**铋精矿化学分析方法**

**第1部分：铋含量的测定**

**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07月

**铋精矿化学分析方法**

**第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法**

1. 工作简况

1.1任务来源

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，其中《铋精矿化学分析方法 第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》由北矿检测技术股份有限公司负责起草，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立项目的和意义

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。

铋的含量是铋精矿最主要的技术指标，直接关乎铋精矿品级的评定。铋精矿中铋的分析方法有YS/T 240.1-2007《铋精矿化学分析方法铋量的测定Na2EDTA滴定法》，其铋的测定范围为10%～40%，而YS/T 321-2005《铋精矿》技术条件中铋的含量分了60%、50%、40%、30%、20%五个品级，对于铋含量为40%～60%的铋精矿，超出了YS/T 240.1-2007应用范围。而且在分析检测过程中，由于铋精矿原料越来越复杂，对于某些含硅高的样品如果按照YS/T 240.1-2007处理，样品不能溶解完全，对不溶物回渣测定发现仍有部分铋在渣里，需要对原来的方法的溶样进行改善。因此需要对YS/T 240.1-2007进行修订，使标准更加科学公正，满足实际要求。

1.3主要承担单位和工作成员所作的工作

1.3.1 主要承担单位情况

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。对实验数据进行数据统计分析，计算各元素的重复性限和再现性限。形成预审稿和编制说明。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司积极参与试验验证，担任试验验证一验工作，并负责样品的提供。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、大冶有色设计研究院有限公司、湖南有色金属研究院有限责任公司积极参与试验验证，担任试验验证一验工作。

广东先导稀材股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、昆明冶金研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、赣州有色冶金研究所、郴州众鑫检测有限公司积极参与试验验证，担任试验验证二验工作。

3.2主要工作成员及其所负责的工作情况

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 |
| 陈殿耿 | 负责标准起草、试验方案的确定，完成方法的实验方案及研究报告相关部分的撰写 |
| 逯梦丽 | 参与精密度试验以及试验数据统计等工作 |
| 阮桂色 | 负责项目调研、协调工作，对标准文本进行审查，提供相关的技术指导。 |
|  | 参与标准试验验证一验工作 |
|  | 参与标准试验验证二验工作 |

4、主要工作过程

4.1预研

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，确定了含量范围和试验方案，经过本实验室初步试验验证，确定方案准确度高，精密度好。

4.2立项

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1部分：铋含量的测定 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1部分：铋含量的测定 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。

4.3 任务落实

2022年8月25日，全国有色金属标准化技术委员会在湖北省宜昌市召开了《铋精矿化学分析方法第1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，会议决定本标准由北矿检测技术股份有限公司负责起草，由湖南柿竹园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、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、大冶有色设计研究院有限公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、广东先导稀材股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、昆明冶金研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、赣州有色冶金研究所、郴州众鑫检测有限公司共同完成。

4.4 标准起草

2022年9月~12月，湖南柿竹园有色金属有限责任公司提供了多个铋精矿样品，北矿检测技术股份有限公司从中选择并制备了4个水平的试验样品。

2023年1月~5月，北矿检测技术股份有限公司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。开展了试验工作，包括称样量试验、样品分解条件、最佳测定条件、共存元素干扰等的研究，形成了《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》试验报告、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、标准文本讨论稿和样品同时分发各验证单位，各单位开展了验证工作。

2023年7月，北矿检测技术股份有限公司单位将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。

4.5 征求意见阶段

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开和会议等形式对《铋精矿化学分析方法 第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》征求意见稿征询意见。

1）预审会：2023年7月26日至28日，全有色金属标准化技术委员会将在浙江省宁波市召开《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》预审会。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。

北矿检测技术股份有限公司、、、等\*\*多家企事业单位\*\*多名专家代表参加了会议，对标准提出了如下意见，

1. 发函征求意见：待预审之后发征求意见函。

4.6 审查阶段

1）技术专家审查

2）委员审查阶段：

4.7 报批阶段

标准起草小组按照审查意见对标准文本进一步完善后，于 202\*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。

2. 标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

2.1 规范性原则

本标准是根据GB/T1.1-2020《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/T20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；并按照GB/T 6379.2-2004《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》进行数理统计分析。

2.2 先进性原则

标准制定过程中参阅了大量文献资料，充分借鉴了国内外相关标准中的先进思路和方法，简化样品处理的实验步骤，缩短了分析时间，节约分析成本，能很好的满足行业对铋精矿中铋含量的分析测试要求，提高了本标准的可操作性和先进性。

2.3适用性原则

本标准以满足我国铋精矿产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够全覆盖YS/T 321-2005《铋精矿》产品标准规定的所有所有品级的测定（测定上限从40%提高到60%），对生产企业的技术进步产生积极的促进作用，同时，也满足了检测机构的检测要求。

2.4合规性原则

充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求，符合相关规定。

3. 标准主要内容的确定依据

* 1. 测定范围

本标准为对YS/T 240.1-2007《铋精矿化学分析方法铋量的测定Na2EDTA滴定法》进行修订，YS/T 240.1-2007铋的测定范围为10%～40%，而YS/T 321-2005《铋精矿》技术条件中铋的含量分了60%、50%、40%、30%、20%五个品级，对于铋含量为40%～60%的铋精矿，超出了YS/T 240.1-2007应用范围。本标准将铋测定上限提高到60.0%，实现了铋精矿产品测定的全覆盖，本标准的测定范围为10.00%～60.00%。

3.2 试料溶解

对1#、6#铋精矿样品，进行溶样方法选择试验，试验情况如下：

方法1：采用盐酸+硝酸+高氯酸进行溶解，溶液基本清亮，底部有一些不溶物。

方法2：采用盐酸+硝酸+高氯酸+氟化氢铵进行溶解，溶液更加清亮，底部有少许不溶物。

根据YS/T 321-2005《铋精矿》及YS/T 240.3-2009《铋精矿化学分析方法二氧化硅量的测定钼蓝分光光度法和重量法》，铋精矿中含有一定量的SiO2，方法1采用盐酸+硝酸+高氯酸溶样，样品中的硅及其化合物不能被溶解，因此需要加入氟化氢铵。

对于方法2中加入氟化氢铵仍存在少许不溶物，对不溶物进行过滤，灰化后用碱溶后用硫氰酸盐分光光度法测定，不溶物中含0.12%~0.15%钨。因为钨酸在酸性条件下沉淀，为正常现象。

3.3试料量

试料量影响试验：

对1#、6#铋精矿样品，分别称取不同含量的试样，试验情况如下：

方法3 称取0.5g试样，采用盐酸+硝酸+高氯酸+氟化氢铵溶解，处理后定容100mL，分取25mL滴定。

方法4 称取0.2g试样，采用盐酸+硝酸+高氯酸+氟化氢铵溶解，处理后直接滴定。

**表2称样量对铋测定的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 6# | 1# |
| 方法3 | 29.34，29.27 | 41.21，41.33 |
| 方法4 | 29.38，29.34 | 41.25，41.22 |

根据表2可知，两种方法对铋测定结果基本一致。对于方法1称取0.5g试样，处理后定容100mL，分取25mL滴定，对于低含量10%的铋精矿，滴定体积只有不到5mL，读数引起的相对误差较大。因此本试验采用方法2称取0.2g试样处理后直接滴定。

3.4试料量滴定条件的选择

3.4.1 酸度条件

移取20mL铋标准溶液（2.0000mg/mL），分别在pH为1.0、1.5、1.7、2.0、2.5的酸度条件下，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定铋的含量，试验结果见下表3。

**表3酸度对Na2EDTA滴定铋的影响**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH值 | 1.0 | 1.5 | 1.7 | 2.0 | 2.5 |
| 测得铋量/mg | 39.67 | 40.01 | 39.98 | 39.90 | 39.86 |
| 滴定现象 | 开始溶液为橘黄色，滴定至黄色，颜色变化不敏锐，终点突跃不明显 | 开始溶液为红色，滴定至黄色，颜色变化很敏锐，终点突跃很明显 | 开始溶液为红色，滴定至黄色，颜色变化很敏锐，终点突跃很明显 | 开始溶液为红色，滴定至黄色，颜色变化敏锐，终点突跃较明显 | 开始溶液为暗红色，滴定至黄色，颜色变化不太敏锐，终点突跃不太明显 |

由以上试验可知，pH值在1.5~1.7时，试验结果理想，颜色变化敏锐，终点突跃明显，因此本方法选择调节溶液pH值1.5~1.7滴定铋。

3.4.2 硫脲用量

加入硫脲不仅可以掩蔽铜，还与铋生成黄色的络合物，增加了溶液稳定性。移取20mL铋标准溶液（2.0000mg/mL），加入20.00mg铜溶液，分别加入不同量的硫脲饱和溶液，按照实验方法测定铋量，结果见表4。

**表4 硫脲饱和溶液加入量对铋测定的影响**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫脲饱和溶液加入量/mL | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 实验现象 | 加入硫脲溶液浅黄色 | 加入硫脲溶液黄色稍微加深 | 加入硫脲溶液深黄色 | 加入硫脲溶液深黄色 | 加入硫脲溶液深黄色 |
| 终点突变的情况 | 不敏锐 | 较敏锐 | 敏锐 | 敏锐 | 敏锐 |
| 测得铋量/mg | 39.75 | 39.88 | 40.01 | 40.04 | 39.98 |

由表2可见，硫脲饱和溶液加入量在大于5mL时，铋的测定结果满足要求。本方法选择硫脲加入量为5mL。

3.4.3 抗坏血酸用量

Na2EDTA与三价铁的络合常数是25.1，而与二价铁的络合常数是14.32，通常采用加入抗坏血酸将溶液中的三价铁还原为二价铁，来消除三价铁对铋测定的影响。移取20mL铋标准溶液（2.0000mg/mL），加入40.00mg铁溶液，按照实验方法进行测定，结果见表5。

**表5 抗坏血酸用量对铋测定的影响**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 抗坏血酸用量/g | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| 铋测定值/mg | 43.25 | 40.09 | 39.98 | 40.04 | 40.01 |

由此可知，当溶液中含有铁，如果不加抗坏血酸，铋的测定结果偏高，加入抗坏血酸用量为0.1~0.4g时，均可消除铁对铋的测定的影响，本实验选定抗坏血酸加入量为0.2g。

3.4.4 酒石酸溶液用量

溶液中的锑可以加酒石酸络合。移取20mL铋标准溶液（2.0000mg/mL），加入5.00mg锑溶液，按照实验方法进行测定，结果见表6。

**表6酒石酸用量对铋测定的影响**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酒石酸溶液加入量/mL | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 铋测定量/mg | 40.28 | 40.04 | 40.01 | 40.04 | 39.96 |

试验表明：酒石酸的用量 3~10mL时，铋的测定结果满足要求。本方法选择酒石酸加入量为5mL。

3.5 共存元素影响

对铋精矿中各元素含量进行调查，其主要成分列于表7。铋精矿中元素主要有铋、铅、铜、铁、铝、钨、钼、砷、银等。

**表7铋精矿中主要成分及其范围**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 范围（%） | 元素 | 范围（%） | 注 |
| Bi | 10.00~60.00 | As | 0.01~1.00 | 参考YS/T 240.1~11-2009及YS/T 321-2005 |
| Pb | 0.05~17.00 | Cu | 0.05~22.00 |
| WO3 | 0.01~5.00 | Al | 0.10~5.00 |
| Mo | 0.02~9.00 | Ag | 0.005~1.00 |
| Fe | 5.00~25.00 | SiO2 | 0.50~40.00 |
| WO3 | 0.06~0.13 | Se | 0~0.01 | 1#、6#铋精矿样品经盐酸+硝酸+氟化氢铵+高氯酸消解，以ICP-AES测定 |
| Mo | 0.4~0.6 | Te | 0.04~0.08 |
| Sn | 0.03~0.09 | Sb | 0.005~0.03 |
| Cd | 0~0.005 | Mn | 0.10~0.13 |
| Co | <0.005 | Al | 0.9~1.0 |

3.5.1单元素的影响

滴定时，采用硫脲掩蔽铜，抗坏血酸还原铁，酒石酸络合锑，按分析步骤进行了共存元素对20.00mg铋、100.00mg铋测定的影响实验，结果见表8。试验结果表明，上述单元素对铋的测定没有影响。

**表8共存单元素对铋测定的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素及加入量 | | 铋测定量/mg | |
| 共存元素 | 加入量/mg | 加入20.00mg铋 | 加入100.00mg铋 |
| Pb | 35 | 20.04 | 100.12 |
| Cu | 45 | 20.02 | 100.04 |
| Fe | 50 | 20.04 | 100.06 |
| As | 2 | 20.02 | 100.04 |
| Al | 2 | 19.95 | 100.01 |
| Sb | 5 | 19.99 | 99.96 |
| Te | 1 | 20.07 | 100.06 |

3.5.2 混合元素的影响

试验了混合共存元素对40.00mg铋、100.00mg铋的测定影响，实验结果见表9。试验结果表明，上述混合共存元素对铋的测定没有影响。

**表9 混合干扰试验**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铋加入量/mg | 共存元素加入量/mg | 铋测定值/mg |
| 40.00 | Pb35、Cu45、Fe50、As2、Al2、Sb5、Te1 | 19.95 |
| 100.00 | Pb35、Cu45、Fe50、As2、Al2、Sb5、Te1 | 100.09 |

3.6 方法准确度

通过加标回收，本方法是准确可靠的。准确称取0.2000g样品，分别加入不同量的铋，按拟定的分析方法对2个铋精矿样品进行了加标回收试验，其结果列于表10，方法的加标回收率为 98.63%~100.25%。

**表10 加标回收率实验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品含铋量/mg | 加入量/mg | 测得总量/mg | 回收量/mg | 回收率/% |
| 1# | 82.44 | 40.00 | 122.54 | 40.10 | 100.25 |
| 6# | 58.78 | 30.00 | 88.37 | 29.59 | 98.63 |
| 60.00 | 118.53 | 59.75 | 99.58 |

3.7 精密度数据

本标准基于对4个水平的铋精矿中铋含量的7平行测定数据计算重复性限和再现性限。

精密度数由由北矿检测技术股份有限公司、湖南柿竹园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、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、大冶有色设计研究院有限公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、广东先导稀材股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、昆明冶金研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、赣州有色冶金研究所、郴州众鑫检测有限公司

14家试验室共同完成。实验室代码见表11。每个实验室对每个水平的铋含量独立测定11次（或7次）。测量的原始数据见附录。

**表11 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 | 株洲冶炼集团股份有限公司 |
| 2 | 湖南柿竹园有色金属有限责任公司 | 9 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 3 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 10 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| 4 | 长沙矿冶院检测技术有限责任公司 | 11 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 5 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 12 | 郴州市产商品质量监督检验所 |
| 6 | 湖南有色金属研究院有限责任公司 | 13 | 赣州有色冶金研究所 |
| 7 | 广东先导稀材股份有限公司 | 14 | 郴州众鑫检测有限公司 |

**表12 重复性限**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 11.23 | 29.19 | 41.09 | 57.98 |
| *r*/% | 0.180 | 0.246 | 0.276 | 0.333 |

**表13 再现性限**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 11.23 | 29.19 | 41.09 | 57.98 |
| *R*/% | 0.332 | 0.442 | 0.525 | 0.560 |

4. 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。

5. 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。

6. 采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

7. 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

8. 重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

9. 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。

10. 贯彻标准的要求和措施建议

本标准对原标准进行了修改，适用性更强，本文件发布执行后，建议尽快推广使用。

11. 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 240.1-2007《铋精矿化学分析方法 铋量的测定 Na2EDTA滴定法》。

12. 其它应予说明的事项

无。

**附件**

1 各实验室实验数据

表1铋精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 水平 j | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1、北矿检测技术股份有限公司（11次）  （起草单位） | 1 | 11.19 | 29.54 | 41.21 | 58.00 |
| 2 | 11.12 | 29.41 | 41.33 | 58.26 |
| 3 | 11.29 | 29.25 | 41.11 | 58.30 |
| 4 | 11.10 | 29.52 | 41.22 | 58.10 |
| 5 | 11.21 | 29.27 | 41.16 | 58.29 |
| 6 | 11.32 | 29.42 | 41.06 | 58.34 |
| 7 | 11.28 | 29.29 | 41.32 | 58.29 |
| 8 | 11.36 | 29.34 | 41.31 | 58.09 |
| 9 | 11.23 | 29.36 | 41.37 | 58.18 |
| 10 | 11.31 | 29.45 | 41.20 | 58.19 |
| 11 | 11.25 | 29.39 | 41.18 | 58.07 |
| 均值 | 11.24 | 29.39 | 41.22 | 58.19 |
| s | 0.0821 | 0.0956 | 0.0979 | 0.1132 |
| 2、湖南柿竹园有色金属有限责任公司（11次）  （一验单位） | 1 | 11.13 | 29.33 | 41.35 | 57.96 |
| 2 | 11.16 | 29.10 | 41.30 | 57.99 |
| 3 | 11.03 | 29.23 | 41.18 | 57.82 |
| 4 | 11.09 | 29.01 | 41.08 | 57.76 |
| 5 | 11.10 | 29.08 | 41.16 | 58.12 |
| 6 | 11.05 | 29.10 | 41.06 | 57.73 |
| 7 | 11.21 | 29.12 | 41.32 | 57.92 |
| 8 | 11.17 | 29.08 | 41.31 | 57.92 |
| 9 | 11.23 | 29.10 | 41.37 | 57.86 |
| 10 | 11.22 | 29.31 | 41.20 | 58.01 |
| 11 | 11.13 | 29.14 | 41.18 | 58.07 |
| 均值 | 11.14 | 29.15 | 41.23 | 57.92 |
| s | 0.0672 | 0.1010 | 0.1075 | 0.1234 |
| 3、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司（11次）  （一验单位） | 1 | 11.36 | 29.2 | 40.75 | 57.55 |
| 2 | 11.35 | 29.28 | 41.17 | 57.44 |
| 3 | 11.32 | 29.32 | 41.25 | 57.74 |
| 4 | 11.49 | 29.05 | 40.87 | 57.75 |
| 5 | 11.37 | 29.07 | 40.97 | 57.57 |
| 6 | 11.41 | 29.22 | 41.19 | 57.75 |
| 7 | 11.41 | 29.12 | 41.19 | 57.85 |
| 8 | 11.27 | 28.92 | 41.01 | 57.75 |
| 9 | 11.35 | 28.87 | 40.86 | 57.77 |
| 10 | 11.27 | 28.95 | 41.32 | 57.64 |
| 11 | 11.32 | 29.15 | 41.21 | 57.75 |
| 均值 | 11.36 | 29.10 | 41.07 | 57.69 |
| s | 0.0644 | 0.1480 | 0.1880 | 0.1216 |
| 4、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（11次）  （一验单位） | 1 | 11.22 | 29.48 | 41.44 | 58.16 |
| 2 | 11.39 | 29.41 | 41.19 | 58.23 |
| 3 | 11.36 | 29.27 | 41.28 | 58.34 |
| 4 | 11.25 | 29.32 | 41.35 | 58.12 |
| 5 | 11.19 | 29.45 | 41.33 | 58.25 |
| 6 | 11.21 | 29.44 | 41.25 | 58.26 |
| 7 | 11.31 | 29.25 | 41.32 | 58.19 |
| 8 | 11.38 | 29.37 | 41.27 | 58.17 |
| 9 | 11.27 | 29.4 | 41.34 | 58.28 |
| 10 | 11.29 | 29.38 | 41.29 | 58.36 |
| 11 | 11.31 | 29.53 | 41.42 | 58.2 |
| 均值 | 11.29 | 29.39 | 41.32 | 58.23 |
| s | 0.0686 | 0.0858 | 0.0724 | 0.0747 |
| 5、大冶有色设计研究院有限公司（11次）  （一验单位） | 1 | 11.302 | 29.354 | 41.003 | 58.163 |
| 2 | 11.312 | 29.451 | 41.123 | 58.003 |
| 3 | 11.409 | 29.512 | 41.251 | 58.211 |
| 4 | 11.412 | 29.386 | 41.298 | 57.958 |
| 5 | 11.308 | 29.305 | 41.259 | 58.058 |
| 6 | 11.321 | 29.405 | 41.12 | 58.201 |
| 7 | 11.289 | 29.395 | 41.008 | 58.101 |
| 8 | 11.365 | 29.406 | 41.215 | 57.899 |
| 9 | 11.238 | 29.407 | 41.158 | 58.021 |
| 10 | 11.356 | 29.359 | 41.251 | 58.198 |
| 11 | 11.401 | 29.346 | 41.007 | 58.157 |
| 均值 | 11.34 | 29.39 | 41.15 | 58.09 |
| s | 0.0558 | 0.0554 | 0.1105 | 0.1076 |
| 6、湖南有色金属研究院有限责任公司（11次）  （一验单位） | 1 | 11.04 | 29.16 | 40.8 | 58 |
| 2 | 11.12 | 29.12 | 40.89 | 57.9 |
| 3 | 11.21 | 29.19 | 40.76 | 57.98 |
| 4 | 11.11 | 29.08 | 40.96 | 57.76 |
| 5 | 11.09 | 29.05 | 40.87 | 57.92 |
| 6 | 11.22 | 29.12 | 41.02 | 58.19 |
| 7 | 11.14 | 29.02 | 40.74 | 58.06 |
| 8 | 11.12 | 29.17 | 40.7 | 57.88 |
| 9 | 11.02 | 28.96 | 40.75 | 58.1 |
| 10 | 11.07 | 28.92 | 40.85 | 57.81 |
| 11 | 11.1 | 28.89 | 40.84 | 58.04 |
| 均值 | 11.11 | 29.06 | 40.83 | 57.97 |
| S | 0.0618 | 0.1033 | 0.0978 | 0.1282 |
| 7、广东先导稀材股份有限公司（7次）  （二验单位） | 1 | 11.04 | 28.92 | 40.77 | 57.69 |
| 2 | 11.05 | 28.91 | 40.89 | 57.68 |
| 3 | 11.12 | 28.97 | 40.71 | 57.8 |
| 4 | 11.16 | 28.87 | 40.81 | 57.81 |
| 5 | 11.08 | 28.91 | 40.79 | 57.75 |
| 6 | 11.07 | 28.79 | 40.75 | 57.76 |
| 7 | 11.15 | 28.84 | 40.91 | 57.85 |
| 均值 | 11.10 | 28.89 | 40.80 | 57.76 |
| s | 0.0479 | 0.0591 | 0.0728 | 0.0626 |
| 8、株洲冶炼集团股份有限公司（7次）  （二验单位） | 1 | 11.21 | 28.86 | 40.88 | 57.97 |
| 2 | 11.10 | 28.83 | 40.78 | 57.78 |
| 3 | 11.30 | 28.90 | 40.83 | 57.94 |
| 4 | 11.22 | 29.07 | 40.97 | 57.74 |
| 5 | 11.22 | 29.09 | 40.92 | 57.88 |
| 6 | 11.22 | 29.13 | 40.84 | 57.77 |
| 7 | 11.25 | 29.10 | 40.82 | 57.78 |
| 均值 | 11.22 | 29.00 | 40.86 | 57.84 |
| s | 0.0602 | 0.1280 | 0.0650 | 0.0918 |
| 9、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司（11次）  （二验单位） | 1 | 11.35 | 29.39 | 41.36 | 58.38 |
| 2 | 11.30 | 29.23 | 41.14 | 58.23 |
| 3 | 11.18 | 29.40 | 41.20 | 58.18 |
| 4 | 11.22 | 29.33 | 41.31 | 58.20 |
| 5 | 11.19 | 29.28 | 41.26 | 58.18 |
| 6 | 11.28 | 29.28 | 41.10 | 58.24 |
| 7 | 11.26 | 29.35 | 41.38 | 58.19 |
| 8 | 11.38 | 29.38 | 41.27 | 58.39 |
| 9 | 11.19 | 29.30 | 41.30 | 58.28 |
| 10 | 11.23 | 29.42 | 41.40 | 58.19 |
| 11 | 11.28 | 29.27 | 41.18 | 58.10 |
| 均值 | 11.26 | 29.33 | 41.26 | 58.23 |
| s | 0.0660 | 0.0624 | 0.0990 | 0.0875 |
| 10、昆明冶金研究院有限公司（11次）二验 | 1 | 11.19 | 29.51 | 41.11 | 57.95 |
| 2 | 11.27 | 29.43 | 41.39 | 58.19 |
| 3 | 11.36 | 29.22 | 41.29 | 58.33 |
| 4 | 11.22 | 29.38 | 41.27 | 58.21 |
| 5 | 11.31 | 29.47 | 41.22 | 58.27 |
| 6 | 11.36 | 29.39 | 41.35 | 57.91 |
| 7 | 11.37 | 29.29 | 41.38 | 58.09 |
| 8 | 11.23 | 29.49 | 41.26 | 58.31 |
| 9 | 11.33 | 29.57 | 41.19 | 58.25 |
| 10 | 11.27 | 29.48 | 41.32 | 58.11 |
| 11 | 11.25 | 29.59 | 41.33 | 58.06 |
| 均值 | 11.29 | 29.44 | 41.28 | 58.15 |
| s | 0.0625 | 0.1124 | 0.0850 | 0.1409 |
| 11、中国检验认证集团广西有限公司（11次）  二验 | 1 | 11.44 | 29.45 | 41.21 | 58.16 |
| 2 | 11.30 | 29.28 | 41.28 | 58.25 |
| 3 | 11.20 | 29.43 | 41.18 | 58.07 |
| 4 | 11.36 | 29.40 | 41.33 | 58.09 |
| 5 | 11.33 | 29.49 | 41.16 | 58.20 |
| 6 | 11.33 | 29.46 | 41.25 | 58.26 |
| 7 | 11.23 | 29.39 | 41.35 | 58.28 |
| 8 | 11.24 | 29.42 | 41.21 | 58.33 |
| 9 | 11.38 | 29.38 | 41.30 | 58.26 |
| 10 | 11.21 | 29.40 | 41.24 | 58.21 |
| 11 | 11.44 | 29.45 | 41.21 | 58.16 |
| 均值 | 11.31 | 29.41 | 41.25 | 58.21 |
| s | 0.0868 | 0.0555 | 0.0613 | 0.0805 |
| 12、郴州市产商品质量监督检验所（7次）  二验 | 1 | 11.25 | 29.16 | 41.06 | 58.06 |
| 2 | 11.14 | 29.42 | 41.26 | 58.17 |
| 3 | 11.19 | 29.37 | 41.08 | 57.98 |
| 4 | 11.06 | 29.31 | 41.32 | 58.03 |
| 5 | 11.17 | 29.26 | 41.07 | 58.16 |
| 6 | 11.06 | 29.14 | 41.19 | 58.24 |
| 7 | 11.24 | 29.23 | 41.18 | 57.96 |
| 均值 | 11.16 | 29.27 | 41.17 | 58.09 |
| s | 0.0773 | 0.1039 | 0.1010 | 0.1058 |
| 13、赣州有色冶金研究所（9次）二验 | 1 | 11.27 | 29.24 | 41.28 | 58.21 |
| 2 | 11.29 | 29.24 | 41.21 | 58.19 |
| 3 | 11.36 | 29.28 | 40.99 | 58.05 |
| 4 | 11.34 | 29.28 | 40.98 | 58.07 |
| 5 | 11.4 | 29.4 | 40.96 | 58.34 |
| 6 | 11.42 | 29.44 | 41.23 | 58.18 |
| 7 | 11.23 | 29.44 | 41.19 | 58.41 |
| 8 | 11.42 | 29.4 | 41.12 | 58.07 |
| 9 | 11.4 | 29.36 | 41.01 | 58.38 |
| 10 | 11.3 | 29.36 | 41.01 | 58.29 |
| 11 | 11.32 | 29.28 | 41.10 | 58.3 |
| 均值 | 11.34 | 29.34 | 41.10 | 58.23 |
| s | 0.0647 | 0.0767 | 0.1150 | 0.1278 |
| 14、郴州众鑫检测有限公司（7次）二验 | 1 | 11.26 | 28.98 | 41.26 | 57.92 |
| 2 | 11.28 | 29.03 | 41.25 | 57.89 |
| 3 | 11.36 | 29.02 | 41.28 | 57.92 |
| 4 | 11.27 | 29.08 | 41.15 | 57.93 |
| 5 | 11.28 | 28.92 | 41.11 | 58.01 |
| 6 | 11.37 | 28.98 | 41.07 | 57.87 |
| 7 | 11.18 | 29.07 | 41.11 | 57.98 |
| 均值 | 11.29 | 29.01 | 41.18 | 57.93 |
| s | 0.0643 | 0.0561 | 0.0856 | 0.0488 |

2单元平均值的计算

由表1的数据，计算单元平均值如表2.

表2单元平均值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位序号 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1 | 11.24 | 29.39 | 41.22 | 58.19 |
| 2 | 11.14 | 29.15 | 41.23 | 57.92 |
| 3 | 11.36 | 29.10 | 41.07 | 57.69 |
| 4 | 11.29 | 29.39 | 41.32 | 58.23 |
| 5 | 11.34 | 29.39 | 41.15 | 58.09 |
| 6 | 11.11 | 29.06 | 40.83 | 57.97 |
| 7 | 11.10 | 28.89 | 40.80 | 57.76 |
| 8 | 11.22 | 29.00 | 40.86 | 57.84 |
| 9 | 11.26 | 29.33 | 41.26 | 58.23 |
| 10 | 11.29 | 29.44 | 41.28 | 58.15 |
| 11 | 11.31 | 29.41 | 41.25 | 58.21 |
| 12 | 11.16 | 29.27 | 41.17 | 58.09 |
| 13 | 11.34 | 29.34 | 41.10 | 58.23 |
| 14 | 11.29 | 29.01 | 41.18 | 57.93 |

3单元离散度的计算

表3 单元标准差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位序号 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 1 | 0.0821 | 0.0956 | 0.0979 | 0.1132 |
| 2 | 0.0672 | 0.1010 | 0.1075 | 0.1234 |
| 3 | 0.0644 | 0.1480 | 0.1880\* | 0.1216 |
| 4 | 0.0686 | 0.0858 | 0.0724 | 0.0747 |
| 5 | 0.0558 | 0.0554 | 0.1105 | 0.1076 |
| 6 | 0.0618 | 0.1033 | 0.0978 | 0.1282 |
| 7 | 0.0479 | 0.0591 | 0.0728 | 0.0626 |
| 8 | 0.0602 | 0.1280 | 0.0650 | 0.0918 |
| 9 | 0.0660 | 0.0624 | 0.0990 | 0.0875 |
| 10 | 0.0625 | 0.1124 | 0.0850 | 0.1409 |
| 11 | 0.0868 | 0.0555 | 0.0613 | 0.0805 |
| 12 | 0.0773 | 0.1039 | 0.1010 | 0.1058 |
| **13** | 0.0647 | 0.0767 | 0.1150 | 0.1278 |
| 14 | 0.0643 | 0.0561 | 0.0856 | 0.0488 |

4一致性和离群值的检查

4.1 柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据的重复次数不一，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，对n=11，p=14，科克伦检验临界值表中并未给出，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值采用n=6，p=14，此时柯克伦检验5%临界值为0.232，1%临界值为0.274。岐离值用单星号（\*）标出予以保留，离群值用双星号（\*\*）标出予以剔除。

表4.1柯克伦检验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| S标准差 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Smax= | 0.0868 | 0.1480 | 0.1880 | 0.1409 |
| ∑S2 | 0.06219 | 0.1217 | 0.1435 | 0.1526 |
| C=Smax2/∑S2 | 0.121 | 0.180 | 0.246\* | 0.130 |

柯克伦检验显示，实验室3的水平3为岐离值，予以保留。

4.2 格拉布斯检验

表4.2格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 总平均 | 11.25 | 29.23 | 41.12 | 58.04 |
| S | 0.0876 | 0.1852 | 0.1727 | 0.1858 |
| Gmax | 1.295 | 1.153 | 1.141 | 1.034 |
| Gmin | 1.670 | 1.816 | 1.869 | 1.872 |
| p=14，格拉布斯检验，Gp或G1：一个最大值上1%点2.755，上5%点值为2.507 | | | | |

经检验无岐离值和离群值。

5重复性和再现性计算

重复性、再现性计算结果见表5。

表5 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| T1 | 898.42 | 2335.49 | 3287.54 | 4638.20 |
| T2 | 10090.26 | 68183.69 | 135101.76 | 268914.02 |
| T3 | 80 | 80 | 80 | 77 |
| T4 | 824 | 824 | 824 | 539 |
| T5 | 0.305904 | 0.743075 | 0.717510 | 0.838346 |
| sr2 | 0.004134 | 0.007742 | 0.009696 | 0.014129 |
| sL2 | 0.009950 | 0.017191 | 0.025504 | 0.025923 |
| sR2 | 0.014084 | 0.024933 | 0.035200 | 0.040052 |
| sr | 0.064295 | 0.087989 | 0.098469 | 0.118865 |
| sR | 0.118677 | 0.157902 | 0.187617 | 0.200130 |
| r | 0.180 | 0.246 | 0.276 | 0.333 |
| R | 0.332 | 0.442 | 0.525 | 0.560 |
| 平均值 | 11.23 | 29.19 | 41.09 | 57.98 |