粗铜化学分析方法

第1部分：铜含量的测定

碘量法和电解法

**编制说明**

（预审稿）

**主编单位：大冶有色设计研究院有限公司**

**2023年7月**

粗铜化学分析方法

第1部分：铜含量的测定

碘量法和电解法

编制说明

## 一、工作简况

一）任务来源

根据2022年9月14日工业和信息化部发布的《关于印发铋精矿化学分析方法第一部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法等11项行业标准任务落实会议纪要的通知》（工信厅科函[2022]158号）的要求，有色金属行业标准《粗铜化学分析方法第1部分：铜含量的测定碘量法》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由大冶有色设计研究院有限公司负责起草，项目计划编号为2022-0826T-YS，项目周期为12个月，完成年限为2023年10月。

二）试验方法概述

2.1 项目的必要性简述

粗铜是铜冶炼过程中主要的中间物料，作为半成品进入精炼。铜冶炼中间物料分析，对过程中制定合理的配料比，强化工序操作与金属平衡管理，提高有色金属的回收率，具有重要意义。同时也为改进工艺流程及综合利用提供依据。在粗铜检验过程中，各检验机构按照2009年发布实施的YS/T 521.1-2009《粗铜化学分析方法第1部分：铜量的测定 碘量法》对其化学成分进行检验时，本检测方法可以对样品中铜进行准确的测定。标准符合我国目前法律、法规的规定，在修订时，考察了国内大型铜冶炼企业，进行了广泛的意见征求，了解了对原标准的执行情况，同时也考察了企业目前工艺沿革，技术进步以及化验、检测的发展应用状况，修订时查新引用了新的技术标准，本方法目前行业的技术设备水平、管理现在相适应，符合现实需要，具备可操作性、可行性、全面性。标准内容能够满足当前和未来相当长时间内技术和产业发展的需要。

本标准是对YS/T 521.1-2009《粗铜化学分析方法第1部分：铜量的测定 碘量法》的修订，在保留原碘量法的基础上，增加了电解法，整合了《阳极铜化学分析方法第1部分铜量的测定碘量法和电解法》、《粗铜化学分析方法第1部分铜量的测定碘量法》和《黑铜化学分析方法第1部分铜量的测定硫代硫酸钠滴定法》，整合后方法1碘量法适用于阳极铜、粗铜和黑铜，测定范围是80.00 %～99.70 %，方法2电解法适用于阳极铜、粗铜，测定范围是97.40%～99.70 %，增强了标准的适用性和先进性。

2.2 项目的可行性简述

YS/T 1230.1-2018《阳极铜化学分析方法第1部分铜量的测定碘量法和电解法》、YS/T 521.1-2009《粗铜化学分析方法第1部分铜量的测定碘量法》和YS/T 716.1-2009《黑铜化学分析方法第1部分铜量的测定硫代硫酸钠滴定法》作为行业标准已应用多年，较成熟。但三种方法的测定范围有重复的部分，也有未覆盖到的部分，整合后，测定范围全覆盖阳极铜、粗铜和黑铜的测定范围，方便日常分析检测的使用。

2.3 标准的适用范围

整合后方法1碘量法适用于阳极铜、粗铜和黑铜，测定范围是80.00 %～99.70 %，方法2电解法适用于阳极铜、粗铜，测定范围是97.40%～99.70 %。

2.4 拟要解决的主要问题

阳极铜和粗铜标准的适用范围有重合部分，不同的标准重复性和再现性的值有差异。导致贸易有争议时得不到快速的解决。整合阳极铜、粗铜和黑铜后，扩展了适用范围，统一了溶样方法和再现性的数值，对贸易结算和指导生产具有重要的现实性和必要性。

2.5 国内外标准情况

目前国内外测定高含量铜的检测方法主要为碘量法和电解法。GB/T 3884.1-2012《铜精矿分析方法中铜量的测定》、GB 437-2009《硫酸铜中铜的测定》、YS/T 1230.1-2018《阳极铜化学分析方法》、YS/T 716.1-2009《黑铜化学分析方法 第一部分：铜量的测定 硫代硫酸钠滴定法》等，有碘量法或电解法的介绍。

三）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

3.1 主要参加单位情况

大冶有色设计研究院有限公司（以下简称公司）是大冶有色金属有限责任公司的全资子公司，独立法人，是国家认定的高新技术企业，是大冶有色金属集团控股有限公司技术中心的主体。主要从事矿产品分析测试、环保检测、安全检测等业务，拥有CNAS和CMA资质。参与国际、国内和行业标准的起草，主持起草的国际标准铜、铅、锌精矿中砷和镉量的测定4项，国家标准铜精矿分析方法和银化学分析方法系列标准2大项，行业系列标准6大项，参加起草的分析检测方面的标准达30多项。实验室拥有丰富工作经验的技术人员和科研团队，具有较强的检测分析操作经验和深入研究的能力，拥有制定该方法必需的环境、设备。2015年被中国有色标准化技术委员会确定为“国际标准创新研发示范基地”。1995年通过湖北省检验检测机构资质认定（CMA），2009年通过中国合格评定国家认可实验室（CNAS）资格。

3.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准由19家单位共同参与起草。一验单位6家，二验单位12家。主要起草人及工作职责见表1。

表1 本标准主要起草人及工作职责

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 人员 | 分工 |
| 1 | 大冶有色设计研究院有限公司 |  | 负责调研、负责全过程的标准编制、标准起草、协调工作 |
| 2 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 3 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 4 | 江西铜业股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 5 | 北矿检测技术股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 6 | 紫金矿业集团股份有限公司测试中心 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 7 | 金川集团股份有限公司检测中心 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 8 | 山西北方铜业有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 9 | 云南铜业股份有限公司西南铜业分公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 10 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 11 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 12 | 国标（北京）检验认证有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 13 | 葫芦岛锌业股份有限公司（中心化验室） |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 14 | 中国检验认证集团广西有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 15 | 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 16 | 黑龙江紫金铜业有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 17 | 昆明冶金研究院有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 18 | 国合通用（青岛）测试评价有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 19 | 张家港联合铜业有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |

3.3、主要工作过程

**3.3.1 预研阶段**

2020年12月-2021年9月，起草单位对《粗铜化学分析方法第1部分：铜含量的测定碘量法和电解法》的含量范围及各企业所用方法以电话和书面问卷进行了全面调研，确定了含量范围和初步方案，经过为期近1年的试验和生产实际应用，确定方案准确度高，精密度好，于是向全国有色金属标准化技术委员会提交了立项建议书。

**3.3.2 立项阶段**

2021年，全国有色金属标准化技术委员会向工信厅提出了立项申请，2022年，工信厅下发计划（工信厅科函【2022】158号（2022-0826T-YS）），项目周期为12个月，项目计划完成年限为 2023年10月。

**3.3.3 任务落实及起草阶段**

2022年9月，有色金属标准工作会议对标准计划《粗铜化学分析方法第1部分：铜含量的测定碘量法和电解法》进行任务落实。会议确定了标准制定的起草单位和验证单位，落实了标准制定项目的进度安排和分工。样品由江西铜业股份有限公司、张家港联合铜业有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司测试中心等单位提供。由大冶有色金属股份有限公司、负责制备、准备（包括均匀性、粒度等），提供了8个水平试验样品。

大冶有色金属股份有限公司在接到任务后立即组织技术人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。在拟制定分析方法开展了多方调研、资料收集后进行试验工作，包括溶样酸用量的考察、各试剂用量的影响、共存元素干扰等的研究，形成了标准文本、试验报告和编制说明的讨论稿。2023年4月完成的试验报告发至各验证单位，各单位开始验证工作，在此期间起草单位根据各单位反馈情况，不断优化试验，确定了最终试验报告和方法文本。

**3.3.4 征求意见阶段**

1）预审会：2023年7月25-28 日全国有色金属标准化技术委员会在宁波召开会议《粗铜化学分析方法第1部分：铜含量的测定碘量法和电解法》标准第一次会议。会议对标准预审稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并安排了系列标准研究的后续工作。

发函征求意见：共发征求意见函份，其中用户单位份，占比%；科研院所份，占比%；经销商0份，占比0%；检验院所份，占比%；大专院校份，占比%；回函份，回函有意见或建议的单位份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》，详细内容见《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

**3.3.5 审查阶段**

**1）技术专家审查**

2023年XX月X日~XX日，全国有色金属标准化技术委员会在XXX召开了粗铜系列标准审定会，大冶有色设计研究院有限公司、铜陵集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、江西铜业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、金川集团股份有限公司、山西北方铜业有限公司、云南铜业股份有限公司西南铜业分公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、葫芦岛锌业股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、黑龙江紫金铜业有限公司、昆明冶金研究院有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、张家港联合铜业有限公司等多家单位的名代表出席了会议。会议对对该标准送审稿制定原则、适用范围、试验方法、标准方法文本格式、标准水平进行了审定，并对标准的文字结构、相关技术内容逐条逐句的进行了讨论和审议，形成会议纪要，主要内容如下，

**具体内容见审定会会议纪要**。

**2）委员审查阶段：**

2024年x月x日，全国有色金属标准化技术委员会在XXX召开了全国有色金属标准化技术委员会重金属分技术委员会年会。全国有色金属标准化技术委员会重金属分技术委员会（SAC/TC243/SC2）全体委员大会应到会委员共计 64 名，实际到会委员 \* 名。与会委员对该标准制修订程序、征求意见的过程、以及技术内容的确定等多方面进行了审查。

与会 \* 名委员全体投票通过，同意该标准《送审稿》及和《送审稿编制说明》通过审查。

**3.6 报批阶段**

标准编制组按照审查意见对标准文本进一步完善后，于 2024年\*\*月最终形成《报批稿》和《报批稿编制说明》，提交到有色标委会秘书处。

## 二、标准编制原则

符合性：本标准严格根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分:标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》的要求进行编写；并按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》进行数理统计分析。

适用性和先进性：整合阳极铜、粗铜和黑铜后，扩展了适用范围，统一了溶样方法和再现性的数值。

通过充分调研，采用操作简便、高精密度和准确度好、在行业内普及的分析方法，能很好的满足行业对粗铜中铜含量的分析测试要求，提高了本标准的可操作性和先进性。

## 三、标准主要内容的确定依据

3.1分析方法及测定范围的确定

本次整合YS/T 1230.1-2018《阳极铜化学分析方法第1部分铜量的测定碘量法和电解法》、YS/T 521.1-2009《粗铜化学分析方法第1部分铜量的测定碘量法》和YS/T 716.1-2009《黑铜化学分析方法第1部分铜量的测定硫代硫酸钠滴定法》，阳极铜和粗铜的测定范围有部分重复，粗铜和黑铜的测定范围有部分没有衔接上。根据阳极铜、粗铜、黑铜产品标准提供的产品范围以及在行业间调研的检测范围，将分析方法及测定范围进行整合和外延。方法一:碘量法铜的测定范围为：80.00%~99.70%。方法二：电解法铜的测定范围是97.40%～99.70 %。

3.2 干扰及消除

粗铜中铜含量的测定采用二种方法：方法一碘量法，测定范围是80.00%~99.70%。方法二：电解法铜的测定范围是97.40%～99.70 %。二种方法的交叉部分以碘量法作为仲裁方法。

方法一碘量法主要考察了硒、碲、铋、锑、砷、锡、钙、镁、镍、锌等元素对铜的干扰。根据黑铜中各元素的含量范围上限，按方法一操作，计算出测定溶液中各元素的干扰量，实验报告说明。干扰元素试验结果说明溶液中各杂质元素对待测元素测定不干扰。

方法二电解法主要考察了金、银、铋、锑、砷、铅、镍、锌等元素对铜的干扰。根据粗铜中各元素的含量范围上限，按方法二操作，计算出测定溶液中各元素的干扰量，实验报告说明。干扰元素试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

粗铜中铜的原始数据及原始数据数据统计检验过程见《实验数据及处理》。剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表1和表2。

表1 方法一碘量法重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*% | 80.74 | 85.14 | 89.35 | 95.08 | 97.43 | 98.37 | 99.21 | 99.66 |
| *r*% | 0.26 | 0.24 | 0.23 | 0.22 | 0.21 | 0.20 | 0.19 | 0.18 |
| *R%* | *0.30* | *0.29* | *0.28* | *0.27* | *0.26* | *0.26* | *0.25* | *0.24* |

表2 方法二电解法重复性和再现性

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCu*% | 97.44 | 98.38 | 99.22 | 99.66 |
| *r*% | 0.17 | 0.16 | 0.15 | 0.14 |
| *R%* | *0.27* | *0.23* | *0.19* | *0.18* |

3.4 样品加标回收率

方法一碘量法选取1-1和1-3号样品，按分析步骤进行加标回收试验，结果见表3。表3的加标回收率在99.83%~100.57%之间，回收率较好，可作为行业标准方法推广使用。

表3 方法一碘量法加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品含铜量（g） | 加入铜量（g） | 回收铜量(g) | 回收率（%） |
| 1-1 | 1.9902 | 1.0001 | 0.9984 | 99.83 |
| 1.9905 | 1.0000 | 0.9993 | 99.93 |
| 1.9906 | 1.0005 | 1.0062 | 100.57 |
| 1-3 | 1.9226 | 1.0002 | 1.0049 | 100.47 |
| 1.9224 | 1.0006 | 1.0009 | 100.03 |
| 1.9223 | 1.0008 | 1.0005 | 99.97 |

方法二电解法选取1-1和1-3号样品，按分析步骤进行加标回收试验，结果见表4。表4的加标回收率在99.80%~100.17%之间，回收率较好，可作为行业标准方法推广使用。

表4方法二电解法加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品含铜量（g） | 加入铜量（g） | 回收铜量(g) | 回收率（%） |
| 1-1 | 2.9872 | 1.5001 | 1.5006 | 100.03 |
| 2.9860 | 1.5003 | 1.5023 | 100.13 |
| 2.9904 | 1.4996 | 1.4986 | 99.93 |
| 1-3 | 2.9245 | 1.4992 | 1.4962 | 99.80 |
| 2.9229 | 1.4998 | 1.5023 | 100.17 |
| 2.9226 | 1.5002 | 1.5012 | 100.07 |

**四、标准中涉及专利的情况**

本标准不涉及专利和知识产权问题。

## 标准预期达到的社会效益等情况

5.1 标准编写的目的和意义

标准符合我国目前法律、法规的规定，在修订时，考察了国内大型铜冶炼企业，进行了广泛的意见征求，了解了对原标准的执行情况，同时也考察了企业目前工艺沿革，技术进步以及化验、检测的发展应用状况，修订时查新引用了新的技术标准，本方法目前行业的技术设备水平、管理现在相适应，符合现实需要，具备可操作性、可行性、全面性。标准内容能够满足当前和未来相当长时间内技术和产业发展的需要。

5.2 标准预期的作用和效益

阳极铜和粗铜标准的适用范围有重合部分，不同的标准重复性和再现性的值有差异。导致贸易有争议时得不到快速的解决。整合阳极铜、粗铜和黑铜后，扩展了适用范围，统一了溶样方法和再现性的数值，对贸易结算和指导生产具有重要的现实性和必要性。

## 六、采用国际标准和国外先进标准的情况

## 七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于镍合金化学分析方法标准，领域内没有强制性国家标准。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

## 八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

## 九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

## 十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向铜研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

## 十一、废止现行有关标准的建议

本文件及所代替文件的历次版本发布情况为：

－ GB 5120.1-1985、GB/T 5120.1-1995、YS/T 521.1-2006、YS/T 521.1-2009；

－本次为第四次修订。替代现行有关标准YS/T 521.1-2009《粗铜化学分析方法第1部分：铜量的测定 碘量法》。

## 十二、其它应予说明的事项

本标准整合了阳极铜、粗铜和黑铜中铜含量的测定方法。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。本标准为粗铜中铜含量的测定提供依据，有利于企业提高对粗铜的综合利用，实现资源循环利用及有价金属材料生产。

附件：

精密度试验数据处理

一、方法一：碘量法

1 各实验室实验数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 水平 j | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1、大冶有色金属集团控股有限公司（起草单位） | 1 | 99.65 | 99.27 | 98.29 | 97.38 | 95.16 | 89.40 | 85.13 | 80.80 |
| 2 | 99.64 | 99.12 | 98.35 | 97.33 | 94.98 | 89.25 | 85.03 | 80.73 |
| 3 | 99.71 | 99.20 | 98.36 | 97.37 | 95.09 | 89.31 | 85.11 | 80.64 |
| 4 | 99.63 | 99.18 | 98.25 | 97.48 | 95.02 | 89.38 | 85.10 | 80.69 |
| 5 | 99.69 | 99.23 | 98.28 | 97.43 | 95.16 | 89.41 | 84.99 | 80.76 |
| 6 | 99.70 | 99.17 | 98.32 | 97.38 | 94.92 | 89.29 | 85.09 | 80.77 |
| 7 | 99.71 | 99.30 | 98.23 | 97.44 | 94.94 | 89.43 | 85.22 | 80.85 |
| 8 | 99.64 | 99.18 | 98.33 | 97.31 | 95.12 | 89.39 | 85.08 | 80.69 |
| 9 | 99.67 | 99.26 | 98.38 | 97.38 | 95.17 | 89.36 | 85.14 | 80.71 |
| 10 | 99.68 | 99.19 | 98.43 | 97.43 | 95.03 | 89.32 | 85.03 | 80.82 |
| 11 | 99.64 | 99.25 | 98.45 | 97.40 | 95.00 | 89.29 | 85.01 | 80.78 |
| 均值 | 99.67 | 99.21 | 98.33 | 97.39 | 95.05 | 89.35 | 85.08 | 80.75 |
| s | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.05 | 0.09 | 0.06 | 0.07 | 0.06 |
| 2、铜陵有色金属集团控股有限公司（一验单位） | 1 | 99.67 | 99.21 | 98.42 | 97.43 | 94.93 | 89.42 | 85.12 | 80.83 |
| 2 | 99.67 | 99.11 | 98.41 | 97.45 | 95.15 | 89.40 | 85.15 | 80.69 |
| 3 | 99.59 | 99.16 | 98.43 | 97.38 | 95.04 | 89.33 | 85.10 | 80.69 |
| 4 | 99.59 | 99.11 | 98.30 | 97.47 | 94.99 | 89.34 | 85.10 | 80.74 |
| 5 | 99.63 | 99.10 | 98.39 | 97.36 | 95.15 | 89.36 | 85.11 | 80.84 |
| 6 | 99.63 | 99.21 | 98.45 | 97.40 | 95.08 | 89.33 | 85.21 | 80.70 |
| 7 | 99.67 | 99.11 | 98.45 | 97.45 | 94.96 | 89.45 | 85.16 | 80.77 |
| 8 | 99.59 | 99.11 | 98.37 | 97.43 | 94.97 | 89.47 | 85.12 | 80.68 |
| 9 | 99.67 | 99.16 | 98.31 | 97.47 | 94.89 | 89.46 | 85.14 | 80.81 |
| 10 | 99.70 | 99.21 | 98.45 | 97.47 | 94.92 | 89.45 | 85.16 | 80.72 |
| 11 | 99.72 | 99.21 | 98.41 | 97.36 | 94.94 | 89.40 | 85.16 | 80.73 |
| 均值 | 99.65 | 99.15 | 98.40 | 97.42 | 95.00 | 89.40 | 85.14 | 80.75 |
| s | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.09 | 0.05 | 0.03 | 0.06 |
| 3、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司  （一验单位） | 1 | 99.50 | 99.10 | 98.24 | 97.52 | 95.11 | 89.24 | 85.06 | 80.56 |
| 2 | 99.53 | 99.12 | 98.12 | 97.56 | 95.13 | 89.22 | 85.01 | 80.59 |
| 3 | 99.57 | 99.26 | 98.29 | 97.62 | 95.20 | 89.42 | 85.22 | 80.64 |
| 4 | 99.57 | 99.26 | 98.47 | 97.62 | 95.20 | 89.42 | 85.22 | 80.64 |
| 5 | 99.53 | 99.10 | 98.21 | 97.45 | 95.19 | 89.26 | 85.10 | 80.32 |
| 6 | 99.52 | 99.13 | 98.19 | 97.63 | 95.17 | 89.33 | 85.16 | 80.69 |
| 7 | 99.57 | 99.18 | 98.47 | 97.57 | 95.12 | 89.32 | 85.23 | 80.76 |
| 8 | 99.57 | 99.23 | 98.36 | 97.60 | 95.17 | 89.30 | 85.22 | 80.68 |
| 9 | 99.59 | 99.19 | 98.34 | 97.62 | 95.08 | 89.27 | 84.92 | 80.42 |
| 10 | 99.56 | 99.23 | 98.35 | 97.67 | 95.16 | 89.29 | 85.11 | 80.72 |
| 11 | 99.57 | 99.18 | 98.31 | 97.57 | 95.12 | 89.32 | 85.23 | 80.76 |
| 均值 | 99.55 | 99.18 | 98.30 | 97.58 | 95.15 | 89.31 | 85.13 | 80.62 |
| s | 0.03 | 0.06 | 0.11 | 0.06 | 0.04 | 0.07 | 0.10 | 0.14 |
| 4、江西铜业股份有限公司  （一验单位） | 1 | 99.71 | 98.97 | 98.30 | 97.36 | 95.25 | 89.72 | 85.49 | 80.90 |
| 2 | 99.82 | 99.00 | 98.36 | 97.39 | 95.39 | 89.60 | 85.34 | 80.82 |
| 3 | 99.63 | 99.04 | 98.38 | 97.37 | 95.28 | 89.36 | 85.36 | 80.91 |
| 4 | 99.70 | 98.98 | 98.32 | 97.43 | 95.30 | 89.63 | 85.36 | 80.93 |
| 5 | 99.65 | 99.03 | 98.32 | 97.53 | 95.21 | 89.46 | 85.70 | 80.86 |
| 6 | 99.66 | 98.98 | 98.20 | 97.48 | 95.25 | 89.48 | 85.43 | 80.88 |
| 7 | 99.66 | 99.05 | 98.34 | 97.39 | 94.92 | 89.34 | 85.28 | 80.71 |
| 8 | 99.73 | 99.05 | 98.42 | 97.39 | 95.09 | 89.38 | 85.51 | 80.67 |
| 9 | 99.74 | 99.09 | 98.44 | 97.41 | 95.11 | 89.51 | 85.51 | 80.73 |
| 10 | 99.67 | 99.14 | 98.38 | 97.43 | 95.04 | 89.48 | 85.30 | 80.57 |
| 11 | 99.72 | 99.06 | 98.31 | 97.51 | 95.04 | 89.37 | 85.28 | 80.73 |
| 均值 | 99.70 | 99.04 | 98.34 | 97.43 | 95.17 | 89.48 | 85.41 | 80.79 |
| s | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.06 | 0.14 | 0.12 | 0.13 | 0.12 |
| 5、北矿检测技术股份有限公司（一验单位） | 1 | 99.69 | 99.27 | 98.34 | 97.44 | 95.28 | 89.27 | 85.12 | 80.60 |
| 2 | 99.62 | 99.31 | 98.44 | 97.54 | 95.20 | 89.23 | 85.14 | 80.62 |
| 3 | 99.67 | 99.34 | 98.46 | 97.60 | 95.28 | 89.15 | 85.22 | 80.58 |
| 4 | 99.60 | 99.41 | 98.50 | 97.49 | 95.09 | 89.18 | 85.17 | 80.67 |
| 5 | 99.72 | 99.28 | 98.50 | 97.58 | 95.15 | 89.33 | 85.13 | 80.77 |
| 6 | 99.77 | 99.32 | 98.45 | 97.39 | 95.16 | 89.38 | 85.04 | 80.92 |
| 7 | 99.62 | 99.33 | 98.30 | 97.52 | 95.03 | 89.43 | 85.08 | 80.78 |
| 8 | 99.80 | 99.26 | 98.44 | 97.42 | 95.24 | 89.25 | 85.08 | 80.80 |
| 9 | 99.76 | 99.27 | 98.48 | 97.44 | 95.22 | 89.28 | 85.16 | 80.86 |
| 10 | 99.66 | 99.26 | 98.44 | 97.54 | 95.21 | 89.40 | 85.21 | 80.69 |
| 11 | 99.56 | 99.28 | 98.36 | 97.42 | 95.20 | 89.18 | 85.19 | 80.84 |
| 均值 | 99.68 | 99.30 | 98.43 | 97.49 | 95.19 | 89.28 | 85.14 | 80.74 |
| s | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 0.07 | 0.08 | 0.09 | 0.06 | 0.11 |
| 6、紫金矿业集团股份有限公司测试中心（一验单位） | 1 | 99.67 | 99.09 | 98.34 | 97.30 | 95.17 | 89.26 | 85.14 | 80.69 |
| 2 | 99.72 | 99.17 | 98.38 | 97.34 | 95.13 | 89.30 | 85.14 | 80.85 |
| 3 | 99.67 | 99.13 | 98.46 | 97.38 | 94.96 | 89.22 | 85.10 | 80.77 |
| 4 | 99.63 | 99.09 | 98.46 | 97.42 | 94.96 | 89.30 | 85.18 | 80.77 |
| 5 | 99.63 | 99.09 | 98.46 | 97.38 | 94.96 | 89.26 | 84.97 | 80.64 |
| 6 | 99.75 | 99.21 | 98.43 | 97.30 | 95.01 | 89.18 | 85.02 | 80.81 |
| 7 | 99.75 | 99.17 | 98.38 | 97.35 | 95.05 | 89.22 | 85.14 | 80.73 |
| 8 | 99.67 | 99.21 | 98.34 | 97.36 | 95.05 | 89.26 | 85.10 | 80.77 |
| 9 | 99.71 | 99.09 | 98.38 | 97.38 | 95.09 | 89.22 | 85.18 | 80.85 |
| 10 | 99.63 | 99.13 | 98.38 | 97.34 | 95.13 | 89.30 | 84.97 | 80.69 |
| 11 | 99.67 | 99.09 | 98.42 | 97.46 | 95.09 | 89.22 | 85.06 | 80.81 |
| 均值 | 99.68 | 99.13 | 98.40 | 97.36 | 95.05 | 89.25 | 85.09 | 80.76 |
| s | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.04 | 0.08 | 0.07 |
| 7、金川集团股份有限公司检测中心（一验单位） | 1 | 99.53 | 99.17 | 98.29 | 97.51 | 95.18 | 89.48 | 85.23 | 80.79 |
| 2 | 99.56 | 99.16 | 98.34 | 97.48 | 95.20 | 89.46 | 85.16 | 80.78 |
| 3 | 99.63 | 99.20 | 98.40 | 97.50 | 95.16 | 89.34 | 85.15 | 80.80 |
| 4 | 99.63 | 99.23 | 98.39 | 97.49 | 95.08 | 89.37 | 85.25 | 80.76 |
| 5 | 99.61 | 99.10 | 98.27 | 97.48 | 95.10 | 89.33 | 85.26 | 80.79 |
| 6 | 99.55 | 99.11 | 98.27 | 97.52 | 95.14 | 89.36 | 85.25 | 80.79 |
| 7 | 99.56 | 99.21 | 98.37 | 97.50 | 95.10 | 89.37 | 85.27 | 80.75 |
| 8 | 99.65 | 99.19 | 98.37 | 97.54 | 95.06 | 89.32 | 85.16 | 80.77 |
| 9 | 99.67 | 99.17 | 98.23 | 97.53 | 95.14 | 89.41 | 85.22 | 80.79 |
| 10 | 99.53 | 99.18 | 98.37 | 97.54 | 95.18 | 89.37 | 85.20 | 80.79 |
| 11 | 99.66 | 99.10 | 98.39 | 97.49 | 95.04 | 89.34 | 85.20 | 80.67 |
| 均值 | 99.60 | 99.17 | 98.34 | 97.51 | 95.13 | 89.38 | 85.21 | 80.77 |
| s | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.04 |
| 8、山西北方铜业有限公司（二验单位） | 1 | 99.65 | 99.18 | 98.25 | 97.30 | 95.04 | 89.31 | 85.06 | 80.82 |
| 2 | 99.58 | 99.25 | 98.31 | 97.39 | 95.10 | 89.40 | 85.08 | 80.71 |
| 3 | 99.59 | 99.15 | 98.41 | 97.35 | 95.15 | 89.40 | 85.14 | 80.79 |
| 4 | 99.66 | 99.17 | 98.32 | 97.43 | 95.07 | 89.32 | 85.18 | 80.80 |
| 5 | 99.62 | 99.15 | 98.33 | 97.32 | 95.11 | 89.41 | 84.98 | 80.73 |
| 6 | 99.60 | 99.18 | 98.31 | 97.35 | 94.98 | 89.46 | 85.19 | 80.65 |
| 7 | 99.66 | 99.17 | 98.30 | 97.32 | 95.01 | 89.38 | 85.06 | 80.80 |
| 8 | 99.59 | 99.20 | 98.27 | 97.35 | 95.04 | 89.31 | 85.14 | 80.68 |
| 9 | 99.64 | 99.19 | 98.33 | 97.43 | 95.08 | 89.33 | 85.05 | 80.62 |
| 10 | 99.59 | 99.12 | 98.28 | 97.45 | 95.03 | 89.32 | 84.99 | 80.61 |
| 11 | 99.60 | 99.16 | 98.32 | 97.41 | 95.06 | 89.30 | 85.15 | 80.60 |
| 均值 | 99.62 | 99.17 | 98.31 | 97.37 | 95.06 | 89.36 | 85.09 | 80.71 |
| s | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.08 |
| 9、云南铜业股份有限公司西南铜业分公司（二验单位） | 1 | 99.52 | 99.09 | 98.52 | 97.40 | 94.86 | 89.14 | 85.14 | 80.63 |
| 2 | 99.54 | 98.97 | 98.53 | 97.47 | 94.81 | 89.19 | 85.12 | 80.59 |
| 3 | 99.52 | 99.01 | 98.50 | 97.51 | 94.95 | 89.18 | 85.05 | 80.63 |
| 4 | 99.55 | 99.20 | 98.49 | 97.48 | 94.95 | 89.25 | 85.04 | 80.63 |
| 5 | 99.71 | 99.09 | 98.49 | 97.27 | 94.89 | 89.26 | 85.05 | 80.69 |
| 6 | 99.71 | 99.18 | 98.49 | 97.32 | 94.97 | 89.30 | 85.17 | 80.65 |
| 7 | 99.64 | 99.12 | 98.30 | 97.46 | 94.94 | 89.10 | 85.19 | 80.69 |
| 8 | 99.64 | 99.22 | 98.39 | 97.46 | 95.02 | 89.12 | 85.03 | 80.72 |
| 9 | 99.52 | 99.22 | 98.31 | 97.46 | 95.02 | 89.15 | 85.05 | 80.74 |
| 10 | 99.45 | 99.12 | 98.39 | 97.32 | 94.99 | 89.22 | 85.02 | 80.82 |
| 11 | 99.57 | 99.12 | 98.34 | 97.35 | 94.92 | 89.23 | 84.99 | 80.77 |
| 均值 | 99.58 | 99.12 | 98.43 | 97.41 | 94.94 | 89.19 | 85.08 | 80.69 |
| s | 0.08 | 0.08 | 0.09 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.07 | 0.07 |
| 10、山东恒邦冶炼股份有限公司（二验单位） | 1 | 99.61 | 99.19 | 98.30 | 97.35 | 95.00 | 89.37 | 85.20 | 80.76 |
| 2 | 99.64 | 99.20 | 98.36 | 97.42 | 95.02 | 89.32 | 85.11 | 80.80 |
| 3 | 99.69 | 99.19 | 98.32 | 97.43 | 94.99 | 89.30 | 85.09 | 80.78 |
| 4 | 99.67 | 99.16 | 98.34 | 97.45 | 95.03 | 89.45 | 85.25 | 80.81 |
| 5 | 99.58 | 99.21 | 98.32 | 97.30 | 95.00 | 89.28 | 85.05 | 80.75 |
| 6 | 99.68 | 99.29 | 98.29 | 97.49 | 94.97 | 89.40 | 85.17 | 80.79 |
| 7 | 99.60 | 99.18 | 98.38 | 97.34 | 95.04 | 89.33 | 85.22 | 80.79 |
| 8 | 99.61 | 99.17 | 98.32 | 97.34 | 94.97 | 89.43 | 85.16 | 80.67 |
| 9 | 99.64 | 99.21 | 98.31 | 97.28 | 94.90 | 89.36 | 85.06 | 80.69 |
| 10 | 99.68 | 99.15 | 98.30 | 97.38 | 95.03 | 89.38 | 85.24 | 80.71 |
| 11 | 99.56 | 99.16 | 98.35 | 97.39 | 94.95 | 89.46 | 85.14 | 80.72 |
| 均值 | 99.63 | 99.19 | 98.33 | 97.38 | 94.99 | 89.37 | 85.15 | 80.75 |
| s | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.05 |
| 11、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司（二验单位） | 1 | 99.63 | 99.15 | 98.33 | 97.25 | 95.11 | 89.13 | 84.98 | 80.51 |
| 2 | 99.45 | 99.16 | 98.36 | 97.27 | 95.21 | 89.27 | 85.16 | 80.62 |
| 3 | 99.66 | 99.32 | 98.41 | 97.29 | 94.95 | 89.18 | 84.99 | 80.60 |
| 4 | 99.60 | 99.34 | 98.37 | 97.31 | 95.17 | 89.16 | 85.14 | 80.55 |
| 5 | 99.63 | 99.27 | 98.41 | 97.30 | 95.03 | 89.31 | 84.99 | 80.65 |
| 6 | 99.55 | 99.15 | 98.45 | 97.37 | 95.19 | 89.22 | 85.07 | 80.50 |
| 7 | 99.65 | 99.23 | 98.35 | 97.32 | 94.99 | 89.13 | 85.14 | 80.52 |
| 8 | 99.57 | 99.29 | 98.34 | 97.27 | 95.04 | 89.29 | 85.16 | 80.68 |
| 9 | 99.55 | 99.15 | 98.35 | 97.31 | 95.10 | 89.28 | 85.13 | 80.60 |
| 10 | 99.62 | 99.24 | 98.43 | 97.31 | 95.15 | 89.31 | 85.14 | 80.61 |
| 11 | 99.64 | 99.14 | 98.47 | 97.35 | 94.99 | 89.19 | 85.07 | 80.57 |
| 均值 | 99.60 | 99.22 | 98.39 | 97.30 | 95.08 | 89.22 | 85.09 | 80.58 |
| s | 0.06 | 0.08 | 0.05 | 0.04 | 0.09 | 0.07 | 0.07 | 0.06 |
| 12、国标（北京）检验认证有限公司（二验单位） | 1 | 99.59 | 99.25 | 98.33 | 97.48 | 95.01 | 89.46 | 85.12 | 80.91 |
| 2 | 99.64 | 99.33 | 98.36 | 97.45 | 94.95 | 89.45 | 85.09 | 80.93 |
| 3 | 99.75 | 99.29 | 98.41 | 97.36 | 95.10 | 89.28 | 85.13 | 80.85 |
| 4 | 99.69 | 99.23 | 98.37 | 97.29 | 95.12 | 89.35 | 85.05 | 80.79 |
| 5 | 99.79 | 99.35 | 98.29 | 97.44 | 95.08 | 89.43 | 85.15 | 80.85 |
| 6 | 99.63 | 99.39 | 98.26 | 97.40 | 95.10 | 89.33 | 84.97 | 80.76 |
| 7 | 99.61 | 99.24 | 98.40 | 97.38 | 94.98 | 89.29 | 85.06 | 80.78 |
| 8 | 99.70 | 99.19 | 98.29 | 97.34 | 95.14 | 89.41 | 84.95 | 80.74 |
| 9 | 99.65 | 99.24 | 98.45 | 97.29 | 94.97 | 89.31 | 85.07 | 80.75 |
| 10 | 99.68 | 99.20 | 98.43 | 97.33 | 95.02 | 89.29 | 84.99 | 80.92 |
| 11 | 99.59 | 99.33 | 98.29 | 97.45 | 95.12 | 89.43 | 85.14 | 80.78 |
| 均值 | 99.67 | 99.28 | 98.35 | 97.38 | 95.05 | 89.37 | 85.07 | 80.82 |
| s | 0.06 | 0.07 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| 13、葫芦岛锌业股份有限公司（中心化验室）（二验单位） | 1 | 99.64 | 99.13 | 98.32 | 97.47 | 95.00 | 89.32 | 85.20 | 80.62 |
| 2 | 99.81 | 99.39 | 98.35 | 97.57 | 95.20 | 89.30 | 85.30 | 80.70 |
| 3 | 99.82 | 99.30 | 98.48 | 97.55 | 95.09 | 89.39 | 85.28 | 80.75 |
| 4 | 99.80 | 99.28 | 98.46 | 97.55 | 95.11 | 89.41 | 85.30 | 80.75 |
| 5 | 99.84 | 99.38 | 98.33 | 97.49 | 95.00 | 89.32 | 85.27 | 80.79 |
| 6 | 99.78 | 99.28 | 98.32 | 97.53 | 95.09 | 89.35 | 85.28 | 80.72 |
| 7 | 99.74 | 99.22 | 98.40 | 97.51 | 95.00 | 89.46 | 85.21 | 80.60 |
| 8 | 99.71 | 99.18 | 98.39 | 97.63 | 95.15 | 89.50 | 85.30 | 80.70 |
| 9 | 99.67 | 99.19 | 98.42 | 97.60 | 95.13 | 89.47 | 85.24 | 80.67 |
| 10 | 99.75 | 99.30 | 98.35 | 97.57 | 95.06 | 89.41 | 85.24 | 80.67 |
| 11 | 99.86 | 99.28 | 98.45 | 97.65 | 95.15 | 89.50 | 85.28 | 80.75 |
| 均值 | 99.77 | 99.27 | 98.39 | 97.56 | 95.09 | 89.40 | 85.26 | 80.70 |
| s | 0.07 | 0.08 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.04 | 0.06 |
| 14、中国检验认证集团广西有限公司（二验单位） | 1 | 99.76 | 99.23 | 98.43 | 97.52 | 95.21 | 89.53 | 85.26 | 80.85 |
| 2 | 99.75 | 99.26 | 98.50 | 97.45 | 95.16 | 89.47 | 85.31 | 80.82 |
| 3 | 99.74 | 99.30 | 98.40 | 97.50 | 95.15 | 89.56 | 85.26 | 80.88 |
| 4 | 99.71 | 99.25 | 98.41 | 97.48 | 95.16 | 89.49 | 85.26 | 80.84 |
| 5 | 99.71 | 99.24 | 98.47 | 97.43 | 95.09 | 89.44 | 85.29 | 80.78 |
| 6 | 99.67 | 99.26 | 98.31 | 97.55 | 95.11 | 89.57 | 85.15 | 80.77 |
| 7 | 99.75 | 99.24 | 98.35 | 97.47 | 95.04 | 89.41 | 85.16 | 80.72 |
| 8 | 99.74 | 99.37 | 98.33 | 97.49 | 94.98 | 89.50 | 85.09 | 80.58 |
| 9 | 99.81 | 99.36 | 98.46 | 97.42 | 95.00 | 89.48 | 85.17 | 80.56 |
| 10 | 99.68 | 99.26 | 98.43 | 97.48 | 95.18 | 89.49 | 85.18 | 80.80 |
| 11 | 99.72 | 99.29 | 98.39 | 97.49 | 95.16 | 89.49 | 85.20 | 80.62 |
| 均值 | 99.73 | 99.28 | 98.41 | 97.48 | 95.11 | 89.49 | 85.21 | 80.75 |
| s | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 0.11 |
| 15、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司（二验单位） | 1 | 99.70 | 99.21 | 98.41 | 97.37 | 95.20 | 89.42 | 85.20 | 80.70 |
| 2 | 99.72 | 99.21 | 98.41 | 97.38 | 95.22 | 89.43 | 85.21 | 80.70 |
| 3 | 99.74 | 99.22 | 98.41 | 97.40 | 95.22 | 89.45 | 85.22 | 80.72 |
| 4 | 99.75 | 99.25 | 98.41 | 97.40 | 95.23 | 89.46 | 85.23 | 80.73 |
| 5 | 99.75 | 99.25 | 98.43 | 97.43 | 95.24 | 89.47 | 85.25 | 80.73 |
| 6 | 99.75 | 99.25 | 98.43 | 97.44 | 95.25 | 89.47 | 85.25 | 80.76 |
| 7 | 99.76 | 99.25 | 98.44 | 97.44 | 95.25 | 89.47 | 85.27 | 80.76 |
| 8 | 99.76 | 99.25 | 98.45 | 97.44 | 95.26 | 89.48 | 85.27 | 80.77 |
| 9 | 99.77 | 99.26 | 98.46 | 97.45 | 95.27 | 89.49 | 85.29 | 80.78 |
| 10 | 99.77 | 99.26 | 98.48 | 97.46 | 95.27 | 89.49 | 85.30 | 80.78 |
| 11 | 99.75 | 99.27 | 98.48 | 97.48 | 95.28 | 89.50 | 85.30 | 80.79 |
| 均值 | 99.75 | 99.24 | 98.44 | 97.43 | 95.24 | 89.47 | 85.25 | 80.75 |
| s | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.03 |
| 16、黑龙江紫金铜业有限公司（二验单位） | 1 | 99.60 | 99.19 | 98.10 | 97.49 | 95.00 | 89.47 | 85.17 | 80.75 |
| 2 | 99.56 | 99.21 | 98.09 | 97.50 | 95.09 | 89.39 | 85.12 | 80.68 |
| 3 | 99.64 | 99.20 | 98.23 | 97.47 | 94.91 | 89.43 | 85.15 | 80.68 |
| 4 | 99.65 | 99.17 | 98.17 | 97.48 | 95.16 | 89.45 | 85.16 | 80.75 |
| 5 | 99.59 | 99.26 | 98.17 | 97.48 | 95.07 | 89.43 | 85.18 | 80.69 |
| 6 | 99.66 | 99.17 | 98.15 | 97.45 | 95.05 | 89.43 | 85.17 | 80.68 |
| 7 | 99.64 | 99.23 | 98.17 | 97.45 | 95.10 | 89.40 | 85.16 | 80.72 |
| 8 | 99.63 | 99.20 | 98.19 | 97.42 | 95.09 | 89.46 | 85.17 | 80.71 |
| 9 | 99.65 | 99.17 | 98.22 | 97.46 | 95.00 | 89.44 | 85.15 | 80.69 |
| 10 | 99.61 | 99.22 | 98.18 | 97.48 | 94.98 | 89.40 | 85.14 | 80.73 |
| 11 | 99.64 | 99.23 | 98.13 | 97.47 | 94.97 | 89.40 | 85.15 | 80.75 |
| 均值 | 99.62 | 99.20 | 98.16 | 97.47 | 95.04 | 89.43 | 85.16 | 80.71 |
| s | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 0.07 | 0.03 | 0.02 | 0.03 |
| 17、昆明冶金研究院有限公司（二验单位） | 1 | 99.70 | 99.15 | 98.39 | 97.33 | 94.89 | 89.21 | 85.26 | 80.55 |
| 2 | 99.69 | 99.25 | 98.43 | 97.27 | 95.25 | 89.31 | 85.18 | 80.69 |
| 3 | 99.65 | 99.23 | 98.41 | 97.22 | 95.17 | 89.47 | 85.28 | 80.63 |
| 4 | 99.63 | 99.35 | 98.32 | 97.45 | 94.89 | 89.39 | 85.13 | 80.58 |
| 5 | 99.61 | 99.30 | 98.44 | 97.28 | 95.09 | 89.29 | 85.16 | 80.72 |
| 6 | 99.59 | 99.19 | 98.39 | 97.30 | 95.07 | 89.35 | 85.09 | 80.66 |
| 7 | 99.52 | 99.38 | 98.33 | 97.44 | 95.11 | 89.24 | 85.22 | 80.61 |
| 8 | 99.63 | 99.30 | 98.29 | 97.38 | 94.97 | 89.23 | 85.17 | 80.59 |
| 9 | 99.61 | 99.25 | 98.42 | 97.30 | 95.19 | 89.30 | 85.09 | 80.74 |
| 10 | 99.70 | 99.27 | 98.28 | 97.27 | 95.18 | 89.38 | 85.19 | 80.77 |
| 11 | 99.71 | 99.36 | 98.42 | 97.29 | 95.20 | 89.21 | 85.24 | 80.68 |
| 均值 | 99.64 | 99.28 | 98.37 | 97.32 | 95.09 | 89.31 | 85.18 | 80.66 |
| s | 0.06 | 0.07 | 0.06 | 0.07 | 0.13 | 0.08 | 0.06 | 0.07 |
| 18、国合通用（青岛）测试评价有限公司（二验单位） | 1 | 99.58 | 99.24 | 98.34 | 97.24 | 95.09 | 89.23 | 85.01 | 80.83 |
| 2 | 99.62 | 99.35 | 98.21 | 97.31 | 95.11 | 89.31 | 85.11 | 80.80 |
| 3 | 99.65 | 99.27 | 98.20 | 97.19 | 94.98 | 89.34 | 84.96 | 80.89 |
| 4 | 99.65 | 99.44 | 98.23 | 97.39 | 95.00 | 89.14 | 84.96 | 80.81 |
| 5 | 99.71 | 99.23 | 98.26 | 97.20 | 94.99 | 89.24 | 85.12 | 80.76 |
| 6 | 99.53 | 99.23 | 98.28 | 97.27 | 95.17 | 89.32 | 85.06 | 80.77 |
| 7 | 99.59 | 99.33 | 98.30 | 97.22 | 95.12 | 89.24 | 85.12 | 80.81 |
| 8 | 99.58 | 99.18 | 98.29 | 97.33 | 95.13 | 89.37 | 85.04 | 80.77 |
| 9 | 99.55 | 99.15 | 98.30 | 97.41 | 95.12 | 89.24 | 84.95 | 80.68 |
| 10 | 99.61 | 99.22 | 98.31 | 97.33 | 95.14 | 89.32 | 85.13 | 80.68 |
| 11 | 99.59 | 99.36 | 98.26 | 97.24 | 95.09 | 89.29 | 85.15 | 80.85 |
| 均值 | 99.61 | 99.27 | 98.27 | 97.28 | 95.09 | 89.28 | 85.06 | 80.79 |
| s | 0.05 | 0.09 | 0.04 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.08 | 0.07 |
| 19、张家港联合铜业有限公司（二验单位） | 1 | 99.76 | 99.15 | 98.33 | 97.44 | 95.10 | 89.35 | 85.09 | 80.65 |
| 2 | 99.67 | 99.23 | 98.29 | 97.48 | 95.00 | 89.33 | 84.91 | 80.73 |
| 3 | 99.71 | 99.21 | 98.32 | 97.58 | 95.05 | 89.42 | 85.11 | 80.84 |
| 4 | 99.75 | 99.10 | 98.36 | 97.58 | 95.03 | 89.42 | 85.17 | 80.89 |
| 5 | 99.68 | 99.14 | 98.32 | 97.60 | 95.07 | 89.42 | 85.14 | 80.83 |
| 6 | 99.69 | 99.14 | 98.36 | 97.57 | 95.03 | 89.34 | 85.17 | 80.69 |
| 7 | 99.64 | 99.20 | 98.30 | 97.59 | 95.09 | 89.45 | 84.97 | 80.80 |
| 8 | 99.69 | 99.20 | 98.28 | 97.50 | 95.01 | 89.44 | 85.08 | 80.80 |
| 9 | 99.75 | 99.14 | 98.34 | 97.50 | 95.12 | 89.41 | 85.13 | 80.79 |
| 10 | 99.74 | 99.23 | 98.28 | 97.45 | 95.13 | 89.39 | 85.01 | 80.72 |
| 11 | 99.66 | 99.14 | 98.36 | 97.44 | 95.07 | 89.35 | 85.10 | 80.83 |
| 均值 | 99.70 | 99.17 | 98.32 | 97.52 | 95.06 | 89.39 | 85.08 | 80.78 |
| s | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.07 |

2、单元平均值的计算

由上表的数据，计算单元平均值如下表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 碘量法的单元平均值 | | | | | | | |
| w/% | | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1 | 99.67 | 99.21 | 98.33 | 97.39 | 95.05 | 89.35 | 85.08 | 80.75 |
| 2 | 99.65 | 99.15 | 98.40 | 97.42 | 95.00 | 89.40 | 85.14 | 80.75 |
| 3 | 99.55 | 99.18 | 98.30 | 97.58 | 95.15 | 89.31 | 85.13 | 80.62 |
| 4 | 99.70 | 99.04 | 98.34 | 97.43 | 95.17 | 89.48 | 85.41 | 80.79 |
| 5 | 99.68 | 99.30 | 98.43 | 97.49 | 95.19 | 89.28 | 85.14 | 80.74 |
| 6 | 99.68 | 99.13 | 98.40 | 97.36 | 95.05 | 89.25 | 85.09 | 80.76 |
| 7 | 99.60 | 99.17 | 98.34 | 97.51 | 95.13 | 89.38 | 85.21 | 80.77 |
| 8 | 99.62 | 99.17 | 98.31 | 97.37 | 95.06 | 89.36 | 85.09 | 80.71 |
| 9 | 99.58 | 99.12 | 98.43 | 97.41 | 94.94 | 89.19 | 85.08 | 80.69 |
| 10 | 99.63 | 99.19 | 98.33 | 97.38 | 94.99 | 89.37 | 85.15 | 80.75 |
| 11 | 99.60 | 99.22 | 98.39 | 97.30 | 95.08 | 89.22 | 85.09 | 80.58 |
| 12 | 99.67 | 99.28 | 98.35 | 97.38 | 95.05 | 89.37 | 85.07 | 80.82 |
| 13 | 99.77 | 99.27 | 98.39 | 97.56 | 95.09 | 89.40 | 85.26 | 80.70 |
| 14 | 99.73 | 99.28 | 98.41 | 97.48 | 95.11 | 89.49 | 85.21 | 80.75 |
| 15 | 99.75 | 99.24 | 98.44 | 97.43 | 95.24 | 89.47 | 85.25 | 80.75 |
| 16 | 99.62 | 99.20 | 98.16 | 97.47 | 95.04 | 89.43 | 85.16 | 80.71 |
| 17 | 99.64 | 99.28 | 98.37 | 97.32 | 95.09 | 89.31 | 85.18 | 80.66 |
| 18 | 99.61 | 99.27 | 98.27 | 97.28 | 95.09 | 89.28 | 85.06 | 80.79 |
| 19 | 99.70 | 99.17 | 98.32 | 97.52 | 95.06 | 89.39 | 85.08 | 80.78 |
| 总平均值 | 99.65 | 99.20 | 98.35 | 97.43 | 95.08 | 89.35 | 85.15 | 80.73 |

3、单元离散度的计算

3.1一致性和离群值的检查

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

表3-1 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 碘量法的单元离散度（曼德尔检验h值） | | | | | | | |
| w/% | | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1 | 0.2506 | 0.1377 | -0.3046 | -0.3898 | -0.4231 | -0.0701 | -0.7604 | 0.3232 |
| 2 | -0.1088 | -0.7343 | 0.6866 | -0.0180 | -1.1423 | 0.5488 | -0.1506 | 0.2631 |
| 3 | -1.7497 | -0.3587 | -0.7452 | 1.9064 | 0.9145 | -0.5396 | -0.2014 | -1.8675 |
| 4 | 0.7663 | -2.4916 | -0.1669 | 0.0039 | 1.2047 | 1.5305 | 2.9289 | 1.0284 |
| 5 | 0.4225 | 1.4523 | 1.1271 | 0.7583 | 1.4319 | -0.8704 | -0.1405 | 0.1581 |
| 6 | 0.4694 | -1.0428 | 0.7417 | -0.7397 | -0.4104 | -1.2332 | -0.6893 | 0.5332 |
| 7 | -0.9683 | -0.5733 | -0.2771 | 0.9770 | 0.5738 | 0.2714 | 0.6828 | 0.6833 |
| 8 | -0.6558 | -0.4391 | -0.6350 | -0.6413 | -0.3221 | 0.0473 | -0.6690 | -0.3220 |
| 9 | -1.2965 | -1.2172 | 1.1822 | -0.2039 | -2.0256 | -1.8735 | -0.8417 | -0.6972 |
| 10 | -0.3745 | -0.1843 | -0.4147 | -0.5647 | -1.2937 | 0.1967 | 0.0120 | 0.3682 |
| 11 | -1.0152 | 0.2584 | 0.5214 | -1.4613 | 0.0060 | -1.5213 | -0.7198 | -2.4227 |
| 12 | 0.1881 | 1.0633 | -0.0155 | -0.5210 | -0.4231 | 0.1433 | -0.9739 | 1.5535 |
| 13 | 1.9071 | 0.9157 | 0.5214 | 1.5674 | 0.0691 | 0.5702 | 1.2417 | -0.4571 |
| 14 | 1.3133 | 1.0901 | 0.8105 | 0.6490 | 0.3972 | 1.6372 | 0.6624 | 0.2931 |
| 15 | 1.5946 | 0.5804 | 1.2648 | 0.0039 | 2.2268 | 1.3171 | 1.1299 | 0.2931 |
| 16 | -0.5151 | 0.0035 | -2.8790 | 0.5068 | -0.6376 | 0.8583 | 0.0425 | -0.2920 |
| 17 | -0.2495 | 1.0499 | 0.3149 | -1.2645 | 0.1069 | -0.5503 | 0.3372 | -1.2073 |
| 18 | -0.8230 | 0.9828 | -1.2490 | -1.7095 | 0.0312 | -0.9152 | -1.0796 | 0.9504 |
| 19 | 0.8445 | -0.4928 | -0.4836 | 1.1410 | -0.2842 | 0.4528 | -0.8112 | 0.8183 |
| h临界值：p=19，显著性水平为1%时h=2.37，显著性水平为5%时，h=1.88 | | | | | | | | |

结果表明：实验室4的水平2和水平7、实验室16的水平3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i | 碘量法的单元离散度（曼德尔检验k值） | | | | | | | |
| w/% | | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1 | 0.5892 | 0.9285 | 1.1762 | 0.8832 | 1.1868 | 0.8999 | 0.9562 | 0.8155 |
| 2 | 0.8765 | 0.8457 | 0.8937 | 0.7676 | 1.1861 | 0.8204 | 0.4754 | 0.7540 |
| 3 | 0.5405 | 1.0634 | 1.8600 | 1.0816 | 0.5254 | 0.9934 | 1.4949 | 1.7886 |
| 4 | 1.0389 | 0.9053 | 1.1034 | 1.0175 | 1.8373 | 1.8797 | 1.8418 | 1.5040 |
| 5 | 1.4858 | 0.7998 | 1.1155 | 1.2741 | 0.9960 | 1.4464 | 0.8175 | 1.4679 |
| 6 | 0.8680 | 0.8562 | 0.7694 | 0.8505 | 0.9775 | 0.6160 | 1.0917 | 0.8789 |
| 7 | 1.0294 | 0.7815 | 1.0043 | 0.4001 | 0.6916 | 0.7963 | 0.6132 | 0.4731 |
| 8 | 0.5943 | 0.5833 | 0.6986 | 0.9215 | 0.6300 | 0.8186 | 1.0315 | 1.0760 |
| 9 | 1.6320 | 1.4281 | 1.4735 | 1.4454 | 0.8517 | 0.9662 | 0.9449 | 0.9017 |
| 10 | 0.8518 | 0.6736 | 0.4726 | 1.1532 | 0.5428 | 0.9195 | 1.0018 | 0.6145 |
| 11 | 1.1927 | 1.3231 | 0.8080 | 0.6257 | 1.1696 | 1.0714 | 1.0270 | 0.7512 |
| 12 | 1.2418 | 1.1502 | 1.0956 | 1.1904 | 0.8993 | 1.0755 | 0.9979 | 0.9185 |
| 13 | 1.3623 | 1.4139 | 0.9856 | 0.9985 | 0.8901 | 1.1218 | 0.5118 | 0.7528 |
| 14 | 0.7558 | 0.8364 | 1.0035 | 0.6730 | 0.9960 | 0.7200 | 0.9782 | 1.4481 |
| 15 | 0.4063 | 0.3616 | 0.4593 | 0.6149 | 0.3269 | 0.3817 | 0.5078 | 0.4197 |
| 16 | 0.5949 | 0.5103 | 0.7437 | 0.3979 | 0.9464 | 0.4101 | 0.2412 | 0.3813 |
| 17 | 1.1204 | 1.2552 | 0.9872 | 1.3038 | 1.6375 | 1.2790 | 0.9120 | 0.9112 |
| 18 | 0.9769 | 1.5224 | 0.7522 | 1.3582 | 0.8488 | 0.9911 | 1.0956 | 0.8414 |
| 19 | 0.7935 | 0.7739 | 0.5269 | 1.1449 | 0.5698 | 0.6550 | 1.1909 | 0.9349 |
| k临界值：p=19，n=11，显著性水平为1%时k=1.53，显著性水平为5%时，h=1.36 | | | | | | | | |

结果表明：实验室3的水平3和水平8、实验室4的水平5、水平6和水平7、实验室14的水平8、实验室17的水平5的数据，为离群值，剔除离群值。

4柯克伦检

一致性检验剔除离群值后，方法一碘量法标准差的统计如表4-1。

表4-1 碘量法标准差的统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 碘量法的标准差的统计 | | | | | | | |
| w/% | | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1 | 0.0305 | 0.0530 | 0.0698 | 0.0495 | 0.0909 | 0.0590 | 0.0670 | 0.0633 |
| 2 | 0.0453 | 0.0482 | 0.0530 | 0.0430 | 0.0909 | 0.0538 | 0.0333 | 0.0585 |
| 3 | 0.0280 | 0.0607 |  | 0.0606 | 0.0402 | 0.0651 | 0.1047 |  |
| 4 | 0.0538 |  | 0.0654 | 0.0570 |  |  |  | 0.1168 |
| 5 | 0.0769 | 0.0456 | 0.0662 | 0.0713 | 0.0763 | 0.0948 | 0.0573 | 0.1140 |
| 6 | 0.0449 | 0.0488 | 0.0456 | 0.0476 | 0.0749 | 0.0404 | 0.0765 | 0.0682 |
| 7 | 0.0533 | 0.0446 | 0.0596 | 0.0224 | 0.0530 | 0.0522 | 0.0430 | 0.0367 |
| 8 | 0.0307 | 0.0333 | 0.0414 | 0.0516 | 0.0483 | 0.0536 | 0.0723 | 0.0835 |
| 9 | 0.0844 | 0.0815 | 0.0874 | 0.0809 | 0.0652 | 0.0633 | 0.0662 | 0.0700 |
| 10 | 0.0441 | 0.0384 | 0.0280 | 0.0646 | 0.0416 | 0.0602 | 0.0702 | 0.0477 |
| 11 | 0.0617 | 0.0755 | 0.0479 | 0.0350 | 0.0896 | 0.0702 | 0.0719 | 0.0583 |
| 12 | 0.0642 | 0.0656 | 0.0650 | 0.0666 | 0.0689 | 0.0705 | 0.0699 | 0.0713 |
| 13 | 0.0705 | 0.0807 | 0.0584 | 0.0559 | 0.0682 | 0.0735 | 0.0359 | 0.0584 |
| 14 | 0.0391 | 0.0477 | 0.0595 | 0.0377 | 0.0763 | 0.0472 | 0.0685 |  |
| 15 | 0.0210 | 0.0206 | 0.0272 | 0.0344 | 0.0250 | 0.0250 | 0.0356 | 0.0326 |
| 16 | 0.0308 | 0.0291 |  | 0.0223 | 0.0725 | 0.0269 | 0.0169 | 0.0296 |
| 17 | 0.0580 | 0.0716 | 0.0585 | 0.0730 |  | 0.0838 | 0.0639 | 0.0707 |
| 18 | 0.0505 | 0.0868 | 0.0446 | 0.0760 | 0.0650 | 0.0649 | 0.0768 | 0.0653 |
| 19 | 0.0411 | 0.0441 | 0.0312 | 0.0641 | 0.0437 | 0.0429 | 0.0834 | 0.0726 |

根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值对n=11，P=19，柯克伦检验临界值表中并未给出，采用n=6，p=19，科克伦检验5%临界值为0.181，1%临界值为0.214。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| smax | P9，0.0844 | P1，0.0868 | P9，0.0874 | P9，0.0809 | P1，0.0909 | P5，0.0948 | P3，0.104 | P4，0.1168 |
| ∑s2 | 0.0509 | 0.0618 | 0.0668 | 0.0596 | 0.1115 | 0.0816 | 0.0932 | 0.1145 |
| 统计量C | 0.1402 | 0.1220 | 0.1143 | 0.1100 | 0.0741 | 0.1101 | 0.1176 | 0.1191 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N |

柯克伦检验结果表明，没有离群值，所有数据参与后续计算。

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，格拉布斯单个值上1%临界值为2.968，单个值上5%临界值为2.681。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 均值平均值 | 99.65 | 99.21 | 98.37 | 97.43 | 95.08 | 89.35 | 85.14 | 80.74 |
| 均值标准差 | 0.0582 | 0.0556 | 0.0478 | 0.0831 | 0.0730 | 0.0814 | 0.0649 | 0.0572 |
| 最大均值 | P13，99.77 | P5，99.30 | P15，98.44 | P3，97.58 | P15,95.24 | P14,89.49 | P13,85.26 | P12,80.82 |
| 最小均值 | P3，99.55 | P9、99.12 | P18，98.27 | P18，97.28 | P9,94.94 | P9,89.19 | P18,85.06 | P11,80.58 |
| Gmax | 1.9071 | 1.6011 | 1.4528 | 1.9064 | 2.2732 | 1.8021 | 1.9361 | 1.5464 |
| Gmin | -1.7497 | -1.6520 | -2.0200 | -1.7095 | -1.9224 | -1.8713 | -1.2639 | -0.5819 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N |

经检验无岐离值和离群值，均满足要求，所有数据参与后续计算。

6、重复性及再现性

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表6-1。

表6-1碘量法重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| **总平均值** | 80.74 | 85.14 | 89.35 | 95.08 | 97.43 | 98.37 | 99.21 | 99.66 |
| Sr2 | 0.0081 | 0.0061 | 0.0062 | 0.0076 | 0.0047 | 0.0052 | 0.0049 | 0.0039 |
| SL2 | 0.0010 | 0.0037 | 0.0055 | 0.0049 | 0.0060 | 0.0018 | 0.0028 | 0.0030 |
| SR2 | 0.0091 | 0.0098 | 0.0116 | 0.0125 | 0.0106 | 0.0071 | 0.0077 | 0.0069 |
| Sr | 0.0901 | 0.0778 | 0.0785 | 0.0874 | 0.0685 | 0.0724 | 0.0701 | 0.0622 |
| SR | 0.0953 | 0.0989 | 0.1078 | 0.1118 | 0.1031 | 0.0842 | 0.0879 | 0.0829 |
| r | 0.2550 | 0.2201 | 0.2222 | 0.2475 | 0.1937 | 0.2050 | 0.1984 | 0.1761 |
| R | 0.2697 | 0.2798 | 0.3051 | 0.3164 | 0.2919 | 0.2382 | 0.2487 | 0.2345 |

二、方法二：电解法

1 各实验室实验数据

由于云南铜业股份有限公司西南铜业分公司、黑龙江紫金铜业有限公司、张家港联合铜业有限公司没有电解设备，故没有参加方法二电解法的验证工作，其他16家验证单位数据如下表：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 水平 j | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1、大冶有色金属集团控股有限公司 （起草单位） | 1 | 99.75 | 99.26 | 98.33 | 97.38 |
| 2 | 99.66 | 99.17 | 98.35 | 97.46 |
| 3 | 99.71 | 99.18 | 98.38 | 97.48 |
| 4 | 99.72 | 99.21 | 98.31 | 97.37 |
| 5 | 99.68 | 99.20 | 98.32 | 97.39 |
| 6 | 99.70 | 99.17 | 98.44 | 97.40 |
| 7 | 99.69 | 99.31 | 98.46 | 97.46 |
| 8 | 99.70 | 99.28 | 98.48 | 97.38 |
| 9 | 99.67 | 99.20 | 98.34 | 97.43 |
| 均值 | 99.70 | 99.22 | 98.38 | 97.42 |
| s | 0.02728 | 0.05099 | 0.06470 | 0.04153 |
| 2、铜陵有色金属集团控股有限公司 （一验单位） | 1 | 99.63 | 99.19 | 98.40 | 97.42 |
| 2 | 99.68 | 99.24 | 98.35 | 97.44 |
| 3 | 99.65 | 99.20 | 98.33 | 97.39 |
| 4 | 99.62 | 99.15 | 98.41 | 97.46 |
| 5 | 99.65 | 99.15 | 98.42 | 97.42 |
| 6 | 99.65 | 99.20 | 98.38 | 97.44 |
| 7 | 99.64 | 99.14 | 98.41 | 97.44 |
| 8 | 99.66 | 99.18 | 98.37 | 97.44 |
| 9 | 99.65 | 99.16 | 98.42 | 97.41 |
| 均值 | 99.65 | 99.18 | 98.39 | 97.43 |
| s | 0.01716 | 0.03219 | 0.03232 | 0.02088 |
| 3、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 （一验单位） | 1 | 99.59 | 99.20 | 98.49 | 97.60 |
| 2 | 99.59 | 99.23 | 98.46 | 97.63 |
| 3 | 99.46 | 99.23 | 98.46 | 97.64 |
| 4 | 99.56 | 99.16 | 98.47 | 97.59 |
| 5 | 99.52 | 99.25 | 98.42 | 97.61 |
| 6 | 99.58 | 99.19 | 98.51 | 97.56 |
| 7 | 99.51 | 99.25 | 98.43 | 97.63 |
| 8 | 99.47 | 99.29 | 98.52 | 97.64 |
| 9 | 99.54 | 99.18 | 98.49 | 97.58 |
| 均值 | 99.54 | 99.22 | 98.47 | 97.61 |
| s | 0.04927 | 0.04093 | 0.03383 | 0.02848 |
| 4、江西铜业股份有限公司 （一验单位） | 1 | 99.74 | 99.06 | 98.24 | 97.43 |
| 2 | 99.75 | 99.14 | 98.38 | 97.45 |
| 3 | 99.70 | 99.21 | 98.32 | 97.49 |
| 4 | 99.64 | 99.20 | 98.40 | 97.39 |
| 5 | 99.76 | 99.19 | 98.31 | 97.46 |
| 6 | 99.73 | 99.21 | 98.28 | 97.35 |
| 7 | 99.76 | 99.22 | 98.31 | 97.44 |
| 8 | 99.66 | 99.22 | 98.33 | 97.39 |
| 9 | 99.65 | 99.16 | 98.28 | 97.46 |
| 均值 | 99.71 | 99.18 | 98.32 | 97.43 |
| s | 0.04873 | 0.05231 | 0.04975 | 0.04400 |
| 5、北矿检测技术股份有限公司（一验单位） | 1 | 99.62 | 99.17 | 98.34 | 97.57 |
| 2 | 99.67 | 99.13 | 98.31 | 97.55 |
| 3 | 99.65 | 99.15 | 98.32 | 97.53 |
| 4 | 99.67 | 99.13 | 98.35 | 97.58 |
| 5 | 99.66 | 99.17 | 98.33 | 97.57 |
| 6 | 99.63 | 99.21 | 98.37 | 97.60 |
| 7 | 99.62 | 99.12 | 98.32 | 97.55 |
| 8 | 99.67 | 99.18 | 98.36 | 97.56 |
| 9 | 99.65 | 99.15 | 98.32 | 97.57 |
| 均值 | 99.65 | 99.16 | 98.34 | 97.56 |
| s | 0.02088 | 0.02872 | 0.02068 | 0.02007 |
| 6、紫金矿业集团股份有限公司测试中心 （一验单位） | 1 | 99.64 | 99.13 | 98.50 | 97.46 |
| 2 | 99.70 | 99.22 | 98.43 | 97.47 |
| 3 | 99.73 | 99.23 | 98.38 | 97.50 |
| 4 | 99.69 | 99.20 | 98.39 | 97.47 |
| 5 | 99.68 | 99.21 | 98.49 | 97.44 |
| 6 | 99.65 | 99.21 | 98.44 | 97.45 |
| 7 | 99.73 | 99.24 | 98.38 | 97.50 |
| 8 | 99.64 | 99.19 | 98.37 | 97.47 |
| 9 | 99.65 | 99.18 | 98.37 | 97.45 |
| 均值 | 99.68 | 99.20 | 98.42 | 97.47 |
| s | 0.03621 | 0.03257 | 0.05099 | 0.02108 |
| 7、金川集团股份有限公司检测中心 （一验单位） | 1 | 99.70 | 99.22 | 98.39 | 97.49 |
| 2 | 99.70 | 99.25 | 98.42 | 97.47 |
| 3 | 99.69 | 99.27 | 98.43 | 97.50 |
| 4 | 99.68 | 99.16 | 98.43 | 97.53 |
| 5 | 99.69 | 99.26 | 98.41 | 97.51 |
| 6 | 99.69 | 99.25 | 98.41 | 97.50 |
| 7 | 99.72 | 99.20 | 98.33 | 97.51 |
| 8 | 99.61 | 99.19 | 98.30 | 97.51 |
| 9 | 99.67 | 99.22 | 98.39 | 97.52 |
| 均值 | 99.68 | 99.22 | 98.39 | 97.50 |
| s | 0.03082 | 0.03644 | 0.04555 | 0.01740 |
| 8、山西北方铜业有限公司 （二验单位） | 1 | 99.66 | 99.17 | 98.28 | 97.46 |
| 2 | 99.63 | 99.18 | 98.37 | 97.44 |
| 3 | 99.65 | 99.15 | 98.38 | 97.52 |
| 4 | 99.60 | 99.24 | 98.32 | 97.42 |
| 5 | 99.60 | 99.23 | 98.29 | 97.41 |
| 6 | 99.60 | 99.15 | 98.27 | 97.39 |
| 7 | 99.57 | 99.14 | 98.36 | 97.42 |
| 8 | 99.58 | 99.15 | 98.37 | 97.45 |
| 9 | 99.65 | 99.18 | 98.37 | 97.48 |
| 均值 | 99.62 | 99.18 | 98.33 | 97.44 |
| s | 0.03283 | 0.03606 | 0.04447 | 0.03969 |
| 9、山东恒邦冶炼股份有限公司（二验单位） | 1 | 99.66 | 99.23 | 98.41 | 97.40 |
| 2 | 99.66 | 99.22 | 98.30 | 97.42 |
| 3 | 99.67 | 99.18 | 98.40 | 97.38 |
| 4 | 99.68 | 99.24 | 98.37 | 97.38 |
| 5 | 99.64 | 99.18 | 98.44 | 97.41 |
| 6 | 99.65 | 99.20 | 98.38 | 97.39 |
| 7 | 99.66 | 99.21 | 98.36 | 97.40 |
| 8 | 99.64 | 99.19 | 98.40 | 97.41 |
| 9 | 99.67 | 99.20 | 98.38 | 97.38 |
| 均值 | 99.66 | 99.21 | 98.38 | 97.40 |
| s | 0.01364 | 0.02128 | 0.03898 | 0.01500 |
| 10、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 （二验单位） | 1 | 99.49 | 99.37 | 98.21 | 97.31 |
| 2 | 99.55 | 99.21 | 98.47 | 97.37 |
| 3 | 99.49 | 99.25 | 98.37 | 97.29 |
| 4 | 99.48 | 99.23 | 98.28 | 97.32 |
| 5 | 99.63 | 99.39 | 98.32 | 97.35 |
| 6 | 99.63 | 99.20 | 98.45 | 97.23 |
| 7 | 99.59 | 99.38 | 98.30 | 97.18 |
| 8 | 99.54 | 99.20 | 98.41 | 97.29 |
| 9 | 99.47 | 99.33 | 98.40 | 97.27 |
| 10 | 99.69 | 99.26 | 98.31 | 97.25 |
| 11 | 99.60 | 99.32 | 98.33 | 97.35 |
| 均值 | 99.56 | 99.29 | 98.35 | 97.29 |
| s | 0.07348 | 0.07448 | 0.07797 | 0.05706 |
| 11、国标（北京）检验认证有限公司 （二验单位） | 1 | 99.67 | 99.29 | 98.4 | 97.45 |
| 2 | 99.68 | 99.23 | 98.42 | 97.46 |
| 3 | 99.71 | 99.29 | 98.32 | 97.36 |
| 4 | 99.71 | 99.29 | 98.37 | 97.33 |
| 5 | 99.69 | 99.26 | 98.45 | 97.35 |
| 6 | 99.63 | 99.25 | 98.31 | 97.33 |
| 7 | 99.64 | 99.33 | 98.41 | 97.35 |
| 8 | 99.7 | 99.28 | 98.39 | 97.33 |
| 9 | 99.68 | 99.23 | 98.38 | 97.4 |
| 均值 | 99.68 | 99.27 | 98.38 | 97.37 |
| s | 0.02848 | 0.03270 | 0.04528 | 0.05123 |
| 12、葫芦岛锌业股份有限公司（中心化验室）（二验单位） | 1 | 99.70 | 99.17 | 98.30 | 97.48 |
| 2 | 99.68 | 99.24 | 98.45 | 97.35 |
| 3 | 99.71 | 99.22 | 98.33 | 97.32 |
| 4 | 99.64 | 99.19 | 98.29 | 97.36 |
| 5 | 99.67 | 99.31 | 98.33 | 97.40 |
| 6 | 99.67 | 99.21 | 98.41 | 97.58 |
| 7 | 99.62 | 99.21 | 98.31 | 97.31 |
| 8 | 99.70 | 99.17 | 98.31 | 97.38 |
| 9 | 99.67 | 99.23 | 98.42 | 97.41 |
| 10 | 99.65 | 99.37 | 98.32 | 97.35 |
| 11 | 99.71 | 99.20 | 98.29 | 97.39 |
| 均值 | 99.67 | 99.23 | 98.34 | 97.39 |
| s | 0.02945 | 0.06057 | 0.05689 | 0.07749 |
| 13、中国检验认证集团广西有限公司 （二验单位） | 1 | 99.61 | 99.17 | 98.30 | 97.49 |
| 2 | 99.68 | 99.15 | 98.45 | 97.37 |
| 3 | 99.71 | 99.26 | 98.34 | 97.44 |
| 4 | 99.70 | 99.28 | 98.53 | 97.45 |
| 5 | 99.71 | 99.17 | 98.35 | 97.45 |
| 6 | 99.69 | 99.25 | 98.42 | 97.42 |
| 7 | 99.65 | 99.19 | 98.36 | 97.39 |
| 8 | 99.71 | 99.23 | 98.44 | 97.44 |
| 9 | 99.69 | 99.20 | 98.40 | 97.47 |
| 均值 | 99.68 | 99.21 | 98.40 | 97.44 |
| s | 0.03354 | 0.04567 | 0.06990 | 0.03745 |
| 14、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司（二验单位） | 1 | 99.62 | 99.29 | 98.49 | 97.46 |
| 2 | 99.68 | 99.26 | 98.43 | 97.45 |
| 3 | 99.72 | 99.28 | 98.45 | 97.40 |
| 4 | 99.76 | 99.22 | 98.48 | 97.39 |
| 5 | 99.76 | 99.20 | 98.40 | 97.46 |
| 6 | 99.75 | 99.24 | 98.48 | 97.48 |
| 7 | 99.76 | 99.24 | 98.46 | 97.44 |
| 8 | 99.66 | 99.25 | 98.40 | 97.38 |
| 9 | 99.70 | 99.25 | 98.45 | 97.45 |
| 均值 | 99.71 | 99.25 | 98.45 | 97.43 |
| s | 0.05094 | 0.02774 | 0.03333 | 0.03539 |
| 15、昆明冶金研究院有限公司（二验单位） | 1 | 99.71 | 99.23 | 98.51 | 97.11 |
| 2 | 99.69 | 99.31 | 98.45 | 97.33 |
| 3 | 99.69 | 99.28 | 98.48 | 97.22 |
| 4 | 99.71 | 99.33 | 98.45 | 97.29 |
| 5 | 99.69 | 99.28 | 98.43 | 97.30 |
| 6 | 99.73 | 99.35 | 98.40 | 97.25 |
| 7 | 99.72 | 99.40 | 98.43 | 97.33 |
| 均值 | 99.71 | 99.31 | 98.45 | 97.26 |
| s | 0.01618 | 0.05521 | 0.03606 | 0.07798 |
| 16、国合通用（青岛）测试评价有限公司 （二验单位） | 1 | 99.55 | 99.33 | 98.28 | 97.26 |
| 2 | 99.66 | 99.26 | 98.31 | 97.27 |
| 3 | 99.67 | 99.35 | 98.31 | 97.35 |
| 4 | 99.64 | 99.33 | 98.26 | 97.26 |
| 5 | 99.61 | 99.23 | 98.32 | 97.32 |
| 6 | 99.66 | 99.24 | 98.32 | 97.24 |
| 7 | 99.65 | 99.22 | 98.25 | 97.27 |
| 8 | 99.62 | 99.35 | 98.34 | 97.30 |
| 9 | 99.54 | 99.31 | 98.25 | 97.26 |
| 10 | 99.55 | 99.28 | 98.34 | 97.35 |
| 11 | 99.58 | 99.25 | 98.29 | 97.35 |
| 均值 | 99.61 | 99.28 | 98.30 | 97.29 |
| s | 0.04811 | 0.04975 | 0.03480 | 0.04479 |

2、单元平均值的计算

由上表的数据，计算单元平均值如下表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 电解法的单元平均值 | | | |
| w/% | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1 | 99.70 | 99.22 | 98.38 | 97.42 |
| 2 | 99.65 | 99.18 | 98.39 | 97.43 |
| 3 | 99.54 | 99.22 | 98.47 | 97.61 |
| 4 | 99.71 | 99.18 | 98.32 | 97.43 |
| 5 | 99.65 | 99.16 | 98.34 | 97.56 |
| 6 | 99.68 | 99.20 | 98.42 | 97.47 |
| 7 | 99.68 | 99.22 | 98.39 | 97.50 |
| 8 | 99.62 | 99.18 | 98.33 | 97.44 |
| 9 | 99.66 | 99.21 | 98.38 | 97.40 |
| 10 | 99.56 | 99.29 | 98.35 | 97.29 |
| 11 | 99.68 | 99.27 | 98.38 | 97.37 |
| 12 | 99.67 | 99.23 | 98.34 | 97.39 |
| 13 | 99.68 | 99.21 | 98.40 | 97.44 |
| 14 | 99.71 | 99.25 | 98.45 | 97.43 |
| 15 | 99.71 | 99.31 | 98.45 | 97.26 |
| 16 | 99.61 | 99.28 | 98.30 | 97.29 |
| 总平均值 | 99.66 | 99.23 | 98.38 | 97.42 |

3、单元离散度的计算

3.1一致性和离群值的检查

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

表3-1 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 碘量法的单元离散度（曼德尔检验k值） | | | |
| w/% | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1 | 0.78120 | 1.24878 | 1.45977 | 1.03683 |
| 2 | 0.49130 | 0.78832 | 0.72916 | 0.52133 |
| 3 | 1.41075 | 1.00232 | 0.76327 | 0.71097 |
| 4 | 1.39533 | 1.28106 | 1.12245 | 1.09845 |
| 5 | 0.59792 | 0.70344 | 0.46665 | 0.50101 |
| 6 | 1.03673 | 0.79778 | 1.15044 | 0.52629 |
| 7 | 0.88248 | 0.89241 | 1.02775 | 0.43439 |
| 8 | 0.93996 | 0.88302 | 1.00338 | 0.99073 |
| 9 | 0.39060 | 0.52113 | 0.87947 | 0.37446 |
| 10 | 2.10398 | 1.82407 | 1.75926 | 1.42456 |
| 11 | 0.81543 | 0.80090 | 1.02154 | 1.27902 |
| 12 | 0.84318 | 1.48347 | 1.28353 | 1.93458 |
| 13 | 0.96033 | 1.11859 | 1.57710 | 0.93499 |
| 14 | 1.45837 | 0.67934 | 0.75207 | 0.88359 |
| 15 | 0.46336 | 1.35201 | 0.81349 | 1.94670 |
| 16 | 1.37755 | 1.21832 | 0.78520 | 1.11816 |
| h临界值：p=16，显著性水平为1%时h=2.33，显著性水平为5%时，h=1.86 | | | | |

结果表明：实验室3的水平1和水平4、实验室15的水平2的数据，为歧离值，数据保留。无离群值，所有数据参与后续计算。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 碘量法的单元离散度（曼德尔检验k值） | | | |
| w/% | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1 | 0.78120 | 1.24878 | 1.45977 | 1.03683 |
| 2 | 0.49130 | 0.78832 | 0.72916 | 0.52133 |
| 3 | 1.41075 | 1.00232 | 0.76327 | 0.71097 |
| 4 | 1.39533 | 1.28106 | 1.12245 | 1.09845 |
| 5 | 0.59792 | 0.70344 | 0.46665 | 0.50101 |
| 6 | 1.03673 | 0.79778 | 1.15044 | 0.52629 |
| 7 | 0.88248 | 0.89241 | 1.02775 | 0.43439 |
| 8 | 0.93996 | 0.88302 | 1.00338 | 0.99073 |
| 9 | 0.39060 | 0.52113 | 0.87947 | 0.37446 |
| 10 | 2.10398 | 1.82407 | 1.75926 | 1.42456 |
| 11 | 0.81543 | 0.80090 | 1.02154 | 1.27902 |
| 12 | 0.84318 | 1.48347 | 1.28353 | 1.93458 |
| 13 | 0.96033 | 1.11859 | 1.57710 | 0.93499 |
| 14 | 1.45837 | 0.67934 | 0.75207 | 0.88359 |
| 15 | 0.46336 | 1.35201 | 0.81349 | 1.94670 |
| 16 | 1.37755 | 1.21832 | 0.78520 | 1.11816 |
| k临界值：p=16，n=9，显著性水平为1%时k=1.55，显著性水平为5%时，k=1.38 | | | | |

结果表明：实验室1的水平3、实验室3的水平1、实验室4的水平1、实验室10的水平4、实验室12的水平2和实验室14的水平1，为歧离值，数据保留；实验室10的水平1、水平2和水平3、实验室12的水平4、实验室13的水平3、实验室15的水平4的数据为离群值，剔除离群值。

4柯克伦检

一致性检验剔除离群值后，方法一碘量法标准差的统计如表4-1。

表4-1 电解法标准差的统计

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 电解法的单元平均值 | | | |
| w/% | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1 | 0.02728 | 0.05099 | 0.06470 | 0.04153 |
| 2 | 0.01716 | 0.03219 | 0.03232 | 0.02088 |
| 3 | 0.04927 | 0.04093 | 0.03383 | 0.02848 |
| 4 | 0.04873 | 0.05231 | 0.04975 | 0.04400 |
| 5 | 0.02088 | 0.02872 | 0.02068 | 0.02007 |
| 6 | 0.03621 | 0.03257 | 0.05099 | 0.02108 |
| 7 | 0.03082 | 0.03644 | 0.04555 | 0.01740 |
| 8 | 0.03283 | 0.03606 | 0.04447 | 0.03969 |
| 9 | 0.01364 | 0.02128 | 0.03898 | 0.01500 |
| 10 |  |  |  | 0.05706 |
| 11 | 0.02848 | 0.03270 | 0.04528 | 0.05123 |
| 12 | 0.02945 | 0.06057 | 0.05689 |  |
| 13 | 0.03354 | 0.04567 |  | 0.03745 |
| 14 | 0.05094 | 0.02774 | 0.03333 | 0.03539 |
| 15 | 0.01618 | 0.05521 | 0.03606 |  |
| 16 | 0.04811 | 0.04975 | 0.03480 | 0.04479 |

根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值对n=9，P=16，柯克伦检验临界值表中并未给出，采用n=6，p=16，科克伦检验5%临界值为0.208，1%临界值为0.246。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 |
| smax | P14，0.05094 | P12，0.06057 | P13，0.06990 | P10，0.05706 |
| ∑s2 | 0.02318 | 0.03168 | 0.03732 | 0.03049 |
| 统计量C | 0.111938625 | 0.115826175 | 0 | 0.106808472 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N |

柯克伦检验结果表明，没有离群值，所有数据参与后续计算。

5 格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，当p=16时，格拉布斯单个值上1%临界值为2.852，单个值上5%临界值为2.585。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 均值平均值 | 99.66 | 99.22 | 98.38 | 97.43 |
| 均值标准差 | 0.04685 | 0.04315 | 0.05269 | 0.08749 |
| 最大均值 | P4、P14、P15，99.71 | P15，99.31 | P3，98.47 | P3，97.61 |
| 最小均值 | P3，99.54 | P5，99.16 | P16，98.30 | P10、P16，97.29 |
| Gmax | 1.041624987 | 2.163353756 | 1.85771882 | 1.989568232 |
| Gmin | -2.812565153 | -1.549365233 | -1.717990948 | -1.629200455 |
| 歧离值（Y/N） | Y | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N |

格拉布斯检验的结果表明：第一水平最小值为歧离值，保留，其他既不是歧离值也不是离群值。所有数据参与后续计算。

6、重复性及再现性

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表6-1。

表6-1电解法重复性和再现性

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| **总平均值** | 97.43 | 98.38 | 99.22 | 99.66 |
| Sr2 | 0.0022 | 0.0025 | 0.0021 | 0.0016 |
| SL2 | 0.0078 | 0.0023 | 0.0015 | 0.0020 |
| SR2 | 0.0100 | 0.0048 | 0.0037 | 0.0036 |
| Sr | 0.0467 | 0.0501 | 0.0461 | 0.0395 |
| SR | 0.1001 | 0.0696 | 0.0604 | 0.0596 |
| r | 0.1321 | 0.1418 | 0.1306 | 0.1117 |
| R | 0.2833 | 0.1968 | 0.1710 | 0.1687 |