 55.88 | 32.88 | 433.6 | 1642 | 1258 | 875.8 | 5157 | 126.5 | 63.7 | 2248 |
| 0.10 mg/mL | 372 | 55.2 | 32.95 | 417.8 | 1615 | 1250 | 872 | 514.5 | 126 | 62 | 2242 |
| 0.30 mg/mL | 372 | 55.5 | 32.92 | 417.9 | 1614 | 1254 | 873 | 513 | 125 | 62.5 | 2225 |
| 0.50 mg/mL | 375 | 55.8 | 32.98 | 417.8 | 1613 | 1256 | 876 | 514 | 124 | 61 | 2224 |
| 0.80 mg/mL | 368 | 55.1 | 32.12 | 401.5 | 1589 | 1235 | 865 | 502 | 111 | 60.2 | 2201 |

7.1.4 共存元素的混合干扰实验，见表27。

表27 共存元素的混合干扰结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 强  度 元素  信号  基体含量 | Al | Bi | Ca | Cd | Co | Mg | Ni | Pb | Sb | Zn | As |
| 0 | 374 | 33.1 | 423.6 | 1633 | 1245 | 874 | 513 | 121 | 61 | 2221 | - |
| As 0.10 mg/mL | 374 | 32.95 | 423.5 | 1638 | 1246 | 873 | 512.6 | 122 | 62 | 2222 | - |
| As 0.30 mg/mL | 372 | 32.98 | 423.6 | 1637 | 1256 | 874 | 512.5 | 121 | 61 | 2223 | - |
| As 0.50 mg/mL | 371 | 32.47 | 423.2 | 1632 | 1245 | 875 | 511.6 | 123 | 62 | 2218 | - |
| As 0.80 mg/mL | 372 | 32.59 | 423.1 | 1631 | 1248 | 865 | 512.4 | 122 | 61. | 2219 | - |
| Al 0.10 mg/mL | - | 32.45 | 422.6 | 1634 | 1244 | 875 | 513.4 | 120 | 63 | 2210 | 55.4 |
| Al 0.30 mg/mL | - | 32.43 | 422.5 | 1633 | 1241 | 876 | 513.5 | 121 | 62 | 2212 | 55.3 |
| Al 0.50 mg/mL | - | 32.21 | 421.2 | 1630 | 1242 | 874 | 514.8 | 121 | 64 | 2215 | 55.0 |
| Al 0.80 mg/mL | - | 32.01 | 420.1 | 1624 | 1244 | 870 | 515.4 | 118 | 65 | 2219 | 54.5 |
| Bi 0.10 mg/mL | 375 | - | 421.5 | 1625 | 1245 | 871 | 513.4 | 118 | 61 | 2201 | 53.5 |
| Bi 0.30 mg/mL | 373 | - | 422.6 | 1628 | 1242 | 872 | 513.5 | 119 | 62 | 2204 | 53.9 |
| Bi 0.50 mg/mL | 372 | - | 426.2 | 1624 | 1243 | 874 | 514.7 | 118 | 63 | 2205 | 52.8 |
| Bi 0.80 mg/mL | 372 | - | 428.1 | 1624 | 1241 | 867 | 514.9 | 119 | 61 | 2206 | 52.5 |
| Ca 0.10 mg/mL | 372 | 33.1 | - | 1621 | 1232 | 870 | 512.5 | 122 | 63 | 2208 | 55.4 |
| Ca 0.30 mg/mL | 374 | 32.8 | - | 1620 | 1233 | 871 | 512.6 | 122 | 62 | 2211 | 55.2 |
| Ca 0.50 mg/mL | 376 | 32..7 | - | 1621 | 1234 | 872 | 512.7 | 121 | 62 | 2201 | 54.5 |
| Ca 0.80 mg/mL | 378 | 31.8 | - | 1625 | 1237 | 866 | 512.4 | 121 | 63 | 2209 | 55.6 |
| Cd 0.10 mg/mL | 375 | 32.46 | 425.6 | - | 1238 | 871 | 512.7 | 121 | 64 | 2201 | 55.7 |
| Cd 0.30 mg/mL | 373 | 32.1 | 425.7 | - | 1234 | 872 | 513.1 | 121 | 62 | 2200 | 56.0 |
| Cd 0.50 mg/mL | 372 | 31.8 | 424.8 | - | 1231 | 874 | 513.7 | 121 | 62 | 2198 | 55.7 |
| Cd 0.80 mg/mL | 370 | 31.5 | 424.9 | - | 1230 | 868 | 510.1 | 124 | 64. | 2205 | 55.7 |
| Co 0.10 mg/mL | 371 | 31.9 | 422.6 | 1623 | - | 876 | 511.4 | 121 | 63 | 2197 | 55.6 |
| Co 0.30 mg/mL | 372 | 31.4 | 424.5 | 1621 | - | 874 | 512.3 | 124 | 64 | 2199 | 55.2 |
| Co 0.50 mg/mL | 373 | 31.4 | 423.2 | 1625 | - | 874 | 511.6 | 120 | 65 | 2210 | 55.5 |
| Co 0.80 mg/mL | 374 | 30.9 | 423.5 | 1624 | - | 864 | 512.4 | 124 | 64 | 2212 | 55.4 |
| Mg 0.10 mg/mL | 371 | 32.5 | 422.4 | 1631 | 1231 | - | 512.1 | 122 | 61 | 2223 | 55.4 |
| Mg 0.30 mg/mL | 370 | 32.4 | 422.6 | 1632 | 1234 | - | 513.1 | 121 | 60 | 2225 | 54.1 |
| Mg 0.50 mg/mL | 371 | 32.01 | 420.5 | 1630 | 1233 | - | 510.2 | 121 | 61 | 2226 | 54.2 |
| Mg 0.80 mg/mL | 368 | 32.0 | 420.1 | 1628 | 1234 | - | 510.0 | 122 | 60 | 2220 | 53.9 |
| Ni 0.10 mg/mL | 374 | 33.2 | 423.5 | 1628 | 1235 | 874 | - | 121 | 63 | 2221 | 54.1 |
| Ni 0.30 mg/mL | 373 | 33.1 | 423.1 | 1628 | 1236 | 873 | - | 123 | 62 | 2222 | 55.7 |
| Ni 0.50 mg/mL | 372 | 33.0 | 423.4 | 1627 | 1235 | 871 | - | 121 | 64 | 2211 | 55.8 |
| Ni 0.80 mg/mL | 370 | 32.5 | 422.1 | 1624 | 1234 | 861 | - | 121 | 61 | 2211 | 55.9 |
| Pb 0.10 mg/mL | 371 | 32.45 | 421.5 | 1602 | 1230 | 870 | 510.5 | - | 63 | 2221 | 55.4 |
| Pb 0.30 mg/mL | 371 | 32.42 | 420.5 | 1604 | 1231 | 871 | 511 | - | 62 | 2224 | 55.7 |
| Pb 0.50 mg/mL | 372 | 32.01 | 420.6 | 1604 | 1234 | 871 | 512 | - | 60 | 2219 | 55.5 |
| Pb 0.80 mg/mL | 373 | 32.02 | 421.5 | 1606 | 1235 | 866 | 510 | - | 60 | 2218 | 55.7 |
| Sb 0.10 mg/mL | 374 | 32.40 | 421.5 | 1601 | 1236 | 871 | 514 | 122 | - | 2219 | 55.4 |
| Sb 0.30 mg/mL | 371 | 32.22 | 421.6 | 1605 | 1237 | 871 | 512 | 121 | - | 2222 | 55.3 |
| Sb 0.50 mg/mL | 371 | 32.01 | 420.5 | 1604 | 1234 | 874 | 510 | 123 | - | 2224 | 55.4 |
| Sb 0.80 mg/mL | 370 | 31.80 | 420.5 | 1605 | 1225 | 866 | 508.1 | 121 | - | 2228 | 55.4 |
| Zn 0.10 mg/mL | 374 | 33.10 | 422.6 | 1601 | 1225 | 871 | 510.2 | 121 | 60 | - | 55.4 |
| Zn 0.30 mg/mL | 372 | 33.15 | 421.5 | 1601 | 1224 | 874 | 511.2 | 122 | 61 | - | 55.1 |
| Zn 0.50 mg/mL | 373 | 33.16 | 425.8 | 1608 | 1224 | 874 | 511.8 | 122 | 63 | - | 55.1 |
| Zn 0.80 mg/mL | 374 | 32.5 | 422.5 | 1601 | 1221 | 861 | 511.7 | 123 | 62 | - | 55.4 |

由以上结果可以看出，共存待测元素对选定的各元素分析线强度影响较小，可以实现多元素同时测定。

7.2 铬和铝

主要考察了金属元素铜和铁，以及共存的砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、钙、镁等元素对待测元素的干扰。根据铜精矿中各元素的含量范围上限，按本方法的稀释倍数（称样量为0.2000g，定容于100mL容量瓶，稀释10倍测定）计算出测定溶液中各元素的干扰量见表28。

表28干扰元素上限及测定液中最大干扰量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 干扰元素 | 拟定干扰上限 | 测定液中最大干扰量/mg/L |
| Cu | 50% | 100 |
| Fe | 40% | 80 |
| Pb | 13% | 26 |
| Zn | 13% | 26 |
| As | 5% | 10 |
| Ca | 5% | 10 |
| Mg | 4% | 8 |
| Sb | 1% | 2 |
| Bi | 1% | 2 |
| Co | 1% | 2 |
| Cd | 1% | 2 |
| Ni | 1% | 2 |

配制铝和铬浓度为0.2 μg/mL 、10 μg/mL的标准溶液，通过在标准溶液中加入表11中干扰元素及其最大量，测定结果见表29、表30。

表29 单元素干扰实验测定结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素*ρ*/(μg/mL) | Al测得量*ρ*/(μg/mL) | Cr测得量*ρ*/(μg/mL) | 干扰元素*ρ*/(μg/mL) | Al测得量*ρ*/(μg/mL) | Cr测得量*ρ*/(μg/mL) |
| Cu 100 | 0.20 | 0.19 | Cu 100 | 9.96 | 9.95 |
| Fe 80 | 0.19 | 0.21 | Fe 80 | 9.97 | 9.95 |
| Pb 26 | 0.20 | 0.20 | Pb 12 | 9.96 | 9.97 |
| Zn 26 | 0.21 | 0.20 | Zn 10 | 9.95 | 9.95 |
| As 10 | 0.20 | 0.21 | As 10 | 9.96 | 10.02 |
| Ca 10 | 0.19 | 0.19 | Ca 10 | 9.94 | 10.04 |
| Mg 8 | 0.19 | 0.21 | Mg 8 | 9.95 | 9.97 |
| Sb 2 | 0.20 | 0.20 | Sb 2 | 10.06 | 9.96 |
| Bi 2 | 0.21 | 0.19 | Bi 2 | 9.95 | 10.02 |
| Co 2 | 0.19 | 0.19 | Co 2 | 10.04 | 10.01 |
| Cd 2 | 0.20 | 0.20 | Cd 2 | 9.95 | 9.99 |
| Ni 2 | 0.20 | 0.21 | Ni 2 | 9.96 | 10.00 |

表30 混合元素干扰实验测定结果（单位：μg/mL）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存离子 | 待测元素 | 测定值 | |
| Cu 60、Fe 50、Pb 12、Zn 10、As 10、Ca 10、Mg 8、Sb 2、Bi 2、Co 2、Cd 2、Ni 2 | Al | 0.20 | 9.94 |
| Cu 60、Fe 50、Pb 12、Zn 10、As 10、Ca 10、Mg 8、Sb 2、Bi 2、Co 2、Cd 2、Ni 2 | Cr | 0.21 | 9.93 |

实验结果表明：上述共存元素最大量的单元素及混合元素对铝和铬的测定基本没有干扰。

**8 精密度试验**

8.1 砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙

对十一个梯度样品分别试验11次，得到11个测定值，计算其平均值及标准偏差，结果见表31。

表31 精密度分析

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 元素 | **As（%）** | **Sb（%）** | **Bi（%）** | **Pb（%）** | **Zn（%）** | **Cd（%）** | **Ni（%）** | **MgO（%）** | **CaO（%）** | **Co（%）** |
| 样品编号 |  | **0.01—5** | **0.01—0.65** | **0.01-0.5** | **0.01—6** | **0.01—5** | **0.001-0.5** | **0.01—1.0** | **0.1—6** | **0.1—5** | **0.01—2** |
| 2011010284-396 1# | 十一次测定结果 |  |  |  |  |  |  | 0.038  0.039  0.037  0.037  0.038  0.039  0.039  0.038  0.039  0.038  0.038 |  | 5.93  6.04  5.78  5.69  5.89  5.79  6.55  5.96  6.05  5.89  5.78 | 0.038  0.038  0.036  0.036  0.038  0.038  0.038  0.038  0.038  0.037  0.036 |
| 平均值 |  |  |  |  |  |  | 0.038 |  | 5.94 | 0.037 |
| 标准偏差 |  |  |  |  |  |  | 0.00075 |  | 0.2309 | 0.00092 |
| RSD，% |  |  |  |  |  |  | 1.97 |  | 3.89 | 2.47 |
| 1001A24-011010 2＃ | 十一次测定结果 | 0.053  0.051  0.052  0.051  0.051  0.051  0.051  0.051  0.051  0.051  0.051 | 0.054  0.049  0.048  0.050  0.047  0.048  0.048  0.048  0.048  0.048  0.048 | 0.0067  0.0066  0.0055  0.0055  0.0055  0.0056  0.0055  0.0048  0.0056  0.0055  0.0048 | 0.058  0.056  0.049  0.056  0.048  0.052  0.049  0.048  0.052  0.049  0.048 | 0.105  0.107  0.104  0.102  0.093  0.098  0.097  0.097  0.098  0.097  0.097 | 0.003  0.0028  0.003  0.003  0.0025  0.003  0.004  0.0023  0.003  0.004  0.0033 |  | 0.31  0.27  0.27  0.27  0.29  0.28  0.29  0.29  0.28  0.29  0.29 |  |  |
| 平均值 | 0.051 | 0.049 | 0.0056 | 0.051 | 0.1 | 0.003 |  | 0.285 |  |  |
| 标准偏差 | 0.0006 | 0.0019 | 0.0006 | 0.0037 | 0.0043 | 0.0005 |  | 0.0126 |  |  |
| RSD，% | 1.26 | 3.9 | 10.62 | 7.25 | 4.32 | 17.16 |  | 4.44 |  |  |
| 101B101-H0018 3# | 十一次测定结果 |  | 0.14  0.14  0.136  0.137  0.141  0.15  0.14  0.14  0.15  0.14 |  |  | 0.087  0.089  0.089  0.087  0.079  0.078  0.089  0.091  0.078  0.089 |  |  |  |  | 0.011  0.012  0.01  0.0102  0.011  0.011  0.011  0.012  0.011  0.011 |
| 0.14 | 0.091 | 0.012 |
| 平均值 |  | 0.141 |  |  | 0.086 |  |  |  |  | 0.011 |
| 标准偏差 |  | 0.0046 |  |  | 0.0051 |  |  |  |  | 0.00067 |
| RSD，% |  | 3.229 |  |  | 5.978 |  |  |  |  | 6.045 |
| 101B24H0001/4 4# | 十一次测定结果 |  |  | 0.24  0.24  0.24  0.26  0.255  0.255  0.23  0.26  0.255  0.255  0.23 | 2.67  2.68  2.69  2.70  2.61  2.59  2.62  2.70  2.61  2.59  2.62 |  | 0.39  0.397  0.414  0.42  0.39  0.41  0.411  0.42  0.39  0.41  0.411 | 0.76  0.76  0.75  0.75  0.75  0.75  0.75  0.75  0.75  0.75  0.75 | 3.80  3.71  3.88  3.76  3.62  3.55  3.52  3.76  3.62  3.55  3.52 |  | 1.12  1.11  1.13  1.03  1.045  1.00  1.04  1.03  1.045  1.00  1.04 |
| 平均值 |  |  | 0.247 | 2.644 |  | 0.406 | 0.752 | 3.66 |  | 1.054 |
| 标准偏差 |  |  | 0.011 | 0.044 |  | 0.012 | 0.004 | 0.162 |  | 0.046 |
| RSD，% |  |  | 4.64 | 1.68 |  | 2.9 | 0.54 | 3.49 |  | 4.33 |
| 2011020260-266F 5# | 十一次测定结果 |  |  | 0.89  0.90  0.85  0.89  0.85  0.85  0.83  0.89  0.85  0.85  0.83 | 5.71  5.89  5.75  5.71  5.70  5.50  5.48  5.71  5.70  5.50  5.48 |  | 0.113  0.11  0.113  0.11  0.112  0.107  0.112  0.11  0.112  0.107  0.112 |  |  |  |  |
| 平均值 |  |  | 0.862 | 5.648 |  | 0.111 |  |  |  |  |
| 标准偏差 |  |  | 0.0256 | 0.1364 |  | 0.0021 |  |  |  |  |
| RSD，% |  |  | 2.97 | 2.42 |  | 1.94 |  |  |  |  |
| 2011010874-880F 6# | 十一次测定结果 |  |  |  | 1.36  1.24  1.30  1.31  1.28  1.31  1.32  1.31  1.28  1.31  1.32 | 1.86  1.9  1.9  1.88  1.83  1.83  1.84  1.88  1.83  1.83  1.84 |  |  |  |  |  |
| 平均值 |  |  |  | 1.304 | 1.856 |  |  |  |  |  |
| 偏差 |  |  |  | 0.0301 | 0.0287 |  |  |  |  |  |
| RSD，% |  |  |  | 2.31 | 1.55 |  |  |  |  |  |
| 1001A24-H1012 7# | 十一次测定结果 | 0.22  0.21  0.22  0.2  0.225  0.21  0.22  0.225  0.21  0.22  0.22 |  |  | 0.29  0.27  0.26  0.251  0.28  0.28  0.274  0.28  0.28  0.274  0.274 | 4.65  4.45  4.42  4.42  4.58  4.67  4.39  4.58  4.67  4.39  4.39 |  |  |  |  |  |
| 平均值 | 0.216 |  |  | 0.274 | 4.51 |  |  |  |  |  |
| 标准偏差 | 0.0078 |  |  | 0.0107 | 0.1198 |  |  |  |  |  |
| RSD，% | 3.59 |  |  | 3.9 | 2.66 |  |  |  |  |  |
| 2011020282-341F 8# | 十一次测定结果 | 1.22  1.18  1.15  1.17  1.20  1.15  1.158  1.10  1.15  1.158  1.10 | 0.014  0.015  0.014  0.013  0.016  0.015  0.0159  0.018  0.015  0.0159  0.016 |  |  |  |  | 0.247  0.231  0.239  0.236  0.239  0.23  0.228  0.22  0.23  0.228  0.22 | 0.57  0.56  0.54  0.55  0.55  0.55  0.54  0.55  0.55  0.54  0.55 |  | 0.465  0.48  0.45  0.46  0.472  0.458  0.46  0..458  0.458  0.46  0..458 |
| 平均值 | 1.158 | 0.015 |  |  |  |  | 0.232 | 0.55 |  | 0.463 |
| 标准偏差 | 0.0363 | 0.0016 |  |  |  |  | 0.0082 | 0.0095 |  | 0.0088 |
| RSD，% | 3.1327 | 6.82 |  |  |  |  | 3.52 | 1.72 |  | 1.90 |
| 1001B101-H0002 9# | 十一次测定结果 | 4.39  4.42  4.44  4.48  4.35  4.33  4.17  4.13  4.33  4.17  4.13 |  | 0.15  0.16  0.15  0.15  0.14  0.16  0.16  0.144  0.16  0.16  0.144 |  |  | 0.012  0.012  0.012  0.012  0.013  0.013  0.012  0.011  0.013  0.012  0.011 |  | 0.058  0.058  0.06  0.051  0.056  0.057  0.055  0.063  0.057  0.055  0.063 | 0.21  0.21  0.21  0.21  0.24  0.21  0.23  0.20  0.21  0.23  0.20 |  |
| 平均值 | 4.304 |  | 0.153 |  |  | 0.012 |  | 0.057 | 0.214 |  |
| 标准偏差 | 0.1305 |  | 0.0078 |  |  | 0.001 |  | 0.003 | 0.016 |  |
| RSD，% | 3.032 |  | 5.081 |  |  | 5.79 |  | 5.74 | 7.29 |  |
| 20110829-0868F 10# | 十一次测定结果 | 0.58  0.59  0.60  0.60  0.60  0.60  0.60  0.60  0.60  0.60  0.60 | 0.61  0.61  0.61  0.64  0.61  0.62  0.64  0.61  0.62  0.64  0.64 |  |  | 0.93  0.94  0.93  0.91  0.94  0.88  0.92  0.94  0.85  0.92  0.92 | 0.064  0.065  0.061  0.061  0.064  0.060  0.067  0.064  0.06  0.067  0.067 | 0.091  0.093  0.091  0.095  0.0889  0.087  0.092  0.0889  0.087  0.092  0.092 | 1.15  1.09  1.07  1.08  1.04  1.10  1.07  1.04  1.10  1.07  1.07 | 3.09  2.95  2.90  2.82  3.04  2.82  2.92  3.04  2.82  2.92  2.92 |  |
| 平均值 | 0.597 | 0.623 |  |  | 0.916 | 0.064 | 0.091 | 1.082 | 2.929 |  |
| 标准偏差 | 0.0065 | 0.0142 |  |  | 0.028 | 0.003 | 0.003 | 0.031 | 0.095 |  |
| RSD，% | 1.08 | 2.28 |  |  | 3.06 | 4.35 | 2.76 | 2.86 | 3.23 |  |
| 2011030648-654F 11# | 十一次测定结果 |  | 0.294  0.27  0.32  0.27  0.315  0.279  0.292  0.27  0.315  0.279  0.292 | 0.043  0.042  0.036  0.043  0.039  0.036  0.042  0.043  0.039  0.039  0.039 |  |  |  | 0.47  0.48  0.45  0.475  0.476  0.455  0.48  0.475  0.476  0.455  0.48 |  |  | 0.13  0.147  0.13  0.135  0.15  0.134  0.152  0.135  0.15  0.134  0.152 |
| 平均值 |  | 0.291 | 0.04 |  |  |  | 0.47 |  |  | 0.141 |
| 标准偏差 |  | 0.019 | 0.0027 |  |  |  | 0.011 |  |  | 0.009 |
| RSD，% |  | 6.54 | 6.64 |  |  |  | 2.4 |  |  | 6.55 |
| 祥光样品 12# | 十一次测定结果 | 0.0105  0.0105  0.011  0.0095  0.010  0.010  0.010  0.0095  0.010  0.010  0.010 |  |  | 0.016  0.0165  0.0165  0.016  0.0165  0.015  0.0166  0.016  0.0165  0.015  0.0166 | 0.015  0.015  0.016  0.0125  0.015  0.014  0.014  0.0125  0.015  0.014  0.014 | 0.0025  0.0025  0.003  0.003  0.0033  0.0028  0.0028  0.003  0.0033  0.0028  0.0028 | 0.0086  0.0088  0.011  0.0095  0.01  0.0098  0.0098  0.0095  0.01  0.0098  0.0098 | 0.161  0.161  0.165  0.166  0.164  0.163  0.166  0.166  0.164  0.163  0.166 | 0.57  0.57  0.58  0.57  0.60  0.58  0.58  0.57  0.60  0.58  0.58 | 0.011  0.011  0.010  0.010  0.010  0.010  0.010  0.010  0.010  0.010  0.010 |
| 平均值 | 0.010 |  |  | 0.016 | 0.014 | 0.003 | 0.010 | 0.164 | 0.58 | 0.010 |
| 标准偏差 | 0.0004 |  |  | 0.0006 | 0.0011 | 0.0003 | 0.00063 | 0.00175 | 0.00921 | 0.0002 |
| RSD，% | 4.2878 |  |  | 3.72 | 7.57 | 9.49 | 6.53 | 1.06 | 1.59 | 2.00 |
| 大冶 4# | 七次测定结果 |  |  |  |  |  |  |  | 4.45  4.51  4.39  4.64  4.51  4.56  4.57 |  |  |
| 平均值 |  |  |  |  |  |  |  | 4.52 |  |  |
| 标准偏差 |  |  |  |  |  |  |  | 0.082 |  |  |
| RSD，% |  |  |  |  |  |  |  | 1.81 |  |  |
| 大冶 5# | 七次测定结果 |  |  |  |  |  |  |  | 6.40  6.38  6.45  6.46  6.49  6.52  6.54 |  |  |
| 平均值 |  |  |  |  |  |  |  | 6.46 |  |  |
| 标准偏差 |  |  |  |  |  |  |  | 0.059 |  |  |
| RSD，% |  |  |  |  |  |  |  | 0.91 |  |  |

8.2 铬和氧化铝

选取1-6号铜精矿样品，按拟定的分析方法，进行精密度实验，见表32。

表32 精密度实验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Al2O3 | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 6 | | 5 | | 1 | | 3 | | 2 | |
| 样品测定结果，% | 0.699 | | 1.634 | | 4.118 | | 6.016 | | 7.965 | |
| 0.756 | | 1.558 | | 4.250 | | 5.903 | | 8.245 | |
| 0.708 | | 1.577 | | 4.061 | | 6.044 | | 7.952 | |
| 0.727 | | 1.672 | | 4.137 | | 5.941 | | 8.054 | |
| 0.680 | | 1.653 | | 4.156 | | 5.988 | | 8.198 | |
| 0.718 | | 1.662 | | 4.014 | | 6.158 | | 8.094 | |
| 0.737 | | 1.643 | | 4.193 | | 6.124 | | 8.132 | |
| 平均值/% | 0.718 | | 1.628 | | 4.133 | | 6.025 | | 8.091 | |
| s/% | 0.0250 | | 0.0436 | | 0.0790 | | 0.0925 | | 0.1104 | |
| RSD/% | 3.48 | | 2.68 | | 1.91 | | 1.53 | | 1.36 | |
|  | Cr | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 6 | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 |
| 样品测定结果，% | 0.045 | 0.176 | | 0.773 | | 1.111 | | 1.972 | | 3.961 |
| 0.041 | 0.174 | | 0.821 | | 1.142 | | 2.021 | | 4.005 |
| 0.046 | 0.162 | | 0.786 | | 1.124 | | 2.008 | | 3.940 |
| 0.047 | 0.165 | | 0.805 | | 1.103 | | 1.940 | | 4.060 |
| 0.048 | 0.178 | | 0.765 | | 1.161 | | 1.962 | | 4.104 |
| 0.042 | 0.158 | | 0.778 | | 1.133 | | 2.031 | | 4.082 |
| 0.044 | 0.174 | | 0.792 | | 1.151 | | 1.983 | | 4.036 |
| 平均值/% | 0.045 | 0.170 | | 0.789 | | 1.132 | | 1.988 | | 4.027 |
| s/% | 0.0026 | 0.0078 | | 0.0194 | | 0.0210 | | 0.0332 | | 0.0613 |
| RSD/% | 5.73 | 4.59 | | 2.46 | | 1.86 | | 1.67 | | 1.52 |

实验结果表明**，**Al2O3的相对标准偏差在1.36%~3.48%，Cr的相对标准偏差在1.52%~5.73%之间，精密度较好。

根据预审会意见，选取2、3、5、6号样品，补充镍坩埚+过氧化钠碱熔测定铝、高铝坩埚+过氧化钠碱熔测定铬与铂金坩埚+混合熔剂碱熔同时测定铝和铬前处理方式的对比试验结果，见表33.

表33 不同前处理方式的对比试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 前处理方式 | 6 | 2 | 3 | 5 |
| Al2O3% | 铂金坩埚+混合熔剂 | 0.694 | 8.075 | 6.113 | 1.622 |
| 镍坩埚+过氧化钠 | 0.721 | 8.176 | 6.046 | 1.696 |
| Cr% | 铂金坩埚+混合熔剂 | 0.044 | 0.779 | 1.142 | 4.012 |
| 高铝坩埚+过氧化钠 | 0.047 | 0.791 | 1.115 | 3.974 |

实验结果表明，镍坩埚+过氧化钠碱熔测定铝、高铝坩埚+过氧化钠碱熔测定铬与铂金坩埚+混合熔剂同时测定铝和铬的结果基本一致。

**9 回收率试验**

9.1 砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙

对101B24H0001/4和20110829-0868F试样进行标准加入回收率试验，通过定量加入待测元素的标准溶液，试验数据表明，方法的回收率在98％～120％之间，加标回收实验结果见表29。

表30 试样加标回收率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 元素 | 平均值  *w*/% | 加入量  *ρ*/(μg/mL) | 测得量  *ρ*/(μg/mL) | 回收率  /% |
| 101B24H0001/4 | Bi | 0.24 | 0.100  1.00 | 0.35  1.249 | 110  100.9 |
| Pb | 2.61 | *0.200*  *2.00* | 2.85  4.591 | 120  99.05 |
| Cd | 0.407 | 0.100  1.00 | 0.52  1.395 | 113.0  98.8 |
| Mg | 2.14 | 0.500  4.10 | 2.649  0.97 | 101.80  98.0 |
| Co | 1.046 | 0.200  1.00 | 1.256  2.028 | 105.0  98.20 |
| Ni | 0.76 | 0.20  1.00 | 0.975  1.756 | 107.5  99.60 |
| 20110829-0868F | As | 0.58 | 0.50 | 1.105 | 105 |
| Sb | 0.606 | 0.50  5.00 | 1.15  5.78 | 108.8  103.48 |
| Zn | 0.913 | 0.50 | 1.42 | 101.4 |
| Cd | 0.062 | 0.50 | 0.548 | 97.2 |
| Ni | 0.096 | 0.50 | 0.5916 | 99.12 |
| Mg | 0.627 | 0.50 | 1.156 | 105.8 |
| Ca | 2.015 | 3.00 | 5.06 | 101.5 |

可以看出，各元素的加标回收率较高。

9.2 铬和氧化铝

选取6、1、2、5号样品，按拟定的分析方法，进行回收率实验，见表30。

表31加标回收实验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素及样品 | | 称样量/g | 含量/% | 含量/μg | 加入量/μg | 测得量/μg | 回收率/% |
| Al2O3 | 6 | 0.2000 | 0.72 | 1440 | 1000 | 2460 | 102.0 |
| 1 | 0.2000 | 4.13 | 8260 | 8000 | 16212 | 99.40 |
| 2 | 0.2000 | 8.09 | 16180 | 15000 | 30575 | 96.0 |
| Cr | 6 | 0.2000 | 0.045 | 90 | 100 | 194 | 104.0 |
| 2 | 0.2000 | 0.79 | 1580 | 1500 | 3144 | 104.3 |
| 5 | 0.2000 | 4.03 | 8060 | 8000 | 15942 | 98.5 |

实验结果表明，Al2O3的加标回收率在96.0%~102.0%，Cr的加标回收率在98.5%~104.3%，回收率较好。

根据预审会意见，补充试验镍坩埚+过氧化钠碱熔测定铝，高铝坩埚+过氧化钠碱熔测定铬的加标回收试验。

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素及样品 | | 称样量/g | 含量/% | 含量/μg | 加入量/μg | 测得量/μg | 回收率/% |
| Al2O3 | 6 | 0.2000 | 0.72 | 1440 | 1000 | 2406 | 96.6 |
| 2 | 0.2000 | 8.09 | 16180 | 15000 | 31578 | 102.7 |
| Cr | 6 | 0.2000 | 0.045 | 90 | 100 | 188 | 98.0 |
| 5 | 0.2000 | 4.03 | 8060 | 8000 | 16104 | 100.6 |

实验结果表明，Al2O3的加标回收率在96.6%~102.7%，Cr的加标回收率在98.0%~100.6%，回收率较好。

**10 结论**

对于铜精矿中氧化铝和铬的分析，使用铂金坩埚，采用碳酸钠+碳酸钾+硼酸混合熔剂碱熔，在10%的盐酸介质中，用电感耦合等离子体原子发射光谱同时测定。也可根据实际情况，选用镍坩埚/高铝坩埚，采用过氧化钠碱熔，在10%的盐酸介质中，用电感耦合等离子体原子发射光谱分别测定。考察了样品的前处理方式、仪器的工作条件、介质及酸度的影响、工作曲线的线性、方法的检出限、共存元素的干扰以及精密度和回收率，通过以上大量的试验数据表明，该方法简单，前处理效果好，结果准确，精密度高，回收率良好，能够满足分析检测的要求，建议对国家标准“GB/T 3884.18-2014铜精矿矿化学分析方法 第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法”进行修订，增加“氧化铝和铬含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法”的内容，并进行推广。

附试验数据处理：

铜精矿化学分析方法

第18部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙含量的测定 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江西铜业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、安徽国家铜铅锌及制品质量监督检验中心、金隆铜业有限公司、金川集团股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、紫金铜业有限公司、昆明冶金研究院有限公司、浙江华友钴业股份有限公司、山西北方铜业有限公司、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、国合通用（青岛）测试评价有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、黑龙江紫金铜业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．实验室编号**

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室编号 | 验证单位名称 |
| 1 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |
| 2 | 大冶有色设计研究院有限公司 |
| 3 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 4 | 安徽国家铜铅锌及制品质量监督检验中心 |
| 5 | 金隆铜业有限公司 |
| 6 | 金川集团股份有限公司 |
| 7 | 郴州市产商品质量监督检验所 |
| 8 | 紫金铜业有限公司 |
| 9 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| 10 | 浙江华友钴业股份有限公司 |
| 11 | 山西北方铜业有限公司 |
| 12 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 13 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 14 | 国合通用（青岛）测试评价有限公司 |
| 15 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |
| 16 | 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 |
| 17 | 湖南有色金属研究院有限责任公司 |
| 18 | 黑龙江紫金铜业有限公司 |
| 19 | 北矿检测技术有限公司 |
| 20 | 江西铜业股份公司贵溪冶炼厂中心化验室 |

**2、各实验室内数据的格拉布斯检验。**

汇总了各实验室试验的原始数据，在柯克伦检验之前，为防止一个实验室内较高的变异来自某个测试结果，对各实验室内每个水平的的数据进行格拉布斯检验（n=7，G(0.95,7)=1.938，G(0.99,7)=2.097）。

表2-1 各实验室铬数据的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室1 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室2 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | 1 | | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | 样品  编号 | 6 | | | 1 | | | | | 2 | | | | | 3 | | | | | 4 | | | | | 5 | | |
| 样品测定结果，% | 0.049 | | 0.178 | | | | | 0.776 | | | | 1.122 | | | | 2.013 | | | | 4.042 | | 样品测定结果，% | 0.046 | | | 0.158 | | | | | 0.799 | | | | | 1.136 | | | | | 2.020 | | | | | 4.080 | | |
| 0.048 | | 0.174 | | | | | 0.790 | | | | 1.106 | | | | 1.997 | | | | 4.016 | | 0.043 | | | 0.172 | | | | | 0.780 | | | | | 1.145 | | | | | 1.985 | | | | | 4.121 | | |
| 0.044 | | 0.170 | | | | | 0.803 | | | | 1.089 | | | | 2.005 | | | | 4.020 | | 0.047 | | | 0.178 | | | | | 0.777 | | | | | 1.148 | | | | | 1.992 | | | | | 4.005 | | |
| 0.041 | | 0.153 | | | | | 0.791 | | | | 1.110 | | | | 1.974 | | | | 4.207 | | 0.045 | | | 0.160 | | | | | 0.783 | | | | | 1.129 | | | | | 2.007 | | | | | 3.988 | | |
| 0.045 | | 0.172 | | | | | 0.806 | | | | 1.115 | | | | 1.946 | | | | 4.162 | | 0.043 | | | 0.168 | | | | | 0.789 | | | | | 1.133 | | | | | 2.004 | | | | | 3.997 | | |
| 0.046 | | 0.170 | | | | | 0.825 | | | | 1.140 | | | | 1.963 | | | | 3.958 | | 0.048 | | | 0.176 | | | | | 0.785 | | | | | 1.148 | | | | | 1.995 | | | | | 4.009 | | |
| 0.047 | | 0.162 | | | | | 0.776 | | | | 1.180 | | | | 2.027 | | | | 3.959 | | 0.042 | | | 0.165 | | | | | 0.790 | | | | | 1.141 | | | | | 1.992 | | | | | 4.011 | | |
| 平均值/% | 0.046 | | 0.168 | | | | | 0.795 | | | | 1.123 | | | | 1.989 | | | | 4.052 | | 平均值/% | 0.045 | | | 0.168 | | | | | 0.786 | | | | | 1.14 | | | | | 1.999 | | | | | 4.03 | | |
| s/% | 0.0026 | | 0.0083 | | | | | 0.0176 | | | | 0.0294 | | | | 0.029 | | | | 0.0967 | | s/% | 0.0021 | | | 0.0071 | | | | | 0.0068 | | | | | 0.007 | | | | | 0.011 | | | | | 0.0464 | | |
| RSD/% | 5.63 | | 4.93 | | | | | 2.21 | | | | 2.61 | | | | 1.46 | | | | 2.39 | | RSD/% | 4.68 | | | 4.22 | | | | | 0.86 | | | | | 0.61 | | | | | 0.55 | | | | | 1.15 | | |
| 最小值 | 0.041 | | 0.153 | | | | | 0.776 | | | | 1.089 | | | | 1.946 | | | | 3.958 | | 最小值 | 0.042 | | | 0.158 | | | | | 0.777 | | | | | 1.129 | | | | | 1.985 | | | | | 3.988 | | |
| 最大值 | 0.049 | | 0.178 | | | | | 0.825 | | | | 1.180 | | | | 2.027 | | | | 4.207 | | 最大值 | 0.048 | | | 0.178 | | | | | 0.799 | | | | | 1.148 | | | | | 2.020 | | | | | 4.121 | | |
| Gmin | 1.923 | | 1.807 | | | | | 1.080 | | | | 1.156 | | | | 1.483 | | | | 0.972 | | Gmin | 1.429 | | | 1.408 | | | | | 1.324 | | | | | 1.571 | | | | | 1.273 | | | | | 0.905 | | |
| Gmax | 1.154 | | 1.205 | | | | | 1.705 | | | | 1.939 | | | | 1.310 | | | | 1.603 | | Gmax | 1.429 | | | 1.408 | | | | | 1.912 | | | | | 1.143 | | | | | 1.909 | | | | | 1.961 | | |
| 实验室3 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室4 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | 1 | | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | 样品  编号 | 6 | 1 | | | | | 2 | | | | | 3 | | | | | 4 | | | | | 5 | | | | |
| 样品测定结果，% | 0.044 | | 0.172 | | | | | 0.785 | | | | 1.127 | | | | 2.002 | | | | 4.069 | | 样品测定结果，% | 0.050 | 0.159 | | | | | 0.783 | | | | | 1.084 | | | | | 1.996 | | | | | 4.022 | | | | |
| 0.042 | | 0.168 | | | | | 0.772 | | | | 1.117 | | | | 2.028 | | | | 4.066 | | 0.049 | 0.178 | | | | | 0.818 | | | | | 1.109 | | | | | 2.017 | | | | | 4.035 | | | | |
| 0.042 | | 0.161 | | | | | 0.778 | | | | 1.136 | | | | 1.990 | | | | 4.118 | | 0.052 | 0.167 | | | | | 0.779 | | | | | 1.126 | | | | | 1.952 | | | | | 3.992 | | | | |
| 0.045 | | 0.161 | | | | | 0.745 | | | | 1.121 | | | | 1.984 | | | | 3.925 | | 0.053 | 0.160 | | | | | 0.790 | | | | | 1.113 | | | | | 1.965 | | | | | 4.027 | | | | |
| 0.041 | | 0.167 | | | | | 0.793 | | | | 1.132 | | | | 1.982 | | | | 3.938 | | 0.051 | 0.166 | | | | | 0.761 | | | | | 1.130 | | | | | 2.025 | | | | | 4.019 | | | | |
| 0.039 | | 0.169 | | | | | 0.756 | | | | 1.134 | | | | 1.986 | | | | 4.056 | | 0.045 | 0.172 | | | | | 0.798 | | | | | 1.091 | | | | | 2.020 | | | | | 3.984 | | | | |
| 0.044 | | 0.162 | | | | | 0.762 | | | | 1.121 | | | | 2.036 | | | | 4.061 | | 0.043 | 0.181 | | | | | 0.753 | | | | | 1.148 | | | | | 1.978 | | | | | 4.020 | | | | |
| 平均值/% | 0.042 | | 0.166 | | | | | 0.77 | | | | 1.127 | | | | 2.001 | | | | 4.033 | | 平均值/% | 0.049 | 0.169 | | | | | 0.783 | | | | | 1.114 | | | | | 1.993 | | | | | 4.014 | | | | |
| s/% | 0.002 | | 0.004 | | | | | 0.017 | | | | 0.007 | | | | 0.022 | | | | 0.073 | | s/% | 0.004 | 0.008 | | | | | 0.022 | | | | | 0.022 | | | | | 0.029 | | | | | 0.019 | | | | |
| RSD/% | 4.642 | | 2.586 | | | | | 2.193 | | | | 0.661 | | | | 1.11 | | | | 1.802 | | RSD/% | 7.54 | 4.97 | | | | | 2.81 | | | | | 2.01 | | | | | 1.45 | | | | | 0.47 | | | | |
| 最小值 | 0.039 | | 0.161 | | | | | 0.745 | | | | 1.117 | | | | 1.982 | | | | 3.925 | | 最小值 | 0.043 | 0.159 | | | | | 0.753 | | | | | 1.084 | | | | | 1.952 | | | | | 3.984 | | | | |
| 最大值 | 0.045 | | 0.172 | | | | | 0.793 | | | | 1.136 | | | | 2.036 | | | | 4.118 | | 最大值 | 0.053 | 0.181 | | | | | 0.818 | | | | | 1.148 | | | | | 2.025 | | | | | 4.035 | | | | |
| Gmin | 1.500 | | 1.250 | | | | | 1.471 | | | | 1.429 | | | | 0.864 | | | | 1.479 | | Gmin | 1.622 | 1.190 | | | | | 1.364 | | | | | 1.339 | | | | | 1.419 | | | | | 1.596 | | | | |
| Gmax | 1.500 | | 1.500 | | | | | 1.353 | | | | 1.286 | | | | 1.591 | | | | 1.164 | | Gmax | 1.081 | 1.429 | | | | | 1.591 | | | | | 1.518 | | | | | 1.107 | | | | | 1.117 | | | | |
| 实验室5 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室6 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | | | 1 | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | 样品  编号 | 6 | | | 1 | | | | | 2 | | | | | 3 | | | | | 4 | | | | | 5 | | |
| 样品测定结果，% | 0.048 | | | | 0.154 | | | | 0.779 | | | | 1.055 | | | | 1.990 | | | | 4.029 | 样品测定结果，% | 0.044 | | | 0.169 | | | | | 0.795 | | | | | 1.156 | | | | | 1.994 | | | | | 4.033 | | |
| 0.043 | | | | 0.171 | | | | 0.808 | | | | 1.077 | | | | 2.037 | | | | 4.016 | 0.047 | | | 0.166 | | | | | 0.796 | | | | | 1.140 | | | | | 2.012 | | | | | 4.034 | | |
| 0.061 | | | | 0.141 | | | | 0.762 | | | | 1.099 | | | | 1.952 | | | | 3.982 | 0.044 | | | 0.167 | | | | | 0.808 | | | | | 1.144 | | | | | 2.003 | | | | | 4.075 | | |
| 0.058 | | | | 0.151 | | | | 0.790 | | | | 1.092 | | | | 1.956 | | | | 3.968 | 0.043 | | | 0.172 | | | | | 0.802 | | | | | 1.138 | | | | | 2.015 | | | | | 4.044 | | |
| 0.054 | | | | 0.157 | | | | 0.766 | | | | 1.097 | | | | 2.038 | | | | 3.983 | 0.043 | | | 0.182 | | | | | 0.777 | | | | | 1.128 | | | | | 2.023 | | | | | 3.992 | | |
| 0.047 | | | | 0.159 | | | | 0.789 | | | | 1.082 | | | | 1.991 | | | | 3.995 | 0.042 | | | 0.178 | | | | | 0.777 | | | | | 1.150 | | | | | 1.990 | | | | | 3.986 | | |
| 0.041 | | | | 0.181 | | | | 0.788 | | | | 1.086 | | | | 1.966 | | | | 4.019 | 0.042 | | | 0.181 | | | | | 0.798 | | | | | 1.132 | | | | | 2.022 | | | | | 3.976 | | |
| 平均值/% | 0.050 | | | | 0.159 | | | | 0.783 | | | | 1.084 | | | | 1.990 | | | | 3.999 | 平均值/% | 0.044 | | | 0.174 | | | | | 0.793 | | | | | 1.141 | | | | | 2.008 | | | | | 4.020 | | |
| s/% | 0.008 | | | | 0.013 | | | | 0.016 | | | | 0.015 | | | | 0.036 | | | | 0.023 | s/% | 0.002 | | | 0.006 | | | | | 0.011 | | | | | 0.009 | | | | | 0.012 | | | | | 0.034 | | |
| RSD/% | 15.050 | | | | 8.290 | | | | 2.010 | | | | 1.390 | | | | 1.800 | | | | 0.570 | RSD/% | 3.650 | | | 3.580 | | | | | 1.390 | | | | | 0.790 | | | | | 0.600 | | | | | 0.830 | | |
| 最小值 | 0.041 | | | | 0.141 | | | | 0.762 | | | | 1.055 | | | | 1.952 | | | | 3.968 | 最小值 | 0.042 | | | 0.166 | | | | | 0.777 | | | | | 1.128 | | | | | 1.990 | | | | | 3.976 | | |
| 最大值 | 0.061 | | | | 0.181 | | | | 0.808 | | | | 1.099 | | | | 2.038 | | | | 4.029 | 最大值 | 0.047 | | | 0.182 | | | | | 0.808 | | | | | 1.156 | | | | | 2.023 | | | | | 4.075 | | |
| Gmin | 1.184 | | | | 1.364 | | | | 1.338 | | | | 1.933 | | | | 1.061 | | | | 1.360 | Gmin | 1.250 | | | 1.290 | | | | | 1.441 | | | | | 1.429 | | | | | 1.488 | | | | | 1.313 | | |
| Gmax | 1.447 | | | | 1.667 | | | | 1.592 | | | | 1.000 | | | | 1.341 | | | | 1.316 | Gmax | 1.875 | | | 1.290 | | | | | 1.351 | | | | | 1.648 | | | | | 1.240 | | | | | 1.642 | | |
| 实验室7 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室8 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | 1 | | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | 样品  编号 | 6 | | | 1 | | | | | 2 | | | | | 3 | | | | | 4 | | | | | 5 | | |
| 样品测定结果，% | 0.047 | | 0.186 | | | | | 0.792 | | | | 1.128 | | | | 1.989 | | | | 3.975 | | 样品测定结果，% | 0.042 | | | 0.170 | | | | | 0.788 | | | | | 1.163 | | | | | 1.993 | | | | | 4.055 | | |
| 0.046 | | 0.186 | | | | | 0.792 | | | | 1.149 | | | | 1.926 | | | | 3.982 | | 0.047 | | | 0.173 | | | | | 0.782 | | | | | 1.143 | | | | | 2.003 | | | | | 3.952 | | |
| 0.048 | | 0.182 | | | | | 0.801 | | | | 1.136 | | | | 1.966 | | | | 3.976 | | 0.043 | | | 0.161 | | | | | 0.768 | | | | | 1.109 | | | | | 1.952 | | | | | 3.954 | | |
| 0.045 | | 0.189 | | | | | 0.806 | | | | 1.132 | | | | 1.982 | | | | 3.996 | | 0.046 | | | 0.167 | | | | | 0.771 | | | | | 1.114 | | | | | 1.994 | | | | | 4.091 | | |
| 0.044 | | 0.187 | | | | | 0.789 | | | | 1.124 | | | | 1.947 | | | | 3.974 | | 0.044 | | | 0.177 | | | | | 0.818 | | | | | 1.127 | | | | | 1.980 | | | | | 4.063 | | |
| 0.048 | | 0.182 | | | | | 0.792 | | | | 1.145 | | | | 2.001 | | | | 4.016 | | 0.045 | | | 0.172 | | | | | 0.796 | | | | | 1.155 | | | | | 1.996 | | | | | 4.007 | | |
| 0.047 | | 0.181 | | | | | 0.804 | | | | 1.126 | | | | 1.999 | | | | 4.027 | | 0.047 | | | 0.169 | | | | | 0.785 | | | | | 1.157 | | | | | 2.008 | | | | | 4.080 | | |
| 平均值（%） | 0.046 | | 0.185 | | | | | 0.797 | | | | 1.134 | | | | 1.973 | | | | 3.992 | | 平均值（%） | 0.045 | | | 0.17 | | | | | 0.787 | | | | | 1.138 | | | | | 1.989 | | | | | 4.029 | | |
| s/% | 0.0015 | | 0.003 | | | | | 0.0069 | | | | 0.0096 | | | | 0.0281 | | | | 0.0215 | | s/% | 0.002 | | | 0.005 | | | | | 0.0168 | | | | | 0.0217 | | | | | 0.0187 | | | | | 0.0582 | | |
| RSD(%) | 3.26 | | 1.65 | | | | | 0.86 | | | | 0.85 | | | | 1.42 | | | | 0.54 | | RSD(%) | 4.35 | | | 2.97 | | | | | 2.13 | | | | | 1.91 | | | | | 0.94 | | | | | 1.44 | | |
| 最小值 | 0.044 | | 0.181 | | | | | 0.789 | | | | 1.124 | | | | 1.926 | | | | 3.974 | | 最小值 | 0.042 | | | 0.161 | | | | | 0.768 | | | | | 1.109 | | | | | 1.952 | | | | | 3.952 | | |
| 最大值 | 0.048 | | 0.189 | | | | | 0.806 | | | | 1.149 | | | | 2.001 | | | | 4.027 | | 最大值 | 0.047 | | | 0.177 | | | | | 0.818 | | | | | 1.163 | | | | | 2.008 | | | | | 4.091 | | |
| Gmin | 1.333 | | 1.333 | | | | | 1.159 | | | | 1.042 | | | | 1.673 | | | | 0.837 | | Gmin | 1.500 | | | 1.800 | | | | | 1.131 | | | | | 1.336 | | | | | 1.979 | | | | | 1.323 | | |
| Gmax | 1.333 | | 1.333 | | | | | 1.304 | | | | 1.563 | | | | 0.996 | | | | 1.628 | | Gmax | 1.000 | | | 1.400 | | | | | 1.845 | | | | | 1.152 | | | | | 1.016 | | | | | 1.065 | | |
| 实验室9 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室10 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | 1 | | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | 样品  编号 | 6 | | | 1 | | | | | 2 | | | | | 3 | | | | | 4 | | | | | 5 | | |
| 样品测定结果，% | 0.044 | | 0.178 | | | | | 0.786 | | | | 1.139 | | | | 2.025 | | | | 3.904 | | 样品测定结果，% | 0.053 | | | 0.182 | | | | | 0.781 | | | | | 1.171 | | | | | 2.014 | | | | | 4.203 | | |
| 0.046 | | 0.187 | | | | | 0.780 | | | | 1.112 | | | | 2.020 | | | | 3.967 | | 0.049 | | | 0.179 | | | | | 0.832 | | | | | 1.156 | | | | | 2.035 | | | | | 3.957 | | |
| 0.047 | | 0.171 | | | | | 0.787 | | | | 1.147 | | | | 2.012 | | | | 4.018 | | 0.043 | | | 0.156 | | | | | 0.775 | | | | | 1.135 | | | | | 1.982 | | | | | 3.962 | | |
| 0.048 | | 0.172 | | | | | 0.782 | | | | 1.121 | | | | 2.012 | | | | 4.017 | | 0.052 | | | 0.161 | | | | | 0.814 | | | | | 1.108 | | | | | 1.958 | | | | | 4.131 | | |
| 0.048 | | 0.169 | | | | | 0.792 | | | | 1.116 | | | | 1.995 | | | | 3.995 | | 0.045 | | | 0.181 | | | | | 0.771 | | | | | 1.134 | | | | | 2.227 | | | | | 4.187 | | |
| 0.045 | | 0.167 | | | | | 0.774 | | | | 1.106 | | | | 1.979 | | | | 3.992 | | 0.038 | | | 0.159 | | | | | 0.792 | | | | | 1.127 | | | | | 1.973 | | | | | 3.976 | | |
| 0.046 | | 0.168 | | | | | 0.785 | | | | 1.076 | | | | 1.972 | | | | 4.105 | | 0.051 | | | 0.167 | | | | | 0.805 | | | | | 1.116 | | | | | 2.164 | | | | | 3.991 | | |
| 平均值（%） | 0.046 | | 0.173 | | | | | 0.784 | | | | 1.117 | | | | 2.002 | | | | 4.000 | | 均值/% | 0.047 | | | 0.169 | | | | | 0.796 | | | | | 1.135 | | | | | 2.05 | | | | | 4.058 | | |
| s/% | 0.0015 | | 0.0071 | | | | | 0.0057 | | | | 0.0232 | | | | 0.0205 | | | | 0.0606 | | s/% | 0.005499 | | | 0.011176 | | | | | 0.022388 | | | | | 0.021952 | | | | | 0.103973 | | | | | 0.110774 | | |
| RSD(%) | 3.26 | | 4.1 | | | | | 0.73 | | | | 2.08 | | | | 1.02 | | | | 1.52 | | RSD/% | 11.7 | | | 6.61 | | | | | 2.82 | | | | | 1.94 | | | | | 5.08 | | | | | 2.72 | | |
| 最小值 | 0.044 | | 0.167 | | | | | 0.774 | | | | 1.076 | | | | 1.972 | | | | 3.904 | | 最小值 | 0.038 | | | 0.156 | | | | | 0.771 | | | | | 1.108 | | | | | 1.958 | | | | | 3.957 | | |
| 最大值 | 0.048 | | 0.187 | | | | | 0.792 | | | | 1.147 | | | | 2.025 | | | | 4.105 | | 最大值 | 0.053 | | | 0.182 | | | | | 0.832 | | | | | 1.171 | | | | | 2.227 | | | | | 4.203 | | |
| Gmin | 1.333 | | 0.845 | | | | | 1.754 | | | | 1.767 | | | | 1.463 | | | | 1.584 | | Gmin | 1.637 | | | 1.163 | | | | | 1.117 | | | | | 1.230 | | | | | 0.885 | | | | | 0.912 | | |
| Gmax | 1.333 | | 1.972 | | | | | 1.404 | | | | 1.293 | | | | 1.122 | | | | 1.733 | | Gmax | 1.091 | | | 1.163 | | | | | 1.608 | | | | | 1.640 | | | | | 1.702 | | | | | 1.309 | | |
| 实验室11 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室12 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | 1 | | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | 样品  编号 | 6 | | | | 1 | | | | | 2 | | | | | 3 | | | | | 4 | | | | | 5 | |
| 样品测定结果，% | 0.043 | | 0.184 | | | | | 0.816 | | | | 1.201 | | | | 1.950 | | | | 3.908 | | 样品测定结果，% | 0.043 | | | | 0.16 | | | | | 0.746 | | | | | 1.096 | | | | | 2.014 | | | | | 4.045 | |
| 0.043 | | 0.182 | | | | | 0.794 | | | | 1.182 | | | | 2.018 | | | | 4.146 | | 0.043 | | | | 0.162 | | | | | 0.751 | | | | | 1.061 | | | | | 2.065 | | | | | 4.095 | |
| 0.047 | | 0.188 | | | | | 0.821 | | | | 1.221 | | | | 2.038 | | | | 4.153 | | 0.036 | | | | 0.154 | | | | | 0.737 | | | | | 1.074 | | | | | 2.023 | | | | | 3.991 | |
| 0.048 | | 0.186 | | | | | 0.770 | | | | 1.143 | | | | 1.948 | | | | 3.894 | | 0.041 | | | | 0.163 | | | | | 0.771 | | | | | 1.106 | | | | | 2.039 | | | | | 4.127 | |
| 0.041 | | 0.166 | | | | | 0.803 | | | | 1.178 | | | | 2.033 | | | | 4.157 | | 0.041 | | | | 0.163 | | | | | 0.733 | | | | | 1.046 | | | | | 1.983 | | | | | 4.115 | |
| 0.044 | | 0.167 | | | | | 0.801 | | | | 1.174 | | | | 2.042 | | | | 4.019 | | 0.043 | | | | 0.162 | | | | | 0.822 | | | | | 1.061 | | | | | 2.052 | | | | | 4.083 | |
| 0.048 | | 0.165 | | | | | 0.794 | | | | 1.192 | | | | 2.096 | | | | 4.276 | | 0.045 | | | | 0.167 | | | | | 0.724 | | | | | 1.11 | | | | | 2.047 | | | | | 4.106 | |
| 均值/% | 0.045 | | 0.177 | | | | | 0.8 | | | | 1.184 | | | | 2.018 | | | | 4.079 | | 均值/% | 0.042 | | | | 0.162 | | | | | 0.755 | | | | | 1.079 | | | | | 2.032 | | | | | 4.08 | |
| s/% | 0.0028 | | 0.0103 | | | | | 0.0167 | | | | 0.0243 | | | | 0.0529 | | | | 0.1426 | | s/% | 0.0029 | | | | 0.0040 | | | | | 0.033 | | | | | 0.025 | | | | | 0.028 | | | | | 0.047 | |
| RSD/% | 6.23 | | 5.84 | | | | | 2.09 | | | | 2.05 | | | | 2.62 | | | | 3.49 | | RSD/% | 6.881 | | | | 2.446 | | | | | 4.397 | | | | | 2.314 | | | | | 1.358 | | | | | 1.162 | |
| 最小值 | 0.041 | | 0.165 | | | | | 0.770 | | | | 1.143 | | | | 1.948 | | | | 3.894 | | 最小值 | 0.036 | | | | 0.154 | | | | | 0.724 | | | | | 1.046 | | | | | 1.983 | | | | | 3.991 | |
| 最大值 | 0.048 | | 0.188 | | | | | 0.821 | | | | 1.221 | | | | 2.096 | | | | 4.276 | | 最大值 | 0.045 | | | | 0.167 | | | | | 0.822 | | | | | 1.110 | | | | | 2.065 | | | | | 4.127 | |
| Gmin | 1.429 | | 1.165 | | | | | 1.796 | | | | 1.687 | | | | 1.323 | | | | 1.297 | | Gmin | 2.090 | | | | 2.024 | | | | | 0.939 | | | | | 1.320 | | | | | 1.750 | | | | | 1.894 | |
| Gmax | 1.071 | | 1.068 | | | | | 1.257 | | | | 1.523 | | | | 1.474 | | | | 1.381 | | Gmax | 1.045 | | | | 1.265 | | | | | 2.030 | | | | | 1.240 | | | | | 1.179 | | | | | 1.000 | |
| 实验室13 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室14 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | 1 | | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | | 样品  编号 | 6 | | 1 | | | | | 2 | | | | | 3 | | | | | 4 | | | | | 5 | | | |
| 样品测定结果，% | 0.055 | 0.185 | | | | | 0.752 | | | | ~~1.168~~ | | | | 1.858 | | | | 3.804 | | | 样品测定结果，% | 0.044 | | 0.172 | | | | | 0.752 | | | | | 1.093 | | | | | 1.986 | | | | | 4.058 | | | |
| 0.048 | 0.170 | | | | | 0.770 | | | | 1.125 | | | | 1.883 | | | | 3.889 | | | 0.044 | | 0.168 | | | | | 0.747 | | | | | 1.103 | | | | | 1.965 | | | | | 4.103 | | | |
| 0.050 | 0.188 | | | | | 0.779 | | | | 1.118 | | | | 1.965 | | | | 3.854 | | | 0.048 | | 0.175 | | | | | 0.758 | | | | | 1.111 | | | | | 1.978 | | | | | 3.982 | | | |
| 0.053 | 0.182 | | | | | 0.776 | | | | 1.134 | | | | 1.925 | | | | 3.910 | | | 0.046 | | 0.176 | | | | | 0.783 | | | | | 1.107 | | | | | 1.981 | | | | | 3.955 | | | |
| 0.045 | 0.181 | | | | | 0.760 | | | | 1.122 | | | | 1.892 | | | | 3.821 | | | 0.041 | | 0.162 | | | | | 0.754 | | | | | 1.089 | | | | | 1.959 | | | | | 3.998 | | | |
| 0.052 | 0.172 | | | | | 0.774 | | | | 1.135 | | | | 1.871 | | | | 3.902 | | | 0.043 | | 0.172 | | | | | 0.789 | | | | | 1.070 | | | | | 2.035 | | | | | 3.974 | | | |
| 0.050 | 0.175 | | | | | 0.781 | | | | 1.123 | | | | 1.881 | | | | 3.897 | | | 0.048 | | 0.159 | | | | | 0.754 | | | | | 1.089 | | | | | 2.022 | | | | | 3.932 | | | |
| 均值/% | 0.050 | 0.179 | | | | | 0.770 | | | | 1.132 | | | | 1.896 | | | | 3.868 | | | 均值/% | 0.045 | | 0.169 | | | | | 0.762 | | | | | 1.094 | | | | | 1.989 | | | | | 4.000 | | | |
| s/% | 0.0033 | 0.0068 | | | | | 0.0106 | | | | 0.0170 | | | | 0.0367 | | | | 0.0422 | | | s/% | 0.0024 | | 0.0064 | | | | | 0.0165 | | | | | 0.0139 | | | | | 0.0284 | | | | | 0.0601 | | | |
| RSD/% | 6.881 | 2.446 | | | | | 4.397 | | | | 2.314 | | | | 1.358 | | | | 1.162 | | | RSD/% | 5.43 | | 3.8 | | | | | 2.16 | | | | | 1.27 | | | | | 1.43 | | | | | 1.5 | | | |
| 最小值 | 0.045 | 0.170 | | | | | 0.752 | | | | 1.118 | | | | 1.858 | | | | 3.804 | | | 最小值 | 0.041 | | 0.159 | | | | | 0.747 | | | | | 1.070 | | | | | 1.959 | | | | | 3.932 | | | |
| 最大值 | 0.055 | 0.188 | | | | | 0.781 | | | | 1.168 | | | | 1.965 | | | | 3.910 | | | 最大值 | 0.048 | | 0.176 | | | | | 0.789 | | | | | 1.111 | | | | | 2.035 | | | | | 4.103 | | | |
| Gmin | 1.511 | 1.327 | | | | | 1.694 | | | | 0.832 | | | | 1.036 | | | | 1.515 | | | Gmin | 1.667 | | 1.563 | | | | | 0.909 | | | | | 1.727 | | | | | 1.056 | | | | | 1.131 | | | |
| Gmax | 1.511 | 1.327 | | | | | 1.035 | | | | 2.109 | | | | 1.880 | | | | 0.994 | | | Gmax | 1.250 | | 1.094 | | | | | 1.636 | | | | | 1.223 | | | | | 1.620 | | | | | 1.714 | | | |
| 实验室15 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室16 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | 1 | | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | 样品  编号 | 6 | | | | | 1 | | | | | 2 | | | | | 3 | | | | | 4 | | | | | 5 |
| 样品测定结果，% | 0.044 | | 0.163 | | | | | 0.765 | | | | 1.035 | | | | 1.852 | | | | 3.878 | | 样品测定结果，% | 0.056 | | | | | 0.180 | | | | | 0.803 | | | | | 1.109 | | | | | 1.920 | | | | | 3.960 |
| 0.046 | | 0.154 | | | | | 0.787 | | | | 1.056 | | | | 1.882 | | | | 3.824 | | 0.058 | | | | | 0.178 | | | | | 0.800 | | | | | 1.103 | | | | | 1.929 | | | | | 3.956 |
| 0.051 | | 0.154 | | | | | 0.775 | | | | 1.021 | | | | 1.821 | | | | 3.917 | | 0.055 | | | | | 0.194 | | | | | 0.805 | | | | | 1.097 | | | | | 1.941 | | | | | 3.935 |
| 0.045 | | 0.159 | | | | | 0.742 | | | | 1.041 | | | | 1.882 | | | | 3.885 | | 0.058 | | | | | 0.190 | | | | | 0.803 | | | | | 1.110 | | | | | 1.929 | | | | | 3.945 |
| 0.052 | | 0.171 | | | | | 0.748 | | | | 1.058 | | | | 1.864 | | | | 3.856 | | 0.054 | | | | | 0.176 | | | | | 0.806 | | | | | 1.110 | | | | | 1.952 | | | | | 3.926 |
| 0.051 | | 0.161 | | | | | 0.753 | | | | 1.029 | | | | 1.893 | | | | 3.894 | | 0.054 | | | | | 0.177 | | | | | 0.795 | | | | | 1.133 | | | | | 1.963 | | | | | 3.914 |
| 0.047 | | 0.158 | | | | | 0.762 | | | | 1.076 | | | | 1.901 | | | | 3.924 | | 0.056 | | | | | 0.184 | | | | | 0.788 | | | | | 1.114 | | | | | 1.964 | | | | | 4.006 |
| 平均值/% | 0.048 | | 0.16 | | | | | 0.762 | | | | 1.045 | | | | 1.871 | | | | 3.883 | | 平均值/% | 0.055 | | | | | 0.183 | | | | | 0.800 | | | | | 1.111 | | | | | 1.943 | | | | | 3.949 |
| s/% | 0.0033 | | 0.0059 | | | | | 0.0157 | | | | 0.0191 | | | | 0.0275 | | | | 0.0346 | | s/% | 0.0017 | | | | | 0.0069 | | | | | 0.0064 | | | | | 0.0112 | | | | | 0.0175 | | | | | 0.03 |
| RSD/% | 6.8 | | 3.68 | | | | | 2.06 | | | | 1.83 | | | | 1.47 | | | | 0.89 | | RSD/% | 1.64 | | | | | 3.8 | | | | | 0.804 | | | | | 1.01 | | | | | 0.903 | | | | | 0.759 |
| 最小值 | 0.044 | | 0.154 | | | | | 0.742 | | | | 1.021 | | | | 1.821 | | | | 3.824 | | 最小值 | 0.054 | | | | | 0.176 | | | | | 0.788 | | | | | 1.097 | | | | | 1.920 | | | | | 3.914 |
| 最大值 | 0.052 | | 0.171 | | | | | 0.787 | | | | 1.076 | | | | 1.901 | | | | 3.924 | | 最大值 | 0.058 | | | | | 0.194 | | | | | 0.806 | | | | | 1.133 | | | | | 1.964 | | | | | 4.006 |
| Gmin | 1.212 | | 1.017 | | | | | 1.274 | | | | 1.257 | | | | 1.818 | | | | 1.705 | | Gmin | 0.597 | | | | | 1.014 | | | | | 1.875 | | | | | 1.250 | | | | | 1.314 | | | | | 1.167 |
| Gmax | 1.212 | | 1.864 | | | | | 1.592 | | | | 1.623 | | | | 1.091 | | | | 1.185 | | Gmax | 1.790 | | | | | 1.594 | | | | | 0.938 | | | | | 1.964 | | | | | 1.200 | | | | | 1.900 |
| 实验室17 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室18 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | | 1 | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | | | 样品  编号 | 6 | | | 1 | | | | | 2 | | | | | 3 | | | | | 4 | | | | | 5 | | |
| 样品测定结果，% | 0.058 | | | 0.180 | | 0.785 | | | | 1.102 | | | | 1.953 | | | | 3.921 | | | | 样品测定结果，% | 0.044 | | | 0.161 | | | | | 0.785 | | | | | 1.121 | | | | | 2.021 | | | | | 4.109 | | |
| 0.053 | | | 0.179 | | 0.805 | | | | 1.110 | | | | 1.921 | | | | 3.952 | | | | 0.048 | | | 0.179 | | | | | 0.792 | | | | | 1.132 | | | | | 1.969 | | | | | 3.981 | | |
| 0.056 | | | 0.195 | | 0.802 | | | | 1.108 | | | | 1.940 | | | | 3.935 | | | | 0.046 | | | 0.166 | | | | | 0.775 | | | | | 1.159 | | | | | 1.984 | | | | | 4.004 | | |
| 0.055 | | | 0.186 | | 0.798 | | | | 1.095 | | | | 1.935 | | | | 3.916 | | | | 0.042 | | | 0.173 | | | | | 0.782 | | | | | 1.142 | | | | | 1.979 | | | | | 3.927 | | |
| 0.051 | | | 0.173 | | 0.808 | | | | 1.105 | | | | 1.946 | | | | 3.948 | | | | 0.046 | | | 0.170 | | | | | 0.761 | | | | | 1.138 | | | | | 2.007 | | | | | 4.062 | | |
| 0.059 | | | 0.182 | | 0.793 | | | | 1.097 | | | | 1.923 | | | | 3.962 | | | | 0.047 | | | 0.174 | | | | | 0.815 | | | | | 1.143 | | | | | 2.031 | | | | | 4.031 | | |
| 0.054 | | | 0.192 | | 0.797 | | | | 1.095 | | | | 1.927 | | | | 3.936 | | | | 0.045 | | | 0.168 | | | | | 0.809 | | | | | 1.120 | | | | | 1.956 | | | | | 4.070 | | |
| 平均值/% | 0.055 | | | 0.184 | | 0.798 | | | | 1.102 | | | | 1.935 | | | | 3.939 | | | | 平均值/% | 0.045 | | | 0.170 | | | | | 0.788 | | | | | 1.136 | | | | | 1.992 | | | | | 4.026 | | |
| s/% | 0.0028 | | | 0.0077 | | 0.0077 | | | | 0.0062 | | | | 0.0121 | | | | 0.0166 | | | | s/% | 0.002 | | | 0.006 | | | | | 0.019 | | | | | 0.014 | | | | | 0.028 | | | | | 0.061 | | |
| RSD/% | 5.068 | | | 4.183 | | 0.97 | | | | 0.564 | | | | 0.624 | | | | 0.422 | | | | RSD/% | 4.380 | | | 3.450 | | | | | 2.390 | | | | | 1.200 | | | | | 1.400 | | | | | 1.520 | | |
| 最小值 | 0.051 | | | 0.173 | | 0.785 | | | | 1.095 | | | | 1.921 | | | | 3.916 | | | | 最小值 | 0.042 | | | 0.161 | | | | | 0.761 | | | | | 1.120 | | | | | 1.956 | | | | | 3.927 | | |
| 最大值 | 0.059 | | | 0.195 | | 0.808 | | | | 1.110 | | | | 1.953 | | | | 3.962 | | | | 最大值 | 0.048 | | | 0.179 | | | | | 0.815 | | | | | 1.159 | | | | | 2.031 | | | | | 4.109 | | |
| Gmin | 1.429 | | | 1.430 | | 1.680 | | | | 1.129 | | | | 1.157 | | | | 1.386 | | | | Gmin | 1.500 | | | 1.525 | | | | | 1.436 | | | | | 1.176 | | | | | 1.295 | | | | | 1.618 | | |
| Gmax | 1.429 | | | 1.430 | | 1.292 | | | | 1.290 | | | | 1.488 | | | | 1.386 | | | | Gmax | 1.500 | | | 1.525 | | | | | 1.436 | | | | | 1.691 | | | | | 1.403 | | | | | 1.356 | | |
| 实验室19 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室20 | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | | 1 | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | | | 样品  编号 | 6 | | | 1 | | | | | 2 | | | | | 3 | | | | | 4 | | | | | 5 | | |
| 样品测定结果，% | 0.045 | | | 0.176 | | 0.773 | | | | 1.111 | | | | 1.972 | | | | 3.961 | | | | 样品测定结果，% | 0.046 | | | 0.173 | | | | | 0.732 | | | | | 1.108 | | | | | 2.047 | | | | | 3.740 | | |
| 0.041 | | | 0.174 | | 0.821 | | | | 1.142 | | | | 2.021 | | | | 4.005 | | | | 0.053 | | | 0.172 | | | | | 0.778 | | | | | 1.141 | | | | | 1.948 | | | | | 3.904 | | |
| 0.046 | | | 0.162 | | 0.786 | | | | 1.124 | | | | 2.008 | | | | 3.940 | | | | 0.047 | | | 0.175 | | | | | 0.785 | | | | | 1.113 | | | | | 1.985 | | | | | 3.934 | | |
| 0.047 | | | 0.165 | | 0.805 | | | | 1.103 | | | | 1.940 | | | | 4.060 | | | | 0.053 | | | 0.176 | | | | | 0.767 | | | | | 1.116 | | | | | 1.896 | | | | | 3.937 | | |
| 0.048 | | | 0.178 | | 0.765 | | | | 1.161 | | | | 1.962 | | | | 4.104 | | | | 0.051 | | | 0.172 | | | | | 0.766 | | | | | 1.121 | | | | | 2.034 | | | | | 3.993 | | |
| 0.042 | | | 0.158 | | 0.778 | | | | 1.133 | | | | 2.031 | | | | 4.082 | | | | 0.055 | | | 0.176 | | | | | 0.769 | | | | | 1.145 | | | | | 2.051 | | | | | 4.019 | | |
| 0.044 | | | 0.174 | | 0.792 | | | | 1.151 | | | | 1.983 | | | | 4.036 | | | | 0.052 | | | 0.0178 | | | | | 0.769 | | | | | 1.143 | | | | | 2.009 | | | | | 4.033 | | |
| 平均值/% | 0.045 | | | 0.170 | | 0.789 | | | | 1.132 | | | | 1.988 | | | | 4.027 | | | | 平均值/% | 0.051 | | | 0.175 | | | | | 0.767 | | | | | 1.127 | | | | | 1.996 | | | | | 3.937 | | |
| s/% | 0.0026 | | | 0.0078 | | 0.0194 | | | | 0.021 | | | | 0.0332 | | | | 0.0613 | | | | s/% | 0.0033 | | | 0.0023 | | | | | 0.0167 | | | | | 0.0158 | | | | | 0.0572 | | | | | 0.0991 | | |
| RSD/% | 5.73 | | | 4.59 | | 2.46 | | | | 1.86 | | | | 1.67 | | | | 1.52 | | | | RSD/% | 6.50 | | | 1.32 | | | | | 2.18 | | | | | 1.40 | | | | | 2.87 | | | | | 2.52 | | |
| 最小值 | 0.041 | | | 0.158 | | 0.765 | | | | 1.103 | | | | 1.940 | | | | 3.940 | | | | 最小值 | 0.046 | | | 0.172 | | | | | 0.732 | | | | | 1.108 | | | | | 1.896 | | | | | 3.740 | | |
| 最大值 | 0.048 | | | 0.178 | | 0.821 | | | | 1.161 | | | | 2.031 | | | | 4.104 | | | | 最大值 | 0.055 | | | 0.178 | | | | | 0.785 | | | | | 1.145 | | | | | 2.051 | | | | | 4.033 | | |
| Gmin | 1.538 | | | 1.538 | | 1.237 | | | | 1.381 | | | | 1.446 | | | | 1.419 | | | | Gmin | 1.508 | | | 1.305 | | | | | 2.093 | | | | | 1.206 | | | | | 1.747 | | | | | 1.987 | | |
| Gmax | 1.154 | | | 1.026 | | 1.649 | | | | 1.381 | | | | 1.295 | | | | 1.256 | | | | Gmax | 1.206 | | | 1.305 | | | | | 1.076 | | | | | 1.142 | | | | | 0.961 | | | | | 0.968 | | |

结果表明：实验室13的样品3有离群值，剔除，对剩余6个数据进行格拉布斯，无异常值。

表2-2 各实验室氧化铝数据的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室1 | Al203 | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室2 | Al203 | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | | 5 | | | | 1 | | | | 3 | | | | 2 | | 样品  编号 | 6 | | 5 | | | 1 | | | | 3 | | | 2 | |
| 样品测定结果，% | 0.693 | | | 1.643 | | | | 4.123 | | | | 6.003 | | | | 7.918 | | 样品测定结果，% | 0.723 | | 1.644 | | | 4.191 | | | | 6.138 | | | 8.198 | |
| 0.702 | | | 1.588 | | | | 4.097 | | | | 5.951 | | | | 8.006 | | 0.745 | | 1.642 | | | 4.087 | | | | 6.026 | | | 8.264 | |
| 0.722 | | | 1.622 | | | | 4.055 | | | | 6.013 | | | | 7.936 | | 0.704 | | 1.620 | | | 4.157 | | | | 5.998 | | | 8.144 | |
| 0.690 | | | 1.579 | | | | 4.060 | | | | 6.105 | | | | 8.074 | | 0.726 | | 1.611 | | | 4.094 | | | | 6.059 | | | 8.011 | |
| 0.708 | | | 1.616 | | | | 4.020 | | | | 5.915 | | | | 8.258 | | 0.699 | | 1.622 | | | 4.196 | | | | 6.123 | | | 8.111 | |
| 0.726 | | | 1.577 | | | | 4.098 | | | | 6.240 | | | | 8.026 | | 0.715 | | 1.582 | | | 4.114 | | | | 6.123 | | | 8.045 | |
| 0.719 | | | 1.591 | | | | 4.122 | | | | 6.118 | | | | 7.962 | | 0.696 | | 1.598 | | | 4.021 | | | | 6.085 | | | 8.123 | |
| 平均值/% | 0.709 | | | 1.602 | | | | 4.082 | | | | 6.049 | | | | 8.026 | | 平均值/% | 0.715 | | 1.617 | | | 4.123 | | | | 6.079 | | | 8.128 | |
| s/% | 0.0142 | | | 0.0251 | | | | 0.0382 | | | | 0.1121 | | | | 0.1157 | | s/% | 0.0161 | | 0.0207 | | | 0.0582 | | | | 0.0495 | | | 0.0798 | |
| RSD/% | 2.01 | | | 1.57 | | | | 0.93 | | | | 1.85 | | | | 1.44 | | RSD/% | 2.25 | | 1.28 | | | 1.41 | | | | 0.81 | | | 0.98 | |
| 最小值 | 0.69 | | | 1.577 | | | | 4.02 | | | | 5.915 | | | | 7.918 | | 最小值 | 0.696 | | 1.582 | | | 4.021 | | | | 5.998 | | | 8.011 | |
| 最大值 | 0.726 | | | 1.643 | | | | 4.123 | | | | 6.24 | | | | 8.258 | | 最大值 | 0.745 | | 1.644 | | | 4.196 | | | | 6.138 | | | 8.264 | |
| Gmin | 1.338 | | | 0.996 | | | | 1.623 | | | | 1.195 | | | | 0.933 | | Gmin | 1.180 | | 1.691 | | | 1.753 | | | | 1.636 | | | 1.466 | |
| Gmax | 1.197 | | | 1.633 | | | | 1.073 | | | | 1.704 | | | | 2.005 | | Gmax | 1.863 | | 1.304 | | | 1.254 | | | | 1.192 | | | 1.704 | |
| 实验室3 | Al203 | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室4 | Al203 | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | | 5 | | | | 1 | | | | 3 | | | | 2 | | 样品  编号 | 6 | | | 5 | | | 1 | | | | 3 | 2 | | |
| 样品测定结果，% | 0.728 | | | 1.623 | | | | 4.070 | | | | 5.983 | | | | 8.097 | | 样品测定结果，% | 0.735 | | | 1.658 | | | 4.058 | | | | 5.842 | 7.925 | | |
| 0.718 | | | 1.681 | | | | 4.236 | | | | 5.993 | | | | 7.993 | | 0.768 | | | 1.637 | | | 4.026 | | | | 5.790 | 7.916 | | |
| 0.736 | | | 1.625 | | | | 4.152 | | | | 6.068 | | | | 7.934 | | 0.694 | | | 1.655 | | | 4.087 | | | | 5.781 | 7.873 | | |
| 0.684 | | | 1.660 | | | | 4.070 | | | | 5.953 | | | | 8.160 | | 0.743 | | | 1.668 | | | 4.011 | | | | 5.775 | 7.865 | | |
| 0.692 | | | 1.665 | | | | 4.132 | | | | 6.035 | | | | 7.979 | | 0.734 | | | 1.642 | | | 4.073 | | | | 5.806 | 7.909 | | |
| 0.727 | | | 1.639 | | | | 4.041 | | | | 6.014 | | | | 8.132 | | 0.709 | | | 1.639 | | | 4.091 | | | | 5.786 | 7.885 | | |
| 0.698 | | | 1.624 | | | | 4.065 | | | | 5.964 | | | | 8.065 | | 0.751 | | | 1.660 | | | 4.121 | | | | 5.839 | 7.896 | | |
| 平均值/% | 0.712 | | | 1.645 | | | | 4.110 | | | | 6.001 | | | | 8.051 | | 平均值/% | 0.733 | | | 1.651 | | | 4.067 | | | | 5.803 | 7.896 | | |
| s/% | 0.02 | | | 0.023 | | | | 0.068 | | | | 0.041 | | | | 0.085 | | s/% | 0.025 | | | 0.0119 | | | 0.0383 | | | | 0.0275 | 0.0224 | | |
| RSD/% | 2.852 | | | 1.413 | | | | 1.663 | | | | 0.676 | | | | 1.052 | | RSD/% | 3.41 | | | 0.72 | | | 0.94 | | | | 0.47 | 0.28 | | |
| 最小值 | 0.684 | | | 1.623 | | | | 4.041 | | | | 5.953 | | | | 7.934 | | 最小值 | 0.694 | | | 1.637 | | | 4.011 | | | | 5.775 | 7.865 | | |
| 最大值 | 0.736 | | | 1.681 | | | | 4.236 | | | | 6.068 | | | | 8.16 | | 最大值 | 0.768 | | | 1.668 | | | 4.121 | | | | 5.842 | 7.925 | | |
| Gmin | 1.400 | | | 0.957 | | | | 1.015 | | | | 1.171 | | | | 1.376 | | Gmin | 1.560 | | | 1.176 | | | 1.462 | | | | 1.018 | 1.384 | | |
| Gmax | 1.200 | | | 1.565 | | | | 1.853 | | | | 1.634 | | | | 1.282 | | Gmax | 1.400 | | | 1.429 | | | 1.410 | | | | 1.418 | 1.295 | | |
| 实验室5 | Al203 | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室6 |  | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | 5 | | | | 1 | | | | 3 | | | | 2 | | | | 样品  编号 | 6 | | 5 | | | 1 | | | | 3 | | | 2 | |
| 样品测定结果，% | 0.657 | 1.674 | | | | 3.962 | | | | 5.675 | | | | 7.783 | | | | 样品测定结果，% | 0.714 | | 1.640 | | | 4.109 | | | | 5.840 | | | 8.055 | |
| 0.675 | 1.645 | | | | 3.985 | | | | 5.785 | | | | 7.908 | | | | 0.716 | | 1.625 | | | 4.068 | | | | 5.908 | | | 8.053 | |
| 0.686 | 1.656 | | | | 4.070 | | | | 5.741 | | | | 7.753 | | | | 0.715 | | 1.649 | | | 4.108 | | | | 5.860 | | | 8.090 | |
| 0.691 | 1.655 | | | | 4.088 | | | | 5.765 | | | | 7.707 | | | | 0.742 | | 1.640 | | | 4.110 | | | | 5.883 | | | 8.097 | |
| 0.708 | 1.657 | | | | 4.034 | | | | 5.728 | | | | 7.774 | | | | 0.730 | | 1.639 | | | 4.115 | | | | 5.921 | | | 7.992 | |
| 0.648 | 1.663 | | | | 4.000 | | | | 5.795 | | | | 7.821 | | | | 0.694 | | 1.638 | | | 4.111 | | | | 5.988 | | | 8.027 | |
| 0.657 | 1.664 | | | | 4.040 | | | | 5.839 | | | | 7.780 | | | | 0.702 | | 1.640 | | | 4.114 | | | | 5.916 | | | 8.056 | |
| 平均值/% | 0.675 | 1.659 | | | | 4.026 | | | | 5.761 | | | | 7.789 | | | | 平均值/% | 0.716 | | 1.639 | | | 4.105 | | | | 5.902 | | | 8.053 | |
| s/% | 0.0218 | 0.009 | | | | 0.0456 | | | | 0.0528 | | | | 0.0626 | | | | s/% | 0.0149 | | 0.0065 | | | 0.0153 | | | | 0.04465 | | | 0.0332 | |
| RSD/% | 3.23 | 0.55 | | | | 1.13 | | | | 0.92 | | | | 0.8 | | | | RSD/% | 2.08 | | 0.40 | | | 0.37 | | | | 0.76 | | | 0.41 | |
| 最小值 | 0.648 | 1.645 | | | | 3.962 | | | | 5.675 | | | | 7.707 | | | | 最小值 | 0.694 | | 1.625 | | | 4.068 | | | | 5.84 | | | 7.992 | |
| 最大值 | 0.708 | 1.674 | | | | 4.088 | | | | 5.839 | | | | 7.908 | | | | 最大值 | 0.742 | | 1.649 | | | 4.115 | | | | 5.988 | | | 8.097 | |
| Gmin | 1.239 | 1.556 | | | | 1.404 | | | | 1.629 | | | | 1.310 | | | | Gmin | 1.477 | | 2.154 | | | 2.418 | | | | 1.389 | | | 1.837 | |
| Gmax | 1.514 | 1.667 | | | | 1.360 | | | | 1.477 | | | | 1.901 | | | | Gmax | 1.745 | | 1.538 | | | 0.654 | | | | 1.926 | | | 1.325 | |
| 实验室7 | Al203 | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室8 | Al203 | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | | 5 | | | | 1 | | | | 3 | | | | 2 | | 样品  编号 | 6 | | 5 | | | 1 | | | | 3 | | | 2 | |
| 样品测定结果，% | 0.701 | | | 1.621 | | | | 4.035 | | | | 5.929 | | | | 7.944 | | 样品测定结果，% | 0.712 | | 1.643 | | | 4.209 | | | | 6.090 | | | 7.939 | |
| 0.725 | | | 1.628 | | | | 4.098 | | | | 5.843 | | | | 8.078 | | 0.684 | | 1.587 | | | 4.236 | | | | 6.142 | | | 8.230 | |
| 0.714 | | | 1.596 | | | | 4.132 | | | | 5.889 | | | | 8.065 | | 0.693 | | 1.627 | | | 4.057 | | | | 6.036 | | | 7.988 | |
| 0.702 | | | 1.635 | | | | 4.056 | | | | 5.926 | | | | 8.127 | | 0.708 | | 1.665 | | | 4.039 | | | | 6.012 | | | 8.105 | |
| 0.700 | | | 1.604 | | | | 4.074 | | | | 5.941 | | | | 8.004 | | 0.741 | | 1.598 | | | 4.212 | | | | 5.945 | | | 8.184 | |
| 0.698 | | | 1.632 | | | | 4.096 | | | | 5.869 | | | | 8.168 | | 0.735 | | 1.634 | | | 4.025 | | | | 6.107 | | | 8.067 | |
| 0.719 | | | 1.599 | | | | 4.126 | | | | 5.982 | | | | 8.121 | | 0.711 | | 1.607 | | | 4.221 | | | | 6.008 | | | 8.082 | |
| 平均值/% | 0.708 | | | 1.616 | | | | 4.088 | | | | 5.911 | | | | 8.072 | | 平均值/% | 0.712 | | 1.623 | | | 4.143 | | | | 6.049 | | | 8.085 | |
| s/% | 0.0108 | | | 0.0164 | | | | 0.0355 | | | | 0.0472 | | | | 0.0772 | | s/% | 0.0205 | | 0.0273 | | | 0.0966 | | | | 0.068 | | | 0.1019 | |
| RSD/% | 1.52 | | | 1.02 | | | | 0.87 | | | | 0.8 | | | | 0.96 | | RSD/% | 2.89 | | 1.68 | | | 2.33 | | | | 1.12 | | | 1.26 | |
| 最小值 | 0.698 | | | 1.596 | | | | 4.035 | | | | 5.843 | | | | 7.944 | | 最小值 | 0.684 | | 1.587 | | | 4.025 | | | | 5.945 | | | 7.939 | |
| 最大值 | 0.725 | | | 1.635 | | | | 4.132 | | | | 5.982 | | | | 8.168 | | 最大值 | 0.741 | | 1.665 | | | 4.236 | | | | 6.142 | | | 8.23 | |
| Gmin | 0.926 | | | 1.220 | | | | 1.493 | | | | 1.441 | | | | 1.658 | | Gmin | 1.366 | | 1.319 | | | 1.222 | | | | 1.529 | | | 1.433 | |
| Gmax | 1.574 | | | 1.159 | | | | 1.239 | | | | 1.504 | | | | 1.244 | | Gmax | 1.415 | | 1.538 | | | 0.963 | | | | 1.368 | | | 1.423 | |
| 实验室9 | Al203 | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室10 | Al203 | | | | | | | | | | | | | |
| 样品  编号 | 6 | | | 5 | | | | 1 | | | | 3 | | | | 2 | | 样品  编号 | 6 | 5 | | | 1 | | | | | 3 | | | | 2 |
| 样品测定结果，% | 0.675 | | | 1 592 | | | | 4.236 | | | | 5.906 | | | | 8.295 | | 样品测定结果，% | 0.764 | 1.684 | | | 4.21 | | | | | 6.132 | | | | 8.185 |
| 0.699 | | | 1.571 | | | | 4.212 | | | | 6.061 | | | | 8.197 | | 0.728 | 1.654 | | | 4.27 | | | | | 5.918 | | | | 8.312 |
| 0.698 | | | 1.670 | | | | 4.066 | | | | 6.146 | | | | 7.979 | | 0.678 | 1.562 | | | 4.13 | | | | | 6.062 | | | | 7.964 |
| 0.672 | | | 1.638 | | | | 4.051 | | | | 5.946 | | | | 7.953 | | 0.692 | 1.581 | | | 4.02 | | | | | 6.028 | | | | 8.257 |
| 0.710 | | | 1.687 | | | | 4.040 | | | | 6.006 | | | | 8.193 | | 0.75 | 1.597 | | | 4.09 | | | | | 6.119 | | | | 8.067 |
| 0.709 | | | 1.673 | | | | 4.019 | | | | 5.965 | | | | 7.902 | | 0.708 | 1.671 | | | 4.18 | | | | | 5.976 | | | | 8.00 |
| 0.724 | | | 1.706 | | | | 4.000 | | | | 6.029 | | | | 7.998 | | 0.712 | 1.623 | | | 4.22 | | | | | 5.93 | | | | 8.132 |
| 平均值/% | 0.698 | | | 1.648 | | | | 4.089 | | | | 6.008 | | | | 8.074 | | 平均值/% | 0.719 | 1.625 | | | 4.159 | | | | | 6.024 | | | | 8.13 |
| s/% | 0.0189 | | | 0.0503 | | | | 0.0948 | | | | 0.0800 | | | | 0.1512 | | s/% | 0.030678 | 0.046779 | | | 0.08479 | | | | | 0.085429 | | | | 0.130232 |
| RSD/% | 2.71 | | | 3.05 | | | | 2.32 | | | | 1.33 | | | | 1.87 | | RSD/% | 4.27 | 2.88 | | | 2.04 | | | | | 1.42 | | | | 1.61 |
| 最小值 | 0.672 | | | 1.571 | | | | 4 | | | | 5.906 | | | | 7.902 | | 最小值 | 0.678 | 1.581 | | | 4.021 | | | | | 5.918 | | | | 7.964 |
| 最大值 | 0.724 | | | 1.706 | | | | 4.236 | | | | 6.146 | | | | 8.295 | | 最大值 | 0.75 | 1.684 | | | 4.267 | | | | | 6.132 | | | | 8.312 |
| Gmin | 1.376 | | | 1.531 | | | | 0.939 | | | | 1.275 | | | | 1.138 | | Gmin | 1.336 | 0.941 | | | 1.628 | | | | | 1.241 | | | | 1.275 |
| Gmax | 1.376 | | | 1.153 | | | | 1.551 | | | | 1.725 | | | | 1.462 | | Gmax | 1.010 | 1.261 | | | 1.274 | | | | | 1.264 | | | | 1.398 |
| 实验室11 | Al203 | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室12 | Al203 | | | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 6 | | | 5 | | | | 1 | | | | 3 | | | | 2 | | 样品编号 | 6 | | 5 | | | 1 | | | | 3 | | | 2 | |
| 样品测定结果，% | 0.697 | | | 1.609 | | | | 4.245 | | | | 6.029 | | | | 8.401 | | 样品测定结果，% | 0.680 | | 1.554 | | | 4.004 | | | | 6.139 | | | 8.019 | |
| 0.695 | | | 1.672 | | | | 4.213 | | | | 5.976 | | | | 8.227 | | 0.668 | | 1.612 | | | 4.046 | | | | 5.998 | | | 8.144 | |
| 0.713 | | | 1.711 | | | | 4.271 | | | | 6.097 | | | | 8.172 | | 0.686 | | 1.672 | | | 4.106 | | | | 5.979 | | | 7.943 | |
| 0.668 | | | 1.610 | | | | 4.115 | | | | 6.069 | | | | 8.317 | | 0.633 | | 1.629 | | | 4.078 | | | | 6.113 | | | 8.048 | |
| 0.710 | | | 1.689 | | | | 4.302 | | | | 6.048 | | | | 7.995 | | 0.690 | | 1.625 | | | 4.043 | | | | 6.066 | | | 7.982 | |
| 0.724 | | | 1.675 | | | | 4.201 | | | | 5.908 | | | | 8.299 | | 0.687 | | 1.616 | | | 4.056 | | | | 5.952 | | | 8.020 | |
| 0.750 | | | 1.710 | | | | 4.129 | | | | 6.123 | | | | 8.096 | | 0.707 | | 1.625 | | | 4.137 | | | | 5.923 | | | 8.074 | |
| 平均值/% | 0.708 | | | 1.668 | | | | 4.211 | | | | 6.036 | | | | 8.215 | | 平均值/% | 0.679 | | 1.619 | | | 4.067 | | | | 6.024 | | | 8.033 | |
| s/% | 0.0256 | | | 0.0427 | | | | 0.0696 | | | | 0.0737 | | | | 0.1394 | | s/% | 0.023 | | 0.035 | | | 0.044 | | | | 0.083 | | | 0.065 | |
| RSD/% | 3.62 | | | 2.56 | | | | 1.65 | | | | 1.22 | | | | 1.7 | | RSD/% | 3.432 | | 2.149 | | | 1.083 | | | | 1.372 | | | 0.808 | |
| 最小值 | 0.668 | | | 1.609 | | | | 4.115 | | | | 5.908 | | | | 7.995 | | 最小值 | 0.633 | | 1.554 | | | 4.004 | | | | 5.923 | | | 7.943 | |
| 最大值 | 0.75 | | | 1.711 | | | | 4.302 | | | | 6.123 | | | | 8.401 | | 最大值 | 0.707 | | 1.672 | | | 4.137 | | | | 6.139 | | | 8.144 | |
| Gmin | 1.563 | | | 1.382 | | | | 1.379 | | | | 1.737 | | | | 1.578 | | Gmin | 2.000 | | 1.857 | | | 1.432 | | | | 1.217 | | | 1.385 | |
| Gmax | 1.641 | | | 1.007 | | | | 1.307 | | | | 1.180 | | | | 1.334 | | Gmax | 1.217 | | 1.514 | | | 1.591 | | | | 1.386 | | | 1.708 | |
| 实验室13 | Al203 | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室14 | Al203 | | | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 6 | | | | 5 | | | | 1 | | | | 3 | | | | 2 | 样品编号 | 6 | | 5 | | | 1 | | | | 3 | | | 2 | |
| 样品测定结果，% | 0.708 | | | | 1.559 | | | | 4.165 | | | | 5.813 | | | | 8.081 | 样品测定结果，% | 0.689 | | 1.666 | | | 4.077 | | | | 6.052 | | | 7.976 | |
| 0.715 | | | | 1.434 | | | | 4.121 | | | | 6.131 | | | | 7.924 | 0.726 | | 1.624 | | | 4.018 | | | | 6.226 | | | 8.186 | |
| 0.718 | | | | 1.587 | | | | 4.019 | | | | 6.052 | | | | 8.045 | 0.692 | | 1.616 | | | 4.144 | | | | 6.106 | | | 8.075 | |
| 0.651 | | | | 1.538 | | | | 4.087 | | | | 5.914 | | | | 7.922 | 0.684 | | 1.675 | | | 4.083 | | | | 6.087 | | | 8.237 | |
| 0.712 | | | | 1.575 | | | | 4.072 | | | | 5.901 | | | | 7.872 | 0.721 | | 1.583 | | | 4.150 | | | | 6.045 | | | 8.156 | |
| 0.699 | | | | 1.524 | | | | 4.115 | | | | 5.934 | | | | 7.891 | 0.713 | | 1.635 | | | 4.119 | | | | 5.948 | | | 8.115 | |
| 0.683 | | | | 1.538 | | | | 4.128 | | | | 5.873 | | | | 7.995 | 0.701 | | 1.645 | | | 4.189 | | | | 6.145 | | | 8.066 | |
| 平均值/% | 0.698 | | | | 1.536 | | | | 4.101 | | | | 5.945 | | | | 7.961 | 平均值/% | 0.704 | | 1.635 | | | 4.112 | | | | 6.087 | | | 8.116 | |
| s/% | 0.024 | | | | 0.050 | | | | 0.047 | | | | 0.109 | | | | 0.080 | s/% | 0.0165 | | 0.0312 | | | 0.0567 | | | | 0.087 | | | 0.0865 | |
| RSD/% | 3.420 | | | | 3.277 | | | | 1.143 | | | | 1.838 | | | | 1.004 | RSD/% | 2.34 | | 1.91 | | | 1.38 | | | | 1.43 | | | 1.07 | |
| 最小值 | 0.651 | | | | 1.434 | | | | 4.019 | | | | 5.813 | | | | 7.872 | 最小值 | 0.684 | | 1.583 | | | 4.018 | | | | 5.948 | | | 7.976 | |
| 最大值 | 0.718 | | | | 1.587 | | | | 4.165 | | | | 6.131 | | | | 8.081 | 最大值 | 0.726 | | 1.675 | | | 4.189 | | | | 6.226 | | | 8.237 | |
| Gmin | 1.969 | | | | 2.026 | | | | 1.749 | | | | 1.208 | | | | 1.114 | Gmin | 1.212 | | 1.667 | | | 1.658 | | | | 1.598 | | | 1.618 | |
| Gmax | 0.838 | | | | 1.013 | | | | 1.365 | | | | 1.702 | | | | 1.502 | Gmax | 1.333 | | 1.282 | | | 1.358 | | | | 1.598 | | | 1.399 | |
| 实验室15 | Al203 | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室16 | Al203 | | | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 6 | | 5 | | | | 1 | | | | 3 | | | | 2 | | | 样品编号 | **6** | | **5** | | | **1** | | | **3** | | | | **2** | |
| 样品测定结果，% | 0.682 | | 1.557 | | | | 4.021 | | | | 5.859 | | | | 7.615 | | | 样品测定结果，% | 0.692 | | 1.652 | | | 4.022 | | | 5.893 | | | | 7.913 | |
| 0.692 | | 1.583 | | | | 3.838 | | | | 5.756 | | | | 7.960 | | | 0.707 | | 1.643 | | | 4.039 | | | 5.950 | | | | 7.949 | |
| 0.653 | | 1.592 | | | | 3.942 | | | | 5.834 | | | | 7.803 | | | 0.692 | | 1.632 | | | 4.069 | | | 5.848 | | | | 7.912 | |
| 0.702 | | 1.575 | | | | 3.895 | | | | 5.884 | | | | 7.805 | | | 0.699 | | 1.636 | | | 4.045 | | | 5.871 | | | | 8.009 | |
| 0.682 | | 1.582 | | | | 3.917 | | | | 5.842 | | | | 7.762 | | | 0.713 | | 1.645 | | | 4.022 | | | 5.859 | | | | 7.955 | |
| 0.679 | | 1.574 | | | | 3.935 | | | | 5.685 | | | | 7.613 | | | 0.692 | | 1.635 | | | 4.017 | | | 5.923 | | | | 8.068 | |
| 0.669 | | 1.622 | | | | 3.867 | | | | 5.962 | | | | 7.781 | | | 0.695 | | ~~1.695~~ | | | 4.091 | | | 5.943 | | | | 8.044 | |
| 平均值/% | 0.680 | | 1.584 | | | | 3.916 | | | | 5.832 | | | | 7.763 | | | 平均值/% | 0.699 | | 1.648 | | | 4.044 | | | 5.898 | | | | 7.979 | |
| s/% | 0.0157 | | 0.0201 | | | | 0.0591 | | | | 0.0893 | | | | 0.1203 | | | s/% | 0.0084 | | 0.0217 | | | 0.0276 | | | 0.0411 | | | | 0.0624 | |
| RSD/% | 2.32 | | 1.27 | | | | 1.51 | | | | 1.53 | | | | 1.55 | | | RSD/% | 1.2 | | 1.32 | | | 0.681 | | | 0.697 | | | | 0.782 | |
| 最小值 | 0.653 | | 1.557 | | | | 3.838 | | | | 5.685 | | | | 7.613 | | | 最小值 | 0.692 | | 1.632 | | | 4.017 | | | 5.848 | | | | 7.912 | |
| 最大值 | 0.702 | | 1.622 | | | | 4.021 | | | | 5.962 | | | | 7.96 | | | 最大值 | 0.713 | | 1.695 | | | 4.091 | | | 5.95 | | | | 8.068 | |
| Gmin | 1.720 | | 1.343 | | | | 1.320 | | | | 1.646 | | | | 1.247 | | | Gmin | 0.833 | | 0.737 | | | 0.978 | | | 1.217 | | | | 1.074 | |
| Gmax | 1.401 | | 1.891 | | | | 1.777 | | | | 1.456 | | | | 1.638 | | | Gmax | 1.667 | | 2.166 | | | 1.703 | | | 1.265 | | | | 1.426 | |
| 实验室17 | Al203 | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室18 | Al203 | | | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | **6** | | | **5** | | | | **1** | | | | **3** | | | | **2** | | 样品编号 | 6 | 5 | | | 1 | | | 3 | | | | | | 2 |
| 样品测定结果，% | 0.715 | | | 1.678 | | | | 4.025 | | | | 5.876 | | | | 7.895 | | 样品测定结果，% | 0.721 | 1.642 | | | 4.112 | | | 5.988 | | | | | | 8.098 |
| 0.707 | | | 1.621 | | | | 4.021 | | | | 5.963 | | | | 7.923 | | 0.697 | 1.592 | | | 4.158 | | | 6.045 | | | | | | 8.127 |
| 0.672 | | | 1.653 | | | | 4.056 | | | | 5.842 | | | | 7.917 | | 0.744 | 1.621 | | | 4.059 | | | 6.011 | | | | | | 8.088 |
| 0.693 | | | 1.668 | | | | 4.051 | | | | 5.849 | | | | 8.043 | | 0.685 | 1.651 | | | 4.015 | | | 5.907 | | | | | | 7.962 |
| 0.685 | | | 1.637 | | | | 4.018 | | | | 5.882 | | | | 7.892 | | 0.694 | 1.627 | | | 4.148 | | | 5.963 | | | | | | 8.138 |
| 0.691 | | | 1.659 | | | | 4.085 | | | | 5.855 | | | | 7.954 | | 0.753 | 1.637 | | | 4.237 | | | 6.134 | | | | | | 8.234 |
| 0.684 | | | 1.572 | | | | 4.074 | | | | 5.834 | | | | 7.921 | | 0.739 | 1.633 | | | 4.192 | | | 6.129 | | | | | | 7.982 |
| 平均值/% | 0.692 | | | 1.641 | | | | 4.047 | | | | 5.872 | | | | 7.935 | | 平均值/% | 0.719 | 1.629 | | | 4.132 | | | 6.025 | | | | | | 8.090 |
| s/% | 0.0145 | | | 0.0359 | | | | 0.0267 | | | | 0.0439 | | | | 0.0519 | | s/% | 0.0272 | 0.019 | | | 0.0763 | | | 0.0841 | | | | | | 0.0936 |
| RSD/% | 2.099 | | | 2.189 | | | | 0.659 | | | | 0.747 | | | | 0.654 | | RSD/% | 3.79 | 1.17 | | | 1.85 | | | 1.4 | | | | | | 1.16 |
| 最小值 | 0.672 | | | 1.572 | | | | 4.018 | | | | 5.834 | | | | 7.892 | | 最小值 | 0.685 | 1.592 | | | 4.015 | | | 5.907 | | | | | | 7.962 |
| 最大值 | 0.715 | | | 1.678 | | | | 4.085 | | | | 5.963 | | | | 8.043 | | 最大值 | 0.753 | 1.651 | | | 4.237 | | | 6.134 | | | | | | 8.234 |
| Gmin | 1.379 | | | 1.922 | | | | 1.086 | | | | 0.866 | | | | 0.829 | | Gmin | 1.250 | 1.947 | | | 1.533 | | | 1.403 | | | | | | 1.368 |
| Gmax | 1.586 | | | 1.031 | | | | 1.423 | | | | 2.073 | | | | 2.081 | | Gmax | 1.250 | 1.158 | | | 1.376 | | | 1.296 | | | | | | 1.538 |
| 实验室19 | Al203 | | | | | | | | | | | | | | | | | 实验室20 | Al203 | | | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 6 | | | 5 | | | | 1 | | | | 3 | | | | 2 | | 样品编号 | 6 | 5 | | | 1 | | | 3 | | | | | | 2 |
| 样品测定结果，% | 0.699 | | | 1.634 | | | | 4.118 | | | | 6.016 | | | | 7.965 | | 样品测定结果，% | 0.707 | 1.626 | | | 3.985 | | | 5.704 | | | | | | 7.811 |
| 0.756 | | | 1.558 | | | | 4.250 | | | | 5.903 | | | | 8.245 | | 0.727 | 1.629 | | | 3.991 | | | 5.86 | | | | | | 7.825 |
| 0.708 | | | 1.577 | | | | 4.061 | | | | 6.044 | | | | 7.952 | | 0.719 | 1.63 | | | 4.053 | | | 5.756 | | | | | | 7.851 |
| 0.727 | | | 1.672 | | | | 4.137 | | | | 5.941 | | | | 8.054 | | 0.708 | 1.632 | | | 4.031 | | | 5.756 | | | | | | 7.848 |
| 0.680 | | | 1.653 | | | | 4.156 | | | | 5.988 | | | | 8.198 | | 0.696 | 1.661 | | | 4.043 | | | 5.788 | | | | | | 7.845 |
| 0.718 | | | 1.662 | | | | 4.014 | | | | 6.158 | | | | 8.094 | | 0.73 | 1.672 | | | 4.082 | | | 5.899 | | | | | | 7.912 |
| 0.737 | | | 1.643 | | | | 4.193 | | | | 6.124 | | | | 8.132 | | 0.728 | 1.672 | | | 4.07 | | | 5.918 | | | | | | 8.004 |
| 平均值/% | 0.718 | | | 1.628 | | | | 4.133 | | | | 6.025 | | | | 8.091 | | 平均值/% | 0.716 | 1.646 | | | 4.036 | | | 5.812 | | | | | | 7.871 |
| s/% | 0.025 | | | 0.0436 | | | | 0.079 | | | | 0.0925 | | | | 0.1104 | | s/% | 0.013 | 0.021 | | | 0.037 | | | 0.081 | | | | | | 0.067 |
| RSD/% | 3.48 | | | 2.68 | | | | 1.91 | | | | 1.53 | | | | 1.36 | | RSD/% | 1.82 | 1.29 | | | 0.92 | | | 1.40 | | | | | | 0.85 |
| 最小值 | 0.68 | | | 1.558 | | | | 4.014 | | | | 5.903 | | | | 7.952 | | 最小值 | 0.696 | 1.626 | | | 3.985 | | | 5.704 | | | | | | 7.811 |
| 最大值 | 0.756 | | | 1.672 | | | | 4.25 | | | | 6.158 | | | | 8.245 | | 最大值 | 0.73 | 1.672 | | | 4.082 | | | 5.918 | | | | | | 8.004 |
| Gmin | 1.520 | | | 1.606 | | | | 1.506 | | | | 1.319 | | | | 1.259 | | Gmin | 1.539 | 0.940 | | | 1.375 | | | 1.329 | | | | | | 0.900 |
| Gmax | 1.520 | | | 1.009 | | | | 1.481 | | | | 1.438 | | | | 1.395 | | Gmax | 1.077 | 1.222 | | | 1.240 | | | 1.304 | | | | | | 1.994 |

结果表明：实验室16的样品5有离群值，剔除。

**3、一致性和离群检验。**

**3.1曼德尔h-k检验**

3.1.1对各实验室提供的铬数据进行曼德尔h-k检验，检验结果分别见表3-1、表3-2。

表3-1 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 | 水平6 |
| 1 | -0.2778 | -0.5405 | 0.8511 | 0.1031 | 0.1412 | 0.8718 |
| 2 | -0.5556 | -0.5405 | 0.2128 | 0.6873 | 0.3765 | 0.4957 |
| 3 | -1.3889 | -0.8108 | -0.9220 | 0.2405 | 0.4235 | 0.5470 |
| 4 | 0.5556 | -0.4054 | 0.0000 | -0.2062 | 0.2353 | 0.2222 |
| 5 | 0.8333 | -1.7568 | 0.0000 | -1.2371 | 0.1647 | -0.0342 |
| 6 | -0.8333 | 0.2703 | 0.7092 | 0.7216 | 0.5882 | 0.3248 |
| 7 | -0.2778 | 1.7568 | 0.9929 | 0.4811 | -0.2353 | -0.1538 |
| 8 | -0.5556 | -0.2703 | 0.2837 | 0.6186 | 0.1412 | 0.4786 |
| 9 | -0.2778 | 0.1351 | 0.0709 | -0.1031 | 0.4471 | -0.0171 |
| 10 | 0.0000 | -0.4054 | 0.9220 | 0.5155 | 1.5765 | 0.9744 |
| 11 | -0.5556 | 0.6757 | 1.2057 | 2.1993 | 0.8235 | 1.3333 |
| 12 | -1.3889 | -1.3514 | -1.9858 | -1.4089 | 1.1529 | 1.3504 |
| 13 | 0.8333 | 0.9459 | -0.9220 | 0.4320 | -2.0471 | -2.2735 |
| 14 | -0.5556 | -0.4054 | -1.4894 | -0.8935 | 0.1412 | -0.0171 |
| 15 | 0.2778 | -1.6216 | -1.4894 | -2.5773 | -2.6353 | -2.0171 |
| 16 | 2.2222 | 1.4865 | 1.2057 | -0.3093 | -0.9412 | -0.8889 |
| 17 | 2.2222 | 1.6216 | 1.0638 | -0.6186 | -1.1294 | -1.0598 |
| 18 | -0.5556 | -0.2703 | 0.3546 | 0.5498 | 0.2118 | 0.4274 |
| 19 | -0.5556 | -0.2703 | 0.4255 | 0.4124 | 0.1176 | 0.4444 |
| 20 | 1.1111 | 0.4054 | -1.1348 | 0.2405 | 0.3059 | -1.0940 |
| h临界值：p=19，显著性水平为1%时h=2.37，显著性水平5%时h=1.88 | | | | | | |

结果表明：实验室15的水平4和水平5的数据为离群值，剔除离群值。

表3-2 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 | 水平6 |
| 1 | 0.8444 | 1.1288 | 1.1767 | 1.7520 | 0.7726 | 1.4773 |
| 2 | 0.7118 | 1.0350 | 0.4904 | 0.4473 | 0.3138 | 0.7659 |
| 3 | 0.6498 | 0.5919 | 1.1310 | 0.4385 | 0.5883 | 1.1096 |
| 4 | 1.1603 | 1.1399 | 1.4740 | 1.3307 | 0.7679 | 0.2873 |
| 5 | 2.3746 | 1.7810 | 1.0535 | 0.8932 | 0.9497 | 0.3481 |
| 6 | 0.5393 | 0.9049 | 0.8007 | 0.5816 | 0.3475 | 0.5527 |
| 7 | 0.4745 | 0.4102 | 0.4611 | 0.5706 | 0.7449 | 0.3294 |
| 8 | 0.6126 | 0.6812 | 1.1251 | 1.2921 | 0.4958 | 0.8895 |
| 9 | 0.4695 | 0.9588 | 0.3847 | 1.3780 | 0.5448 | 0.9264 |
| 10 | 1.7259 | 1.5083 | 1.5013 | 1.3043 | 2.7581 | 1.6935 |
| 11 | 0.8771 | 1.3948 | 1.1217 | 1.4435 | 1.4040 | 2.1793 |
| 12 | 0.7465 | 0.4703 | 0.4468 | 0.3614 | 0.8244 | 0.5042 |
| 13 | 1.0387 | 0.9153 | 0.7125 | 0.4072 | 0.9734 | 0.6457 |
| 14 | 0.8190 | 0.8761 | 1.1079 | 0.8275 | 0.7560 | 0.9178 |
| 15 | 1.0251 | 0.7946 | 1.0530 | 1.1374 | 0.7293 | 0.5294 |
| 16 | 0.5261 | 0.9373 | 0.4311 | 0.6682 | 0.4653 | 0.4580 |
| 17 | 0.8771 | 1.0379 | 0.5190 | 0.3690 | 0.3202 | 0.2540 |
| 18 | 0.6240 | 0.7924 | 1.2628 | 0.8095 | 0.7380 | 0.9352 |
| 19 | 0.8046 | 1.0508 | 1.2985 | 1.2484 | 0.8797 | 0.9369 |
| 20 | 1.0358 | 0.3104 | 1.1199 | 0.9388 | 1.5173 | 1.5150 |
| k临界值：p=19，n=7，显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时k=1.43 | | | | | | |

结果表明：实验室1的水平4、实验室5的水平1和水平2、实验室10的水平1和水平6、实验室11的水平6的数据，为离群值，剔除离群值。

3.1.2对各实验室提供的氧化铝数据进行曼德尔h-k检验，检验结果分别见表3-3、表3-4。

表3-3 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 | 0.2291 | -0.8717 | -0.1233 | 0.9443 | 0.0702 |
| 2 | 0.6217 | -0.3678 | 0.5462 | 1.2527 | 0.9541 |
| 3 | 0.4254 | 0.5727 | 0.3339 | 0.4508 | 0.2868 |
| 4 | 1.7997 | 0.7743 | -0.3682 | -1.5848 | -1.0563 |
| 5 | -1.9961 | 1.0430 | -1.0377 | -2.0166 | -1.9835 |
| 6 | 0.6872 | 0.3712 | 0.2523 | -0.5670 | 0.3042 |
| 7 | 0.1636 | -0.4014 | -0.0253 | -0.4745 | 0.4688 |
| 8 | 0.4254 | -0.1663 | 0.8728 | 0.9443 | 0.5815 |
| 9 | -0.4908 | 0.6735 | -0.0090 | 0.5228 | 0.4861 |
| 10 | 0.8835 | -0.0991 | 1.1341 | 0.6873 | 0.9714 |
| 11 | 0.1636 | 1.3453 | 1.9832 | 0.8106 | 1.7080 |
| 12 | -1.7343 | -0.3006 | -0.3682 | 0.6873 | 0.1308 |
| 13 | -0.4908 | -3.0887 | 0.1870 | -0.1249 | -0.4931 |
| 14 | -0.0982 | 0.2368 | 0.3666 | 1.3349 | 0.8501 |
| 15 | -1.6688 | -1.4763 | -2.8339 | -1.2866 | -2.2088 |
| 16 | -0.4254 | 0.6735 | -0.7438 | -0.6081 | -0.3371 |
| 17 | -0.8835 | 0.4384 | -0.6948 | -0.8754 | -0.7184 |
| 18 | 0.8835 | 0.0353 | 0.6932 | 0.6975 | 0.6248 |
| 19 | 0.8181 | 0.0017 | 0.7095 | 0.6975 | 0.6334 |
| 20 | 0.6872 | 0.6063 | -0.8744 | -1.4922 | -1.2730 |
| h临界值：p=19，显著性水平为1%时h=2.37，显著性水平5%时h=1.88 | | | | | |

结果表明：实验室13的水平2、实验室15的水平3数据，为离群值，剔除。

表3-4 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 | 0.6889 | 0.7948 | 0.6420 | 1.5176 | 1.2414 |
| 2 | 0.8406 | 0.7123 | 1.0531 | 0.7242 | 0.9241 |
| 3 | 0.9794 | 0.7438 | 1.1461 | 0.5494 | 0.9078 |
| 4 | 1.2060 | 0.3798 | 0.6422 | 0.3730 | 0.2406 |
| 5 | 1.0499 | 0.2877 | 0.7641 | 0.7148 | 0.6718 |
| 6 | 0.7771 | 0.2247 | 0.2765 | 0.6532 | 0.3846 |
| 7 | 0.5187 | 0.5222 | 0.5949 | 0.6391 | 0.8276 |
| 8 | 0.9910 | 0.8689 | 1.6176 | 0.9206 | 1.0927 |
| 9 | 0.9125 | 1.5241 | 1.5876 | 1.0833 | 1.6215 |
| 10 | 1.7447 | 1.7629 | 1.4198 | 1.1569 | 1.3967 |
| 11 | 1.2360 | 1.3595 | 1.1658 | 0.9976 | 1.4951 |
| 12 | 1.1237 | 1.1066 | 0.7378 | 1.1194 | 0.6963 |
| 13 | 1.1517 | 1.6011 | 0.7849 | 1.4801 | 0.8571 |
| 14 | 0.7955 | 0.9928 | 0.9509 | 1.1775 | 0.9280 |
| 15 | 0.7594 | 0.6390 | 0.9904 | 1.2090 | 1.2907 |
| 16 | 0.4044 | 0.6904 | 0.4614 | 0.5564 | 0.6693 |
| 17 | 0.7012 | 1.1425 | 0.4468 | 0.5944 | 0.5562 |
| 18 | 1.3138 | 0.6048 | 1.2785 | 1.1388 | 1.0034 |
| 19 | 1.2126 | 1.3910 | 1.3221 | 1.2515 | 1.1863 |
| 20 | 0.6271 | 0.6774 | 0.6213 | 1.1010 | 0.7153 |
| k临界值：p=19，n=7，显著性水平为1%时k=1.64，显著性水平5%时k=1.43 | | | | | |

结果表明：实验室10的水平1和水平2为离群值，剔除离群值。

**3.2单元平均值的统计**

3.2.1 铬剔除离群值后的单元平均值见表3-5，单位为质量百分数（%）。

表3-5 铬的单元平均值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1 | 0.046 | 0.168 | 0.795 |  | 1.989 | 4.052 |
| 2 | 0.045 | 0.168 | 0.786 | 1.140 | 1.999 | 4.030 |
| 3 | 0.042 | 0.166 | 0.770 | 1.127 | 2.001 | 4.033 |
| 4 | 0.049 | 0.169 | 0.783 | 1.114 | 1.993 | 4.014 |
| 5 |  |  | 0.783 | 1.084 | 1.990 | 3.999 |
| 6 | 0.044 | 0.174 | 0.793 | 1.141 | 2.008 | 4.020 |
| 7 | 0.046 | 0.185 | 0.797 | 1.134 | 1.973 | 3.992 |
| 8 | 0.045 | 0.170 | 0.787 | 1.138 | 1.989 | 4.029 |
| 9 | 0.046 | 0.173 | 0.784 | 1.117 | 2.002 | 4.000 |
| 10 |  | 0.169 | 0.796 | 1.135 | 2.050 |  |
| 11 | 0.045 | 0.177 | 0.800 | 1.184 | 2.018 |  |
| 12 | 0.042 | 0.162 | 0.755 | 1.079 | 2.032 | 4.080 |
| 13 | 0.050 | 0.179 | 0.770 | 1.133 | 1.896 | 3.868 |
| 14 | 0.045 | 0.169 | 0.762 | 1.094 | 1.989 | 4.000 |
| 15 | 0.048 | 0.160 | 0.762 |  |  | 3.883 |
| 16 | 0.055 | 0.183 | 0.800 | 1.111 | 1.943 | 3.949 |
| 17 | 0.055 | 0.184 | 0.798 | 1.102 | 1.935 | 3.939 |
| 18 | 0.045 | 0.170 | 0.788 | 1.136 | 1.992 | 4.026 |
| 19 | 0.045 | 0.170 | 0.789 | 1.132 | 1.988 | 4.027 |
| 20 | 0.051 | 0.175 | 0.767 | 1.127 | 1.996 | 3.937 |

3.2.2 氧化铝剔除离群值后的单元平均值见表3-6，单位为质量百分数（%）。

表3-6 氧化铝的单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.709 | 1.602 | 4.082 | 6.049 | 8.026 |
| 2 | 0.715 | 1.617 | 4.123 | 6.079 | 8.128 |
| 3 | 0.712 | 1.645 | 4.110 | 6.001 | 8.051 |
| 4 | 0.733 | 1.651 | 4.067 | 5.803 | 7.896 |
| 5 | 0.675 | 1.659 | 4.026 | 5.761 | 7.789 |
| 6 | 0.716 | 1.639 | 4.105 | 5.902 | 8.053 |
| 7 | 0.708 | 1.616 | 4.088 | 5.911 | 8.072 |
| 8 | 0.712 | 1.623 | 4.143 | 6.049 | 8.085 |
| 9 | 0.698 | 1.648 | 4.089 | 6.008 | 8.074 |
| 10 |  |  | 4.159 | 6.024 | 8.130 |
| 11 | 0.708 | 1.668 | 4.211 | 6.036 | 8.215 |
| 12 | 0.679 | 1.619 | 4.067 | 6.024 | 8.033 |
| 13 | 0.698 |  | 4.101 | 5.945 | 7.961 |
| 14 | 0.704 | 1.635 | 4.112 | 6.087 | 8.116 |
| 15 | 0.680 | 1.584 |  | 5.832 | 7.763 |
| 16 | 0.699 | 1.648 | 4.044 | 5.898 | 7.979 |
| 17 | 0.692 | 1.641 | 4.047 | 5.872 | 7.935 |
| 18 | 0.719 | 1.629 | 4.132 | 6.025 | 8.090 |
| 19 | 0.718 | 1.628 | 4.133 | 6.025 | 8.091 |
| 20 | 0.716 | 1.646 | 4.036 | 5.812 | 7.871 |

**3.3标准差的统计**

3.3.1 铬标准差的统计

表3-7 铬标准差的统计

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1 | 0.0027 | 0.0084 | 0.0175 |  | 0.0291 | 0.0966 |
| 2 | 0.0023 | 0.0077 | 0.0073 | 0.0075 | 0.0118 | 0.0501 |
| 3 | 0.0021 | 0.0044 | 0.0169 | 0.0074 | 0.0222 | 0.0726 |
| 4 | 0.0037 | 0.0084 | 0.0220 | 0.0224 | 0.0289 | 0.0188 |
| 5 |  |  | 0.0157 | 0.0150 | 0.0358 | 0.0228 |
| 6 | 0.0017 | 0.0067 | 0.0119 | 0.0098 | 0.0131 | 0.0362 |
| 7 | 0.0015 | 0.0030 | 0.0069 | 0.0096 | 0.0281 | 0.0215 |
| 8 | 0.0020 | 0.0050 | 0.0168 | 0.0217 | 0.0187 | 0.0582 |
| 9 | 0.0015 | 0.0071 | 0.0057 | 0.0232 | 0.0205 | 0.0606 |
| 10 |  | 0.0112 | 0.0224 | 0.0220 | 0.1040 |  |
| 11 | 0.0028 | 0.0103 | 0.0167 | 0.0243 | 0.0529 |  |
| 12 | 0.0024 | 0.0035 | 0.0067 | 0.0061 | 0.0311 | 0.0330 |
| 13 | 0.0033 | 0.0068 | 0.0106 | 0.0069 | 0.0367 | 0.0422 |
| 14 | 0.0026 | 0.0065 | 0.0165 | 0.0139 | 0.0285 | 0.0600 |
| 15 | 0.0033 | 0.0059 | 0.0157 |  |  | 0.0346 |
| 16 | 0.0017 | 0.0069 | 0.0064 | 0.0112 | 0.0175 | 0.0300 |
| 17 | 0.0028 | 0.0077 | 0.0077 | 0.0062 | 0.0121 | 0.0166 |
| 18 | 0.0020 | 0.0059 | 0.0188 | 0.0136 | 0.0278 | 0.0612 |
| 19 | 0.0026 | 0.0078 | 0.0194 | 0.0210 | 0.0332 | 0.0613 |
| 20 | 0.0033 | 0.0023 | 0.0167 | 0.0158 | 0.0572 | 0.0991 |

3.3.2 氧化铝标准差的统计

表3-7 氧化铝标准差的统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.0143 | 0.0250 | 0.0383 | 0.1121 | 0.1157 |
| 2 | 0.0174 | 0.0224 | 0.0629 | 0.0535 | 0.0862 |
| 3 | 0.0203 | 0.0234 | 0.0684 | 0.0406 | 0.0846 |
| 4 | 0.0250 | 0.0119 | 0.0384 | 0.0275 | 0.0224 |
| 5 | 0.0218 | 0.0090 | 0.0456 | 0.0528 | 0.0626 |
| 6 | 0.0161 | 0.0071 | 0.0165 | 0.0482 | 0.0359 |
| 7 | 0.0108 | 0.0164 | 0.0355 | 0.0472 | 0.0772 |
| 8 | 0.0205 | 0.0273 | 0.0966 | 0.0680 | 0.1019 |
| 9 | 0.0189 | 0.0479 | 0.0948 | 0.0800 | 0.1512 |
| 10 |  |  | 0.0848 | 0.0854 | 0.1302 |
| 11 | 0.0256 | 0.0427 | 0.0696 | 0.0737 | 0.1394 |
| 12 | 0.0233 | 0.0348 | 0.0441 | 0.0827 | 0.0649 |
| 13 | 0.0239 |  | 0.0469 | 0.1093 | 0.0799 |
| 14 | 0.0165 | 0.0312 | 0.0568 | 0.0869 | 0.0865 |
| 15 | 0.0157 | 0.0201 |  | 0.0893 | 0.1203 |
| 16 | 0.0084 | 0.0217 | 0.0276 | 0.0411 | 0.0624 |
| 17 | 0.0145 | 0.0359 | 0.0267 | 0.0439 | 0.0519 |
| 18 | 0.0272 | 0.0190 | 0.0763 | 0.0841 | 0.0936 |
| 19 | 0.0251 | 0.0437 | 0.0790 | 0.0924 | 0.1106 |
| 20 | 0.0130 | 0.0213 | 0.0371 | 0.0813 | 0.0667 |

**3.4科克伦检验**

对n=7，p=12，科克伦检验临界值表中并未给出，但n=6，p=19，科克伦检验5%临界值为0.181，1%临界值为0.214。

铬：

对水平1，实验室4的s最大，检验统计量值=0.130

对水平2，实验室10的s最大，检验统计量值=0.137

对水平3，实验室10的s最大，检验统计量值=0.120

对水平4，实验室11的s最大，检验统计量值=0.141

对水平5，实验室10的s最大，检验统计量值=0.443>0.214

对水平6，实验室1的s最大，检验统计量值=0.0966

实验室10的水平5数据离群，剔除，再次进行柯克伦检验：

对水平5，实验室11的s最大，检验统计量值=0.206<0.214，表明没有离群值，所有数据参与后续计算。

氧化铝：

对水平1，实验室18的s最大，检验统计量值=0.104

对水平2，实验室9的s最大，检验统计量值=0.167

对水平3，实验室8的s最大，检验统计量值=0.140

对水平4，实验室1的s最大，检验统计量值=0.123

对水平5，实验室1的s最大，检验统计量值=0.135

均小于0.214，没有离群值，所有数据参与后续计算。

**3.5格拉布斯检验**

将格拉布斯检验应用于单元平均值，当p=19时，格拉布斯检验单个值上1%临界值为2.968，单个值上5%临界值为2.681；双值下1%临界值为0.3398，双值下5%临界值为0.4214。当p=18时，格拉布斯检验单个值上1%临界值为2.932，单个值上5%临界值为2.651；双值下1%临界值为0.3200，双值下5%临界值为0.4025。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cr | | | | | | | | | | | |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | | 水平3 | | 水平4 | | 水平5 | | 水平6 | |
| 单个低值 | 1.2368 | 1.6833 | | 2.0933 | | 1.7673 | | 2.6139 | | 2.2714 | |
| 单个高值 | 2.2231 | 1.8235 | | 1.1432 | | 2.3945 | | 1.7536 | | 1.4751 | |
| 两个低值 | 0.3822 | 0.5596 | | 0.7936 | | 0.5386 | | 0.6566 | | 0.7330 | |
| 两个高值 | 0.7372 | 0.6447 | | 0.5417 | | 0.5690 | | 0.3796 | | 0.3291 | |
| Al2O3 | | | | | | | | | | |
| 统计量 | 水平1 | | 水平2 | | 水平3 | | 水平4 | | 水平5 | |
| 单个低值 | 1.9027 | | 2.2909 | | 1.6867 | | 2.0951 | | 2.2763 | |
| 单个高值 | 1.8810 | | 1.6793 | | 2.4101 | | 1.2564 | | 1.6413 | |
| 两个低值 | 0.6677 | | 0.6491 | | 0.4870 | | 0.7734 | | 0.7425 | |
| 两个高值 | 0.5499 | | 0.4558 | | 0.7316 | | 0.5270 | | 0.3953 | |

结果表明：均满足要求。

**4、Sr、SR、R与r的计算**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cr | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均值 | 0.047 | 0.172 | 0.784 | 1.124 | 1.988 | 3.997 |
| T1 | 5.877529412 | 22.876 | 109.7747368 | 140.4485294 | 264.4261667 | 503.5627059 |
| T2 | 0.2787 | 3.9480 | 85.9136 | 157.9101 | 526.0897 | 2009.5558 |
| T3 | 126 | 133 | 140 | 125 | 133 | 126 |
| T4 | 882 | 931 | 980 | 869 | 931 | 882 |
| T5 | 0.0006995 | 0.0055439 | 0.0266710 | 0.0265150 | 0.1660034 | 0.3179064 |
| Sr2 | 0.0000065 | 0.0000486 | 0.0002223 | 0.0002501 | 0.0014562 | 0.0029436 |
| SL2 | 0.0000124 | 0.0000989 | 0.0000942 | 0.0008412 | 0.0013512 | 0.0030564 |
| SR2 | 0.0000189 | 0.0001475 | 0.0003165 | 0.0010913 | 0.0028074 | 0.0060000 |
| Sr | 0.0025450 | 0.0069736 | 0.0149083 | 0.0158159 | 0.0381598 | 0.0542547 |
| SR | 0.0043448 | 0.0121457 | 0.0177896 | 0.0330348 | 0.0529846 | 0.0774595 |
| r | 0.0072025 | 0.0197353 | 0.0421906 | 0.0477589 | 0.1079922 | 0.1535409 |
| R | 0.0122958 | 0.0343722 | 0.0503445 | 0.0934886 | 0.1499465 | 0.2192105 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Al2O3 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.704 | 1.632 | 4.102 | 5.965 | 8.026 |
| T1 | 93.65416667 | 204.0588235 | 545.5881667 | 829.1057368 | 1123.588421 |
| T2 | 66.0937 | 333.4297 | 2234.5669 | 4934.2735 | 9001.9772 |
| T3 | 133 | 125 | 133 | 139 | 140 |
| T4 | 931 | 869 | 931 | 967 | 980 |
| T5 | 0.0436845 | 0.0861431 | 0.4069589 | 0.6424711 | 1.0431159 |
| Sr2 | 0.000383 | 0.000805 | 0.003570 | 0.005399 | 0.008693 |
| SL2 | 0.000456 | 0.001000 | 0.003764 | 0.011365 | 0.013200 |
| SR2 | 0.000839 | 0.001805 | 0.007334 | 0.016764 | 0.021893 |
| Sr | 0.019575 | 0.028374 | 0.059748 | 0.073477 | 0.093234 |
| SR | 0.028969 | 0.042486 | 0.085638 | 0.129476 | 0.147962 |
| r | 0.055398 | 0.080298 | 0.169087 | 0.207941 | 0.263853 |
| R | 0.081982 | 0.120236 | 0.242355 | 0.366416 | 0.418731 |