**国家标准**

**《钨精矿化学分析方法 第12部分：**

**二氧化硅含量的测定**

**硅钼蓝分光光度法和重量法》**

**编制说明**

（送审稿）

**广东省科学院工业分析检测中心**

**二〇二二年十月**

**国家标准《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法》编制说明**

一、工作简况

（一）任务来源

根据2021年7月21日，国家标准化管理委员会《关于下达2021年推荐性国家标准修订计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委发〔2021〕19号）的要求，2021年10月25日~2021 年 10 月 28 日，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委组织召开了《钨精矿化学分析方法》共8个部分的国家标准修订任务落实会，来自广东省科学院工业分析检测中心、西安汉唐分析检测有限公司，紫金铜业有限公司，赣州华兴钨制品有限公司，金堆城钼业股份有限公司、赣州有色冶金研究所等单位的80余位代表参加了会议，会上对国家标准《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅量的测定硅钼蓝分光光度法和重量法》进行了任务落实，会议确定由广东省科学院工业分析检测中心负责起草该国家标准，项目计划编号：国标委发〔2021〕19号20211907-T-610，计划完成时间周期为18个月，并同时确定参与起草单位、部分样品提供单位和时间节点。该标准项目修订任务参与单位情况见表1。

表 1国家标准《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅含量的测定硅钼蓝分光光度法和重量法》任务落实情况

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **项目计划编号** | **项目计划名称** | **起草单位** | **第一验证单位** | **第二验证单位** |
| 国标委发  [2021]19 号  20211907-T-610 | 钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅量的测定硅钼蓝分光光度法 | 广东省科学院工业分析检测中心 | 赣州有色冶金研究所有  限公司 | 1.西安汉唐分析检测有限公司  2.国标（北京）检验认证有限公司  3.北矿检测技术有限公司  4.湖南柿竹园有色金属有限责任公司  5.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司  6.国合通用（青岛）测试评价有限公司  7.深圳市中金岭南有色金属股份有限公司  8.大冶有色设计研究院有限公司 |

（二）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1.主要参加单位情况

**广东省科学院工业分析检测中心**是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准300余项，发表专著5部，发表论文300余篇。在标准修订过程中，负责提出标准修订的试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助稀土标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

**赣州有色冶金研究所有限公司**是一验单位，公司前身赣研所正式成立于1952年，是新中国冶金系统最早成立的三个科研院所之一，现隶属于整合后的江西钨业控股集团有限公司，并承担江西钨业控股集团有限公司技术中心和博士后科研工作站运行和管理的工作职责。赣研所是一家集采矿、选矿、冶金、材料、环保、设备制造、自动化等多个专业，以有色金属、黑色金属和非金属为综合性研究主体，重点研发和推广钨、稀土、钽铌等有色金属资源采、选、冶、二次资源综合利用、节能环保、自动化新工艺、新技术和新设备以及非煤矿山工程设计、节能评估、安全检测、职业卫生以及有色金属产品分析检测、咨询等服务的综合性科研院所。在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行了验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文件提出修改意见。

**北矿检测技术有限公司**为一验单位，公司同时拥有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、国家工信部质量控制与技术评价实验室、国家工信部产业技术公共服务平台等4个国家级平台，北京市金属矿产资源评价与分析检测重点实验室，中关村开放实验室，北京材料分析测试服务联盟副理事长单位。在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行了验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文件提出修改意见。

**西安汉唐分析检测有限公司**是二验单位，公司是西北有色金属研究院下属专业从事测试计量技术服务的第三方独立法人机构，经营范围包括材料检测；新材料研制与检测；陶瓷材料、矿产品检测；检测标准样品生产与销售；试样加工；计量校准；环境检测；材料失效分析；检测技术的技术研发；系统内部员工培训、实验室建设规划与技术咨询。该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据。

**国标（北京）检验认证有限公司**是二验单位，公司是我国有色金属领域权威的第三方检测机构，运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，先后承担了国家科技支撑计划、国家863计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目40余项；曾获国家科技进步奖6项，国家发明奖3项，省部级科技进步一等奖10项，二、三等奖107项。在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行了验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文件提出修改意见。

**中国有色桂林矿产地质研究院有限公司**是二验单位，公司现为中国有色矿业集团有限公司全资子公司，下设矿产地质研究所、资源环境研究所、资源综合利用所、有色金属矿产地质测试中心和“国家特种矿物材料工程技术研究中心”等研究开发机构,拥有地质勘查、矿权经营与矿业开发、超硬材料研发及制品、资源环境工程公司、矿产品贸易等10余家全资子公司。承担国家、省部级科研项目、技术开发与技术服务等任务。该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据。

**国合通用（青岛）测试评价有限公司**是二验单位，公司（以下简称“国合青岛”）运营着国家新材料测试评价平台-主中心青岛实验室，重点面向新材料行业领域提供测试评价服务与技术标准研究。国合青岛具有CMA、CNAS与Nadcap资质，面向航空航天、轨道交通、风电核电、工业润滑、船舶等行业领域，提供化学成分分析、力学性能测试、组织结构分析、无损探伤检测、工业润滑监测、失效分析等测试评价服务，满足各类新材料产品研发、生产、应用需要。该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了电感耦合等离子体发射光谱法的精密度数据。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX。

其中广东省科学院工业分析检测中心负责样品的收集和分发，完成了分析方法研究工作，撰写了标准文稿、编制说明和研究报告。赣州有色冶金研究所有限公司 、北矿检测技术有限公司负责对研究报告中条件实验进行了验证，并提供了实验样本的精密度数据。西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司 、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 、大冶有色设计研究院有限公司提供实验样本的精密度数据，并对标准文稿等提出相应的修改意见。

2.主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表2。

表2 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| **起草人** | **工作职责** |
| XXX | 全面负责方法的起草，各阶段工作协调，标准文本、编制说明的编写，试剂材料准备，以及项目组织协调。 |
| XXX | 完成方法的实验，研究报告的撰写、数据处理，意见汇总、沟通联络。 |
| XXX | 完成统一样品制备，标准文本修改，组织协调。 |
| XXX、XXX | 作为一验，对方法的条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| XXX | 作为二验，提供了方法的精密度数据。 |

（三）主要工作过程

本标准主要工作过程如下

——2019年11月，编写国标起草标准项目建议书和可行性报告。

——2019年11月，向全国有色金属标准化技术委员会提出立项申请。

——2021年7月，获得国标委的批复，项目计划编号：国标委发 [2021]19 号 20211907-T-610

。

——2021年9月至，负责起草单位确定参与起草人员、准备统一样品及试验相关材料。

——2021年10月，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委组织召开了《钨精矿化学分析方法》等共8个部分的国家标准修订任务落实会，广东省科学院工业分析检测中心、赣州有色冶金研究所有限公司 、西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司 、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司 、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 、大冶有色设计研究院有限公司一共10家单位参与起草验证。

2021年11月-2022年5月，广东省科学院工业分析检测中心组建《钨精矿化学分析方法第12部分：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法》标准编制小组，收集合适的试验样品，进行方法试验并于6月中旬完成所有试验工作。并将样品和方法研究报告邮寄给验证单位进行验证工作。

2022年5月30-31日，有色标委会召开标准网络讨论会，会上各位专家经过认真细致的讨论，有专家提出电硅钼蓝分光光度法和重量法中钨基体影响问题，建议详实进行分离钨基体的试验。建议增加一家一验单位。

截止2022年8月，各验证单位陆续完成验证试验，并将验证报告返回至起草单位。

2022年8月，标准编制组对验证单位意见和数据进行汇总处理，对讨论稿进一步完善，形成《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅含量的测定硅钼蓝分光光度法和重量法》征求意见稿

编制组通过中国有色金属标准质量信息网上公开、会议、发函等形式对《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅含量的测定硅钼蓝分光光度法和重量法》（征求意见稿）征询意见。

2022年8月19日《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅含量的测定硅钼蓝分光光度法和重量法》在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

2022年8月24日~26日在湖北宜昌召开全国有色金属标准工作会议，会上对《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅含量的测定硅钼蓝分光光度法和重量法》（征求意见稿）进行意见征询。会上湖南柿竹园、西安汉唐、国标（北京）等单位的30余位专家代表对本标准征求意见稿、编制说明等进行了细致的讨论，并提出修改意见。

征求意见阶段通过邮件等方式向18家相关单位发送《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅含量的测定硅钼蓝分光光度法和重量法》（征求意见稿），收到回函18家，回函并有建议或意见的单位3家，详见《征求意见稿 意见汇总处理表》。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据征求到的专家意见对征求意见稿进行修改完善，于2022年10月形成了《钨精矿化学分析方法 第12部分：二氧化硅含量的测定硅钼蓝分光光度法和重量法》（送审稿）。

统一样品和项目时间进度计划如下：

本系列标准修订所需统一样品由赣研所公司、江钨集团下属企业、湖南柿竹园公司、章源钨业、洛阳栾川钼业、江西漂塘钨业、

赣州华兴钨制品公司共同协助提供。

1）2021 年 12 月 15 日前-主起草单位完成统一样品准备、试验准备工作；

2）2022 年 3 月 31 日前，主起草单位实验报告，并将试验报告和样品发给各验证单位；

3）2022 年 5 月 31 日前，验证单位完成验证工作，将验证报告返回给主起草单位；主起草单位进行数据统计，形成标准征求意见

稿。

4）2022 年 7 月 15 日前-召开标准预审会（具体时间根据标委会安排）；

5）2022 年 8 月 15 日前，根据预审会意见和征求意见，进行补充实验，完善标准文本，形成送审稿。

6）2022 年 11 月 30 日前-召开标准审定会（具体时间根据标委会安排）。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

本标准为修订标准，原国家标准GB/T 6150.12-2008《钨精矿化学分析方法 二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法》从2008年发布至今已运行10余年，对钨精矿行业起到了积极的作用，但随着近年来原生钨精矿产量减少，人工合成白钨精矿和钼精矿生产过程中副产品高磷高钼钨精矿产量逐年增加，导致钨精矿化学成分发生了较大的变化。特别是高磷高钼钨精矿由于磷元素存在导致在酸性条件下三氧化钨沉淀率下降，原标准中采用的检测方法硅钼蓝分光光度法试料以焦硫酸钾熔融，用草酸一盐酸混合溶液浸取，大部分杂质进入溶液而与二氧化硅分离，但分离的溶液中硅也有少量溶解而损失，这可能对低含量二氧化硅的测试结果影响较大，重量法测试白钨矿采用焦硫酸钾熔融，用先氨水浸取后再用草酸一盐酸溶液浸取，大部分杂质进入溶液而与二氧化硅分离，但是少量草酸钙沉淀也可能夹杂在二氧化硅中，致使测定结果出现偏差，这一分离步骤不易掌握，在多年使用过程中诸多单位反映测试结果不稳定，甚至存在一定差异，原方法存在一定缺陷，不能满足该类产品的检测要求。本项目拟对GB/T 6150.12-2008《钨精矿化学分析方法 二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法》标准进行修订。修订的主要工作为硅钼蓝分光光度法：主要对样品的溶解方式进行技术调整，“试料在磷酸存在下用盐酸、硝酸溶解，加入高氯酸冒烟使硅沉淀与钨分离，用氢氧化钠熔解沉淀，用硫酸浸取，加入高锰酸钾氧化沉淀中夹杂的钨成钨酸，过滤后使硅进入溶液与钨进一步分离，过滤后使硅进入溶液与钨分离；修改了“硅钼兰分光光度法”的硅钼黄的还原显色条件，由加入草酸一硫酸一抗坏血酸混合溶液修改为加入草酸消除磷、砷等元素的于扰，用硫酸亚铁铵将硅钼黄还原为硅钼蓝，以缩短还原等待时间；扩大检测范围，由测定范围：0.50%～3.00 %修改为0.50%～10.00 %”，简化试验流程，节省试剂，提高效率。可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系。

本标准确定的方法原理为：试料在磷酸存在下用盐酸、硝酸溶解，加入高氯酸冒烟使硅沉淀与钨分离，用氢氧化钠熔解沉淀，用硫酸浸取，加入高锰酸钾氧化沉淀中夹杂的钨成钨酸，过滤后使硅进入溶液与钨进一步分离，然后在稀硫酸介质中使硅与钼酸铵形成硅钼黄杂多酸，加入草酸消除磷、砷等元素的干扰，用硫酸亚铁铵将硅钼黄还原为硅钼蓝，于分光光度计波长660 nm处测量其吸光度。

（二）主要试验和验证情况分析

硅钼蓝分光光度法

1. 样品的溶解

1.1 分解实验

在盐酸中白钨矿能够迅速分解，而黑钨矿则分解较为缓慢，只有用浓酸长时间缓慢加热处理研细的试料，方能得到有效的分解，试验分别称取1#样品0.5g，3#和5#样品0.25g，加入5 mL磷酸，分别加入不同量的盐酸和硝酸进行实验，于低温电炉加热，不时摇动烧杯，保持微沸约20min，观察样品溶解的现象，实验结果表明，盐酸用量增加，试料分解效果越好，考虑到试验后续还要加高氯酸，对样品也具有溶解作用，综合考虑：盐酸用量为40 mL，硝酸3 mL保持微沸约20min以上为宜。

1.2 高氯酸冒烟试验

加入高氯酸对样品溶解起到一定作用，冒烟时试料中被溶解的硅脱水生成硅酸而沉淀析出，过虑后可使沉淀形式的硅与磷酸络合的钨分离，试验分别称取5#样品0.25g，按试验方法进行，冒烟后观察样品溶解的现象和硅的沉淀析出情况，实验结果表明，冒烟时间太短，溶解的硅沉淀析出不明显，冒烟时间过长，甚至将要磷酸冒烟时会析出难以溶解的焦磷酸盐，综合考虑冒高氯酸烟约10min为宜。

1.3沉淀熔解熔剂和熔解时间试验

试验方法产生的沉淀既有酸未分解的硅和试料，也有脱水析出的硅，钨矿中二氧化硅的测定常用的熔剂有碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、过氧化钠、碳酸钠-过氧化钠、氢氧化钠-过氧化钠等。由于碳酸盐熔点高，一般需900℃方能使硅矿物熔解，过氧化钠分解效率较高，但仅使用此试剂时对坩埚腐蚀性较大，因此常采用氢氧化钠-过氧化钠（4：1）等熔解试样。

称取1#试样0.5g和4#试样0.25g，按试验方法进行，将沉淀和滤纸灰化后分别加入5g氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钠-过氧化钠（4：1）、碳酸钠-过氧化钠以下按照分析方法进行。结果见表1。

表1 样品溶解熔剂试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 熔剂 | 5g氢氧化钠 | 5g氢氧化钾 | 5g氢氧化钠-过氧化钠（4：1） | 5g碳酸钠-过氧化钠（2：3） |
| 1# | 750℃暗红后约12min试料熔解完全 | 750℃暗红后约15min试料熔解完全 | 750℃暗红后约8min试料熔解完全 | 900℃暗红后约5min试料熔解完全 |
| 4# | 750℃暗红后约12min试料熔解完全 | 750℃暗红后约16min试料熔解完全 | 750℃暗红后约8min试料熔解完全 | 900℃暗红后约5min试料熔解完全 |

从表1可以看出上述熔剂在一定时间均可将试料分解完全，氢氧化钾是片状不好与试料混匀，碳酸钠-过氧化钠（2：3）、氢氧化钠-过氧化钠（4：1）对坩埚有一定的腐蚀，使镍进入测试液，产生一定空白，综合考虑采用5g氢氧化钠暗红后约15min熔解试料。

1.4 高锰酸钾溶液加入量

滴加高锰酸钾溶液氧化使硅酸离子全部转化成正硅酸离子，高锰酸钾溶液加入量不够，氧化不完全硅酸离子不能全部转化成正硅酸离子，会使测试结果偏低，分别称取3#试样0.25g，以下按分析方法进行。结果见表2。

表2 高锰酸钾溶液加入量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 高锰酸钾溶液过量体积*V*/mL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Si质量分数*%* | 3.36 | 3.58 | 3.54 | 3.59 | 3.60 |

由表2可知，试验加人高锰酸钾溶液至生成二氧化锰沉淀后过量2 mL。

2. 测定波长的选择

在钼蓝分光光度法测定硅时波长大多采用650nm～810nm。 用200.00ug二氧化硅进行显色，在400nm到810nm波长处进行扫描。在这个范围中随着波长的增加吸光度值也在增加。由于本方法测定上限较高，结合文献综合考虑本方法选择660nm为测定波长。

3. 显色条件的选择

3.1 显色酸度的选择

在200.00μg二氧化硅中分别加入不同量的硫酸（1+9），以下按分析方法进行，结果见表3。

表3 H2SO4(1+9)用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| H2SO4(1+9)加入体积/mL | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
| 吸光度 | 0.260 | 0.279 | 0.285 | 0.276 | 0.257 |

从表3可以看出，加入2mL硫酸（1+9）结果最佳。

3.2 钼酸铵用量的选择

分别移取500ug二氧化硅标准溶液，以下按分析方法进行，分别加入不同量的钼酸铵溶液（100 g/L），进行测定。结果见表4。

表4 钼酸铵用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钼酸铵溶液体积 V/mL | 2 | 3 | 5 | 10 | 15 |
| 吸光度 | 0.686 | 0.702 | 0.707 | 0.603 | 0.517 |

从表4可以看出，加入5 mL以上钼酸铵溶液（100 g/L），显色完全，综合考虑本方法选择5 mL。

3.3 加入钼酸铵溶液后放置时间的选择

在200.00μg二氧化硅中加入加人1滴对硝基苯酚溶液（1.2.19），用氨水（1.2.12）和硫酸（1.2.13）调至溶液黄色恰好褪去，加2mL硫酸（1.2..12）、加8 mL乙醇（1.2.6）、 5 mL钼酸铵溶液（1.2.14），放置不同的时间；以下按分析方法进行测定。结果见表5。

表5 加入钼酸铵溶液后放置时间试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 加入钼酸铵溶液后放置时间 *t*/min | | | |
| 5 | 10 | 20 | 30 |
| 吸光度 | 0.261 | 0.284 | 0.287 | 0.285 |

从表5可以看出，加入钼酸铵溶液（100g/L）后放置10 min后，显色均完全。综合考虑本方法选择15 min。

3.4 还原剂用量的选择

分别移取500ug二氧化硅标准溶液，以下按分析方法进行，分别加入不同量的硫酸亚铁铵溶液（60 g/L），进行测定。结果见表6。

表6 还原剂用量试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸亚铁铵溶液体积 V/mL | 1 | 3 | 5 | 10 |
| 吸光度 | 0.658 | 0.697 | 0.701 | 0.697 |

从表6可以看出，加入5mL以上硫酸亚铁铵溶液（60 g/L），还原均完全。综合考虑本方法选择5mL。

3.5 加入还原剂后放置时间的选择

分别移取200.00μg二氧化硅于100mL容量瓶中，加20 mL水，人1滴对硝基苯酚溶液（1.2.19），以下按分析方法进行，显色后放置不同时间测定溶液吸光度，结果见表7。

表7 加入还原剂后放置时间试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入还原剂后放置时间 *t*/min | 5 | 10 | 20 | 30 |
| 吸光度 | 0.281 | 0.284 | 0.286 | 0.284 |

从表7可以看出，加入还原剂后放置10 min以上，结果均可。综合考虑本方法选择放置20 min后进行比色测定。

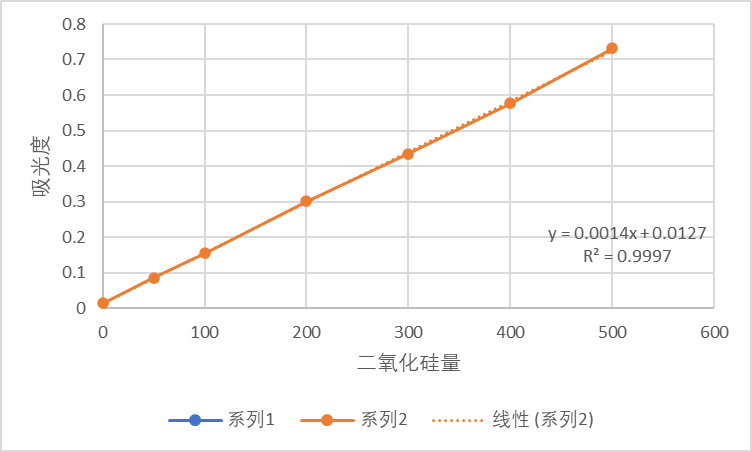
4. 标准曲线的绘制

分别移取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、二氧化硅标准溶液（1.2.18）于一组100 mL容量瓶中，加20 mL水，按实验操作方法进行标准曲线的绘制，曲线的相关系数大于0.999，能满足分析测定的需要。

表8 标准曲线标准与吸光值的关系

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 移取二氧化硅量/μg | 0 | 50.00 | 100.00 | 200.00 | 300.00 | 400.00 | 500.00 |
| 吸光值 | 0.013 | 0.086 | 0.154 | 0.301 | 0.434 | 0.577 | 0.731 |
| 相关系数：0.9999 波长660 nm 1 cm 比色皿 | | | | | | | |

图1 标准曲线标准与吸光值的关系



5. 溶液中共存离子的影响

在自然界中钨精矿主要赋存状态为钨锰铁的钨酸钙矿，除主体元素钨、锰、铁、钙外，还共存有少量锡、钼、铋、铜、铅、锌、锑、磷、砷等元素，钨已经大部分分离，根据这些离子在溶液中的含量，在200.0μg二氧化硅中加入300ugWO3，5mg Mn，2 mg Fe，1 mg Ca，100ug的锡、钼、铋、铜、铅、锌、锑，20ug的磷、砷，按照分析方法进行测定，结果显示对测定没有影响。

6. 精密度

按照分析方法对5个试样独立进行11次试验，测定其结果见表9。

表9 精密度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定次数 | SiO2质量分数 w/% | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.82 | 1.84 | 3.35 | 5.72 | 8.01 |
| 2 | 0.89 | 1.86 | 3.66 | 6.07 | 7.72 |
| 3 | 0.87 | 1.88 | 3.42 | 5.86 | 7.78 |
| 4 | 0.88 | 1.86 | 3.39 | 6.08 | 7.87 |
| 5 | 0.93 | 1.73 | 3.70 | 6.03 | 7.94 |
| 6 | 0.88 | 1.86 | 3.57 | 5.92 | 7.96 |
| 7 | 0.84 | 1.97 | 3.68 | 5.88 | 7.86 |
| 8 | 0.87 | 1.74 | 3.45 | 5.94 | 7.69 |
| 9 | 0.91 | 1.79 | 3.59 | 5.85 | 7.66 |
| 10 | 0.88 | 1.87 | 3.63 | 6.08 | 7.95 |
| 11 | 0.90 | 1.95 | 3.52 | 5.90 | 7.87 |
| 平均值/% | 0.88 | 1.85 | 3.54 | 5.93 | 7.85 |
| 标准偏差（SD） | 0.031 | 0.075 | 0.12 | 0.11 | 0.12 |
| RSD/% | 3.52 | 4.505 | 3.39 | 1.86 | 1.53 |

8. 加标回收率

分别称取4#样品0.2500g（精确至0.0001g），准确称取加入适量的基准二氧化硅，按分析方法进行操作，测定的结果见表10。

从表10中可以看出回收率在93%-105%之间，满足测定的要求。

表10 回收率

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样  编号 | 含量(%) | 加入量 (mg） | 测得总量（mg） | 回收率（%） |
| 4# | 5.93 | 10 | 24.43 | 96.1 |
| 10 | 25.08 | 102.6 |
| 15 | 30.06 | 101.6 |
| 15 | 28.91 | 93.9 |

结论

通过实验，试料在磷酸存在下用盐酸、硝酸溶解，加入高氯酸冒烟使硅沉淀与钨分离，用氢氧化钠熔解沉淀，用硫酸浸取，加入高锰酸钾氧化沉淀中夹杂的钨成钨酸，过滤后使硅进入溶液与钨进一步分离，然后在稀硫酸介质中采用硅钼蓝分光光度法测定钨精矿中二氧化硅是可行的。

方法2重量法

本次修订没有对本方法进行关键技术性修订，测定范围（质量分数）：＞3.00%~10.00%。。因此只重新考察了方法的精密度，数据见下表11。

表11 精密度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定次数 | SiO2质量分数 w/% | | |
| 3# | 4# | 5# |
| 1 | 3.31 | 5.72 | 7.91 |
| 2 | 3.56 | 5.81 | 7.62 |
| 3 | 3.47 | 5.96 | 7.73 |
| 4 | 3.49 | 5.84 | 7.83 |
| 5 | 3.40 | 5.8 | 7.74 |
| 6 | 3.60 | 6.01 | 7.62 |
| 7 | 3.63 | 5.77 | 8.01 |
| 8 | 3.52 | 5.97 | 8.06 |
| 9 | 3.66 | 5.89 | 7.66 |
| 10 | 3.57 | 6.11 | 7.84 |
| 11 | 3.49 | 5.79 | 7.63 |
| 平均值/% | 3.52 | 5.88 | 7.79 |
| 标准偏差（SD） | 0.098 | 0.12 | 0.16 |
| RSD/% | 2.78 | 2.04 | 2.06 |

9验证情况

在标准验证过程中，除文字上的修改，各验证单位提出意见如下：

赣州有色冶金研究所有限公司：

1. 试验报告中部分试剂编号有错误。采纳。

2. 方法1标准曲线的绘制和材料编号对应不上本报告这点没有修改只是用黄色字体标注出来了。加标回收率表存在错别字，原报告中没得总量（mg），因为测得总量（mg）。采纳，系输入时漏写。

3. 方法1建议加入还原剂后的显色可以放置在有空调温度比较恒定的环境中显色。未采纳。因为温度高会使显色更快更完全，样品溶液与标准曲线溶液一至即可

西安汉唐分析检测有限公司

4. 方法1钼酸铵用量的选择用2-3 mL。采纳。钼酸铵溶液浓度本应是80 g/L。

国标（北京）检验认证有限公司

5. 方法1用盐酸、高氯酸等有强腐蚀性和强氧化性的试剂，操作时应按照规定佩戴防护用品，避免接触皮肤和衣物；样品的预处理过程应在通风橱中进行操作。标准首页应有警告。采纳。

国合通用（青岛）测试评价有限公司

6. 二氧化硅贮存溶液可以增加市售有证标准物质。采纳。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

7. 方法1加入20毫升高氯酸，溶液体积大，冒烟时间长，是否可以考虑减少加入高氯酸的量。不采纳。因为减少加入高氯酸的量会导致二氧化硅沉淀更不完全，增大了损失量。

8. 测量其吸光度，另外做一组不加硫酸亚铁铵的样品，采用扣除背景的方式，从工作曲线上查出相应的二氧化硅质量。不采纳。因为样品是用镍坩埚熔融，会有少许镍进入待溶液，镍离子本身显蓝色，所以要以空白为参比扣除。

方法1减少钼酸铵溶液用量。采纳。

1. 精密度的确定依据

本标准精密度的确定依据国家标准《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GBT 6379.2-2004）规定的统计分析进行，各方法的具体统计分析见附录。

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

本标准为国家标准《钨精矿化学分析方法 硅量的测定》的修订项目，修订后的分析方法，弥补了原标准的不足，提高了检测效率，有效拓宽了检测方法的上限，具有操作简单、测定结果精密度好、结果准确的优点，可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系，促进钨行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨精矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，本文件与国内外现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。本标准未采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准或国外先进标准。

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

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准和强制性国家标准无冲突。本标准与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准性质的建议说明

本标准为方法标准，不是通用性的安全规范或标准，仅是在涉及到的内容上引用相关的安全规范或标准作为本标准的规定，不属安全性标准。根据标准化法和有关规定，建议本标准的性质为推荐性国家标准。

1. 贯彻标准的要求和措施建议

本标适用于钨精矿中二氧化硅量的测定，采用的检测设备为分光光度计和分析天平等。该设备目前在各高校院所、企事业单位均具最基本的配制。建议钨精矿产品的生产单位及各检测机构积极组织本标准的学习与宣贯，并向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。标准使用过程中出现疑问，标准的起草单位有义务进行必要的解释，可通过网络会议、讲座等形式进行标准内容的讲解。建议标准发布6个月后实施。同时，标准要与时俱进，标准颁布实施后要定期进行复审，必要时启动修订程序。

十一、废止现行相关标准的建议

在本标准发布实施之日起，代替GB/T 6150.12-2008《钨精矿化学分析方法第12部分：二氧化硅量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法》。

十二、其他应予说明的事项

无。

附 录 A

精密度试验原始数据

A.1 硅钼蓝分光光度法精密度数据是在2022年由10家实验室对二氧化硅含量的5个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的二氧化硅含量在重复性条件下独立测定11次。测量的原始数据见表A.1。

表A.1 精密度试验原始数据（硅钼蓝分光光度法）

| 实验室 | 测定数 | 不同水平下二氧化硅的质量分数/%，（n=11） | | | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | | 水平3 | | | | 水平4 | | 水平5 |
| 1 | 1 | 0.82 | 1.84 | | 3.35 | | | | 5.72 | | 8.01 |
| 2 | 0.89 | 1.86 | | 3.66 | | | | 6.07 | | 7.72 |
| 3 | 0.87 | 1.88 | | 3.42 | | | | 5.86 | | 7.78 |
| 4 | 0.88 | 1.86 | | 3.39 | | | | 6.08 | | 7.87 |
| 5 | 0.93 | 1.73 | | 3.70 | | | | 6.03 | | 7.94 |
| 6 | 0.88 | 1.86 | | 3.57 | | | | 5.92 | | 7.96 |
| 7 | 0.84 | 1.97 | | 3.68 | | | | 5.88 | | 7.86 |
| 8 | 0.87 | 1.74 | | 3.45 | | | | 5.94 | | 7.69 |
| 9 | 0.91 | 1.79 | | 3.59 | | | | 5.85 | | 7.66 |
| 10 | 0.88 | 1.87 | | 3.63 | | | | 6.08 | | 7.95 |
| 11 | 0.90 | 1.95 | | 3.52 | | | | 5.90 | | 7.87 |
| 2 | 1 | 0.94 | 1.83 | | 3.50 | | | | 5.92 | | 7.92 |
| 2 | 0.88 | 1.96 | | 3.46 | | | | 6.07 | | 7.82 |
| 3 | 0.87 | 1.85 | | 3.51 | | | | 5.96 | | 7.78 |
| 4 | 0.95 | 1.76 | | 3.49 | | | | 6.18 | | 7.89 |
| 5 | 0.82 | 1.89 | | 3.71 | | | | 6.13 | | 7.94 |
| 6 | 0.90 | 1.76 | | 3.67 | | | | 5.92 | | 7.96 |
| 7 | 0.92 | 1.95 | | 3.68 | | | | 5.98 | | 8.16 |
| 8 | 0.90 | 1.84 | | 3.55 | | | | 6.19 | | 8.09 |
| 9 | 0.91 | 1.89 | | 3.59 | | | | 5.95 | | 7.86 |
| 10 | 0.88 | 1.92 | | 3.73 | | | | 6.18 | | 8.25 |
| 11 | 0.91 | 1.99 | | 3.82 | | | | 5.86 | | 8.07 |
| 3 | 1 | 0.84 | 1.88 | | 3.44 | | | | 6.03 | | 7.84 |
| 2 | 0.91 | 1.95 | | 3.68 | | | | 5.79 | | 7.64 |
| 3 | 0.87 | 1.98 | | 3.57 | | | | 5.77 | | 7.86 |
| 4 | 1.04 | | 1.91 | | 3.44 | 5.66 | | | 7.97 | |
| 5 | 0.91 | | 1.87 | | 3.27 | 6.05 | | | 7.76 | |
| 6 | 1.03 | | 1.76 | | 3.40 | 5.80 | | | 7.97 | |
| 7 | 1.00 | | 1.92 | | 3.60 | 5.84 | | | 7.87 | |
| 8 | 0.85 | | 1.88 | | 3.50 | 5.74 | | | 7.88 | |
| 9 | 0.91 | | 1.95 | | 3.61 | 5.80 | | | 7.97 | |
| 10 | 0.92 | | 2.01 | | 3.48 | 5.91 | | | 7.85 | |
| 11 | 1.03 | | 1.85 | | 3.57 | 6.01 | | | 7.98 | |
| 4 | 1 | 0.87 | | 1.82 | | 3.24 | 5.92 | | | 7.86 | |
| 2 | 0.79 | | 1.72 | | 3.84 | 5.84 | | | 7.23 | |
| 3 | 0.85 | | 1.92 | | 3.62 | 5.73 | | | 7.65 | |
| 4 | 0.91 | | 1.76 | | 3.51 | 5.65 | | | 7.43 | |
| 5 | 0.85 | | 1.88 | | 3.72 | 6.12 | | | 7.93 | |
| 6 | 0.78 | | 1.70 | | 3.48 | 5.38 | | | 7.56 | |
| 7 | 0.89 | | 1.75 | | 3.67 | 5.46 | | | 7.88 | |
| 8 | 0.90 | | 1.94 | | 3.52 | 6.08 | | | 7.95 | |
| 9 | 0.84 | | 1.90 | | 3.35 | 5.33 | | | 7.62 | |
| 10 | 0.82 | | 1.71 | | 3.59 | 5.85 | | | 7.74 | |
| 11 | 0.78 | | 1.83 | | 3.27 | 5.66 | | | 7.82 | |
| 5 | 1 | 0.79 | | 1.79 | | 3.70 | 5.98 | | | 7.55 | |
| 2 | 0.87 | | 1.92 | | 3.85 | 6.10 | | | 7.63 | |
| 3 | 0.83 | | 1.96 | | 3.81 | 5.89 | | | 7.76 | |
| 4 | 0.83 | | 1.81 | | 3.54 | 6.10 | | | 7.84 | |
| 5 | 0.87 | | 1.72 | | 3.86 | 6.08 | | | 7.79 | |
| 6 | 0.80 | | 1.90 | | 3.83 | 5.99 | | | 7.84 | |
| 7 | 0.89 | | 1.91 | | 3.62 | 5.91 | | | 7.75 | |
| 8 | 0.79 | | 1.91 | | 3.53 | 5.78 | | | 7.60 | |
| 9 | 0.84 | | 1.86 | | 3.66 | 5.84 | | | 7.67 | |
| 10 | 0.81 | | 1.87 | | 3.56 | 6.09 | | | 7.79 | |
| 11 | 0.80 | | 2.00 | | 3.53 | 6.10 | | | 7.54 | |
| 6 | 1 | 0.87 | | 1.96 | | 3.56 | 5.96 | | | 7.79 | |
| 2 | 0.88 | | 1.83 | | 3.52 | 5.84 | | | 7.83 | |
| 3 | 0.82 | | 1.86 | | 3.62 | 5.86 | | | 7.96 | |
| 4 | 0.86 | | 1.87 | | 3.54 | 5.93 | | | 7.78 | |
| 5 | 0.91 | | 1.92 | | 3.59 | 5.89 | | | 7.94 | |
| 6 | 0.90 | | 1.93 | | 3.51 | 5.83 | | | 7.92 | |
| 7 | 0.89 | | 1.82 | | 3.62 | | 5.92 | | | 7.86 |
| 8 | 0.87 | | 1.86 | | 3.56 | | 5.93 | | | 8.01 |
| 9 | 0.91 | | 1.95 | | 3.49 | | 5.94 | | | 7.75 |
| 10 | 0.85 | | 1.91 | | 3.48 | | 5.82 | | | 7.92 |
| 11 | 0.84 | | 1.83 | | 3.50 | | 5.86 | | | 7.92 |
| 7 | 1 | 0.82 | | 1.78 | | 3.34 | | 5.89 | | | 8.06 |
| 2 | 0.85 | | 1.86 | | 3.48 | | 5.99 | | | 8.03 |
| 3 | 0.87 | | 1.95 | | 3.53 | | 5.72 | | | 8.01 |
| 4 | 0.90 | | 1.85 | | 3.68 | | 5.86 | | | 7.89 |
| 5 | 0.87 | | 1.97 | | 3.42 | | 5.71 | | | 7.69 |
| 6 | 0.83 | | 1.83 | | 3.48 | | 5.88 | | | 7.99 |
| 7 | 0.92 | | 1.87 | | 3.39 | | 5.96 | | | 8.03 |
| 8 | 0.91 | | 1.82 | | 3.46 | | 5.71 | | | 7.78 |
| 9 | 0.87 | | 1.96 | | 3.42 | | 5.87 | | | 7.92 |
| 10 | 0.89 | | 1.88 | | 3.52 | | 6.06 | | | 8.00 |
| 11 | 0.83 | | 1.80 | | 3.72 | | 5.77 | | | 7.71 |
| 8 | 1 | 0.820 | | 1.821 | | 3.523 | | 5.886 | | | 8.046 |
| 2 | 0.880 | | 1.804 | | 3.537 | | 5.735 | | | 8.078 |
| 3 | 0.828 | | 1.750 | | 3.567 | | 5.751 | | | 7.950 |
| 4 | 0.835 | | 1.814 | | 3.562 | | 5.966 | | | 8.168 |
| 5 | 0.834 | | 1.816 | | 3.549 | | 5.952 | | | 8.148 |
| 6 | 0.900 | | 1.860 | | 3.594 | | 5.922 | | | 8.303 |
| 7 | 0.860 | | 1.760 | | 3.648 | | 5.847 | | | 8.132 |
| 8 | 0.838 | | 1.880 | | 3.629 | | 6.066 | | | 8.250 |
| 9 | 0.870 | | 1.827 | | 3.682 | | 6.014 | | | 8.304 |
| 10 | 0.890 | | 1.770 | | 3.595 | | 5.695 | | | 8.064 |
| 11 | 0.853 | | 1.794 | | 3.715 | | 5.889 | | | 8.132 |
| 9 | 1 | 0.882 | | 1.904 | | 3.524 | | 5.766 | | | 7.771 |
| 2 | 0.923 | | 1.888 | | 3.498 | | 5.747 | | | 7.695 |
| 3 | 0.931 | | 1.931 | | 3.556 | | 5.739 | | | 7.789 |
| 4 | 0.958 | | 1.870 | | 3.562 | | 5.813 | | | 7.847 |
| 5 | 0.946 | | 1.900 | | 3.587 | | 5.874 | | | 7.830 |
| 6 | 0.900 | | 1.927 | | 3.488 | | 5.761 | | | 7.740 |
| 7 | 0.938 | | 1.933 | | 3.531 | | 5.800 | | | 7.785 |
| 8 | 0.954 | | 1.885 | | 3.535 | | 5.679 | | | 7.820 |
| 9 | 0.900 | | 1.912 | | 3.514 | | 5.754 | | | 7.807 |
| 10 | 0.894 | | 1.925 | | 3.553 | | 5.731 | | | 7.783 |
| 11 | 0.923 | | 1.88 | | 3.60 | | 5.70 | | | 7.75 |
| 10 | 1 | 0.85 | | 1.74 | | 3.24 | | 5.58 | | | 7.52 |
| 2 | 0.89 | | 1.82 | | 3.31 | | 5.82 | | | 7.64 |
| 3 | 0.87 | | 1.83 | | 3.34 | | 5.71 | | | 7.66 |
| 4 | 0.91 | | 1.90 | | 3.55 | | 5.68 | | | 7.58 |
| 5 | 0.87 | | 1.90 | | 3.41 | | 5.76 | | | 7.70 |
| 6 | 0.94 | | 1.90 | | 3.28 | | 5.62 | | | 7.69 |
| 7 | 0.85 | | 1.93 | | 3.46 | | 5.70 | | | 7.57 |
| 8 | 0.97 | | 1.87 | | 3.34 | | 5.84 | | | 7.63 |
| 9 | 0.88 | | 1.80 | | 3.44 | | 5.65 | | | 7.55 |
| 10 | 0.90 | | 1.84 | | 3.52 | | 5.60 | | | 7.60 |
| 11 | 0.88 | | 1.93 | | 3.37 | | 5.67 | | | 7.62 |

A2 重量法精密度数据是在2022年由11家实验室对二氧化硅含量的3个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的二氧化硅含量在重复性条件下独立测定11次。测量的原始数据见表A.2。

表A.2 精密度试验原始数据（重量法）

| 实验室 | 测定数 | 不同水平下二氧化硅的质量分数/%，（n=11） | | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 1 | 1 | 3.31 | 5.72 | 7.91 |
| 2 | 3.56 | 5.81 | 7.62 |
| 3 | 3.47 | 5.96 | 7.73 |
| 4 | 3.49 | 5.84 | 7.83 |
| 5 | 3.40 | 5.8 | 7.74 |
| 6 | 3.60 | 6.01 | 7.62 |
| 7 | 3.63 | 5.77 | 8.01 |
| 8 | 3.52 | 5.97 | 8.06 |
| 9 | 3.66 | 5.89 | 7.66 |
| 10 | 3.57 | 6.11 | 7.84 |
| 11 | 3.49 | 5.79 | 7.63 |
| 2 | 1 | 3.51 | 5.82 | 8.11 |
| 2 | 3.56 | 5.91 | 8.02 |
| 3 | 3.57 | 6.06 | 8.23 |
| 4 | 3.69 | 6.04 | 7.98 |
| 5 | 3.60 | 5.96 | 7.94 |
| 6 | 3.52 | 6.21 | 8.10 |
| 7 | 3.79 | 6.09 | 7.99 |
| 8 | 3.63 | 6.11 | 7.81 |
| 9 | 3.70 | 5.98 | 8.05 |
| 10 | 3.51 | 6.03 | 8.07 |
| 11 | 3.71 | 5.89 | 8.11 |
| 3 | 1 |  |  |  |
| 2 |  |  |  |
| 3 |  |  |  |
| 4 |  |  |  |
| 5 |  |  |  |
| 6 |  |  |  |
| 7 |  |  |  |
| 8 |  |  |  |
| 9 |  |  |  |
| 10 |  |  |  |
| 11 |  |  |  |
| 4 | 1 | 3.42 | 5.75 | 7.96 |
| 2 | 3.67 | 5.69 | 7.14 |
| 3 | 3.59 | 5.45 | 7.84 |
| 4 | 3.16 | 5.53 | 7.72 |
| 5 | 3.53 | 5.88 | 8.06 |
| 6 | 3.77 | 5.62 | 8.26 |
| 7 | 3.81 | 5.39 | 7.78 |
| 8 | 3.76 | 5.68 | 7.91 |
| 9 | 3.97 | 5.67 | 7.62 |
| 10 | 3.56 | 5.73 | 7.59 |
| 11 | 3.66 | 5.76 | 8.22 |
| 5 | 1 | 3.44 | 5.93 | 7.81 |
| 2 | 3.36 | 5.88 | 7.82 |
| 3 | 3.45 | 5.79 | 7.92 |
| 4 | 3.49 | 5.72 | 7.85 |
| 5 | 3.52 | 5.78 | 7.74 |
| 6 | 3.28 | 5.92 | 7.83 |
| 7 | 3.42 | 6.03 | 7.76 |
| 8 | 3.37 | 5.89 | 7.68 |
| 9 | 3.34 | 5.78 | 7.65 |
| 10 | 3.44 | 6.02 | 7.79 |
| 11 | 3.47 | 5.94 | 7.91 |
| 6 | 1 | 3.38 | 5.72 | 7.94 |
| 2 | 3.32 | 5.89 | 7.85 |
| 3 | 3.45 | 5.93 | 7.86 |
| 4 | 3.46 | 5.76 | 7.78 |
| 5 | 3.65 | 5.74 | 7.76 |
| 6 | 3.54 | 5.83 | 7.65 |
| 7 | 3.52 | 5.91 | 7.91 |
| 8 | 3.44 | 5.84 | 7.89 |
| 9 | 3.50 | 5.81 | 8.01 |
| 10 | 3.60 | 5.77 | 8.06 |
| 11 | 3.61 | 5.78 | 7.68 |
| 7 | 1 | 3.39 | 5.69 | 7.89 |
| 2 | 3.42 | 5.62 | 7.56 |
| 3 | 3.49 | 5.73 | 8.00 |
| 4 | 3.30 | 5.89 | 7.81 |
| 5 | 3.60 | 5.67 | 7.58 |
| 6 | 3.48 | 5.91 | 7.86 |
| 7 | 3.45 | 5.90 | 7.69 |
| 8 | 3.49 | 5.78 | 7.88 |
| 9 | 3.38 | 5.86 | 7.82 |
| 10 | 3.55 | 5.78 | 7.86 |
| 11 | 3.60 | 5.79 | 7.79 |
| 8 | 1 | 3.730 | 5.812 | 8.100 |
| 2 | 3.688 | 5.867 | 7.974 |
| 3 | 3.577 | 5.788 | 8.077 |
| 4 | 3.803 | 5.856 | 8.219 |
| 5 | 3.798 | 5.844 | 8.190 |
| 6 | 3.850 | 5.994 | 8.159 |
| 7 | 3.655 | 5.903 | 8.244 |
| 8 | 3.830 | 5.984 | 8.322 |
| 9 | 3.798 | 6.011 | 8.380 |
| 10 | 3.614 | 5.896 | 8.024 |
| 11 | 3.611 | 5.991 | 8.312 |
| 9 | 1 | 3.501 | 5.584 | 7.685 |
| 2 | 3.643 | 5.611 | 7.676 |
| 3 | 3.548 | 5.595 | 7.690 |
| 4 | 3.554 | 5.699 | 7.720 |
| 5 | 3.609 | 5.663 | 7.683 |
| 6 | 3.497 | 5.612 | 7.735 |
| 7 | 3.565 | 5.708 | 7.707 |
| 8 | 3.513 | 5.677 | 7.699 |
| 9 | 3.578 | 5.679 | 7.726 |
| 10 | 3.630 | 5.596 | 7.715 |
| 11 | 3.637 | 5.588 | 7.631 |
| 10 | 1 | 3.56 | 5.72 | 7.90 |
| 2 | 3.50 | 5.81 | 7.68 |
| 3 | 3.57 | 5.86 | 7.73 |
| 4 | 3.44 | 5.83 | 7.82 |
| 5 | 3.65 | 5.76 | 8.02 |
| 6 | 3.63 | 5.73 | 7.85 |
| 7 | 3.60 | 5.75 | 7.79 |
| 8 |  |  |  |
| 9 |  |  |  |
| 10 |  |  |  |
| 11 |  |  |  |

表A.3 各单元平均值（%）（硅钼蓝分光光度法）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.88 | 1.85 | 3.54 | 5.93 | 7.85 |
| 2 | 0.90 | 1.88 | 3.61 | 6.03 | 7.98 |
| 3 | 0.94 | 1.90 | 3.51 | 5.85 | 7.87 |
| 4 | 0.84 | 1.81 | 3.53 | 5.73 | 7.70 |
| 5 | 0.80 | 2.00 | 3.53 | 6.10 | 7.54 |
| 6 | 0.87 | 1.88 | 3.54 | 5.89 | 7.88 |
| 7 | 0.87 | 1.87 | 3.49 | 5.86 | 7.92 |
| 8 | 0.86 | 1.81 | 3.60 | 5.88 | 8.14 |
| 9 | 0.92 | 1.90 | 3.54 | 5.76 | 7.78 |
| 10 | 0.89 | 1.86 | 3.39 | 5.69 | 7.62 |

表A.4 各单元平均值（%）（重量法）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 1 | 3.52 | 5.88 | 7.79 |
| 2 | 3.62 | 6.01 | 8.04 |
| 3 |  |  |  |
| 4 | 3.63 | 5.65 | 7.83 |
| 5 | 3.42 | 5.88 | 7.80 |
| 6 | 3.49 | 5.82 | 7.85 |
| 7 | 3.47 | 5.78 | 7.79 |
| 8 | 3.72 | 5.90 | 8.18 |
| 9 | 3.57 | 5.64 | 7.70 |
| 10 | 3.56 | 5.78 | 7.83 |

表A.5 各单元的标准差（%）（硅钼蓝分光光度法）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.031 | 0.075 | 0.12 | 0.11 | 0.12 |
| 2 | 0.036 | 0.077 | 0.12 | 0.12 | 0.15 |
| 3 | 0.068 | 0.069 | 0.11 | 0.12 | 0.095 |
| 4 | 0.047 | 0.089 | 0.19 | 0.27 | 0.23 |
| 5 | 0.033 | 0.076 | 0.131 | 0.111 | 0.106 |
| 6 | 0.029 | 0.05 | 0.049 | 0.049 | 0.083 |
| 7 | 0.034 | 0.065 | 0.12 | 0.12 | 0.13 |
| 8 | 0.027 | 0.040 | 0.062 | 0.12 | 0.11 |
| 9 | 0.026 | 0.022 | 0.035 | 0.054 | 0.044 |
| 10 | 0.03831 | 0.05849 | 0.10540 | 0.08952 | 0.06067 |

表A.6 各单元的标准差（%）（重量法）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| 1 | 0.098 | 0.12 | 0.16 |
| 2 | 0.094 | 0.11 | 0.11 |
| 3 |  |  |  |
| 4 | 0.22 | 0.14 | 0.32 |
| 5 | 0.071 | 0.10 | 0.085 |
| 6 | 0.100 | 0.070 | 0.128 |
| 7 | 0.093 | 0.10 | 0.13 |
| 8 | 0.098 | 0.079 | 0.13 |
| 9 | 0.054 | 0.048 | 0.029 |
| 10 | 0.074 | 0.054 | 0.11 |