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**

（送审稿）

**主编单位：大冶有色设计研究院有限公司**

**2023年9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。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 | 曾静、胡晓帅、潘晓玲、熊梅瑜 | 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 | 王洋、孟萌萌 | 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 | 林韶阳 | 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 | 杨柏华、罗娟 | 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 | 徐晓艳、谢云燕 | 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 | 黄春琴、龙秀甲 | 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 | 任利华、赵勇 | 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 | 李鸿英、昝敏娇 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 9 | 张家港联合铜业有限公司 | 骆有健 | 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 | 栾海光、芦倩 | 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 | 吕长宽、乔小芳 | 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 | 栗生辰、田佳 | 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） | 李冬梅、李野 | 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 | 刘晓玲、谭红娟 | 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 | 夏兵伟、武玉艳 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 16 | 昆明冶金研究院有限公司 | 施昱、王劲榕 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 17 | 国合通用（青岛）测试评价有限公司 | 薛婷婷、李铸铁 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 18 | 云南铜业股份有限公司西南铜业分公司 | 梁菊敏 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 19 | 黑龙江紫金铜业有限公司 | 沈显丽 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 20 | 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 谭秀丽 | 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3份，占比15 %；科研院所3份，占比15%；经销商0份，占比0%；检验院所14份，占比70%；大专院校0份，占比0%；回函20份，回函有意见或建议的单位9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》，详细内容见表2《方法一碘量法标准征求意见稿意见处理汇总表》、表3《方法二电解法标准征求意见稿意见处理汇总表》。

表2方法一碘量法标准征求意见稿意见汇总处理表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 章节号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1. 1 | 实验报告3.1 | 增加饱和溴水溶液，3.3将分取后的溶液加入2毫升饱和溴水溶液置于电热板上低温蒸至溶液体积约为3mL。以达到方法原理在所有样品中的全覆盖。 | 江西铜业股份有限公司 | 未采纳 | 溴的使用量中对溴及溴水用量进行了对比试验，试验证明溶样时候加入了溴，通过分取后蒸煮可不用再加溴水。 |
| 1. 2 | 实验报告3.1 | 因溴是有毒化学试剂，考虑到样品中存在漂浮物和沉淀物量的差异性，是否在溴的用量上注明根据样品情况适当加入0.05～1mL。 | 采纳 | 已修改加入溴的量为0.5~1mL。 |
|  | 实验报告3.1 | 实验过程中，过滤沉淀物后，处理后溶液用原子吸收测定，部分溶液有超上限现象，需要再次分取溶液。建议在溶液浑浊或有残渣，用定量滤纸过滤沉淀物后，增加用蒸馏水洗涤烧杯和沉淀，至滤纸无蓝色再洗涤4～5次，来减少补正液中的含铜量。 | 采纳 | 已修改，用快速定量滤纸过滤，用水冲洗三角烧杯和滤纸，至滤纸无蓝色后再洗涤4次。 |
|  | 实验报告5.5 | 实验报告中“5.5 溴的使用量”为样品溶解试验，建议将“5.5溴的使用量”实验放在“5.4 分取方法的确定”实验之前。 | 金川集团股份有限公司 | 采纳 | 已修改。 |
|  | 实验报告5.5 | 实验报告表1-8后的结论与试验方法3.1中的样品溶解方法不一致，建议修改。 | 采纳 | 已修改。 |
|  | 实验报告5.6.1 | 表“1-9阳极铜、粗铜、黑铜中和的试剂及用量”中建议表格中试剂顺序与实际加入的试剂顺序一致。 | 未采纳 | 因为表格包含了阳极铜、粗铜和黑铜的中和试剂，前面三项是按阳极铜加入顺序，后面是按粗铜加入顺序，三氯化铁为辅助试剂，可加可不加，所以放在最后。 |
|  | 实验报告5.6.1 | 实验报告中5.6.1结论，建议修改为选择不加三氯化铁，与实验方法、标准文本一致。 | 采纳 | 已修改 |
|  | 实验报告3.1 | 部分样品加入硝酸及溴即可溶解完全，盐酸是加入虽然可以促进溶解，但加入后溶解速率变慢，建议试验步骤3.1改为如试料未完全溶解，加入1mL溴，继续低温加热至溴挥发完全，如试料仍未完全溶解，加入10mL盐酸继续低温加热，至样品不再溶解。 | 铜陵有色金属控股有限公司 | 采纳 | 已修改 |
|  | 实验报告5.2.2 | 5.2.2处宜增加，“如果怀疑试样不均匀，可以取较大质量的样品进行分析。但是，应从该测试溶液中提取与5.2.2 测试溶液对应的等量部分，并按照给定的步骤进行处理。” | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂  山东中金岭南铜业有限公司 | 未采纳 | 预审会上，专家讨论后，决定此处不增加。 |
|  | 实验报告5.6.4 | 为保险起见，宜加适量尿素消除硝酸根的影响 | 未采纳 | 5.6.4已对尿素的用量进行了验证，经过溶解赶尽硝酸烟和分取后蒸煮至小体积控制酸度后，可不加尿素。 |
|  | 实验报告5.7 | 为了方便终点的判断，在滴定时加入1mL乙酸铅。（有经验的话，此步骤可不加乙酸铅） | 采纳 | 已修改为可自行选择是否加入乙酸铅溶液。 |
|  | 标准文本4.4 | 用0.44mm标准筛筛分，“5.4样品”用0.45mm标准筛筛分，建议统一孔径标准。 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 采纳 | 已修改为统一0.45mm标准筛筛分。 |
|  | 标准文本4.5.1 | 试料“称取3g样品”建议修改为与“5.5.1”“按筛分后的质量比合称3.00g试样，精确至0.0001g”一致。 | 采纳 | 已修改。 |
|  | 实验报告3.1 | 样品溶解过程中，7#、8#样品有残渣，后用过滤残渣补正的方式，将残渣溶解后在原子吸收光谱仪检测。检测时发现，残渣溶液中Cu的浓度能达10μg/mL，大大高于原子吸收工作曲线系列中的最高浓度。建议残渣溶解后体积定容至250mL,降低残渣溶液中Cu浓度；或是把原子吸收工作曲线中Cu标准溶液浓度范围扩大，使之能包含样品溶液的浓度。 | 张家港联合铜业有限公司 | 采纳 | 已修改，增加用水洗涤烧杯和沉淀，至滤纸无蓝色后再洗涤4次，来减少补正液中的含铜量。 |
|  | 实验报告4.5.4.5 | 标准文本4.5.4.5中所用乙酸铅溶液（4.2.18）浓度为40g/L,滴定终点不好判断，建议使用乙酸铅溶液（10g/L）。 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 采纳 | 已修改使用10g/L的乙酸铅溶液。 |
|  | 标准文本4.3.1 | 量程不小于500g，建议把量程上限缩小或者不写，因为量程越大对称量影响也越大 | 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 | 未采纳 | 4.3.1的电子天平，量程不小于500g，是重量法分取时需要用的天平。4.3.2是称试样用的天平，两者量程不一样。 |
|  | 标准文本4.5.4.1 | 建议在发现有黑色不容颗粒物质时，可以补加1-2次3mL左右的浓硝酸溶解后再加盐酸和溴，溴挥尽后可以再吹适量水再加热蒸发一下 | 未采纳 | 1、充分的硝酸溶解不了的情况下再加入1-2次浓硝酸效果甚微。2、加完溴要加盐酸加热挥发，分取后要进行蒸煮，这里不用再加水蒸煮。 |
|  | 标准文本4.5.4.3 | 再调PH值时建议更加准确描述。“滴加乙酸铵饱和溶液至溶液恰好变成深蓝色”不好观察，当一滴滴加入时雾蓝色络合物出现时乙酸铵加入量刚好中和完酸再补加1mL即可。氟化氢铵溶液恰好变回蓝色，也不是很好观察，经过慢慢滴加时形成液滴圈漂浮蓝色络合物时，可补加2mL即可 | 未采纳 | 熟练掌握后，容易观察恰好变色的突变现象。中和步骤写太详细不符合标准书写习惯。 |
|  | 标准文本4.5.4.4 | 是否可以将乙酸铅加入量减小，因为多数样品滴加2-3滴乙酸铅后终点为亮白色比黄色更容易观察终点。 | 采纳 | 已修改，改为用10g/L的乙酸铅溶液。 |
|  |  | 无 | 国合通用（青岛）测试评价有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 昆明冶金研究院有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 中国检验认证集团广西有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 葫芦岛锌业股份有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 国标（北京）检验认证有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 云南铜业股份有限公司西南铜业分公司 |  |  |
|  |  | 无 | 黑龙江紫金铜业有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 山西北方铜业有限公司 |  |  |

表3方法二电解法征求意见稿意见汇总处理表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 章节号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
|  | 实验报告3.1 | 试料加入30mL（1+1）硝酸反应剧烈，建议采用加磨口水封漏斗的装置，减少剧烈反应对结果的影响。 | 北矿检测技术股份有限公司 | 采纳 | 已修改。 |
|  | 实验报告3.1 | 在溶解沉淀和滤纸时，同时加入浓硝酸、高氯酸、硫酸存在一定危险，建议进一步规范加酸顺序和安全操作。 | 采纳 | 已修改为加入10mL硝硫和3mL硫酸。 |
|  |  | 根据粗铜的产品技术指标 YS/T 70-2015以及粗铜化学分析方法YS/T 521.2-2019，粗铜产品中可能存在高达0.1%左右的银，0.03%左右的金。建议增加杂质元素的干扰试验，尤其是贵金属杂质元素的干扰试验。 | 采纳 | 已对杂质干扰进行补充实验，并增加了除银法和减银法。 |
|  |  | 实验过程中，过滤沉淀物后，处理后溶液用原子吸收测定，部分溶液有超上限现象，需要再次分取溶液。建议在溶液浑浊或有残渣，用定量滤纸过滤沉淀物后，增加用蒸馏水洗涤烧杯和沉淀，至滤纸无蓝色再洗涤4～5次，来减少补正液中的含铜量。 | 江西铜业股份有限公司 | 采纳 | 已修改，用中速定量滤纸过滤，用水冲洗电解杯和滤纸，至滤纸无蓝色后再洗涤4次。 |
|  | 实验报告2.10 | 阳极铜化学分析方法中硝酸铅为10g/L，加入量为3mL；本实验方法中硝酸铅为1g/L，加入量为3mL。建议确定硝酸铅的浓度，若硝酸铅浓度为1g/L，建议补充1g/L硝酸铅实验内容。 | 金川集团股份有限公司 | 采纳 | 已修改，硝酸铅浓度为10g/L。 |
|  | 标准文本5.4.1 | 电解液中铜的颜色褪去，以水洗涤表面皿、杯壁和电极，电流调至1.5A，继续电解60min。（这一步骤从何处而来？从表2-5只能得出选择1.0A电解的结论） | 采纳 | 已修改为跟阳极铜一致，电解液中铜的颜色褪去，以水洗涤表面皿、杯壁和电极，电流调至1.5A，继续电解30min。 |
|  | 标准文本5.4.2 | 是否搅拌对比实验”中结论为不搅拌，根据实验现象及结果，建议将铂阳极和已恒重的铂阴极安装在电解仪上，使铂网浸在试液中，用两块半片表面皿盖上电解杯在搅拌的情况下进行电解。 |  | 采纳 | 已修改，通过补充实验证明是否搅拌，不影响电解效果，但是在搅拌下电解，比不搅拌电解节省时间，故选择在搅拌下电解。 |
|  |  | 阳极铜化学分析方法中电解法分为除银法和减银法两种方法。本实验报告中1#样品Ag：0.030%，2#样品Ag：0.042%，3#样品银：0.0070%，4#样品Ag：0.0072%，该实验报告电解法中未体现银对电解铜的影响，从实验数据可知，电解法结果系统高于碘量法，建议电解法中增加银对铜的影响试验。 |  | 采纳 | 已增加除银法和减银法。 |
|  |  | 样品加硫酸溶解时容易跳，不易控制溶液体积的太小，容易结晶。是否可以考虑不加硫酸溶样，直接加硝酸，不溶物过滤补正，可以做一下实验对比，最后再确定是否加硫酸。 | 铜陵有色金属控股有限公司 | 未采纳 | 加入硝酸后，赶尽氮的氧化物，控制溶液体积，后面加硫酸后，加热5min即可，不用控制到小体积，不会出现容易跳的现象。电解液如果不加硫酸，只用硝酸溶解，硝酸铜电解后会生成铜和有氧化性硝酸根，会把铜氧化。所以赶尽硝酸根后加入稀硫酸做电解质，硫酸铜是强电解质，可以加速铜的电解。 |
|  |  | 考虑粗铜中银对结果影响。 | 铜陵有色金属控股有限公司 | 采纳 | 已增加除银法和减银法。 |
|  | 标准文本5.6 | 准确度试验，应考虑回收的铜有没有杂质。 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂  山东中金岭南铜业有限公司 | 采纳 | 已增加干扰补充实验。 |
|  | 标准文本5.4.1 | 采用1.0A电流处电解，所需时间较长，建议增加其它电流点条件实验。 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 采纳 | 已进行补充试验，试验证明电流大于2A，电解液发热，铂阴极开始出现氧化变黑，所以电解电流不宜超过1.5A。 |
|  |  | 电解法电解时，电解仪包括两种连接方法，通过试验，发现搅拌比不搅拌的电解速度快，更节省时间，适合大量样品的分析。 | 葫芦岛锌业股份有限公司 | 采纳 | 已修改，通过补充实验证明是否搅拌，不影响电解效果，但是在搅拌下电解，比不搅拌电解节省时间，故选择在搅拌下电解。 |
|  |  | 电解法应考虑银含量的影响。 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 采纳 | 已增加除银法和减银法。 |
|  |  | 无 | 国合通用（青岛）测试评价有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 昆明冶金研究院有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 中国检验认证集团广西有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 国标（北京）检验认证有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 山西北方铜业有限公司 |  |  |
|  |  | 无 | 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 |  |  |

**3.3.5 审查阶段**

**1）技术专家审查**

2023年9月25日~28日，全国有色金属标准化技术委员会在重庆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、张家港联合铜业有限公司、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、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、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

本文件实施后代替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》、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》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》。

## 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。

编制组

2023年9月15日

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、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 |
| 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、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 |
| 17、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 |
| 18、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 |
| 19、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 |

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 | 99.70 | 99.17 | 98.32 | 97.52 | 95.06 | 89.39 | 85.08 | 80.78 |
| 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 | 99.64 | 99.28 | 98.37 | 97.32 | 95.09 | 89.31 | 85.18 | 80.66 |
| 17 | 99.61 | 99.27 | 98.27 | 97.28 | 95.09 | 89.28 | 85.06 | 80.79 |
| 18 | 99.58 | 99.12 | 98.43 | 97.41 | 94.94 | 89.19 | 85.08 | 80.69 |
| 19 | 99.62 | 99.20 | 98.16 | 97.47 | 95.04 | 89.43 | 85.16 | 80.71 |
| 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 | 0.8445 | -0.4928 | -0.4836 | 1.1410 | -0.2842 | 0.4528 | -0.8112 | 0.8183 |
| 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 | -0.2495 | 1.0499 | 0.3149 | -1.2645 | 0.1069 | -0.5503 | 0.3372 | -1.2073 |
| 17 | -0.8230 | 0.9828 | -1.2490 | -1.7095 | 0.0312 | -0.9152 | -1.0796 | 0.9504 |
| 18 | -1.2965 | -1.2172 | 1.1822 | -0.2039 | -2.0256 | -1.8735 | -0.8417 | -0.6972 |
| 19 | -0.5151 | 0.0035 | -2.8790 | 0.5068 | -0.6376 | 0.8583 | 0.0425 | -0.2920 |
| 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 |
| 19 | 0.7935 | 0.7739 | 0.5269 | 1.1449 | 0.5698 | 0.6550 | 1.1909 | 0.9349 |
| 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 | 1.1204 | 1.2552 | 0.9872 | 1.3038 | 1.6375 | 1.2790 | 0.9120 | 0.9112 |
| 17 | 0.9769 | 1.5224 | 0.7522 | 1.3582 | 0.8488 | 0.9911 | 1.0956 | 0.8414 |
| 18 | 1.6320 | 1.4281 | 1.4735 | 1.4454 | 0.8517 | 0.9662 | 0.9449 | 0.9017 |
| 19 | 0.5949 | 0.5103 | 0.7437 | 0.3979 | 0.9464 | 0.4101 | 0.2412 | 0.3813 |
| 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 | 0.0411 | 0.0441 | 0.0312 | 0.0641 | 0.0437 | 0.0429 | 0.0834 | 0.0726 |
| 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 | 0.0580 | 0.0716 | 0.0585 | 0.0730 |  | 0.0838 | 0.0639 | 0.0707 |
| 17 | 0.0505 | 0.0868 | 0.0446 | 0.0760 | 0.0650 | 0.0649 | 0.0768 | 0.0653 |
| 18 | 0.0844 | 0.0815 | 0.0874 | 0.0809 | 0.0652 | 0.0633 | 0.0662 | 0.0700 |
| 19 | 0.0308 | 0.0291 |  | 0.0223 | 0.0725 | 0.0269 | 0.0169 | 0.0296 |

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 | P1，0.0844 | P1，0.0868 | P18，0.0874 | P18，0.0809 | P1、P2，0.0909 | 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 | 99.65 |
| Sr2 | 0.0031 | 0.0068 | 0.0066 | 0.0052 | 0.0045 | 0.0040 | 0.0034 | 0.0027 |
| SL2 | 0.0066 | 0.0026 | 0.0047 | 0.0037 | 0.0062 | 0.0019 | 0.0028 | 0.0031 |
| SR2 | 0.0097 | 0.0094 | 0.0113 | 0.0089 | 0.0107 | 0.0058 | 0.0062 | 0.0058 |
| Sr | 0.0858 | 0.0823 | 0.0812 | 0.0720 | 0.0673 | 0.0629 | 0.0586 | 0.0516 |
| SR | 0.0987 | 0.0967 | 0.1061 | 0.0944 | 0.1037 | 0.0764 | 0.0788 | 0.0762 |
| r | 0.2550 | 0.2380 | 0.2199 | 0.2037 | 0.1905 | 0.1780 | 0.1659 | 0.1560 |
| R | 0.2994 | 0.2883 | 0.2771 | 0.2623 | 0.2512 | 0.2412 | 0.2281 | 0.2156 |

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 | 碘量法的单元平均值 | | | |
| 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 | 碘量法的单元平均值 | | | |
| 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 | 98.37 | 99.21 | 99.65 |
| 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 |