粗硒化学分析方法 第4部分：碲量的测定 重量法

编

制

说

明

（送审稿）

广东先导稀材股份有限公司

2023年9月

粗硒化学分析方法 第4部分：碲含量的测定 重量法

 送审稿编制说明

一、工作简况

1、试验方法概况和立项目的

1.1 标准制定的必要性

粗硒一般是从有色金属冶金行业中富集而成的物料，铜冶炼是主要的硒元素的来源途径，因为硒碲往往是一起和铜矿伴生的元素，所以粗硒中一般都含有一定的碲量。硒是一种稀散金属，全球市场上流通和使用的硒主要由铜、铅、锌等冶金工业中将硒作为伴生元素富集加工而得来的。铜、铅、锌等冶金工业是我国的重要的有色金属工业，在世界范围内占有较大的生产产量，铜、铅、锌的冶炼能力占全世界三分之一以上的产量，其中江西铜业、铜陵铜业、云南铜业、紫金铜业、金川公司、先导公司等生产加工企业均是是国内较大的粗硒产品生产商，在有色金属铅、锌、铋的冶炼中也有相当一部分的硒副产品，相应的我国的硒的产量也占有全世界较大的份额。硒从有色金属冶金的矿成品原料中伴生的稀散的硒元素到单质硒再到纯度较高的硒或硒的化合物，需要有一个富集的过程，硒的生产富集途径主要是通过还原成单质硒等。我国因为是全球最重要的有色金属冶炼、加工的国家，所以我国的硒产量也是全球最大的生产国家，特别是在铜冶炼加工行业，硒是该行业的一个重要的常规产品，在铅、铋冶炼加工企业，硒也同样是重要的副产品。

碲有50%以上的金属量是铜冶炼行业的副产品、有20%左右金属量是其他有色金属冶金的副产品，其余则是回收产品。单质碲是一种斜方晶系银白色类金属的物质， 碲主要应用于冶金、石油化工、电子电器、红外材料、太阳能材料等行业，是现代工业中一种非常重要的物质。在冶金工业中主要应用于制造合金以改善合金的性能，在钢铁、铅锡类合金等有重要应用，石油化工中制造橡胶硫化剂和催化剂可以显著提高橡胶的生产效率，是石油化工工业不可或缺的重要辅料；在太阳能材料行业应用主要用于制造碲基太阳能薄膜电池；在电子行业碲及碲的化合物是优良的光阻原件，是制造优良的二级管、感光原件的重要材料；在电子制冷行业，碲铋硒锑合金具有优良的制冷特性，是代替氟氯烃制冷剂的最理想的替代材料，在制冷应用方面有全面取代化学试剂制冷的趋势。在玻璃陶瓷工业，碲及碲的氧化物是改善玻璃特性、制造特殊色系玻璃陶瓷的重要掺入物质。总之，正因为碲在现代工业中的广泛领域和特殊功能的应用，碲是一种重要的稀散金属，在2012-2018年有一段时间的低迷，但随着材料行业的日益发展，现在市场上已重新展现了碲元素对现代科技的重要性，碲的市场价格也在不断提高，尤其是碲基薄膜太阳能产业的兴盛使得碲的产量和应用量都有了极大的发展。

粗硒中的碲在较高（一般大于5%）一般都需要计价结算，所以制定粗硒中的碲量测定方法行业标准是必要的。

现有的YS/T1154-2016《粗硒》中无碲、金、银、铂、钯的具体指标要求，已配套制定的分析检测方法标准有《粗硒化学分析方法》3个部分行业标准，3个部分别是硒、金、银的测定方法。为使粗硒在生产及贸易方面有一个统一的碲含量的检测分析方法，特申请制定《粗硒化学分析方法 第4部分：碲量的测定》行业标准

1.2 标准适用范围

本部分适用于粗硒中碲含量的测定,测定范围（质量分数）：5.0 %~20.0%。

1.3 标准制定的可行性

安徽光智科技有限公司是中国最大的硒产品全产业链生产企业，也是全球最大的粗硒使用生产企业，也是全球最主要的硒系列产品的供应商，产品品种齐全，检测方法齐备，具备制定方法标准能力。

1.4 拟要解决的主要问题

1.4.1、目前国内粗硒中的含量的检测标准方法不一，特别是因为粗硒中的碲量含量相对较低，无法使用一般使用的碲氧化还原反应滴定法和粗碲中碲的重量分析法，在绝大部分的检测机构检测粗硒中的碲含量使用电感耦合等离子发射光谱法或原子吸收光谱法，而仪器测定相应来说均有准确度相对较低的问题，如使用常规ICP-OES测定10%左右的碲含量的粗硒样品时，绝对误差超过0.5%，相对误差超过了10%，对于金属价值超过60万元/t的物料来说，这样的准确度是相对低了，本标准的制定就是为了解决无测定方法的问题和需要。

1.4.2、该标准的制定可以使得生产企业可以准确测定粗硒产品中碲的含量，有助于生产企业了解控制产品质量，为贸易双方及第三方检测机构提供准确的测定方法，提高国内企业的生产水平和检测能力。

1.5 国内外标准情况

 国内外无类似标准，现有的方法为碲量的检测可以参考《YS/T1227.1 粗碲化学分析方法》及《YS/T 227.9 碲中碲量的测定》，但粗硒的基体影响，这些方法均不能准确测定粗硒产品中相对较高的碲含量。

1. **任务来源**

计划批准文号：工信厅科函[2022]94号；

项目编号：2022-0443T-YS；

项目名称：粗硒化学分析方法 第 4 部分： 碲含量的测定 重量法；

计划完成年限：2023年。

3、起草单位、起草人及其所作工作

2022年7月22日，全国有色金属标准化技术委员会在河南省洛阳市召开了《粗硒化学分析方法 第4部分：碲含量的测定 重量法》等5项行业标准任务落实会议，根据各起草单位的实际情况和要求，确定了的起草单位和验证单位见下表1。

表1 起草单位和验证单位

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 起草或验证情况 |
| 1 | 安徽光智科技有限公司 | 起草单位 |
| 2 | 北矿检测技术有限公司 | 一验单位 |
| 3 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 一验单位 |
| 4 | 紫金铜业有限公司 | 一验单位 |
| 5 | 铜陵有色金属股份有限公司 | 一验单位 |
| 6 | 广东省科学院分析测试中心 | 一验单位 |
| 7 | 江西铜业股份有限公司 | 二验单位 |
| 8 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 二验单位 |
| 9 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 二验单位 |
| 10 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 二验单位 |
| 11 | 郴州市商品质量监督检验所 | 二验单位 |
| 12 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 二验单位 |
| 13 | 山西北方铜业股份有限公司 | 二验单位 |
| 14 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 二验单位 |
| 15 | 昆明冶金研究院有限公司 | 二验单位 |
| 16 | 广西南丹南方金属有限公司 | 二验单位 |

4、主要工作过程

4.1 主要工作过程

主要工作过程（内容与步骤）见表2。

表2 主要工作内容与步骤

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **编号** | **工作内容** | **时间** |
| 1 | 有色金属标委会认证立项 | 2021-10 |
| 2 | 任务落实会议（网络会议） | 2022-7-22 |
| 3 | 样品准备 | 2023-04 |
| 4 | 起草单位精密度试验及试验报告提出，发各家验证单位 | 2023-05 |
| 5 | 独立实验室验证（一验）实验室间协同试验（精密度试验），形成预审稿 | 2023-06 |
| 6 | 2023年6月在沈阳举行标准预审会议  | 2023-6 |

4.2 精密度试验

在精密度试验方面，选择4个粗硒样品进行精密度试验，依据GB/T 6379.2-2004测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）对精密度试验数据进行了处理，得出重复性限和再现性限见表3和表4。

4.2.1重复性限

在重复性条件下获得两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于重复性限（r），以大于重复性限（r）的情况不超过5 %为前提，重复性限(r)按表3数据采用线性内插法求得。

表3 重复性

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*/ % | 4.97 | 9.89 | 14.81 | 19.83 |
| *r*/ % | 0.13 | 0.15 | 0.16 | 0.20 |

4.2.2再现性限

在再现性条件下获得两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于重复性限（R），以大于重复性限（R）的情况不超过5 %为前提，重复性限(R)按表4数据采用线性内插法求得。

表4 重复性

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *WZn*/ % | 4.97 | 9.89 | 14.81 | 19.83 |
| *R*/ % | 0.25 | 0.25 | 0.31 | 0.38 |

1. 标准水平分析
2. 与现行法律法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准与现行法律法规、强制性国家标准无冲突。

1. 标准中涉及专利情况

本标准起草过程中，如果涉及到专利和知识产权时请使用单位与专利和知识产权方协商，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

1. 重大分歧意见的处理经过和依据

 无。

1. 作为推荐性标准的建议

本标准适用于粗硒中碲含量的测定。建议作为推荐性行业标准发布实施。

1. 贯彻标准的要求和措施建议

 无。

1. 废止现行有关标准的建议

 无。

十一、其他事项

 无。

附件：

附件1 实验报告

附件2 各验证单位精密度试验数据统计分析

附件3 验证说明

附件4 标准征求意见稿意见汇总处理表

**附件1：**

**《粗硒化学分析方法 第4部分：碲含量的测定 重量法》**

**试验报告**

**1 实验部分**

**1.1 分析步骤**

**1.1测定数量**

称取2份试料平行测定，取其算术平均值。

**1.2 试料**

称取样品2.0g，精确至0.0001g。

**1.3 测定**

1.3.1 按1.2称取试样于300毫升三角烧杯中，加入5毫升硝酸和15毫升盐酸，盖上表面皿，置于电热板上溶解试样完全，补加10毫升盐酸,加入50ml水，加热溶液至微沸。

1.3.2 取下烧杯，趁热，一边摇晃溶液一边缓慢加入40毫升盐酸羟胺溶液（250g/L）（现用现配），盖上表面皿，继续低温加热1.5h-2h，中间摇晃三角烧杯数次，至溶液澄清，沉淀由红色凝聚成黑色沉淀。

1.3.3 取下稍冷，用中速滤纸过滤到500ml的锥形瓶中，等溶液过滤完后用玻璃棒将烧杯里的大块硒块碾碎，用盐酸溶液（1+9）继续冲洗至滤纸上，然后用盐酸溶液（1+9））液冲洗杯壁及滤纸4次-5次，完成过滤后得到的滤液大约在200ml左右。

1.3.4 将滤液（1.3.3）放置在电热板上，加热（溶液温度不超过90°C），然后立即加入30毫升亚硫酸溶液（>6%）和20ml盐酸联胺溶液（150g/L），摇匀后再加入20ml亚硫酸溶液，继续保持低温加热1.5h左右，中途摇晃烧杯3次以使沉淀物快速凝聚。

1.3.5 取下冷却，用已经恒重的30毫升G4玻璃砂芯坩埚（W1）抽滤，先将上层大部分的水溶液过滤，然后再加入100毫升盐酸溶液（1+9），用玻璃棒搅动沉淀，继续过滤，用盐酸溶液（1+9）冲洗瓶壁，完成过滤后再用水反复冲洗碲黑色沉淀，冲洗时边用玻璃棒（玻璃棒头要光滑呈水滴状，防止玻璃棒沾样或掉玻璃碎屑）搅动压碎沉淀物，待抽干后继续用玻璃棒将沉淀物压实并使其表面呈金属光泽状，再用无水乙醇冲洗玻璃棒及碲黑色沉淀2次。

1.3.6将G4玻璃砂芯坩埚放入恒温烘箱中，于105℃～110℃干燥2 h，取出，置于干燥器中冷却至室温，称量，再次置于恒温干燥箱内，烘干， 并反复烘干至恒重（W2）（重量变化不大于0.0003g即可）。

**2 结果与讨论**

**2.1 样品制备**

用最具代表性、最常规的粗硒样品和碲为基础，配制了1#、2#、3#、4#个粗硒样品样品，共计4个用来进行方法试验条件的试验，每个样均通过100目筛网。每个样的碲量及主要杂质元素用ICP检测，ICP检测方法如下：每个样称取0.5g,用20mL王水2h,然后用（1+5）的盐酸溶液转移定容于250mL容量瓶中，此溶液为测定溶液A；然后分别移取10毫升测定溶液分别定容200mL的容量瓶中，此为稀释溶液B，在合适的条件下，分别用ICP检测溶液A和溶液B，得到4个验证样中的碲及杂质含量，碲及杂质含量见下表1。

 表1 4个粗硒验证样的碲及主要杂质含量（%）（ICP-OES检测）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Ag | Au | Pt | Pd | Fe | Hg | Na | Pb | Sb | S | Te |
| 1 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.12 | 0.14 | 0.15 | 0.18 | 0.02 | 0.21 | 5.10 |
| 2 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.16 | 0.13 | 0.15 | 0.18 | 0.04 | 0.19 | 10.28 |
| 3 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.09 | 0.12 | 0.14 | 0.16 | 0.06 | 0.18 | 15.40 |
| 4 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.10 | 0.17 | 0.13 | 0.16 | 0.08 | 0.17 | 20.66 |

**2.2 试验条件的控制**

**2.2.1共存元素的影响和还原剂的选择**

粗硒和粗硒中的碲一般以单质形式存在，需要用酸溶解；因为粗硒是从含硒原料中通过还原沉淀方法得到的粗硒，所以一般粗硒中含有较高的其他共存杂质，特别是碲会全部共沉淀；一般的粗硒主要杂质为铅、锑、铁、铜、钠、硫、汞等，也有的物料因为不预先回收贵金属使得粗硒中含有贵金属金银铂钯等。使用还原沉淀法测定碲量要考虑这些共存元素尤其是主元素硒的影响，使用亚硫酸及盐酸联胺作为还原剂会同时定量还原硒，部分还原金银贵金属等，选择沉淀剂要考虑这些影响。本方法使用盐酸羟胺还原硒、金及部分银，可以通过过滤去除共沉淀的元素硒、贵金属等法及酸不溶物等，创造了沉淀还原碲时共沉淀杂质较低的条件和要求。

硫脲、二氧化硫、盐酸联胺、硫代硫酸钠等均是碲的良好还原剂，但硫脲、硫代硫酸钠等在过滤时不易洗涤，所以使用易洗涤及溶解度较大亚硫酸和盐酸联胺作为配合还原沉淀剂。

使用盐酸羟胺预先还原主要的共存元素硒，成为沉淀物，碲不被还原留在溶液中，使用滤纸过滤可以很好的洗涤分离硒和碲，4个验证样品经检测，滤纸残留碲相对样品量为小于0.02%,滤液中硒量为小于1ug/mL,金、钯等粗碲中常见的贵金属元素也可以被定量还原沉淀，所以盐酸羟胺是合适的分离沉淀剂。

使用亚硫酸和盐酸联胺配合沉淀剂可以定量还原沉淀碲，从加标回收及重复性试验样品的检测数据来分析，多个样品滤液经检测除有两个样品滤液为大于3ug/mL外，其余均小于3ug/mL。

碲沉淀物中共沉淀的硒、硫、氯根等均小于0.01%，同时检测碲沉淀物中的氧含量，均低于0.02%，说明该方法最后得到的沉淀是单一的单质沉淀，方法有可靠的计量方式。

经过方法确认：使用硝酸盐酸溶解样品，使用盐酸羟胺预先沉淀分离硒，使用亚硫酸和盐酸联胺沉淀还原碲。

**2.2.2 溶解样品的酸度的影响**

2.2.2.1 试验情况

粗硒及粗硒中的碲是单质，只用盐酸不能溶解，硝酸可以溶解。但因为硒沉淀需要保持一定的酸度，只用硝酸需要用较多的硝酸，会导致溶液为强氧化环境的酸溶液，严重影响还原剂盐酸羟胺的还原能力，所以使用硝酸溶解样品、盐酸保持酸度的混合酸溶解样品的方法溶解样品。这样就需要选择确认硝酸、盐酸的使用量，选择样品1#、2#、3#、4#样品，使用不同的酸量溶解进行测定，按照1.1的方法得到碲含量；然后将碲沉淀物用20毫升王水溶解，转移定容于200毫升容量瓶中，用ICP-OES检测溶液中的硒含量，计算得到碲沉淀物中共沉淀的硒含量。试验情况见下表2：

 表2：溶解样品的酸用量的现象统计

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量（g） | 加入溶解用的酸量 | 碲含量（不扣除碲沉淀物中的硒杂质）（%） | 样品溶解情况 | 碲沉淀物中硒的含量（%） | 碲含量（扣除碲沉淀物中的硒杂质） |
| 1# | 1.9920 | 10ml硝酸+30ml盐酸 | 5.27 | 样品溶解完全清澈 | 5.81 | 4.96 |
| 2.0068 | 5.28 | 样品溶解完全清澈 | 5.96 | 4.97 |
| 2.0087 | 5.43 | 样品溶解完全清澈 | 7.96 | 5.00 |
| 1.9986 | 5ml硝酸+15ml盐酸消解样品 | 5.02 | 样品溶解完全清澈 | 0.05 | 5.02 |
| 2.0244 | 5.01 | 样品溶解完全清澈 | 0.11 | 5.00 |
| 2.0114 | 5.04 | 样品溶解完全清澈 | 0.03 | 5.02 |
| 2# | 2.0064 | 10ml硝酸+30ml盐酸 | 10.21 | 样品溶解完全清澈 | 2.36 | 9.97 |
| 2.0024 | 10.26 | 样品溶解完全清澈 | 2.54 | 10.00 |
| 1.9932 | 10.25 | 样品溶解完全清澈 | 2.33 | 10.01 |
| 1.9897 | 5ml硝酸+15ml盐酸消解样品 | 9.96 | 样品溶解完全清澈 | 0.05 | 9.96 |
| 2.0136 | 9.93 | 样品溶解完全清澈 | 0.02 | 9.93 |
| 2.0090 | 9.95 | 样品溶解完全清澈 | 0.06 | 9.95 |
| 3# | 1.9953 | 10ml硝酸+30ml盐酸 | 14.77 | 样品溶解完全清澈 | 0.15 | 14.76 |
| 2.0006 | 14.73 | 样品溶解完全清澈 | 0.05 | 14.73 |
| 2.0084 | 14.77 | 样品溶解完全清澈 | 0.08 | 14.76 |
| 2.0122 | 5ml硝酸+15ml盐酸消解样品 | 14.86 | 样品溶解完全清澈 | 0.11 | 14.85 |
| 2.0032 | 14.98 | 样品溶解完全清澈 | 0.03 | 14.97 |
| 2.0057 | 14.76 | 样品溶解完全清澈 | 0.08 | 14.75 |
| 4# | 2.0184 | 10ml硝酸+30ml盐酸 | 19.82 | 样品溶解完全清澈 | 0.02 | 19.82 |
| 2.0027 | 19.92 | 样品溶解完全清澈 | 0.05 | 19.92 |
| 1.9988 | 19.96 | 样品溶解完全清澈 | 0.18 | 19.92 |
| 2.0089 | 5ml硝酸+15ml盐酸消解样品 | 20.01 | 样品溶解完全清澈 | 0.03 | 20.01 |
| 2.0000 | 20.06 | 样品溶解完全清澈 | 0.05 | 20.05 |
| 2.0083 | 19.92 | 样品溶解完全清澈 | 0.05 | 19.91 |

2.2.2.2 试验表2的统计数据的分析：

 A、以上的酸用量均可以很好的溶解样品；

B、5ml硝酸+15ml盐酸及10ml硝酸+30ml盐酸的溶解酸两种溶解酸用量方法均可以完全溶解样品。（因为沉淀硒需要保持一定酸度，所以不进行比5ml硝酸+15ml盐酸用量更少的用酸试验）;

C、1#、2#样使用10ml硝酸+30ml盐酸溶解样品会使得后面步骤的碲沉淀物中硒含量过高，导致需要进行扣除共沉淀的硒杂质才能得到碲含量。分析原因：因为使用较多的硝酸，导致盐酸羟胺被氧化部分，导致还原硒的盐酸羟胺的量不足，使得有部分硒不能被还原而留在碲的滤液中，然后沉淀碲的时候和碲一起被还原共沉淀下来；

D、3#、4#无1#、2#的硒共沉淀现象分析：因为3#样品中碲含量更高、硒含量更低，因而用来还原硒的盐酸羟铵的量足够。

2.2.2.3 试验结论：

方法使用5ml硝酸+15ml盐酸溶解处理样品。

**2.2.3 沉淀分离硒的盐酸羟胺的用量试验**

2.2.3.1盐酸羟胺是一种选择性强、易溶解、易水洗的试剂，对于粗硒常见的元素来说，除金、硒以外几乎不会还原其他元素，所以选择盐酸羟胺沉淀硒使之和碲分离，也因此需要试验确认盐酸羟胺的用量。盐酸羟胺和四价硒的反应方程式如下：

Se+4+4 NH2OH·HCl → Se + 4NH3 + 4H2O + 4Cl-

样品中硒理论还原需要的盐酸羟胺的量为2×4×0.95×69.5/78.96=6.68（g），考虑溶解后残留硝酸还要氧化部分盐酸羟胺，需要进行盐酸羟胺用量的试验量验证。

2.2.3.2 选择1#、4#样品，使用5ml硝酸+15ml盐酸溶解处理样品，然后分别使用5g、8g、10g、12g盐酸羟胺沉淀硒，对应的250g/L的盐酸羟铵溶液的体积数为：20、32、40、48毫升，按照以上1.1的方法进行滤纸过滤，将滤液定容于200毫升的容量瓶中，用ICP-OES检测溶液中的硒含量，该硒量就是没有被盐酸羟胺还原沉淀的硒；下表3为盐酸羟胺用量试验情况统计表：

 表3 盐酸羟胺用量测试统计表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量（g） | 加入250g/L的盐酸羟胺量（毫升） | 滤液中没有还原的硒含量（mg/L) | 滤液体积（mL） | 没有还原的硒在沉淀碲时会完全和碲一起被还原沉淀，不扣减就会被计算成样品中的碲含量（%） |
| 1# | 2.0138 | 20 | 2003 | 200 | 20.03 |
| 2.0293 | 3563 | 35.21 |
| 2.0163 | 32 | 14.69 | 0.14 |
| 2.0381 | 16.57 | 0.16 |
| 2.0336 | 40 | 1.05 | 0.01 |
| 2.0597 | 2.08 | 0.02 |
| 2.0020 | 48 | 1.02 | 0.01 |
| 2.0013 | 1.69 | 0.01 |
| 4# | 2.0345 | 20 | 221.17 | 2.21 |
| 2.0368 | 208.88 | 2.08 |
| 2.0356 | 32 | 4.31 | 0.04 |
| 2.0002 | 2.36 | 0.02 |
| 2.0269 | 40 | 1.74 | 0.02 |
| 2.0202 | 1.25 | 0.01 |
| 2.0345 | 48 | 1.68 | 0.01 |
| 2.0368 | 1.12 | 0.01 |

2.2.3.3试验表3的统计数据的分析：

A、加入5g的盐酸羟胺还原分离硒，盐酸羟胺用量不足，会导致大量的硒没有被还原而留在滤液中，在沉淀碲时会完全被沉淀下来。

B、加入8g的盐酸羟胺还残留少量的硒没有被还原沉淀下来，也会导致碲的检测结果偏高。

C、加入10、12g的盐酸羟胺可以基本还原沉淀硒，残留的滤液中的硒含量＜2ppm，在沉淀碲时共沉淀下来导致碲的结果影响为：

2.2.3.4 试验结论：

 方法宜使用不少于40毫升的250g/L的盐酸羟胺溶液分离沉淀硒，综合考虑，使用45毫升的250g/L的盐酸羟胺溶液分离沉淀硒。

**2.2.4 还原沉淀碲的试剂选择**

在行业标准YS/T1227.1-2018《粗碲化学分析方法 第一部分 碲量的测定 重量法》的起草过程中已确认使用亚硫酸和盐酸联铵混合还原沉淀剂可以适应各类含碲物料中碲的还原沉淀，鉴于粗硒物料大部分情况下都为纯度小于99%的物料，所以本方法确认使用亚硫酸和盐酸联胺作为混合还原沉淀剂。

**2.2.5还原沉淀剂亚硫酸和盐酸联胺用量的选择和确认**

**2**.2.5.1.亚硫酸还原沉淀碲时反应方程式如下：

 Te+6+3H2SO3+3H2O=Te+3H2SO4+6H+

以含碲量为20%的4#样品为例，称取2.1g的样品中的碲含量为0.2\*2.1=0.42g，样品中的碲在王水溶解后能转化成4、6价的离子态，在还原成单质碲时对应消耗的H2SO3用量为0.42\*6\*82/（2\*127.6）=0.81（g），对应的H2SO3用量为0.81/0.06=13.5毫升。考虑2倍用量及亚硫酸的挥发情况，所以亚硫酸溶液的最低用量为30毫升。不进行30毫升以下的用量试验，只进行盐酸联铵的用量试验。

2.2.5.2 选择使用2#、4#样品，按照以上1.1方法进行，分别加入30毫升亚硫酸溶液（>6%）和20毫升盐酸联胺溶液（150g/L）、30毫升亚硫酸溶液（>6%）和30毫升盐酸联胺溶液（150g/L），将G4坩埚过滤后的溶液转移定容至500毫升的容量瓶中，用ICP-OES检测溶液中的碲含量，检测结果如下表4

 表4 亚硫酸和盐酸联铵用量的统计表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 亚硫酸和盐酸联铵的用量 | 还原碲后的500毫升的滤液中碲含量 （ug/ml） | 碲量的检测结果（%） |
| 2# | 30毫升亚硫酸溶液（>6%）和20毫升盐酸联胺溶液（150g/L） | 0.3 | 9.96 |
| 30毫升亚硫酸溶液（>6%）和30毫升盐酸联胺溶液（150g/L） | 0.4 | 9.91 |
| 4# | 30毫升亚硫酸溶液（>6%）和20毫升盐酸联胺溶液（150g/L） | 0.1 | 19.91 |
| 30毫升亚硫酸溶液（>6%）和30毫升盐酸联胺溶液（150g/L） | 0.4 | 19.86 |

 2.2.5.2 从表4可知，使用30毫升亚硫酸溶液（>6%）和20毫升盐酸联胺溶液（150g/L）、30毫升亚硫酸溶液（>6%）和30毫升盐酸联胺溶液（150g/L）还原沉淀碲后的500毫升滤液中碲量均＜1.0ppm，相对于样品的未还原量为＜0.02%,可以确认还原沉淀完全。本方法确认使用使用30毫升亚硫酸溶液（>6%）和20毫升盐酸联胺溶液（150g/L）。

**2.2.6 方法中滤纸上残留碲和碲沉淀后滤液中残留碲的影响**

2.2.6.1 本方法使用盐酸羟胺沉淀硒，用滤纸过滤硒沉淀达到硒和碲的分离，然后用亚硫酸和盐酸联铵还原沉淀碲，用G4坩埚过滤碲；在本方法中不对滤纸上残留的碲量和G4坩埚的滤液的碲进行补正，需要考察残留碲的影响情况。

选择使用1#、2#、3#、4#样品，按照以上按照以上1.1方法进行，将滤纸用王水溶解，转移定容于200毫升容量瓶中，用ICP-OES检测溶液中的碲含量；用G4坩埚过滤后，滤液转移定容于500毫升容量瓶中，用ICP-OES检测溶液中的碲含量；检测结果如下表5：

 表5 沉淀硒后滤纸上残留的碲和碲沉淀后滤液中的碲的含量

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称取的样品量（g） | 滤纸溶解后定容于200毫升容量瓶的溶液中的碲含量（ug/ml） | 滤纸上残留碲相对于样品的含量(%) | G4坩埚过滤碲沉淀后定容于500毫升容量瓶的溶液中的碲含量（ug/mL） | G4坩埚滤液中碲相对于样品的含量 | 样品的碲的检测结果（%） |
| 1# | 2.0135 | 0.604 | 0.006 | 0.51 | 0.01 | 5.01 |
| 2.0939 | 1.043 | 0.009 | 0.32 | 0.008 | 4.99 |
| 2# | 2.1003 | 1.253 | 0.01 | 0.19 | 0.004 | 9.95 |
| 2.0097 | 1.06 | 0.01 | 0.20 | 0.005 | 9.98 |
| 3# | 2.0147 | 1.316 | 0.01 | 0.17 | 0.004 | 14.92 |
| 2.0068 | 1.223 | 0.01 | 0.37 | 0.009 | 14.92 |
| 4# | 2.0391 | 1.161 | 0.01 | 0.23 | 0.006 | 19.95 |
| 2.0068 | 2.112 | 0.02 | 0.32 | 0.008 | 19.89 |

2.2.6.2 从上表可知，还原沉淀过滤硒后滤纸上会残留碲，但残留量极低，8次测定中除一个测定残留为0.02%外，其余均为0.01%或低于0.01%。测定还原碲后滤液中也会残留未还原的碲，但残留量及低，8个测定值除一个残留为0.01%外，其余均小于0.01%。

2.2.6.3 从上表可知，完成碲的测定后虽然在还原沉淀硒的滤纸上和过滤碲沉淀的滤液中会残留碲，但因为残留量极低，考虑在碲沉淀物中也会有氧化及共沉淀杂质等因素，所以在本方法中不进行滤纸残留碲和滤液残留碲的补正。

**2.2.7 碲沉淀物中还原试剂共沉淀和沉淀物是否被氧化的影响**

2.2.7.1 本方法是使用盐酸羟胺沉淀分离硒，然后用亚硫酸和盐酸联胺还原沉淀碲，用恒温干燥箱在105°C下烘干碲沉淀物，称重得到碲含量，需要考还原试剂在碲沉淀物中共沉淀的影响，也要验证在该烘干条件下单质碲是否会被氧化。使用2#、3#样品，各称取6份样品，按照以上1.1的方法，得到12个碲沉淀物，称重，然后沉淀物按照以下方法处理：

A、两个沉淀物用测氧仪测定氧含量，得到沉淀物中氧含量；

B、两个沉淀物转移到烧杯中，加入5毫升硝酸、10毫升盐酸，溶解，转移定容于100毫升容量瓶中，用ICP-OES测定溶液中硫含量；

C、两个沉淀物转移至烧杯中，加入10毫升1:1硝酸，加热溶解，用1:4硝酸溶液稀释转移至50毫升比色管中，加入100g/L的硝酸银溶液2毫升，摇匀，和标准溶液比色，测定溶液中氯含量。

 12份沉淀物按照以上A、B、C的要求测定，检测结果见下表6：

 表6 碲沉淀物中的氧、硫、氯含量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 氧含量（%）） | 硫含量（%） | 氯含量 |
| 2# | 0.03 |  |  |
| 0.02 |  |  |
|  | 0.06 |  |
|  | 0.03 |  |
|  |  | 有白色沉淀，但沉淀的氯量＜0.05% |
|  |  | 有白色沉淀，但沉淀的氯量＜0.05% |
| 3# | 0.04 |  |  |
| 0.08 |  |  |
|  | 0.04 |  |
|  | 0.08 |  |
|  |  | 有白色沉淀，但沉淀的氯量＜0.05% |
|  |  | 有白色沉淀，但沉淀的氯量＜0.05% |

注：以上结果均为相对于碲沉淀物的含量，以2#样计算，对碲含量的结果影响＜0.01%。

2.2.7.2 从上表6中可知，碲沉淀物含有氧、硫、氯，但结果均很低，考虑到抵消滤纸上残留碲及滤液中残留碲的因素，可以不考虑沉淀物的氧化问题、硒还原沉淀剂和碲还原沉淀剂的影响。

**2.2.8 贵金属金、银、钯在测定中的影响**

2.2.8.1 有些粗硒样品含有贵金属金、银、钯，甚至含有较高的贵金属金、银、钯，需要对这类物料进行验证试验，考察在本方法条件下对碲沉淀反应的影响。验证试验如下：取一种含贵金属粗硒样品（X#样品），该样品含金0.0225%、银1.859%、碲0.33%、钯0.021%，以该样品为基础，加入相应的碲量形成含碲含量大约10%、20%的粗硒样品，按照以上1.1的方法测定碲含量，将碲沉淀物用王水溶解，定容于500毫升容量瓶中，用ICP-OES检测溶液中的金、银、钯量，检测结果统计见下表7

表7 含贵金属金、银、钯的粗硒中的碲含量测定统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| X#样品称样量（g） | 该样品中的碲量（g） | 加入样品中的碲量（g） | 形成的试验样的理论碲含量（%） | 碲沉淀物溶解溶液中的银含量（微克/毫升） | 碲沉淀物溶解溶液中的金含量（微克/毫升） | 碲沉淀物溶解溶液中的钯含量（微克/毫升） | 碲沉淀物溶解溶液中的银、金、钯总含量（微克/毫升） | 碲的检测测定值 | 碲沉淀物中的金、银、钯对碲检测结果的影响值(%) |
| 1.8056 | 0.00595 | 0.1723 | 9.87 | 1.11 | 0.1 | 0.09 | 1.3 | 9.84 | 0.03 |
| 1.8036 | 0.00595 | 0.1769 | 10.14 | 0.92 | 0.12 | 0.06 | 1.1 | 10.12 | 0.03 |
| 1.7992 | 0.00593 | 0.1755 | 10.08 | 0.67 | 0.18 | 0.09 | 1.24 | 10.15 | 0.02 |
| 1.8137 | 0.00598 | 0.1728 | 9.86 | 1.1 | 0.1 | 0.03 | 1.23 | 9.96 | 0.03 |
| 1.8245 | 0.00602 | 0.1767 | 10.01 | 1.51 | 0.04 | 0.11 | 1.66 | 10.03 | 0.04 |
| 1.8000 | 0.00594 | 0.1708 | 9.82 | 0.41 | 0.05 | 0.06 | 0.52 | 9.95 | 0.01 |
| 1.8064 | 0.00596 | 0.1746 | 10.00 | 0.36 | 0.12 | 0.14 | 0.62 | 10.03 | 0.02 |
| 1.6358 | 0.00539 | 0.321 | 19.95 | 0.37 | 0.05 | 0.17 | 0.59 | 19.98 | 0.01 |
| 1.6998 | 0.00560 | 0.3225 | 19.30 | 0.65 | 0.11 | 0.06 | 0.82 | 19.42 | 0.02 |
| 1.7023 | 0.00561 | 0.3369 | 20.12 | 1.02 | 0.06 | 0.05 | 1.13 | 20.10 | 0.03 |
| 1.6009 | 0.00528 | 0.3264 | 20.72 | 0.25 | 0.02 | 0.18 | 0.45 | 20.69 | 0.01 |
| 1.6892 | 0.00557 | 0.3199 | 19.27 | 0.09 | 0.03 | 0.15 | 0.27 | 19.31 | 0.01 |
| 1.6557 | 0.00546 | 0.3187 | 19.58 | 1.04 | 0.1 | 0.16 | 1.3 | 19.60 | 0.03 |
| 1.6824 | 0.00555 | 0.3203 | 19.37 | 0.33 | 0.09 | 0.23 | 0.65 | 19.39 | 0.02 |

2.2.8.2从上表7可知当样品中含有1.8%的银、0.022%的金、0.022%的钯含量时，使用该方法进行碲量的测定，碲沉淀物中共沉淀的金、银、钯对碲的检测结果的影响基本上为不大于0.02%，考虑碲在滤纸和滤液的残留，可以不考虑碲沉淀物中共沉淀的金、银、钯杂质对碲检测结果的影响。

**2.2.9 主体元素硒及其他杂质在碲的重量法测试碲含量的影响**

2.2.9.1 测试的样品主体是硒，所以要考察碲沉淀物中硒残留的问题，在以上2.2.3.2已有硒残留对碲重量法检测结果的影响统计和分析，因为没有被还原沉淀分离的硒可以基本全部在还原沉淀碲的时候被沉淀下来，在2.2.3.2 中按照文本标准的方法，影响不大于0.02%。

2.2.9.2 在进行以下2.2.13精密度测试时，对所有重复性试验产生的碲沉淀物均进行了硒、锑、铅、汞、铁等共沉淀残留检测，检测方法为:将沉淀物用20毫升王水溶解，定容于200毫升容量瓶中，用ICP-OES检测溶液中的硒、锑、铅、汞、铁的含量，检测结果见下表8

表8 碲沉淀物溶解溶液中硒、锑、铅、汞、铁的含量（单位：微克/毫升）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 检测序号 | 硒含量 | 锑含量 | 铅含量 | 汞含量 | 铁含量 |
| 1 | 1 | 0.6 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 2 | 0.2 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 3 | 0.3 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 4 | 0.2 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 5 | 0.1 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 6 | 0.09 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 7 | 1.1 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 2 | 1 | 0.2 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 2 | 0.3 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 3 | 0.3 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 4 | 0.8 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 5 | 0.4 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 6 | 0.2 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 7 | 0.1 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 3 | 1 | 0.2 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 2 | 0.6 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 3 | 1.0 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 4 | 1.2 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 5 | 0.6 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 6 | 0.2 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 7 | 0.7 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 4 | 1 | 0.3 | 0.015 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 2 | 0.4 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 3 | 0.6 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 4 | 0.2 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 5 | 0.8 | 0.011 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 6 | 0.6 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 7 | 0.1 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |

2.2.9.3 从上表8可知，在本方法的碲沉淀物中，粗硒样品中的主体元素硒有极少量共沉淀在沉淀物中，但因为含量极低，可和方法中碲残留相抵消不予补正。其他常见杂质如锑、铅、汞、铁均不影响测定。

**2.2.10 两次沉淀物的加热方式的影响**

在加入盐酸羟胺沉淀硒后，需要低温加热以促进硒的还原和凝聚，在加入亚硫酸和盐酸联铵测定碲后需要低温加热促进碲的还原和凝聚，低温加热方式一般有电热板低温加热和水浴加热两种方式，以上试验均为电热板加热方式，在预审会议后有较多专家建议用水浴加热方式取代以直观控制，取1#、2#、3#、4#样品，每个样品称取平行两份样品，按照以上方法处理样品，除硒沉淀和碲沉淀后的加热方式更改为水浴加热外，其他步骤均按照以上方法进行，用ICP检测硒沉淀后的滤液中的硒含量，用ICP检测经过王水溶解处理后的硒沉淀物中的碲含量，用ICP检测碲沉淀后滤液中的碲含量，用ICP检测用王水溶解后的碲沉淀物中的硫、硒含量，检测结果见下表9：

 表9 水浴加热后试验情况及碲含量结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 次数 | 沉淀硒的滤液中硒含量（mg/l）（取1毫滤液加4毫升1+9盐酸） | 硒沉淀物中的碲含量（%）（王水溶解硒沉淀，定容于200毫升容量瓶中） | 沉淀碲后滤液中的的含量（%）（滤液定容于500毫升容量瓶中） | 碲沉淀中硫含量（将碲沉淀王水溶解，定容于100毫升容量瓶中） | 样品中碲含量（%） |
| 1 | 1 | 0.2 | 0.82 | 0.51 | 1.51 | 5.02 |
| 2 | 0.2 | 1.53 | 0.21 | 1.68 | 4.99 |
| 2 | 1 | 0.3 | 1.17 | 0.12 | 1.02 | 10.05 |
| 2 | 0.3 | 0.62 | 0.34 | 2.57 | 10.04 |
| 3 | 1 | 0.2 | 2.01 | 0.22 | 0.69 | 14.98 |
| 2 | 0.3 | 0.91 | 0.19 | 1.76 | 14.89 |
| 4 | 1 | 0.1 | 0.51 | 0.35 | 0.89 | 19.81 |
| 2 | 0.3 | 1.23 | 0.27 | 2.33 | 19.91 |

从上表可知，硒沉淀及碲沉淀的加热方式更改为水浴加热，和电热板低温加热方式的检测结果和现象一致，但方法的缺点是，需要更多的加热设备。

**2.2.11加标回收试验**

2.2.11.1 使用含碲量＜0.01%的粗硒，分别加入相应的碲，形成碲含量5%、10%、15%、20%的样品，按照以上1.1方法要求，进行加标回收试验，加标回收试验结果见下表10

 表10 粗硒加碲的碲含量测试加标回收统计表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 称取的粗硒质量（g） | 加入的碲量(g) | 碲的理论结果含量（%） | 测定的碲含量（%） | 回收率（%） |
| 1.9021 | 0.1023 | 5.10 | 5.06 | 99.14 |
| 1.9002 | 0.1002 | 5.01 | 5.06 | 101.02 |
| 1.8026 | 0.2007 | 10.02 | 10.03 | 100.12 |
| 1.8157 | 0.2011 | 9.97 | 10.02 | 100.49 |
| 1.7029 | 0.3001 | 14.98 | 14.89 | 99.38 |
| 1.7119 | 0.2994 | 14.89 | 14.96 | 100.50 |
| 1.6023 | 0.4055 | 20.20 | 20.12 | 99.62 |
| 1.6008 | 0.4012 | 20.04 | 20.11 | 100.35 |

**2.2.12标准方法的空白试验**

本方法使用氧化还原反应沉淀分离硒，使用滤纸过滤溶解不溶物，使用的氧化还原反应沉淀剂均为易溶解和过滤洗涤的常用试剂，结合2.2.7的验证试验情况，可以判断试验无空白残留现象，无需进行空白条件试验。

**2.2.13 其他检测方法的比对**

2.2.13.1 粗硒的碲含量＞1%时，使用ICP-OES内标法也是检测样品中的碲含量的很好的检测方法，用钇做内标元素使用内标法测定1#、2#、3#、4#样品中碲，同时用硒加纯碲作为受控样品，检测结果见下表11

 表11内标法检测结果统计表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 检测结果（%） | 样品编号 | 检测结果（%） |
| QC-1(碲量理论值5.51% | 5.55 | QC-3(碲含量理论值13.61%) | 13.71 |
| 1# | 4.98 | 3# | 14.84 |
| 4.96 | 14.82 |
| 4.97 | 14.88 |
| 2# | 9.94 | 4# | 19.87 |
| 10.04 | 19.82 |
| 9.94 | 19.94 |
| QC-2(碲理论值14.41%) | 14.47 | QC-4(碲含量理论值20.81%) | 20.91 |

2.2.13.2 从上表的样品和受控样的检测结果来看，以上1.1方法和内标法均可检测粗硒中碲的含量，因为内标法需要使用ICP-OES，所以文本确认使用重量法测定样品。

**2.2.14 精密度试验**

按照以上1.1方法要求，对1#、2#、3#、4#样品各进行7次试验，检测结果精密度统计如下表12：

 表12 1#、2#、3#、4#验证精密度统计表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# |  2# | 3# | 4# |
| 检测结果 | 1 | 5.04 | 9.85 | 14.83 | 19.87 |
| 2 | 5.06 | 9.88 | 14.76 | 19.81 |
| 3 | 5.04 | 9.86 | 14.82 | 19.76 |
| 4 | 5.07 | 9.86 | 14.82 | 19.83 |
| 5 | 5.02 | 9.87 | 14.89 | 19.93 |
| 6 | 5.05 | 9.88 | 14.86 | 19.80 |
| 7 | 5.05 | 9.92 | 14.87 | 19.78 |
| 平均值% | 5.05 | 9.87 | 14.84 | 19.83 |
| SD% | 1.60 | 3.28 | 4.27 | 5.45 |
| RSD% | 0.32 | 0.33 | 0.29 | 0.27 |

**9 结论**

9.1、该方法是一个创新方法，有一定的创新技术水平

9.2、 该方法适应粗硒中碲含量是检测，方法简单易掌握。

9.3、该方法可以作为行业标准推荐使用。

**附件2：**

**各验证单位精密度试验数据统计分析**

1、验证实验室验证情况

有16实验室参加了验证试验，安徽光智科技有限公司是起草单位，一验单位5家，二验单位为10家，详见表1。

表1 验证实验室及其编号

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 起草或验证情况 |
| 1 | 安徽光智科技有限公司 | 起草单位 |
| 2 | 北矿检测技术有限公司 | 一验单位 |
| 3 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 一验单位 |
| 4 | 紫金铜业有限公司 | 一验单位 |
| 5 | 铜陵有色金属股份有限公司 | 一验单位 |
| 6 | 广东省科学院分析测试中心 | 一验单位 |
| 7 | 江西铜业股份有限公司 | 二验单位 |
| 8 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 二验单位 |
| 9 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 二验单位 |
| 10 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 二验单位 |
| 11 | 郴州市商品质量监督检验所 | 二验单位 |
| 12 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 二验单位 |
| 13 | 山西北方铜业股份有限公司 | 二验单位 |
| 14 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 二验单位 |
| 15 | 昆明冶金研究院有限公司 | 二验单位 |
| 16 | 广西南丹南方金属有限公司 | 二验单位 |

2、原始数据

根据各实验室提交的验证报告，将其原始检测数据列于表2。

表2 各验证实验室的原始数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1（安徽光智科技有限公司） | 5.04 | 9.85 | 14.83 | 19.87 |
| 5.06 | 9.88 | 14.76 | 19.81 |
| 5.04 | 9.86 | 14.82 | 19.76 |
| 5.07 | 9.86 | 14.82 | 19.83 |
| 5.02 | 9.87 | 14.89 | 19.93 |
| 5.05 | 9.88 | 14.86 | 19.80 |
| 5.05 | 9.92 | 14.87 | 19.78 |
| 2（北矿检测技术有限公司） | 4.95 | 9.87 | 14.86 | 19.88 |
| 4.96 | 9.85 | 14.90 | 19.92 |
| 4.90 | 9.90 | 14.94 | 19.85 |
| 4.89 | 9.89 | 14.84 | 19.80 |
| 4.92 | 9.92 | 14.98 | 19.82 |
| 4.95 | 9.92 | 14.95 | 19.80 |
| 4.95 | 9.85 | 14.92 | 19.85 |
| 3（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司） | 5.10 | 10.02 | 14.74 | 19.95 |
| 5.03 | 9.99 | 14.75 | 19.85 |
| 5.02 | 10.04 | 14.84 | 19.84 |
| 5.09 | 9.88 | 14.86 | 19.89 |
| 4.93 | 9.79 | 14.88 | 19.88 |
| 4.95 | 9.89 | 14.89 | 19.95 |
| 4.91 | 9.98 | 14.74 | 19.99 |
| 4（紫金铜业有限公司） | 5.15 | 9.91 | 14.78 | 19.76 |
| 5.13 | 9.86 | 14.74 | 19.73 |
| 5.10 | 9.85 | 14.76 | 19.77 |
| 5.03 | 9.79 | 14.68 | 19.70 |
| 5.07 | 9.78 | 14.71 | 19.84 |
| 5.18 | 9.89 | 14.75 | 19.76 |
| 5.16 | 9.84 | 14.71 | 19.83 |
| 5（铜陵有色金属股份有限公司） | 4.69 | 9.55 | 14.32 | 19.34 |
| 4.70 | 9.51 | 14.34 | 19.36 |
| 4.72 | 9.56 | 14.27 | 19.38 |
| 4.68 | 9.52 | 14.32 | 19.37 |
| 4.71 | 9.57 | 14.28 | 19.40 |
| 4.72 | 9.55 | 14.33 | 19.42 |
| 4.70 | 9.60 | 14.31 | 19.36 |
| 6（广东省科学院分析测试中心） | 4.88 | 9.74 | 14.78 | 19.86 |
| 4.84 | 9.79 | 14.82 | 19.90 |
| 4.90 | 9.86 | 14.76 | 19.82 |
| 4.89 | 9.82 | 14.86 | 19.80 |
| 4.91 | 9.90 | 14.81 | 19.85 |
| 4.95 | 9.88 | 14.85 | 19.85 |
| 4.83 | 9.95 | 14.79 | 19.93 |
| 7（江西铜业股份有限公司 | 4.86 | 9.91 | 14.72 | 20.05 |
| 4.90 | 10.01 | 14.87 | 20.01 |
| 4.72 | 9.77 | 14.73 | 19.92 |
| 4.77 | 9.83 | 14.96 | 19.77 |
| 4.81 | 9.92 | 14.77 | 19.88 |
| 4.89 | 9.96 | 14.99 | 19.96 |
| 4.83 | 10.00 | 14.83 | 19.81 |
| 8（国标（北京）检验认证有限公司） | 4.93 | 9.86 | 14.79 | 19.75 |
| 4.86 | 9.84 | 14.85 | 19.65 |
| 4.97 | 9.81 | 14.79 | 19.76 |
| 4.96 | 9.75 | 14.69 | 19.83 |
| 4.92 | 9.88 | 14.76 | 19.69 |
| 4.90 | 9.78 | 14.82 | 19.74 |
| 4.88 | 9.83 | 14.77 | 19.82 |
| 9（大冶有色设计研究院有限公司） | 4.99 | 9.98 | 14.90 | 19.89 |
| 4.97 | 9.98 | 14.86 | 19.90 |
| 5.01 | 9.97 | 14.92 | 19.90 |
| 4.98 | 9.93 | 14.91 | 19.86 |
| 4.98 | 9.95 | 14.90 | 19.89 |
| 4.98 | 9.95 | 14.91 | 19.89 |
| 4.99 | 9.97 | 14.90 | 19.91 |
| 10（山东恒邦冶炼股份有限公司） | 4.84 | 9.87 | 14.66 | 19.64 |
| 4.88 | 9.85 | 14.56 | 19.56 |
| 4.94 | 9.87 | 14.76 | 19.60 |
| 4.90 | 9.92 | 14.66 | 19.60 |
| 4.84 | 9.87 | 14.59 | 19.57 |
| 4.83 | 9.79 | 14.63 | 19.58 |
| 4.92 | 9.84 | 14.65 | 19.67 |
| 11（郴州市商品质量监督检验所） | 5.04 | 9.92 | 14.85 | 19.92 |
| 4.97 | 9.96 | 14.97 | 19.96 |
| 4.96 | 9.99 | 15.01 | 19.98 |
| 4.98 | 9.97 | 14.79 | 20.03 |
| 5.03 | 10.03 | 14.86 | 20.01 |
| 5.04 | 10.01 | 14.96 | 19.97 |
| 4.95 | 9.96 | 14.79 | 19.93 |
| 12(中国检验认证集团广西有限公司) | 5.01 | 9.89 | 14.89 | 19.91 |
| 5.07 | 9.92 | 14.86 | 19.88 |
| 4.98 | 9.82 | 14.85 | 19.85 |
| 5.00 | 9.84 | 14.84 | 19.76 |
| 5.07 | 9.89 | 14.72 | 19.82 |
| 4.97 | 9.91 | 14.86 | 19.85 |
| 4.90 | 9.87 | 14.82 | 19.86 |
| 13(山西北方铜业有限公司) | 5.08 | 9.87 | 14.88 | 19.85 |
| 5.12 | 10.00 | 14.90 | 19.95 |
| 5.08 | 9.91 | 14.96 | 19.93 |
| 5.06 | 9.88 | 14.88 | 19.79 |
| 5.15 | 9.86 | 14.90 | 19.92 |
| 5.07 | 9.92 | 14.82 | 19.86 |
| 5.10 | 9.85 | 14.82 | 19.90 |
| 14(中国有色桂林矿产地质研究院有限公司) | 5.05 | 10.02 | 14.87 | 19.87 |
| 4.99 | 9.96 | 14.72 | 19.90 |
| 4.99 | 10.01 | 14.85 | 19.99 |
| 4.96 | 9.92 | 14.72 | 19.85 |
| 4.95 | 9.94 | 14.78 | 19.92 |
| 4.98 | 9.96 | 14.87 | 19.95 |
| 5.03 | 10.00 | 14.77 | 20.02 |
| 15(昆明冶金研究院有限公司) | 5.01 | 9.90 | 14.85 | 20.00 |
| 4.92 | 10.00 | 14.97 | 19.90 |
| 4.89 | 10.02 | 14.82 | 20.06 |
| 4.93 | 10.13 | 14.80 | 20.05 |
| 5.04 | 9.95 | 14.89 | 19.90 |
| 4.99 | 9.98 | 14.87 | 19.87 |
| 5.06 | 9.96 | 14.81 | 19.99 |
| 16(广西南丹南方金属有限公司) | 4.97 | 9.86 | 14.60 | 19.57 |
| 4.87 | 9.87 | 14.64 | 19.49 |
| 4.93 | 9.63 | 14.58 | 19.55 |
| 4.97 | 9.61 | 14.46 | 19.48 |
| 5.09 | 9.68 | 14.51 | 19.56 |
| 4.90 | 9.64 | 14.47 | 19.44 |
| 4.96 | 9.70 | 14.64 | 19.45 |

 3、单元平均值

按式（1）计算表2中各单元平均值，列于表3.

…………………………………………………（1）

表3 单元平均值（n=7）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 5.05 | 9.87 | 14.84 | 19.83 |
| 2 | 4.93 | 9.89 | 14.91 | 19.85 |
| 3 | 5.00 | 9.94 | 14.81 | 19.91 |
| 4 | 5.12 | 9.85 | 14.73 | 19.77 |
| 6 | 4.89 | 9.85 | 14.81 | 19.86 |
| 7 | 4.83 | 9.91 | 14.84 | 19.91 |
| 8 | 4.92 | 9.82 | 14.78 | 19.75 |
| 9 | 4.99 | 9.96 | 14.90 | 19.89 |
| 10 | 4.88 | 9.86 | 14.64 | 19.60 |
| 11 | 5.00 | 9.98 | 14.89 | 19.97 |
| 12 | 5.00 | 9.88 | 14.83 | 19.85 |
| 13 | 5.09 | 9.90 | 14.88 | 19.89 |
| 14 | 4.99 | 9.97 | 14.80 | 19.93 |
| 15 | 4.97 | 9.99 | 14.86 | 19.97 |
| 16 | 4.96 | 9.71 | 14.56 | 19.51 |
| 　 | 4.97 | 9.89 | 14.81 | 19.83 |

 4、单元标准差和单元方差

4.1 单元标准差

计算表2中的单元标准差，列于表4。

表4 单元标准差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j |
| 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 0.0148 | 0.0213 | 0.0396 | 0.0537 |
| 2 | 0.0259 | 0.0277 | 0.0462 | 0.0407 |
| 3 | 0.0711 | 0.0842 | 0.0634 | 0.0529 |
| 4 | 0.0495 | 0.0444 | 0.0319 | 0.0466 |
| 5 | 0.0139 | 0.0280 | 0.0239 | 0.0250 |
| 6 | 0.0381 | 0.0656 | 0.0338 | 0.0412 |
| 7 | 0.0602 | 0.0816 | 0.0995 | 0.0945 |
| 8 | 0.0373 | 0.0419 | 0.0467 | 0.0599 |
| 9 | 0.0127 | 0.0173 | 0.0161 | 0.0141 |
| 10 | 0.0402 | 0.0364 | 0.0588 | 0.0365 |
| 11 | 0.0366 | 0.0337 | 0.0830 | 0.0368 |
| 12 | 0.0550 | 0.0337 | 0.0507 | 0.0440 |
| 13 | 0.0292 | 0.0476 | 0.0454 | 0.0515 |
| 14 | 0.0333 | 0.0349 | 0.0613 | 0.0574 |
| 15 | 0.0596 | 0.0668 | 0.0538 | 0.0714 |
| 16 | 0.0650 | 0.1002 | 0.0711 | 0.0498 |

 4.2 单元方差

计算表2中的单元方差，列于表5。

表5 单元方差

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j |
| 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 0.000220 | 0.000453 | 0.001567 | 0.002882 |
| 2 | 0.000669 | 0.000767 | 0.002135 | 0.001653 |
| 3 | 0.005055 | 0.007095 | 0.004017 | 0.002798 |
| 4 | 0.002449 | 0.001967 | 0.001020 | 0.002171 |
| 5 | 0.000192 | 0.000784 | 0.000571 | 0.000624 |
| 6 | 0.001453 | 0.004298 | 0.001143 | 0.001698 |
| 7 | 0.003624 | 0.006653 | 0.009898 | 0.008939 |
| 8 | 0.001392 | 0.001755 | 0.002184 | 0.003584 |
| 9 | 0.000162 | 0.000299 | 0.000258 | 0.000199 |
| 10 | 0.001612 | 0.001327 | 0.003453 | 0.001335 |
| 11 | 0.001339 | 0.001135 | 0.006886 | 0.001355 |
| 12 | 0.003029 | 0.001135 | 0.002567 | 0.001935 |
| 13 | 0.000853 | 0.002269 | 0.002057 | 0.002653 |
| 14 | 0.001106 | 0.001220 | 0.003763 | 0.003298 |
| 15 | 0.003547 | 0.004460 | 0.002893 | 0.005097 |
| 16 | 0.004224 | 0.010049 | 0.005049 | 0.002482 |

5 检验

5.1 曼德尔一致性检查

5.1.1 按照式（3）计算出曼德尔统计量h，结果列于表6，并绘制出图1。

…………………………………………（3）

式中

—曼德尔统计量；

*pj*—j水平下的实验室数；

—j水平下的总平均值；

—单元平均值。

表6 曼德尔统计量h计算结果

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平j |
| 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 0.8870 | 0.0326 | 0.3938 | 0.1357 |
| 2 | -0.2483 | 0.1361 | 0.8901 | 0.2537 |
| 3 | 0.4567 | 0.6160 | 0.2375 | 0.6043 |
| 4 | 1.5737 | -0.2261 | -0.2681 | -0.1930 |
| 5 | -2.4909 | -2.8909 | -2.9888 | -2.5193 |
| 6 | -0.6969 | -0.2003 | 0.2283 | 0.3296 |
| 7 | -1.2855 | 0.3948 | 0.4121 | 0.6583 |
| 8 | -0.3885 | -0.4460 | 0.0445 | -0.3194 |
| 9 | 0.2843 | 0.8165 | 0.8010 | 0.5226 |
| 10 | -0.7669 | -0.1097 | -0.8379 | -1.1791 |
| 11 | 0.3824 | 0.9640 | 0.7430 | 0.9954 |
| 12 | 0.4244 | 0.0585 | 0.3846 | 0.2621 |
| 13 | 1.3495 | 0.2525 | 0.6787 | 0.4897 |
| 14 | 0.3543 | 0.9252 | 0.1456 | 0.7425 |
| 15 | 0.1749 | 1.1063 | 0.5344 | 0.9693 |
| 16 | -0.0101 | -1.4292 | -1.3987 | -1.7523 |

当p=16时，显著性水平为1%时的曼德尔h统计量的临界值h=2.33，显著性水平为5%时的曼德尔h统计量的临界值h=1.86。实验室5的1#、2#、3#、4#样品的数值为离群值。经过讨论，这些数据均予以剔除统计。

5.2 有效的精密度试验有效数据见表10。

表10 精密度试验有效数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 5.04 | 9.85 | 14.83 | 19.87 |
| 5.06 | 9.88 | 14.76 | 19.81 |
| 5.04 | 9.86 | 14.82 | 19.76 |
| 5.07 | 9.86 | 14.82 | 19.83 |
| 5.02 | 9.87 | 14.89 | 19.93 |
| 5.05 | 9.88 | 14.86 | 19.80 |
| 5.05 | 9.92 | 14.87 | 19.78 |
| 2 | 4.95 | 9.87 | 14.86 | 19.88 |
| 4.96 | 9.85 | 14.90 | 19.92 |
| 4.90 | 9.90 | 14.94 | 19.85 |
| 4.89 | 9.89 | 14.84 | 19.80 |
| 4.92 | 9.92 | 14.98 | 19.82 |
| 4.95 | 9.92 | 14.95 | 19.80 |
| 4.95 | 9.85 | 14.92 | 19.85 |
| 3 | 5.10 | 10.02 | 14.74 | 19.95 |
| 5.03 | 9.99 | 14.75 | 19.85 |
| 5.02 | 10.04 | 14.84 | 19.84 |
| 5.09 | 9.88 | 14.86 | 19.89 |
| 4.93 | 9.79 | 14.88 | 19.88 |
| 4.95 | 9.89 | 14.89 | 19.95 |
| 4.91 | 9.98 | 14.74 | 19.99 |
| 4 | 5.15 | 9.91 | 14.78 | 19.76 |
| 5.13 | 9.86 | 14.74 | 19.73 |
| 5.10 | 9.85 | 14.76 | 19.77 |
| 5.03 | 9.79 | 14.68 | 19.70 |
| 5.07 | 9.78 | 14.71 | 19.84 |
| 5.18 | 9.89 | 14.75 | 19.76 |
| 5.16 | 9.84 | 14.71 | 19.83 |
| 5 | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 　 | 　 | 　 | 　 |
| 　 | 　 | 　 | 　 |
| 　 | 　 | 　 | 　 |
| 　 | 　 | 　 | 　 |
| 　 | 　 | 　 | 　 |
| 　 | 　 | 　 | 　 |
| 6 | 4.88 | 9.74 | 14.78 | 19.86 |
| 4.84 | 9.79 | 14.82 | 19.90 |
| 4.90 | 9.86 | 14.76 | 19.82 |
| 4.89 | 9.82 | 14.86 | 19.80 |
| 4.91 | 9.90 | 14.81 | 19.85 |
| 4.95 | 9.88 | 14.85 | 19.85 |
| 4.83 | 9.95 | 14.79 | 19.93 |
| 7 | 4.86 | 9.91 | 14.72 | 20.05 |
| 4.90 | 10.01 | 14.87 | 20.01 |
| 4.72 | 9.77 | 14.73 | 19.92 |
| 4.77 | 9.83 | 14.96 | 19.77 |
| 4.81 | 9.92 | 14.77 | 19.88 |
| 4.89 | 9.96 | 14.99 | 19.96 |
| 4.83 | 10.00 | 14.83 | 19.81 |
| 8 | 4.93 | 9.86 | 14.79 | 19.75 |
| 4.86 | 9.84 | 14.85 | 19.65 |
| 4.97 | 9.81 | 14.79 | 19.76 |
| 4.96 | 9.75 | 14.69 | 19.83 |
| 4.92 | 9.88 | 14.76 | 19.69 |
| 4.90 | 9.78 | 14.82 | 19.74 |
| 4.88 | 9.83 | 14.77 | 19.82 |
| 9 | 4.99 | 9.98 | 14.90 | 19.89 |
| 4.97 | 9.98 | 14.86 | 19.90 |
| 5.01 | 9.97 | 14.92 | 19.90 |
| 4.98 | 9.93 | 14.91 | 19.86 |
| 4.98 | 9.95 | 14.90 | 19.89 |
| 4.98 | 9.95 | 14.91 | 19.89 |
| 4.99 | 9.97 | 14.90 | 19.91 |
| 10 | 4.84 | 9.87 | 14.66 | 19.64 |
| 4.88 | 9.85 | 14.56 | 19.56 |
| 4.94 | 9.87 | 14.76 | 19.60 |
| 4.90 | 9.92 | 14.66 | 19.60 |
| 4.84 | 9.87 | 14.59 | 19.57 |
| 4.83 | 9.79 | 14.63 | 19.58 |
| 4.92 | 9.84 | 14.65 | 19.67 |
| 11 | 5.04 | 9.92 | 14.85 | 19.92 |
| 4.97 | 9.96 | 14.97 | 19.96 |
| 4.96 | 9.99 | 15.01 | 19.98 |
| 4.98 | 9.97 | 14.79 | 20.03 |
| 5.03 | 10.03 | 14.86 | 20.01 |
| 5.04 | 10.01 | 14.96 | 19.97 |
| 4.95 | 9.96 | 14.79 | 19.93 |
| 12 | 5.01 | 9.89 | 14.89 | 19.91 |
| 5.07 | 9.92 | 14.86 | 19.88 |
| 4.98 | 9.82 | 14.85 | 19.85 |
| 5.00 | 9.84 | 14.84 | 19.76 |
| 5.07 | 9.89 | 14.72 | 19.82 |
| 4.97 | 9.91 | 14.86 | 19.85 |
| 4.90 | 9.87 | 14.82 | 19.86 |
| 13 | 5.08 | 9.87 | 14.88 | 19.85 |
| 5.12 | 10.00 | 14.90 | 19.95 |
| 5.08 | 9.91 | 14.96 | 19.93 |
| 5.06 | 9.88 | 14.88 | 19.79 |
| 5.15 | 9.86 | 14.90 | 19.92 |
| 5.07 | 9.92 | 14.82 | 19.86 |
| 5.10 | 9.85 | 14.82 | 19.90 |
| 14 | 5.05 | 10.02 | 14.87 | 19.87 |
| 4.99 | 9.96 | 14.72 | 19.90 |
| 4.99 | 10.01 | 14.85 | 19.99 |
| 4.96 | 9.92 | 14.72 | 19.85 |
| 4.95 | 9.94 | 14.78 | 19.92 |
| 4.98 | 9.96 | 14.87 | 19.95 |
| 5.03 | 10.00 | 14.77 | 20.02 |
| 15 | 5.01 | 9.90 | 14.85 | 20.00 |
| 4.92 | 10.00 | 14.97 | 19.90 |
| 4.89 | 10.02 | 14.82 | 20.06 |
| 4.93 | 10.13 | 14.80 | 20.05 |
| 5.04 | 9.95 | 14.89 | 19.90 |
| 4.99 | 9.98 | 14.87 | 19.87 |
| 5.06 | 9.96 | 14.81 | 19.99 |
| 16 | 4.97 | 9.86 | 14.60 | 19.57 |
| 4.87 | 9.87 | 14.64 | 19.49 |
| 4.93 | 9.63 | 14.58 | 19.55 |
| 4.97 | 9.61 | 14.46 | 19.48 |
| 5.09 | 9.68 | 14.51 | 19.56 |
| 4.90 | 9.64 | 14.47 | 19.44 |
| 4.96 | 9.70 | 14.64 | 19.45 |

6 精密度计算及分析

6.1 重复性、再现性及其标准差计算

按式（9）~式（12）计算表10中数据的总平均值和方差（、、、）。

总平均值****的计算

=…………………………………………（9）

重复性方差的计算

……………………………………………（10）

实验室间方差的计算

…………………………………………………（11）

其中

再现性方差的计算

…………………………………………………………（12）

再计算、Sr、r、SR、R，结果列于表11。

表11 重复性标准偏差、再现性标准差、重复性限、再现性限计算结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| Srj2 | 0.0020 | 0.0030 | 0.0033 | 0.0028 |
| Sdj2 | 0.0435 | 0.0371 | 0.0661 | 0.1182 |
| SLj2 | 0.0059 | 0.0049 | 0.0090 | 0.0165 |
| SRj2 | 0.0080 | 0.0079 | 0.0122 | 0.0193 |
| Srj | 0.0453 | 0.0547 | 0.0571 | 0.0530 |
| SRj | 0.0893 | 0.0887 | 0.1106 | 0.1389 |
| r | 0.1267 | 0.1532 | 0.1599 | 0.1483 |
| R | 0.2501 | 0.2483 | 0.3097 | 0.3889 |

**附件三**

**验证说明**

2022年7月22日，全国有色金属标准化技术委员会召开了《粗硒化学分析方法 第4部分 碲含量的测定 重量法》任务落实会议，会议确定有先导公司提供4个梯度的验证样品，16家验证单位参与验证，2023年3月前完成样品制备，5月完成样品验证报告，6月预审，9月审定。

1. **原始数据及检验（2021年共12家），各家单位的验证原始数据见下表1～16**

 表1 安徽光智科技有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# |  2# | 3# | 4# |
| 检测结果 | 1 | 5.04 | 9.85 | 14.83 | 19.87 |
| 2 | 5.06 | 9.88 | 14.76 | 19.81 |
| 3 | 5.04 | 9.86 | 14.82 | 19.76 |
| 4 | 5.07 | 9.86 | 14.82 | 19.83 |
| 5 | 5.02 | 9.87 | 14.89 | 19.93 |
| 6 | 5.05 | 9.88 | 14.86 | 19.80 |
| 7 | 5.05 | 9.92 | 14.87 | 19.78 |
| 平均值% | 5.05 | 9.87 | 14.84 | 19.83 |
| SD% | 1.60 | 3.28 | 4.27 | 5.45 |
| RSD% | 0.32 | 0.33 | 0.29 | 0.27 |

表2 北矿检测技术有限公司的试验数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 测定结果/% | 4.95 | 9.87 | 14.86 | 19.88 |
| 4.96 | 9.85 | 14.9 | 19.92 |
| 4.90 | 9.90 | 14.94 | 19.85 |
| 4.89 | 9.89 | 14.84 | 19.80 |
| 4.92 | 9.92 | 14.98 | 19.82 |
| 4.95 | 9.92 | 14.95 | 19.8 |
| 4.95 | 9.85 | 14.92 | 19.85 |
| 平均值/% | 4.93 | 9.89 | 14.91 | 19.85 |
| 标准偏差 | 2.59 | 2.77 | 4.62 | 4.07 |
| RSD/% | 0.52 | 0.28 | 0.31 | 0.20 |

表3 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | 标准偏差 |
| 1# | 5.098 | 5.032 | 5.015 | 5.093 | 4.926 | 4.946 | 4.913 | 5.003 | 0.0768 |
| 2# | 10.023 | 9.986 | 10.035 | 9.879 | 9.786 | 9.886 | 9.976 | 9.939 | 0.0910 |
| 3# | 14.736 | 14.746 | 14.836 | 14.858 | 14.879 | 14.886 | 14.739 | 14.811 | 0.0684 |
| 4# | 19.953 | 19.846 | 19.839 | 19.886 | 19.879 | 19.946 | 19.987 | 19.905 | 0.0571 |

表4 紫金铜业公司验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 测定结果（%） | 5.15 | 9.91 | 14.78 | 19.76 |
| 5.13 | 9.86 | 14.74 | 19.73 |
| 5.10 | 9.85 | 14.76 | 19.77 |
| 5.03 | 9.79 | 14.68 | 19.70 |
| 5.07 | 9.78 | 14.71 | 19.84 |
| 5.18 | 9.89 | 14.75 | 19.76 |
| 5.16 | 9.84 | 14.71 | 19.83 |
| 平均值（%） | 5.12  | 9.84  | 14.73  | 19.77  |

表5 铜陵有色金属股份有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| Te | 4.69 | 9.55 | 14.32 | 19.34 |
| 4.70 | 9.51 | 14.34 | 19.36 |
| 4.72 | 9.56 | 14.27 | 19.38 |
| 4.68 | 9.52 | 14.32 | 19.37 |
| 4.71 | 9.57 | 14.28 | 19.40 |
| 4.72 | 9.55 | 14.33 | 19.42 |
| 4.70 | 9.60 | 14.31 | 19.36 |
| 平均值/% | 4.70 | 9.55 | 14.31 | 19.38 |
| 标准偏差 | 0.015 | 0.030 | 0.026 | 0.027 |
| RSD/% | 0.32 | 0.32 | 0.18 | 0.14 |

表6 广东省科学院分析测试中心验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# |  2# | 3# | 4# |
| 检测结果 | 1 | 4.88 | 9.74 | 14.78 | 19.86 |
| 2 | 4.84 | 9.79 | 14.82 | 19.90 |
| 3 | 4.90 | 9.86 | 14.76 | 19.82 |
| 4 | 4.89 | 9.82 | 14.86 | 19.80 |
| 5 | 4.91 | 9.90 | 14.81 | 19.85 |
| 6 | 4.95 | 9.88 | 14.85 | 19.85 |
| 7 | 4.83 | 9.95 | 14.79 | 19.86 |
| 平均值% | 4.88 | 9.85 | 14.81 | 19.81 |
| RSD% | 0.84 | 0.72 | 0.25 | 0.25 |

表7 江西铜业公司股份有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# |  2# | 3# | 4# |
| 检测结果 | 1 | 4.86 | 9.91 | 14.72 | 20.05 |
| 2 | 4.90 | 10.01 | 14.87 | 20.01 |
| 3 | 4.72 | 9.77 | 14.73 | 19.92 |
| 4 | 4.77 | 9.83 | 14.96 | 19.77 |
| 5 | 4.81 | 9.92 | 14.77 | 19.88 |
| 6 | 4.89 | 9.96 | 14.99 | 19.96 |
| 7 | 4.83 | 10.00 | 14.83 | 19.81 |
| 平均值% | 4.83 | 9.91 | 14.84 | 19.91 |
| SD% | 0.065 | 0.088 | 0.107 | 0.102 |
| RSD% | 1.348 | 0.889 | 0.724 | 0.513 |

 表8 国标（北京）检验认证有限公司的验证数据

|  |  |
| --- | --- |
| 测定次数 | Te质量分数 w/% |
| 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1 | 4.93 | 9.86 | 14.79 | 19.75 |
| 2 | 4.86 | 9.84 | 14.85 | 19.65 |
| 3 | 4.97 | 9.81 | 14.79 | 19.76 |
| 4 | 4.96 | 9.75 | 14.69 | 19.83 |
| 5 | 4.92 | 9.88 | 14.76 | 19.69 |
| 6 | 4.90 | 9.78 | 14.82 | 19.74 |
| 7 | 4.88 | 9.83 | 14.77 | 19.82 |
| 平均值/% | 4.92 | 9.82 | 14.78 | 19.75 |
| 标准偏差（SD） | 0.040 | 0.045 | 0.050 | 0.065 |
| RSD/% | 0.82 | 0.46 | 0.34 | 0.33 |

 表9 大冶有色设计研究院有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 测定结果/% | 4.99 | 9.98 | 14.90 | 19.89 |
| 4.97 | 9.98 | 14.86 | 19.90 |
| 5.01 | 9.97 | 14.92 | 19.90 |
| 4.98 | 9.93 | 14.91 | 19.86 |
| 4.98 | 9.95 | 14.90 | 19.89 |
| 4.98 | 9.95 | 14.91 | 19.89 |
| 4.99 | 9.97 | 14.90 | 19.91 |
| 平均值/% | 4.99 | 9.96 | 14.90 | 19.89 |
| 标准偏差 | 0.014 | 0.019 | 0.0017 | 0.015 |
| RSD/% | 0.28 | 0.19 | 0.12 | 0.08 |

 表10 山东恒邦冶炼股份有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 测定结果/% | 4.84 | 9.87 | 14.66 | 19.64 |
| 4.88 | 9.85 | 14.56 | 19.56 |
| 4.94 | 9.87 | 14.76 | 19.60 |
| 4.90 | 9.92 | 14.66 | 19.60 |
| 4.84 | 9.87 | 14.59 | 19.57 |
| 4.83 | 9.79 | 14.63 | 19.58 |
| 4.92 | 9.84 | 14.65 | 19.67 |
| 平均值/% | 4.88 | 9.86 | 14.64 | 19.60 |
| 标准偏差 | 0.043 | 0.039 | 0.063 | 0.039 |
| RSD/% | 0.88 | 0.40 | 0.43 | 0.20 |

 表11 郴州市产品质量监督检验站验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 元素 | 含量/% | 平均值/% | 相对标准偏差/% |
| 1# | 碲 | 5.04 | 4.97 | 4.96 | 4.98 | 5.03 | 5.04 | 4.95 | 5.00 | 0.79 |
| 2# | 碲 | 9.92 | 9.96 | 9.99 | 9.97 | 10.03 | 10.01 | 9.96 | 9.98 | 0.36 |
| 3# | 碲 | 14.85 | 14.97 | 15.01 | 14.79 | 14.86 | 14.96 | 14.79 | 14.89 | 0.60 |
| 4# | 碲 | 19.92 | 19.96 | 19.98 | 20.03 | 20.01 | 19.97 | 19.93 | 19.97 | 0.20 |

 表12 中国检验认证集团广西有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| Te(%)n=12 | 5.01  | 9.89  | 14.89  | 19.91  |
| 5.07  | 9.92  | 14.86  | 19.88  |
| 4.98  | 9.82  | 14.85  | 19.85  |
| 5.00  | 9.84  | 14.84  | 19.76  |
| 5.07  | 9.89  | 14.72  | 19.82  |
| 4.97  | 9.91  | 14.86  | 19.85  |
| 4.90  | 9.87  | 14.82  | 19.86  |
| 5.05  | 9.79  | 14.97  | 19.97  |
| 5.03  | 9.89  | 14.87  | 19.87  |
| 5.01  | 9.82  | 14.91  | 19.79  |
| 4.95  | 9.85  | 14.92  | 19.78  |
| 4.86  | 9.91  | 14.85  | 19.86  |
| 平均值 | 4.99 | 9.87 | 14.86 | 19.85 |
| 标准偏差（%） | 0.064 | 0.041 | 0.60 | 0.059 |
| RSD% | 1.28 | 0.42 | 0.40 | 0.30 |

表13 山西北方铜业股份有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 测试结果% | 1 | 5.08 | 9.87 | 14.88 | 19.85 |
| 2 | 5.12 | 10.00 | 14.90 | 19.95 |
| 3 | 5.08 | 9.91 | 14.96 | 19.93 |
| 4 | 5.06 | 9.88 | 14.88 | 19.79 |
| 5 | 5.15 | 9.86 | 14.90 | 19.92 |
| 6 | 5.07 | 9.92 | 14.82 | 19.86 |
| 7 | 5.10 | 9.85 | 14.82 | 19.90 |
| 平均值% | 5.09 | 9.90 | 14.88 | 19.89 |
| SD% | 3.15 | 5.15 | 4.90 | 5.56 |
| RSD% | 0.62 | 0.52 | 0.33 | 0.28 |

 表14 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司验证数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 检测结果（%） | 5.05 | 10.02 | 14.87 | 19.87 |
| 4.99 | 9.96 | 14.72 | 19.90 |
| 4.99 | 10.01 | 14.85 | 19.99 |
| 4.96 | 9.92 | 14.72 | 19.85 |
| 4.95 | 9.94 | 14.78 | 19.92 |
| 4.98 | 9.96 | 14.87 | 19.95 |
| 5.03 | 10.00 | 14.77 | 20.02 |
| 5.02 | 10.02 | 14.75 | 20.00 |
| 5.00 | 9.92 | 14.76 | 20.03 |
| 5.02 | 9.95 | 14.82 | 19.86 |
| 4.98 | 10.03 | 14.85 | 19.85 |
| 平均值（%） | 5.00 | 9.98 | 14.80 | 19.93 |
| SD（%） | 0.03 | 0.04 | 0.06 | 0.07 |
| RSD（%） | 0.60 | 0.41 | 0.39 | 0.35 |

 表15 昆明冶金研究院有限公司验证数据

|  |  |
| --- | --- |
| 样品 | 碲的质量分数（%） |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值w/% | SD/% | RSD/% |
| 1# | 5.010 | 4.923 | 4.885 | 4.926 | 5.036 | 4.986 | 5.056 | 4.97 | 0.0643 | 1.27 |
| 2# | 9.902 | 9.998 | 10.021 | 10.132 | 9.951 | 9.984 | 9.962 | 9.99 | 0.0721 | 0.72 |
| 3# | 14.852 | 14.965 | 14.823 | 14.798 | 14.892 | 14.867 | 14.806 | 14.86 | 0.0580 | 0.39 |
| 4# | 19.995 | 19.903 | 20.064 | 20.052 | 19.899 | 19.871 | 19.985 | 19.97 | 0.0771 | 0.39 |

 表16 广西南丹南方金属有限公司验证数据

|  |  |
| --- | --- |
| 样品 | 碲的质量分数（%） |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值w/% | SD/% | RSD/% |
| 1# | 4.97  | 4.87  | 4.93  | 4.97  | 5.09  | 4.90  | 4.96  | 4.96  | 7.02 | 1.41 |
| 2# | 9.86 | 9.87 | 9.63 | 9.61 | 9.68 | 9.64 | 9.70  | 9.71 | 10.82 | 1.11 |
| 3# | 14.60  | 14.64 | 14.58 | 14.46  | 14.51 | 14.47 | 14.64 | 14.56  | 7.67 | 0.52 |
| 4# | 19.57 | 19.49 | 19.55  | 19.48 | 19.56 | 19.44 | 19.45 | 19.51  | 5.38 | 0.28 |

结论：除实验室5外，15家单位的验证结果全部满足条件，说明此方法准确可靠。

**附件四：**

**标准征求意见稿意见处理汇总表**

标准项目名称：粗硒化学分析方法 第4部分：碲含量的测定 重量法

标准项目负责起草单位：广东先导稀材股份有限公司 承办人：朱赞芳 电话：13927634646

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 4 | 方法草案“4方法原理”需修改。如“用盐酸羟胺测定分离硒”，应删除“测定”；注明干燥温度 | 紫金矿业有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 7.1 | 称样量可减少至1.0g | 中金岭南韶关冶炼厂 | 不采纳 | 会导致碲沉淀量过少 |
| 3 | 7.4.2 | 用硫酸冒烟挥发硒代替沉淀分离硒。 | 中金岭南韶关冶炼厂 | 不采纳 | 硫酸挥发硒易残留硒，冒净硫酸时间较长，没有冒净易残留不易洗净，环境污染较重，在样品含有钙铅时产生沉淀，该沉淀易穿滤最后影响碲沉淀上 |
| 4 | 7.4.2 | 两次沉淀的加热方式更改为水浴 | 桂林有色地矿院 | 采纳 |  |
| 5 | 7.4.5 | 完成过滤后再用水反复冲洗碲黑色沉淀”，建议给出水洗的次数或者次数范围。 | 国标检验认证有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 7.4.6  | 因为沉淀量较少，不需在烘箱中要再次烘干碲沉淀 | 清远先导材料有限公司 | 不采纳 | 恒重是重量法测定法的基本要求 |
| 7 | 7.4.4 | 用亚硫酸钠代替亚硫酸做沉淀剂 | 中金岭南韶关冶炼厂 | 不采纳 | 亚硫酸钠是盐类，易残留在碲沉淀物中 |
| 8 | 7.4.5 | G4玻璃砂芯坩埚宜规定体积，避免坩埚太重，带来称量误差。 | 中金岭南韶关冶炼厂 | 采纳 |  |
| 9 | 8 | 计算公式中体现扣减空白值 | 紫金矿业有限公司 | 不采纳 | 无空白值 |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：18；

 （2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：18；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：6；

 （4）没有回函的单位数：无。