**铋精矿化学分析方法**

**第10部分：****三氧化二铝含量的测定**

**NA2EDTA滴定法**

**编制说明**

（预审稿）

**北矿检测技术股份有限公司**

2023年7月

**铋精矿化学分析方法**

**第10部分：三氧化二铝含量的测定**

**Na2EDTA滴定法**

编制说明

1. **工作简况**

**（一）任务来源**

1.1 计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、编制组成员（单位）

2022年7月1日，国家标准化管理委员会下达了《工业和信息化部办公厅关于印发2022年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》-工信厅科函〔2022〕158号，《铋精矿化学分析方法 第10部分 三氧化二铝含量的测定 Na2EDTA滴定法》国家标准的制定任务由北矿检测技术股份有限公司负责起草。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）。项目计划编号为2022-0817T-YS，项目周期18个月，项目计划完成年限2023年。

1.2 项目编制组单位变化情况

2022年8月25日在湖北省宜昌市召开了《铋精矿化学分析方法 第10部分 三氧化二铝含量的测定 Na2EDTA滴定法》标准任务落实会。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。会议对本标准的起草工作进展进行说明，协助起草单位包括赣州有色冶金研究所、水口山有色金属有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、江西铜业股份有限公司贵溪治炼厂、酒泉钢铁(集团) 有限责任公司、山东恒邦治炼股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、绍兴市质量技术监督检测院、广东先导稀材股份有限公司。

**（二）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作**

2.1 主要参加单位情况

北矿检测技术股份有限公司源于1956年成立的北京矿冶研究总院分析研究室，2016年10月注册为独立法人单位，2022年9月改制为股份有限公司，是矿冶科技集团有限公司的二级控股子公司。公司主要从事有色金属矿产资源检验检测、检测技术及仪器研发与服务，承担国际国内仲裁检验检测、国际标准及国家和行业标准研制、分析检测技术和仪器研发等工作。公司同时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，在国际上享有一定声誉。公司是国家高新技术企业、中关村高新技术企业、科技型中小企业、国家专精特新“小巨人”企业、北京市专精特新“小巨人”企业、创建世界一流专精特新示范企业。公司拥有4个国家级平台和1个北京市重点实验室，发布国家和行业标准500余项、牵头和参与制定国际标准10余项。

标准主编单位北矿检测技术股份有限公司，在标准的编制过程中，积极收集相关的国内外标准和文献，根据日常积累的经验和实际试验，确立了试验方案，编制了试验报告和标准文本，并发给参与标准起草的单位进行验证，并提出相关的修改意见。根据各单位反馈情况，确定了最终试验报告和方法文本。

赣州有色冶金研究所、水口山有色金属有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、郴州市产商品质量监督检验所担任试验验证的一验工作。

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、江西铜业股份有限公司贵溪治炼厂、酒泉钢铁(集团) 有限责任公司、山东恒邦治炼股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、绍兴市质量技术监督检测院、广东先导稀材股份有限公司担任试验验证的二验工作。

2.2 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1.

表1 本标准主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 冯振华、韩晓、阮桂色 | 负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和各类报告、文本、材料的撰写工作 |
| 罗盈盈、罗永锋、郑佳莹、王懿轩、李甜、杨华东、谢磊 | 参与标准试验验证一验工作 |
| 黄环、、张凤云、段艳莉、康开斌、、张文娟 | 参与标准试验验证二验工作 |

**（三）主要工作过程**

3.1 预研阶段

2020年7月～2020年10月，起草单位对通过调研咨询铋精矿生产企业和检测实验室，结合产品标准YS/T 321-2005《铋精矿》技术条件中各元素的含量范围，同时对铋精矿中三氧化二铝的化学分析方法进行了调研和文献检索，最终确定测定范围为5.00%~10.00%，测定方法为Na2EDTA滴定法。

3.2 立项阶段

2020年11月，北矿检测技术股份有限公司提交了《铋精矿化学分析方法 第10部分：三氧化二铝含量的测定 Na2EDTA滴定法》行业标准项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料。2022年7月1日，国家标准化管理委员会下达了制定《铋精矿化学分析方法 第10部分：三氧化二铝含量的测定 Na2EDTA滴定法》标准的任务，项目计划编号为2022-0817T-YS，项目周期18个月，项目计划完成年限2023年。

3.3 起草阶段

2022年8月，北矿检测技术股份有限公司接收任务后，组建《铋精矿化学分析方法 第10部分 三氧化二铝含量的测定 Na2EDTA滴定法》行业标准起草小组，明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线。

2023年1月至5月标准起草小组对拟制定分析方法开展了多方调研、资料收集和试验工作。对比研究铋精矿分析方法的国家标准，讨论、策划试验方案后安排工作进度并实施，最后形成了铋精矿化学分析方法 第10部分 三氧化二铝含量的测定 Na2EDTA滴定法》的试验报告和标准文本讨论稿。

2023年6月，北矿检测技术股份有限公司将试验报告和文本讨论稿发送至各验证单位，各单位开始验证工作。

2023年7月，北矿检测技术股份有限公司将第一验证单位和第二验证单位发回的数据、验证报告进行收集整理汇总和统计计算，并根据各验证单位反馈情况，优化了试验，确定了最终试验报告和方法文本。

3.4 征求意见阶段

（1）讨论：2022年8月25日～全国有色金属标准化技术委员会在湖北宜昌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。

在此之后各验证单位进行实验后，对本标准的主要修改意见如下：

 1）在实验过程中2#样品有一点浸出不完全的情况，我们进行了二次熔融浸出（第一次浸出的坩埚，采用2g氢氧化钠熔融10min清洗坩埚内残留物，浸出物合并进100ml容量瓶）结果与北矿结果吻合，第一次浸出结果约为8.9%-9.0%，二次浸出后结果为9.20%，建议可以将二次熔融做为附注内容，对熔融过程样品粘底情况的补充（水口山有色金属有限责任公司）。采纳。

2）1.2.4.2条款中浸出用水的体积建议增加为50-60mL，以便对银坩埚的浸没程度更高，便于熔块浸出完全（水口山有色金属有限责任公司）。采纳。

3）1.2.4.2条款用水将坩埚冲洗两遍改为：加少量水用胶头玻璃棒多次擦洗，后用水洗入烧杯，直至熔块清洗完全（水口山有色金属有限责任公司）。采纳

4）1.2.4.2条款加入少量盐酸（1.2.6）和热水洗净坩埚，由于盐酸的加入对浸出液的酸度会产生影响，要控制好，建议表述的更明确一些（水口山有色金属有限责任公司）。采纳

5）计算公式改为**（水口山有色金属有限责任公司）。未采纳，公式中*f*为滴定度，无需在公示中加上50.98。

6）1.3.4.3后增加一条注释，以便于提高方法的操作性。大意如下：

注：在调节酸碱度时，可以先用盐酸将溶液滴至深黄色，再缓慢的滴至深黄色刚好消失，变成淡黄色。此时，溶液pH值在3.5附近。

7）将9试验数据处理中“三氧化二铝的含量的质量分数*w*Al2O3计，按公式（1）计算：”改成“三氧化二铝的含量的质量分数ωAl2O3计，按公式（1）计算：”，将字母“w”改成希腊字母“ω”。采纳。

8）将公式“”改成“”，即将字母“w”改成希腊字母“ω”，去掉%。采纳。

9）5.12准确称取0.6412g金属锌......应为称取0.6538g（酒泉钢铁（集团）有限责任公司检验检测中心）。未采纳，称取0.6412g金属锌，其配制为1000mL溶液后，其浓度为1mL溶液相当于三氧化二铝0.5000mg，方便计算。

（2）预审：2023年7月25日～27日，由全国有色金属标准化技术委员会组织，在浙江宁波召开了《铋精矿化学分析方法》第10部分的标准预审会。北矿检测技术股份有限公司、赣州有色冶金研究所、水口山有色金属有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、江西铜业股份有限公司贵溪治炼厂、酒泉钢铁(集团) 有限责任公司、山东恒邦治炼股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、绍兴市质量技术监督检测院、广东先导稀材股份有限公司等单位代表参加了本次会议。会议对《铋精矿化学分析方法》第10部分的技术内容、标准预审稿、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：

3.5 审查阶段

（1）技术专家审查：

（2）委员审查阶段：

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 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**

**（一）标准编写原则和编写格式**

本标准是根据GB/T1.1-2020《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铋精矿中三氧化二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。

**（二）主要技术路线**

中国铋的储量居世界第一位，储量大概为24万吨，约占世界的75%。中国是世界最大的铋生产国，2016年中国铋产量为7400吨，约占世界产量的73%。铋几乎没有单独的铋矿床产出，铋的矿物大都与钨、钼、铅、锡、铜等金属矿物共生，所以在其它主金属选矿过程中可分离出铋精矿。

铋精矿一般是由铋矿石经破碎、球磨、泡沫浮选等工艺，生产出来的，主要用来生产金属铋、铋合金、铋化合物等，是我国重要的进出口商品，近年来，其贸易额不断增加。随着我国铋行业的不断发展，人们对铋精矿的质量也越来越重视，我国的铋精矿质量标准也在不断完善。作为铋冶炼的重要原料，铋精矿中各种成分的准确、快速测定在工业生产中有着重要的指导作用。因此建立Na2EDTA滴定法测定铋精矿中的三氧化二铝含量具有很重要的现实性和必要性。本次制定了铋精矿中三氧化二铝含量测定的Na2EDTA滴定法，并确定方法的准确度及精密度，最终形成了行业标准。

**三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析**

对铋精矿样品溶解方法的选择、样品熔解试剂的选择、熔样温度、复杂基体中各共存离子的干扰情况排除等进行了探讨，具体结果见试验报告（附件1）。

**1.熔样方法的选择**

分别采用下列方法溶样后，对样品1、2号样品进行测定，实验现象见表2。

方法1：称取0.50g试样（精确至0.0001g），将试料置于已加入2.0g氢氧化钠的30mL银坩埚中，再加入0.5g过氧化钠、3.0g氢氧化钠。将坩埚移入已升温至500℃左右的高温炉中，继续升温至700℃，熔融20min，取出，冷却。

方法2：称取0.50g试样（精确至0.0001g）置于已加入2g混合溶剂的30mL铂坩埚中，再覆盖1g混合溶剂。将样品转入500℃马弗炉中，升温至1000℃马弗炉中熔融25min后，取出，用50mL热水浸取于250mL烧杯中，煮沸1～2min，待完全浸出后取出坩埚，用水将铂坩埚冲洗两遍，再用盐酸（1.2.6）和热水洗净铂坩埚，往烧杯中加入20mL盐酸，用盐酸（1+9）将溶液移入100 mL容量瓶中。冷却至室温，用盐酸（1+9）稀释至刻度，混匀。

方法3：称取0.50g（精确至0.0001g）试样于250 mL聚四氟乙烯烧杯中，加少量水润湿，加15 mL盐酸、5mL硝酸、2mL高氯酸，低温溶解3min~5min，盖上聚四氟乙烯杯盖，继续加热至冒尽白烟，取下冷却。用少量水吹洗杯盖及杯壁，加10mL盐酸，加热溶解盐类，取下，用盐酸（1+9）将溶液移入100 mL容量瓶中。冷却至室温，用盐酸（1+9）稀释至刻度，混匀。

表2 不同溶样方法实验现象

|  |  |
| --- | --- |
| 溶样方法 | 实验现象 |
| 1# | 2# |
| 方法1 | 无不溶物 | 无不溶物 |
| 方法2 | 溶液清亮，无不溶物。 | 溶液清亮，无不溶物；铂金锅内表面出现侵蚀痕迹。 |
| 方法3 | 加盐酸溶解盐类后，溶液澄清，静置后底部有不溶物。 | 加盐酸溶解盐类后，烧杯底部有不溶物。 |

 由表1可知，采用方法3消解完试样，加酸溶解盐类后试样中存在不溶物，这可能是由于铋精矿样品，其氧化铝成分存在形式复杂，其中有些具有一定的惰性，不属于活性氧化铝，不溶于酸，在实际工作中也发现部分样品测定结果采用单纯酸溶要比碱熔方法低。

采用方法2混合熔剂溶解样品，样品能够完全熔解，但铋精矿中Bi、Pb等重金属含量高，同时在实际工作中发现部分铋精矿中会含有较高的碳、硫等杂质元素，在熔融过程中对铂金锅有很大的侵蚀性。

因此综合考虑，本实验选用方法1来分解铋精矿样品。

**2.元素干扰消除实验**

对铋精矿中各元素含量进行调查，其主要成分列于表3。铋精矿中元素主要有铋、铅、锑、铜、铁、铝、砷等。

 表3 铋精矿主要成分/%

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  编号元素 | 1 | 2 | 3 |
| As | 1.33 | 1.07 | 0.40 |
| Bi | 46 | 46 | 54 |
| Ca | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Cu | 5.04 | 4.95 | 4.74 |
| Fe | 1.53 | 1.73 | 0.70 |
| Mg | 0.72 | 0.74 | 0.45 |
| Ni | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| Pb | 17.49. | 14.49 | 27.88 |
| Sb | 8.73 | 6.87 | 3.57 |

为了分离试样中的主要干扰元素，实验采用碱融后过滤的方式处理1、2、3号样品，分离后的溶液采用ICP-AES测定其中的杂质元素残留量，结果见表4。

表4 分离后滤液中主要杂质含量/mg

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 各杂质元素含量/mg |
| As | Sb | Pb | Fe | Cu |
| 1# | 1.21 | 1.63 | 4.00 | 0.12 | 0.50 |
| 1.32 | 1.95 | 4.80 | 0.14 | 0.92 |
| 2# | 0.95 | 1.71 | 2.60 | 0.12 | 0.54 |
| 0.97 | 1.53 | 2.60 | 0.14 | 0.82 |
| 3# | 0.37 | 1.21 | 9.60 | 0.12 | 0.80 |
| 0.34 | 1.11 | 9.60 | 0.12 | 0.60 |

根据表4中按分离方法所得滤液中杂质元素情况，进行干扰试验，实验结果见表5。

表4 干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 三氧化二铝加入量/mg | 干扰元素及加入量/mg | 三氧化二铝测定量/mg |
| 40.00 |  Pb 10mg | 40.05 |
| Cu 2mg | 39.92 |
| Fe 1mg | 39.97 |
| As 2mg | 39.92 |
| Sb 2mg | 39.94 |
| Pb 10mg、Cu 2mg、Fe 1mg、As 2mg、Sb 2mg、 | 39.95 |

表5中数据显示，滴定液中10mg Pb、2mg Cu、1mg Fe、2mgAs、2mgSb均不干扰三氧化二铝的测定。

**3.样品加标回收率**

选取试样，加入一定量的标准溶液，按照本标准所规定处理样品，进行加标回收实验，分析结果见表6。方法的加标回收率在99.09%~100.84%之间。

表6 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试样质量/g | 试样中三氧化二铝量/mg | 三氧化二铝加入量/mg | 三氧化二铝量测定量/mg | 回收率/% |
| 1 | 0.5010  | 42.53  | 20 | 62.63 | 100.48  |
| 0.5005  | 42.49  | 40 | 82.13 | 99.09  |
| 2 | 0.5012  | 46.66  | 20 | 66.83 | 100.84  |
| 0.5006  | 46.61  | 40 | 86.48 | 99.69  |

**4.重复性及再现性**

本标准基于对3个水平的铋精矿中三氧化二铝含量的平行测定数据计算重复性限和再现性限。

精密度数据由北矿检测技术股份有限公司、赣州有色冶金研究所、水口山有色金属有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、江西铜业股份有限公司贵溪治炼厂、酒泉钢铁(集团) 有限责任公司、山东恒邦治炼股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、绍兴市质量技术监督检测院、广东先导稀材股份有限公司按照标准草案要求对每个样品各进行7-11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。

实验室代码见表7。每个实验室对每个水平的三氧化二铝含量独立测定7次~11次，测量的原始数据及数据统计分析过程见附录二。

**表7 实验室代码**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 代码 | 实验室名称 | 代码 | 实验室名称 |
| 1 | 北矿检测技术股份有限公司 | 8 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 2 | 赣州有色冶金研究所 | 9 | 江西铜业股份有限公司贵溪治炼厂 |
| 3 | 水口山有色金属有限责任公司 | 10 | 酒泉钢铁(集团) 有限责任公司 |
| 4 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 11 | 山东恒邦治炼股份有限公司 |
| 5 | 国标(北京)检验认证有限公司 | 12 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| 6 | 郴州市产商品质量监督检验所 | 13 | 绍兴市质量技术监督检测院 |
| 7 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 14 | 广东先导稀材股份有限公司 |

表8 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 6.38 | 8.40 | 9.17 |
| *r*/% | 0.22 | 0.25 | 0.27 |

表9 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 6.38 | 8.40 | 9.17 |
| *R*/% | 0.28 | 0.30 | 0.42 |

**四、标准中涉及到的专利**

 本标准不涉及相关专利。

**五、预期达到的社会效益**

本标准在制定过程中，调研了国内多家选冶企业，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。本标准颁布执行后，将在国内形成铋精矿中铋含量化学成分的统一的分析测试标准，提高铋精矿分析方法的标准水平，有利于企业提高铋精矿生产工艺指导，也增加各实验室测数据之间的可靠性和可比性，助力我国铋产业的发展发挥着十分重要的作用。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

无

**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**

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

**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**

建议该标准作为推荐性国家标准。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

无

**十一、废止现行有关标准的建议**

在本标准发布实施之日起，代替YS/T 240.10-2007《铋精矿化学分析方法 三氧化二铝量的测定 铬天青S光度法》

**十二、其他应予说明的事项**

无

**附件1：试验报告**

**铋精矿化学分析方法**

**第10部分：三氧化二铝含量的测定**

 **Na2EDTA滴定法**

**试 验 报 告**

**北矿检测技术股份有限公司**

**冯振华 韩晓 阮桂色**

**2023年5月**

**铋精矿化学分析方法**

**第10部分：三氧化二铝含量的测定**

**Na2EDTA滴定法**

**1 实验部分**

**1.1 方法提要**

试样以氢氧化钠、过氧化钠熔融分解，热水提取，过滤分离除去铁、铜、铅、铋等杂质，在弱酸性溶液中使铝与过量Na2EDTA络合，以二甲酚橙为指示剂，用锌盐标准溶液滴定过量的Na2EDTA，以氟化钠取代与铝络合的Na2EDTA，再用锌盐标准溶液滴定释放出来的Na2EDTA，根据消耗的锌标准溶液的体积计算三氧化二铝的含量。

**1.2 试剂**

除非另有说明，本标准所用试剂均为分析纯，所用水均为二级水。

1.2.1 氢氧化钠。

1.2.2 过氧化钠。

1.2.3 氟化钠。

1.2.4 盐酸（ρ1.67g/mL）

1.2.5 氨水（ρ1.49g/mL）

1.2.6 盐酸（1+1）。

1.2.7 盐酸（1+9）

1.2.8 氨水（1+1）。

1.2.9 EDTA溶液（0.1mol/L）。

1.2.10 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：溶解250g乙酸钠（NaC2H3O2·H2O）于500 mL水中，加入20mL冰乙酸，稀释至1000mL，混匀。

1.2.11 锌标准滴定溶液：准确称取0.6412g金属锌（*w*Zn≥99.99%）于150mL烧杯中，加入15mL盐酸(1.2.6)，加热溶解蒸至2mL~3mL，移入1L容量瓶中，加1滴甲基橙指示剂（2g/L），用氨水（1.2.8）中和至黄色，再用盐酸（1.2.6）滴至刚出现红色并过量5滴，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL相当于三氧化二铝0.5000mg。

1.2.12 二甲酚橙溶液（2 g/L）。

1.2.13 混合熔剂（碳酸钠：碳酸钾：硼酸=1.5:1.5:0.7）

**1.3 试验步骤**

1.3.1 试样

称取0.50g试样，精确至0.0001g。

1.3.2 测定次数

独立地进行2次测定，取其平均值。

1.3.3空白实验

随同试料做空白实验。

1.3.4 测定

1.3.4.1 将试料置于已加入2.0g氢氧化钠（1.2.1）的30mL银坩埚中，再加0.5g过氧化钠（1.2.2）、3.0g氢氧化钠（1.2.1）。将坩埚移入已升温至500℃左右的高温炉中，继续升温至700℃，熔融20min，取出，冷却。

1.3.4.2 将坩埚移入预先盛有40mL热水的250mL烧杯中，低温加热至熔块溶解完全，煮沸1～2min。待完全浸出后取出坩埚，用水将坩埚冲洗两遍，再用5~10滴盐酸（1.2.7）和热水洗净坩埚。待冷却后将浸出液及沉淀全部移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。静置片刻，用慢速滤纸过滤溶液于100mL烧杯中。

1.3.4.3 移取20.00 mL滤液于300 mL锥形瓶中，依次加入20 mL水、5 mL EDTA溶液（1.2.9），用盐酸（1.2.6）、氨水（1.2.8）调节溶液的pH为3.5，加热煮沸3min，取下冷却至室温，加入20 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液（1.2.10）、2滴二甲酚橙指示剂（1.2.12），以锌标准滴定溶液（1.2.11）滴至溶液由黄色恰好变为紫红色（不计数）。加入1~2g氟化钠（1.2.3），加热煮沸3min，取下冷却，补加2滴二甲酚橙指示剂，以锌标准滴定溶液（1.2.11）滴至溶液由黄色恰好变为紫红色即为终点。记下滴定消耗锌标准滴定溶液体积。

1.3.5 分析结果的计算

三氧化二铝含量以三氧化二铝的质量分数*w*Al2O3计，数值以%表示，按公式（1）计算：

…………………（1）

式中：

 *f* ——氯化锌标准滴定溶液的实际浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*V*1 ——试液的定容体积，单位为毫升（mL）；

*V*2 ——试液的分取体积，单位为毫升（mL）；

*V*3 ——滴定时，试液消耗的锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*4 ——滴定时，空白试料溶液消耗的锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m——试料的质量，单位为克（g）；

所得结果表示至小数点后2位。

2 **实验结果及讨论**

**2.1溶样方法**

分别采用下列方法溶样后，对样品1、2号样品进行测定，实验现象见表1。

方法1：按实验步骤1.3.4.1~1.3.4.2进行。

方法2：称取0.50g试样（精确至0.0001g）置于已加入2g混合溶剂的30mL铂坩埚中，再覆盖1g混合溶剂。将样品转入500℃马弗炉中，升温至1000℃马弗炉中熔融25min后，取出，用50mL热水浸取于250mL烧杯中，煮沸1～2min，待完全浸出后取出坩埚，用水将铂坩埚冲洗两遍，再用盐酸（1.2.6）和热水洗净铂坩埚，往烧杯中加入20mL盐酸（1.2.4），用盐酸（1.2.7）将溶液移入100 mL容量瓶中。冷却至室温，用盐酸（1.2.7）稀释至刻度，混匀。

方法3：称取0.50g（精确至0.0001g）试样于250 mL聚四氟乙烯烧杯中，加少量水润湿，加15 mL盐酸、5mL硝酸、2mL高氯酸，低温溶解3min~5min，盖上聚四氟乙烯杯盖，继续加热至冒尽白烟，取下冷却。用少量水吹洗杯盖及杯壁，加10mL盐酸（1.2.4），加热溶解盐类，取下，用盐酸（1.2.7）将溶液移入100 mL容量瓶中。冷却至室温，用盐酸（1.2.7）稀释至刻度，混匀。

表1 不同溶样方法实验现象

|  |  |
| --- | --- |
| 溶样方法 | 实验现象 |
| 1# | 2# |
| 方法1 | 无不溶物 | 无不溶物 |
| 方法2 | 溶液清亮，无不溶物。 | 溶液清亮，无不溶物；铂金锅内表面出现侵蚀痕迹。 |
| 方法3 | 加盐酸溶解盐类后，溶液澄清，静置后底部有不溶物。 | 加盐酸溶解盐类后，烧杯底部有不溶物。 |

由表1可知，采用方法3消解完试样，加酸溶解盐类后试样中存在不溶物，这可能是由于铋精矿样品，其氧化铝成分存在形式复杂，其中有些具有一定的惰性，不属于活性氧化铝，不溶于酸，在实际工作中也发现部分样品测定结果采用单纯酸溶要比碱熔方法低。

采用方法2混合熔剂溶解样品，样品能够完全熔解，但铋精矿中Bi、Pb等重金属含量高，同时在实际工作中发现部分铋精矿中会含有较高的碳、硫等杂质元素，在熔融过程中对铂金锅有很大的侵蚀性。

因此综合考虑，本实验选用方法1来分解铋精矿样品。

**2.2熔剂加入量**

考虑到样品中所含杂质的复杂性及熔剂对银坩埚的腐蚀性，采用1#、2#样品，依据实验方法，改变氢氧化钠和过氧化钠加入量进行试验，结果见表2。

表**2** 熔剂用量对三氧化二铝测定结果的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 熔剂 | 1#样品测定结果/% | 2#样品测定结果/% |
| NaOH(3.0g) | 7.99 | 9.02 |
| NaOH(3.0g)+ Na2O2 (0.5g) | 8.15 | 9.14 |
| NaOH(4.0g) | 8.28 | 9.22 |
| NaOH(4.0g)+Na2O2(0.5g) | 8.33 | 9.30 |
| NaOH(5.0g) | 8.37 | 9.26 |
| NaOH(5.0g)+Na2O2(0.5g) | 8.41 | 9.31 |
| NaOH(5.0g)+Na2O2(1.0g) | 8.49 | 9.26 |
| NaOH(5.0g)+Na2O2(2.0g) | 8.43 | 9.32 |

由表2可知：加入3g氢氧化钠时结果明显偏低，加入4～5g氢氧化钠熔样结果相对稳定；熔样时加入过氧化钠的结果比不加的要高，但过氧化钠对银坩埚有较大腐蚀性，尤其是过氧化钠加入量达到2g时可明显看到过氧化钠对银坩埚的侵蚀。综合考虑本实验选择加入5g氢氧化钠、0.5g过氧化钠。

**2.3 溶样温度的选择**

称取0.50g（精确至0.0001g）试样，将试样置于已加入2.0g氢氧化钠（1.2.1）的30mL银坩埚中，再加0.5g过氧化钠（1.2.2）、3.0g氢氧化钠（1.2.1）。将坩埚移入已升温至500℃左右的高温炉中，继续按表3升温至不同温度，控制总熔融时间为30min。后续步骤按1.3.4.2~1.3.4.3进行。试验结果见表3。

从表3可以看出熔样温度在680~750℃时，样品测定结果稳定，熔样温度小于650℃时结果明显偏度；同时实验发现熔样温度高于720℃时，熔剂对银坩埚的腐蚀程度明显加大。因此综合考虑，实验选择熔样温度为700℃。

表3 熔样温度测定结果的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 熔样温度/℃ | 3#样品测定结果/% |
| 500 | 5.96  |
| 550 | 6.12  |
| 600 | 6.14  |
| 650 | 6.24  |
| 680 | 6.46  |
| 700 | 6.47 |
| 720 | 6.51 |
| 750 | 6.44 |

**2.4分离方法的选择**

2.4.1铋精矿主要成分

称取0.20g试样（精确至0.0001g）于已加入2g氢氧化钠30mL银坩埚，再加入0.5g过氧化钠、2g氢氧化钠。将坩埚转入700℃马弗炉中熔融15min后取出，用50mL热水浸取于250mL烧杯中，煮沸1～2min，待完全浸出后取出坩埚，用水将铂坩埚冲洗两遍，再用盐酸（1.2.6）和热水洗净银坩埚，往烧杯中加入10mL盐酸（1.2.4），用盐酸（1.2.7）将溶液移入100 mL容量瓶中。冷却至室温，用盐酸（1.2.7）稀释至刻度，混匀。

移取10.00 mL溶液于100 mL容量瓶中，用盐酸（1.2.7）稀释至刻度，混匀。ICP-AES测定试样中主要共存元素的含量，结果见表4。从表4可以看出铋精矿中主要干扰元素为Bi和Pb，同时还有少量的Cu、As、Sb等。

表4 铋精矿主要成分/%

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  编号元素 | 1 | 2 | 3 |
| As | 1.33 | 1.07 | 0.40 |
| Bi | 46 | 46 | 54 |
| Ca | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Cu | 5.04 | 4.95 | 4.74 |
| Fe | 1.53 | 1.73 | 0.70 |
| Mg | 0.72 | 0.74 | 0.45 |
| Ni | 0.05 | 0.04 | 0.03 |
| Pb | 17.49. | 14.49 | 27.88 |
| Sb | 8.73 | 6.87 | 3.57 |

2.4.2 分离方式的选择

 为了更好的分离试样中的主要干扰元素，分别采用下列两个分离方法处理1、2、3号样品，分离后的溶液采用ICP-AES测定其中的杂质元素残留量。

方法1：前处理按1.3.4.1~1.3.4.2进行。

移取20.00 mL滤液于100 mL容量瓶中，加10mL盐酸（1.2.4），待冷却至室温后用盐酸（1.2.7）稀释至刻度，混匀。

方法2：熔样按1.3.4.1进行。

将坩埚移入预先盛有40mL热水的250mL烧杯中，低温加热至熔块溶解完全，待完全浸出后取出坩埚，用盐酸（1.2.6）和热水洗净银坩埚，往烧杯中加入20mL盐酸（1.2.4），用盐酸（1.2.7）将溶液移入100 mL容量瓶中。冷却至室温，用盐酸（1.2.7）稀释至刻度，混匀。

分取 50.00mL溶液于 250 mL 容量瓶中，加10 mL EDTA溶液（1.2.9）、1滴酚酞指示剂溶液（2g/L），滴加氢氧化钠溶液（100g/L）至出现红色，再过量35 mL。加水稀释至120mL左右，将容量瓶置于沸水浴上加热5 min，取下冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀。用慢速滤纸干过滤，分取 50.00 mL溶液于100 mL容量瓶中，加15mL盐酸（1.2.4），待冷却至室温后用盐酸（1.2.7）稀释至刻度，混匀。

采用ICP-AES法测定上述方法分离后滤液中中主要共存元素的含量，结果见表5。

从表5可看出采用方法2溶液中Pb、Sb、Cu残余较多，而且方法1操作更加简便，因此本方法采用方法1作为分离手段。

表5 分离后滤液中主要杂质含量/mg

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 分离方法 | 样品编号 | 各杂质元素含量/mg |
| As | Sb | Pb | Fe | Cu |
| 方法1 | 1# | 1.21  | 1.63  | 4.00  | 0.12  | 0.50  |
| 1.32  | 1.95  | 4.80  | 0.14  | 0.92  |
| 2# | 0.95  | 1.71  | 2.60  | 0.12  | 0.54  |
| 0.97  | 1.53  | 2.60  | 0.14  | 0.82  |
| 3# | 0.37  | 1.21  | 9.60  | 0.12  | 0.80  |
| 0.34  | 1.11  | 9.60  | 0.12  | 0.60  |
| 方法2 | 1# | 1.38  | 5.12  | 16.82  | 0 | 5.20  |
| 1.34  | 5.06  | 16.80  | 0 | 5.20  |
| 2# | 1.05  | 4.13  | 14.93  | 0 | 5.20  |
| 1.02  | 3.92  | 14.18  | 0 | 5.20  |
| 3# | 0.38  | 1.17  | 25.60  | 0 | 4.80  |
| 0.40  | 1.34  | 26.00  | 0 | 4.80  |

**2.5干扰实验**

根据表6中按分离方法1所得滤液中杂质元素情况，进行干扰试验，实验结果见表6。

表6 干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 三氧化二铝加入量/mg | 干扰元素及加入量/mg | 三氧化二铝测定量/mg |
| 40.00 |  Pb 10mg | 40.05 |
| Cu 2mg | 39.92 |
| Fe 1mg | 39.97 |
| As 2mg | 39.92 |
| Sb 2mg | 39.94 |
| Pb 10mg、Cu 2mg、Fe 1mg、As 2mg、Sb 2mg、 | 39.95 |

表6中数据显示，滴定液中10mg Pb、2mg Cu、1mg Fe、2mgAs、2mgSb均不干扰三氧化二铝的测定。

**2.6 加标回收实验**

称取1#、2#试样，加入不同量的铝标准溶液，在拟定的试验条件下，三氧化二铝的加标回收率在99.09%～100.84%之间。数据见表7。

表7 加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试样质量/g | 试样中三氧化二铝量/mg | 三氧化二铝加入量/mg | 三氧化二铝量测定量/mg | 回收率/% |
| 1 | 0.5010  | 42.53  | 20 | 62.63 | 100.48  |
| 0.5005  | 42.49  | 40 | 82.13 | 99.09  |
| 2 | 0.5012  | 46.66  | 20 | 66.83 | 100.84  |
| 0.5006  | 46.61  | 40 | 86.48 | 99.69  |

**2.7 精密度实验**

将3个铋精矿试样分别称取7份，按照实验方法测定三氧化二铝含量，结果见表8。

表8 精密度实验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果/% | 8.49 | 9.21 | 6.44 |
| 8.44 | 9.19 | 6.46 |
| 8.41 | 9.15 | 6.49 |
| 8.54 | 9.20 | 6.45 |
| 8.45 | 9.26 | 6.35 |
| 8.55 | 9.32 | 6.30 |
| 8.52 | 9.31 | 6.47 |
| 均值/% | 8.49 | 9.24 | 6.42 |
| 标准偏差/% | 0.054 | 0.068 | 0.070 |
| RSD/% | 0.64 | 0.74 | 1.09 |

**2.8 方法对照实验**

采用ICP-AES法及本方法测定三氧化二铝含量，结果见表9。

表9 方法对照实验

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% |
| 1# | 2# | 3# |
| ICP-AES法 | 8.39 | 9.33 | 6.51 |
| 本方法 | 8.49 | 9.24 | 6.42 |

**3 结论**

试验结果表明：本方法测定铋精矿中5%~10%的三氧化二铝含量，共存元素铅、锑、铜、砷等杂质的影响均可消除。方法相对标准偏差在0.64~1.09%之间，三氧化二铝量的加标回收在99.09%~100.84%之间，可作为行业标准进行推广。

**附件2：实验数据及处理**

**铋精矿化学分析方法**

**第10部分：三氧化二铝含量的测定 Na2EDTA滴定法**

**实验数据及处理**

由北矿检测技术股份有限公司、赣州有色冶金研究所、水口山有色金属有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、江西铜业股份有限公司贵溪治炼厂、酒泉钢铁(集团) 有限责任公司、山东恒邦治炼股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、绍兴市质量技术监督检测院、广东先导稀材股份有限公司

按照标准草案要求对每个样品各进行4-11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.原始数据及检验**

汇总了各实验室试验原始数据，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。

北矿检测技术股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-1。

表1-1 北矿检测技术股份有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.49  | 9.21  | 6.44  |
| 8.44  | 9.19  | 6.46  |
| 8.41  | 9.15  | 6.49  |
| 8.54  | 9.20  | 6.45  |
| 8.45  | 9.26  | 6.35  |
| 8.55  | 9.32  | 6.30  |
| 8.52  | 9.31  | 6.47  |
| 均值 | 8.486  | 9.234  | 6.423  |
| 标准偏差 | 0.0538  | 0.0640  | 0.0702  |
| 相对标准偏差 | 0.634  | 0.693  | 1.093  |
| 测定结果最小值 | 8.410  | 9.150  | 6.300  |
| 测定结果最大值 | 8.550  | 9.320  | 6.490  |
| G1 | 1.407  | 1.317  | 1.751  |
| G7 | 1.195  | 1.339  | 0.957  |

表1-1格拉布斯检验结果表明北矿检测技术股份有限公司测定结果中无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

赣州有色冶金研究所原始数据及格拉布斯检验结果见表1-2。

表1-2 赣州有色冶金研究所原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.28 | 9.01 | 6.42 |
| 8.33 | 9.11 | 6.24 |
| 8.42 | 8.99 | 6.34 |
| 8.24 | 9.03 | 6.38 |
| 8.29 | 9.11 | 6.27 |
| 8.32 | 8.94 | 6.21 |
| 8.28 | 9.07 | 6.39 |
| 均值 | 8.309  | 9.037  | 6.321  |
| 标准偏差 | 0.0573  | 0.0634  | 0.0815  |
| 相对标准偏差 | 0.689  | 0.702  | 1.290  |
| 测定结果最小值 | 8.240  | 8.940  | 6.210  |
| 测定结果最大值 | 8.420  | 9.110  | 6.420  |
| G1 | 1.197  | 1.531  | 1.367  |
| G7 | 1.945  | 1.149  | 1.209  |

表1-2格拉布斯检验结果表明赣州有色冶金研究所测定结果中1号样有一个岐离值（表1-2中蓝色标示），予以保留（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

水口山有色金属有限责任公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-3。

表1-3 水口山有色金属有限责任公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.36  | 9.08  | 6.44  |
| 8.33  | 9.25  | 6.60  |
| 8.47  | 9.26  | 6.41  |
| 8.25  | 9.26  | 6.50  |
| 8.27  | 9.10  | 6.40  |
| 8.35  | 9.15  | 6.38  |
| 8.40  | 9.20  | 6.32  |
| 8.30  |  |  |
| 均值 | 8.341  | 9.186  | 6.436  |
| 标准偏差 | 0.0714  | 0.0766  | 0.0909  |
| 相对标准偏差 | 0.856  | 0.834  | 1.412  |
| 测定结果最小值 | 8.250  | 9.080  | 6.320  |
| 测定结果最大值 | 8.470  | 9.260  | 6.600  |
| G1 | 1.278  | 1.381  | 1.273  |
| G7 | 1.803  | 0.970  | 1.807  |

表1-3格拉布斯检验结果表明赣州有色冶金研究所测定结果无异常，予以保留（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097；当n=8，α=0.05时临界值为2.032，当n=7，α=0.01时临界值为2.231）。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-4。

表1-4 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.34 | 9.25 | 6.44 |
| 8.32 | 9.57 | 6.38 |
| 8.26 | 9.28 | 6.28 |
| 8.4 | 9.22 | 6.45 |
| 8.45 | 9.38 | 6.55 |
| 8.52 | 9.45 | 6.39 |
| 8.35 | 9.69 | 6.25 |
| 均值 | 8.377  | 9.406  | 6.391  |
| 标准偏差 | 0.0869  | 0.1756  | 0.1029  |
| 相对标准偏差 | 1.038  | 1.867  | 1.609  |
| 测定结果最小值 | 8.260  | 9.220  | 6.250  |
| 测定结果最大值 | 8.520  | 9.690  | 6.550  |
| G1 | 1.348  | 1.058  | 1.375  |
| G7 | 1.643  | 1.619  | 1.542  |

表1-4格拉布斯检验结果表明深圳市中金岭南有色金属股份有限公司测定结果无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

国标(北京)检验认证有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-4。

表1-5 国标(北京)检验认证有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.51 | 9.28 | 6.51 |
| 8.44 | 9.33 | 6.47 |
| 8.42 | 9.17 | 6.39 |
| 8.55 | 9.22 | 6.42 |
| 8.58 | 9.36 | 6.48 |
| 8.47 | 9.15 | 6.36 |
| 8.59 | 9.28 | 6.48 |
| 均值 | 8.509  | 9.256  | 6.444  |
| 标准偏差 | 0.0677  | 0.0789  | 0.0550  |
| 相对标准偏差 | 0.795  | 0.853  | 0.854  |
| 测定结果最小值 | 8.420  | 9.150  | 6.360  |
| 测定结果最大值 | 8.590  | 9.360  | 6.510  |
| G1 | 1.309  | 1.339  | 1.532  |
| G7 | 1.203  | 1.321  | 1.194  |

表1-5格拉布斯检验结果表明国标(北京)检验认证有限公司测定结果无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

国标(北京)检验认证有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-5。

表1-5 国标(北京)检验认证有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.51 | 9.28 | 6.51 |
| 8.44 | 9.33 | 6.47 |
| 8.42 | 9.17 | 6.39 |
| 8.55 | 9.22 | 6.42 |
| 8.58 | 9.36 | 6.48 |
| 8.47 | 9.15 | 6.36 |
| 8.59 | 9.28 | 6.48 |
| 均值 | 8.509  | 9.256  | 6.444  |
| 标准偏差 | 0.0677  | 0.0789  | 0.0550  |
| 相对标准偏差 | 0.795  | 0.853  | 0.854  |
| 测定结果最小值 | 8.420  | 9.150  | 6.360  |
| 测定结果最大值 | 8.590  | 9.360  | 6.510  |
| G1 | 1.309  | 1.339  | 1.532  |
| G7 | 1.203  | 1.321  | 1.194  |

表1-5格拉布斯检验结果表明国标(北京)检验认证有限公司测定结果无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

郴州市产商品质量监督检验所原始数据及格拉布斯检验结果见表1-6。

表1-6 郴州市产商品质量监督检验所原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.23  | 9.02  | 6.47  |
| 8.31  | 8.92  | 6.48  |
| 8.26  | 9.11  | 6.32  |
| 8.19  | 9.00  | 6.44  |
| 8.22  | 9.10  | 6.34  |
| 8.23  | 9.06  | 6.39  |
| 8.32  | 9.08  | 6.34  |
| 均值 | 8.251  | 9.041  | 6.397  |
| 标准偏差 | 0.0481  | 0.0669  | 0.0665  |
| 相对标准偏差 | 0.583  | 0.740  | 1.040  |
| 测定结果最小值 | 8.190  | 8.920  | 6.320  |
| 测定结果最大值 | 8.320  | 9.110  | 6.480  |
| G1 | 1.277  | 1.814  | 1.160  |
| G7 | 1.425  | 1.024  | 1.246  |

表1-6格拉布斯检验结果表明郴州市产商品质量监督检验所测定结果无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-7。

表1-7 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.38  | 9.08  | 6.44  |
| 8.36  | 9.17  | 6.20  |
| 8.25  | 9.15  | 6.27  |
| 8.30  | 9.29  | 6.31  |
| 8.22  | 9.12  | 6.19  |
| 8.29  | 9.17  | 6.31  |
| 8.31  | 9.09  | 6.25  |
| 均值 | 8.301  | 9.153  | 6.281  |
| 标准偏差 | 0.0564  | 0.0704  | 0.0845  |
| 相对标准偏差 | 0.679  | 0.769  | 1.346  |
| 测定结果最小值 | 8.220  | 9.080  | 6.190  |
| 测定结果最大值 | 8.380  | 9.290  | 6.440  |
| G1 | 1.444  | 1.035  | 1.081  |
| G7 | 1.393  | 1.948  | 1.876  |

表1-7格拉布斯检验结果表明中国有色桂林矿产地质研究院有限公司测定结果中2号样有一个岐离值（表1-7中蓝色标示），予以保留（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

中国检验认证集团广西有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-8。

表1-8 中国检验认证集团广西有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.52 | 9.26 | 6.52 |
| 8.44 | 9.2 | 6.56 |
| 8.48 | 9.33 | 6.44 |
| 8.42 | 9.34 | 6.37 |
| 8.43 | 9.35 | 6.42 |
| 8.39 | 9.32 | 6.35 |
| 8.37 | 9.24 | 6.36 |
| 均值 | 8.436  | 9.291  | 6.431  |
| 标准偏差 | 0.0513  | 0.0579  | 0.0817  |
| 相对标准偏差 | 0.608  | 0.623  | 1.271  |
| 测定结果最小值 | 8.370  | 9.200  | 6.350  |
| 测定结果最大值 | 8.520  | 9.350  | 6.560  |
| G1 | 1.282  | 1.580  | 0.996  |
| G7 | 1.644  | 1.012  | 1.573  |

表1-8格拉布斯检验结果表明中国检验认证集团广西有限公司测定结果无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

江西铜业股份有限公司贵溪治炼厂原始数据及格拉布斯检验结果见表1-9。

表1-9 中江西铜业股份有限公司贵溪治炼厂原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.34  | 8.94  | 6.24  |
| 8.42  | 8.94  | 6.28  |
| 8.42  | 9.00  | 6.32  |
| 8.54  | 9.02  | 6.24  |
| 8.34  | 9.11  | 6.25  |
| 8.34  | 8.94  | 6.27  |
| 8.48  | 8.97  | 6.24  |
| 均值 | 8.411  | 8.989  | 6.263  |
| 标准偏差 | 0.078  | 0.062  | 0.030  |
| 相对标准偏差 | 0.930  | 0.693  | 0.476  |
| 测定结果最小值 | 8.340  | 8.940  | 6.240  |
| 测定结果最大值 | 8.540  | 9.110  | 6.320  |
| G1 | 0.913  | 0.780  | 0.766  |
| G7 | 1.644  | 1.949  | 1.915  |

表1-9格拉布斯检验结果表明江西铜业股份有限公司贵溪治炼厂测定结果中2号样有一个岐离值（表1-9中蓝色标示），予以保留（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

酒泉钢铁(集团) 有限责任公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-10。

表1-10 酒泉钢铁(集团) 有限责任公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.45  | 9.19  | 6.35  |
| 8.45  | 9.13  | 6.41  |
| 8.48  | 9.13  | 6.32  |
| 8.50  | 9.30  | 6.22  |
| 8.48  | 9.21  | 6.29  |
| 8.42  | 9.13  | 6.35  |
| 8.32  | 9.21  | 6.35  |
| 均值 | 8.443  | 9.186  | 6.327  |
| 标准偏差 | 0.0602  | 0.0627  | 0.0596  |
| 相对标准偏差 | 0.713  | 0.682  | 0.943  |
| 测定结果最小值 | 8.320  | 9.130  | 6.220  |
| 测定结果最大值 | 8.500  | 9.300  | 6.410  |
| G1 | 2.041  | 0.889  | 1.796  |
| G7 | 0.949  | 1.823  | 1.389  |

表1-10格拉布斯检验结果表明酒泉钢铁(集团) 有限责任公司测定结果无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

山东恒邦治炼股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-11。

表1-11 山东恒邦治炼股份有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.58  | 8.92  | 6.42  |
| 8.56  | 9.07  | 6.47  |
| 8.53  | 9.30  | 6.47  |
| 8.42  | 9.01  | 6.47  |
| 8.54  | 9.03  | 6.52  |
| 8.52  | 9.08  | 6.49  |
| 8.37  | 9.10  | 6.52  |
| 均值 | 8.503  | 9.073  | 6.480  |
| 标准偏差 | 0.0776  | 0.1166  | 0.0346  |
| 相对标准偏差 | 0.913  | 1.285  | 0.535  |
| 测定结果最小值 | 8.370  | 8.920  | 6.420  |
| 测定结果最大值 | 8.580  | 9.300  | 6.520  |
| G1 | 1.712  | 1.311  | 1.732  |
| G7 | 0.994  | 1.948  | 1.155  |

表1-11格拉布斯检验结果表明山东恒邦治炼股份有限公司测定结果中2号样有一个岐离值（表1-9中蓝色标示），予以保留（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

昆明冶金研究院有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-12。

表1-12 昆明冶金研究院有限公司原始数据及检验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 |
| 测定结果 | 8.500  | 9.170  | 6.290  |
| 8.480  | 9.300  | 6.270  |
| 8.360  | 9.150  | 6.320  |
| 8.350  | 9.160  | 6.430  |
| 8.390  | 9.290  | 6.330  |
| 8.420  | 9.190  | 6.450  |
| 8.330  | 9.260  | 6.350  |
| 均值 | 8.404  | 9.217  | 6.349  |
| 标准偏差 | 0.0655  | 0.0642  | 0.0679  |
| 相对标准偏差 | 0.780  | 0.697  | 1.070  |
| 测定结果最小值 | 8.330  | 9.150  | 6.270  |
| 测定结果最大值 | 8.500  | 9.300  | 6.450  |
| G1 | 1.133  | 1.046  | 1.157  |
| G7 | 1.460  | 1.290  | 1.493  |

表1-12格拉布斯检验结果表明昆明冶金研究院有限公司测定结果无异常值（当n=7，α=0.05时临界值为1.938，当n=7，α=0.01时临界值为2.097）。

2重复性和再现性计算

重复性、再现性计算结果见表2。

表2 重复性和再现性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| T1 | 713.74 | 770.48 | 535.81 |
| T2 | 5993.775141 | 7068.264914 | 3418.135557 |
| T3 | 85 | 84 | 84 |
| T4 | 603 | 588 | 588 |
| T5 | 0.366252381 | 0.625433333 | 0.4337 |
| sr2 | 0.005158484 | 0.008934762 | 0.006195714 |
| sL2 | 0.006100765 | 0.013151769 | 0.003912471 |
| sR2 | 0.011259249 | 0.022086531 | 0.010108185 |
| sr | 0.071822589 | 0.094523869 | 0.07871286 |
| sR | 0.1061 | 0.1486 | 0.1005 |
| 平均值 | 8.40 | 9.17 | 6.38 |
| r | 0.25 | 0.27 | 0.22 |
| R | 0.30 | 0.42 | 0.28 |