铅锌混合精矿化学分析方法

**第6部分：汞含量的测定**

**原子荧光光谱法和固体进样直接法**

**编制说明**

## 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂

**一、工作简况**

**（一）任务来源**

根据工信厅科函【2022】158号文件精神，全国有色金属标准化技术委员会于2022年8月25日于湖北宜昌市召开有色金属标准工作会议，会议确定了《铅锌混合精矿化学分析方法第6部分：汞含量的测定

原子荧光光谱法和固体进样直接法》的修订工作由深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂负责起草，落实了验证单位及各项工作时间进度要求(会议纪要见有色标秘【2022】60号），该项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：（工信厅科函【2022】158号（2022-0828T-YS），项目周期为18个月，项目计划完成年限为 2023年。

**（二）试验方法概述**

**2.1 项目的必要性简述**

《有色金属工业发展规划（2016-2020年）》“专栏12 智能化关键技术”中提及要研发有色金属冶金过程重金属离子浓度在线检测技术；《原材料工业质量提升三年行动方案（2018-2020年）》第四部分“实施质量技术攻关”提及要优化质量控制技术，完善原材料产品质量控制和技术评价体系。研究有色矿中重金属元素“汞”的检测技术方法及建立相关的标准方法十分必要。

混合铅锌精矿是铅、锌冶炼企业的重要原料，而其中的有害元素“汞”在运输、储存、冶炼过程中，会对人体健康和周围环境造成严重的危害，是国家重点关注和限制的有害元素。目前国内外混合铅锌精矿中汞的测定标准，仅有《YS/T 461.6 混合铅锌精矿化学分析方法 第6部分 汞量的测定 原子荧光光谱法》。本次标准在原方法的基础上增加固体进样直接法，该方法采用目前国际上较为先进固体进样直接法测汞技术对铅锌混合精矿中的汞进行测定。该方法检测下限约1ng。该方法样品的分解、测定全在一个封闭的系统内完成，减少了待测元素的损失，灵敏度高、检测下限低、自动化程度高，样品分析时间仅为几分钟，减少了腐蚀性试剂的使用和汞对环境的污染，是一种环保的检测技术。新增的固体进样直接法是对原方法的有力补充。

本标准适用于混合铅锌精矿中汞含量的测定

修订的主要内容是：方法1 测定范围“0.0002%～0.10%”修改为“0.0001%～0.12%”。增加了方法2：固体进样直接法测定混合铅锌精矿中的汞，测定范围为0.15μg/g～20μg/g。两方法测定范围交叉部分以方法1为仲裁方法。

**2.2 项目的可行性简述**

方法一作为行业标准已应用多年，随着物料越来越复杂，现代仪器的迅速发展，原有方法测定范围不再适用，直接测汞法简单快速、因此扩大测定范围和增加检测方法十分必要。同时可与原子荧光法互为补充。本标准修订在原方法原子荧光法的基础上新增方法二固体进样直接法。固体进样直接测汞技术是一项成熟的技术，方法二主要承担单位连云港海关综合技术中心，所在口岸辖区的铜、铅、锌等有色金属精矿、煤炭等商品的进口量位居全国前列。连云港海关综合技术中心在标准制修订方面有着较丰富的经验，负责起草了5个国家标准和12个行业标准，在固体进样直接测汞法方面有着较为丰富的经验，目前配备了固体进样测汞仪，可以满足不同含量范围汞的测定，在人员、资金方面也都能得到充分的保障。

**2.3 标准的适用范围**

本标准适用于混合铅锌精矿中汞含量的测定。方法1 测定范围为“0.0001%～0.12%”。方法2测定范围为0.15μg/g～20μg/g。两方法测定范围交叉部分以方法1为仲裁方法。

**2.4 拟要解决的主要问题**

目前，铅锌混合精矿中的汞含量测定方法中的测定范围“0.0002%～0.10%”，随着物料越来越复杂，已不能满足现在铅锌混合精矿中汞含量的测定要求。因此亟待建立完善铅锌混合精矿汞含量测定方法，来指导生产和规范贸易。主要解决的问题为实验条件的确定，对铅锌混合精矿中汞含量测定的试验条件进行系统的分析，为新增的直接测汞法找到最优的实验条件，主要是将汞从铅精矿中热释分离，包括热释温度、热释时间、称样量等。测量范围的确定：通过对铅精矿样品的普查、结合仪器的性能，确定该方法的测量范围。精密度试验样品的收集：从普查的样品中搜集8个不同梯度的样品，进行均匀性试验，用于协同精密度试验。方法正确性的验证：由于目前没有铅精矿中汞含量的标准样品，采用加标回收验证方法的正确性。选取实际样品，通过与现行国标法进行比对，并对本法和国标法所得的检测结果进行统计，确认两种方法是否具有一致性。对热释残渣进行测定，确定残渣中是否含有余量汞。

**2.5 国内外标准情况**

目前国内铅锌混合精矿中汞的分析方法有：

《YS/T 461.6 混合铅锌精矿化学分析方法第6部分汞量的测定原子荧光光谱法》

本标准的修订与完善和上述国内这些标准之间内容不冲突，可以互补。完善铅锌精矿标准体系，规范行业的检测方法，促进行业的科技进步，使我国全面提升铅锌混合精矿加工水平、加快产品结构调整和技术进步有着更大的发展。固体进样直接测汞法是目前发展较快的新型汞元素检测技术。已被美国环保署定为土壤汞含量的指定检测方法之一，美国的ASTM D7623-10 原油中总汞含量的测定、我国的SN/T 3605-2013 液体石油产品汞含量的测定、SN/T 3010-2011涂料中汞含量的测定、GB/T31947-2015、GB/T31948-2015、GB/T31949-2015铁矿石，铬矿石，锰矿石中汞的测定、GB/T31947-2015再生水质中汞的测定均采用了这一技术。

**（三）主要参加单位和工作成员及所做工作**

**3.1 主要参加单位情况**

方法一承担单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂拥有国家级技术中心，设立了“博士后科研工作站”、“院士工作站”。公司为国家高新技术企业，拥有享受国务院特殊津贴的专家共19人。多年来，公司共获得省部级以上科技奖励超100项，其中国家级奖励13项：科技进步一等奖二项、二等奖七项、三等奖三项，技术发明二等奖一项。目前，持有自行研究开发所获得的专利近两百项，其中有效发明专利48项。拥有世界先进、国内首创的大规模锌氧压浸出生产线，对我国铅锌冶炼生产工艺的改造和技术提升具有示范性的推动作用。中心实验室配备了目前世界上最为高端的诸多精密分析仪器，拥有ICP-AES、ICP-MS、、X射线荧光光谱仪、电子探针、光电直读光谱、原子荧光、原子吸收、分光光度计、高频红外碳硫分析仪等多套设备。具有优良的科研传统和较强的研究能力，开发的分析方法上百种，主编过多项国家标准和行业标准。

方法二承担单位连云港海关综合技术中心业务涵盖了矿产、煤焦炭、化工、动植物、医学健康等各领域的检测服务和技术研究工作。实验室海关总署煤炭检测区域实验室、海关总署固废鉴定常规实验室、国家水产品检测重点实验室等多个专项实验室，检测业务量和能力在南京关区处于前列。近五年来，实验室主持各类科技项目14项，获得省部级奖项5项，主持制定国家、行业等标准8项，人员在全国煤炭标准委、铁矿与直接还原铁标准委、有色矿标准委、化学矿标准委等多个国家标准化技术委员会任委员。

**3.2 主要工作成员所负责的工作情况**

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 本标准主要起草人及工作职责

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 人员 | 分工 |
| 1 | 深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 | 胡胭脂、何剑文 | 负责方法一全过程的标准编制、标准起草、协调工作 |
| 2 | 连云港海关综合技术中心 | 乔柱、王恒、赵秀荣、张萍萍 | 负责方法二全过程的标准编制、标准起草、协调工作 |
| 3 | 深圳中金岭南有色金属股份有限公司 | 左鸿毅 | 负责方法一、二的标准编制、协调工作 |
| 4 | 鲅鱼圈海关综合技术服务中心 | 刘贵华、储宁 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 5 | 葫芦岛锌业股份有限公司 | 李冬梅、李野、孙莹 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 6 | 防城海关综合技术服务中心 | 黎香荣、何龙凉 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 7 | 云南云铜锌业股份有限公司 | 杨红仙、杨洪艳 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 8 | 南通海关综合技术服务中心 | 丁菊香、施锦辉 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 9 | 国标(北京）检验认证有限公司 | 张力久、谭晶晶 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 10 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 李晓瑜、熊梅瑜 | 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责任公司 | 陈祝炳、潘炜燕 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 12 | 紫金铜业有限公司 | 简小英、傅晓琴、吴彬 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 13 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 张月、王丽丽、栾海光 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 14 | 广西分析测试研究中心 | 莫达松、黄殿贵 | 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西有限公司 | 伍斯静、叶玲玲、梁菲萍、冯光毅 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 16 | 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 | 夏兵伟、邱敏敏 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 17 | 郴州和俊检测有限公司 | 蒋元久、袁名海 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 18 | 锦州海关综合技术服务中心 | 孙剑、丁艳 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 19 | 阿拉山海关综合技术服务中心 | 王东 | 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1月-2020年12月，起草单位对《铅锌混合精矿化学分析方法第6部分：汞含量的测定原子荧光光谱法和固体进样直接法》的含量范围及各企业所用铅锌混合精矿汞含量范围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4月全国有色金属标准化技术委员会在召开了项目论证，该项目的论证结论：亟待修订铅锌混合精矿化学分析方法第6部分汞含量的测定，来指导生产和规范贸易。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（2022-0825T-YS）），项目周期为18个月，项目计划完成年限为 2024年。

**3.3.3 任务落实及起草阶段**

2022年8月，有色金属标准工作会议对标准计划《铅锌混合精矿化学分析方法第6部分：汞含量的测定原子荧光光谱法和固体进样直接法》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。样品由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、连云港海关综合技术服务中心、防城海关综合技术服务中心、山东恒邦冶炼股份有限公司等单位提供。由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂和连云港海关综合技术中心对样品进行了搜集筛选、制备（包括均匀性、粒度等），提供了15个水平试验样品（方法一7个，方法二8个）。

深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂和连云港海关综合技术中心在接到任务后立即分别就方法一和方法二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、酸度的影响等的研究，形成了标准文本、试验报告和编制说明的讨论稿。2023年7月将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**

2023年6月25-28 日全国有色金属标准化技术委员会在沈阳召开会议《铅锌混合精矿化学分析方法第6部分：汞含量的测定原子荧光光谱法和固体进样直接法》标准预审会。来自连云港海关综合技术中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、北矿检测技术有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、广东邦普循环科技有限公司、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、国合通用(青岛)测试评价有限公司、山西紫金矿业有限公司技术中心、钢陵有色金属集团控股有限公司、江西铜业股份有限公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、大冶有色设计研究院有限公司等25家单位的33位代表参加了现场会议。

与会专家听取了《铅锌混合精矿化学分析方法第6部分：汞含量的测定原子荧光光谱法和固体进样直接法》标准起草单位深圳市中金岭南有色金属股份有限公司项目组对标准制定情况的汇报，对该标准预审稿制定原则、适用范围、试验方法、标准方法文本格式以及对标准的文字结构、相关技术内容逐条逐句的进行了讨论和审议。形成会议纪要如下：

1）标准文本增加引言。

2）标准文本按照标准格式进行修改。

3）前言增加代替标准的历次版本发布情况。

4）文本标题“汞量测定”改为“汞含量测定”。

5）文本4.2.7-4.2.9增加试剂表述。

6）方法2原理中对测汞仪原理的描述以及附录中仪器参数部分进行调整，内容应兼顾市场常见的测汞仪类型，删除测功仪示意图部分。

7）方法2步骤中添加固硫剂CaO，调整为非必须步骤。

**3.3.5 审查阶段**

**1）技术专家审查**

**2）委员审查阶段：**

**3.6 报批阶段**

标准编制组按照审查意见对标准文本进一步完善后，于 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。

## 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：根据国际标准，确定测定方法及测定范围，提高本标准的适用性。通过充分调研，采用操作简便、灵敏度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镍合金中钒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及主要试验和验证情况分析

## 3.1方法1：原子荧光光谱法

## 3.1.1 仪器工作条件

北京吉天仪器有限公司AFS-933原子荧光光度计，附Hg特种空心阴极灯。屏蔽气和载气使用≥99.99%氩气。

现对1.0 μg/L的汞标准溶液在不同的仪器条件下进行测定，以选择较好的仪器条件。

**3.1.1.1 延迟时间、读数时间的选择**

跟据仪器的荧光信号图上的出峰时间，我们选择了延迟时间为0.5 s，根据峰面积有效值理想程度，选择了读数时间为7 s。

图1 延迟时间及读数时间选择

**3.1.1.2 屏蔽气流量的选择**

在延迟时间为0.5s，读数时间为7 s，灯电流为30mA，负高压为270V，载气流量为400 mL/min的仪器条件下，做了屏蔽气流量试验。结果如下表2。

表2 屏蔽气流量的选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 屏蔽气流量（mL/min） | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| IF | 979.3 | 1037.6 | 1070.9 | 1136.5 | 1274.6 | 1317.5 | 1355.9 | 1391.6 |

根据对在不同屏蔽气的条件下的荧光强度值，可得出在屏蔽气为800 mL/min时，荧光强度适中，并且相差不大，所以本方法选择的屏蔽气为800mL/min 。

**3.1.1.3载气流量的选择**

在延迟时间为0.5s，读数时间为7 s，灯电流为30mA，负高压为270 V，屏蔽气流量为800 mL/min的仪器条件下，做了载气流量试验，结果如下表3。

表3 载气流量的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 载气流量（mL/min） | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 |
| IF | 843.1 | 1012.1 | 1342.6 | 1306.2 | 1285.3 | 1266.7 |

根据上表，可得出在载气流量从300 mL/min到600 mL/min的是荧光强度变化不是很大，考虑到标准溶液的荧光强度范围，以及第一点标准荧光强度值不应过低，所以本实验选择的载气流量为400 mL/min。

**3.1.1.4负高压的选择**

在延迟时间为0.5s，读数时间为8s，灯电流为30mA，载气流量为400mL/min，屏蔽气流量为800 mL/min的仪器条件下，做了负高压试验，结果如下表4。

表4 负高压的选择

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 负高压（V） | 200 | 230 | 250 | 260 | 270 | 280 | 290 |
| IF | 128 | 349.6 | 673.8 | 907.4 | 1303.2 | 1693.6 | 2219.0 |

根据不同负高压下的的荧光强度值的变化可得出负高压越大荧光强度值越大，根据上表可得出在负高压在270 V时，荧光强度适中，所以本实验选择的负高压为270 V。

**3.1.1.5灯电流的选择**

在延迟时间为0.5s，读数时间为8s，负高压为270 V，载气流量为400mL/min，屏蔽气流量为800 mL/min的仪器条件下，做了灯电流试验，结果如下表5。

表5 灯电流的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 灯电流（mA） | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| IF | 631.8 | 861.6 | 1028.9 | 1270.0 | 1459.9 |

从上表可看出灯电流对荧光值强度的影响很大，灯电流越大荧光强度越强，但灯电流大影响灯的使用寿命，在灯电流为30mA时，荧光强度已适中，所以本实验选择的灯电流为30mA。

综合上述仪器条件试验，最终本方法采用了下面的仪器条件。如下表6、表7。

表6 使用北京吉天AFS-933型原子荧光光谱仪测汞的参考工作条件

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 灯电流  (mA) | 负高压  (V) | 载气流量(mL/min) | 屏蔽气流量(mL/min） | 延迟时间  (s) | 读数时间  (s) |
| 30 | 270 | 400 | 800 | 0.5 | 7 |

表7蠕动泵工作参数

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 步骤 | 速度r/min | 时间s | 重复次数 | 读数 | 停止 |
| 1 | 100 | 8 | 1 | No | No |
| 2 | 0 | 4 | 1 | No | No |
| 3 | 100 | 27 | 1 | YES | No |
| 4 | 0 | 5 | 0 | No | YES |

注：各实验室可根据自身仪器选择合适仪器条件，保证仪器最佳工作状态即可。

3.1.1.6标准系列曲线绘制

移取0 mL、0.5 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL汞标准溶液(0.1 μg/ mL)于一组100 mL容量瓶中，分别加入5 ml盐酸(ρ=1.19 g/mL)，以水稀释至刻度，混匀，此标准溶液系列所对应的浓度为0 ng/ mL、0.5 ng/ mL、1.00 ng/ mL、2.00 ng/ mL、3.00 ng/ mL、4.00 ng/ mL、5.00 ng/ mL。用时现配。在与仪器最佳条件下，测量标准溶液系列中汞的荧光强度，减去“零”浓度标准溶液的荧光强度。以汞浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制工作曲线。

表8 标准系列线性

由表8可知，汞标准系列线性在0.999以上，满足分析要求。

**3.1.1.7载流、还原剂、介质酸度的选择**

与原标准一致，待测液盐酸介质酸度5%，载流1+19盐酸，还原剂5 g/L 氢氧化钾——0.5 g/L硼氢化钾溶液。

**3.1.2 溶样温度选择**

表9 溶样温度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 溶样温度℃ | 溶样情况 | 测得汞总量（%） |
| 3# | <80 | 溶解缓慢 | 0.000805 |
| 80~100 | 溶解完全 | 0.000883 |
| 100~150 | 溶解完全 | 0.000695 |
| 6# | <80 | 溶解缓慢 | 0.01001 |
| 80~100 | 溶解完全 | 0.01092 |
| 100~150 | 溶解完全 | 0.00888 |

低于80℃样品溶解时间长，且易发生没有溶解完全的情况，温度高于100℃，氯化汞挥发造成结果偏低，综合考虑，选择溶样温度80~100℃。

**3.1.3 溶样方法试验**

方案一：称取0.10克5#样品，用少里水润湿，加入15 ml王水，盖上表面皿，于80~100 ℃水浴加热溶解完全，取下冷却至室温，移入100 ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，澄清。

方案二：称取0.10克5#样品，用少里水润湿，加入10 ml盐酸，盖上表面皿，于80~100 ℃水浴加热10 min以除去硫化氢，加入5 ml硝酸，继续水浴溶解完全，取下冷却至室温，移入100 ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，澄清。

方案三：称取0.10克5#样品，用少里水润湿，加入10 ml硝酸，盖上表面皿，于80~100 ℃水浴加热10 min，加入5 ml盐酸，继续水浴溶解完全，取下冷却至室温，移入100 ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，澄清。

方案一和方案三，样品溶解过程产生硫球，方案二样品溶解更完全，故选择方案二溶解样品。

**3.1.4 加标回收试验**

通过加标回收来验证方法的准确度。称取样品3#和6#各3份，按照实验方法完成加标回收试验，结果列于表11，从表11计算得到的加标回收率为94.78%～103.67%。

表10加标回收试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 汞含量（ng） | 汞加入量（ng） | 测得汞总量（ng） | 汞回收率（%） |
| 3# | 1421.3 | 500 | 1895.2 | 94.78 |
| 1373.3 | 1000 | 2400.1 | 102.68 |
| 1442.4 | 2000 | 3366.2 | 96.19 |
| 6# | 10696.1 | 5000 | 15660.3 | 99.28 |
| 10456.9 | 10000 | 20113.2 | 96.56 |
| 10326.5 | 20000 | 31060.8 | 103.67 |

**3.1.5精密度试验**

平行称取样品各11份，按照实验方法处理后测定汞的质量分数%，并进行精密度统计，结果列于表12，从表12得出：精密度结果为%。

表11精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验数据（%） | 0.000110 | 0.000238 | 0.000838 | 0.00138 | 0.00507 | 0.01035 | 0.1092 |
| 0.000108 | 0.000205 | 0.000866 | 0.00135 | 0.00489 | 0.01031 | 0.1073 |
| 0.000099 | 0.000223 | 0.000856 | 0.00151 | 0.00493 | 0.01065 | 0.1099 |
| 0.000098 | 0.000204 | 0.000894 | 0.00137 | 0.0049 | 0.01184 | 0.1130 |
| 0.000114 | 0.000207 | 0.000855 | 0.00145 | 0.00472 | 0.01171 | 0.1125 |
| 0.000117 | 0.000196 | 0.000863 | 0.00143 | 0.00477 | 0.01121 | 0.1189 |
| 0.000098 | 0.000192 | 0.000895 | 0.00148 | 0.00474 | 0.01089 | 0.1200 |
| 0.000114 | 0.000225 | 0.000902 | 0.00132 | 0.00503 | 0.01021 | 0.1201 |
| 0.000103 | 0.000219 | 0.000896 | 0.00142 | 0.00473 | 0.01092 | 0.1196 |
| 0.000108 | 0.000232 | 0.000925 | 0.00150 | 0.00519 | 0.01088 | 0.1099 |
| 0.000109 | 0.000214 | 0.000911 | 0.00136 | 0.00489 | 0.01062 | 0.1165 |
| 平均值（%） | 0.000107 | 0.000214 | 0.000882 | 0.00141 | 0.00490 | 0.01087 | 0.1143 |
| 标准偏差 | 0.0000067 | 0.000015 | 0.000028 | 0.000068 | 0.00015 | 0.00054 | 0.0049 |
| RSD(%) | 6.30 | 6.87 | 3.12 | 4.79 | 3.13 | 4.95 | 4.28 |

**3.1.6仪器检出限**

在选定实验的条件下，对标准空白溶液进行11次测定，以3倍的标准偏差计算仪器的检出限，汞的检出限为 0.00063 ng/ mL< 0.001μg/ L。

表12 检出限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | ng/ mL | 序号 | ng/ mL |
| 1 | 0.00063 | 7 | 0.00026 |
| 2 | 0.00012 | 8 | 0.0005 |
| 3 | 0.00052 | 9 | 0.00083 |
| 4 | 0.00022 | 10 | 0.00025 |
| 5 | 0.00032 | 11 | 0.00028 |
| 6 | 0.00041 |  |  |
| 标准偏差（ng/ mL） | 0.000209 | | |
| 检出限（ng/ mL） | 0.00063 | | |

附以下单位仪器型号和检出限或下限：

表13 其他单位仪器型号和检出限

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 验证单位 | 仪器型号 | 检出限 |
| 防城还管你综合技术服务中心 | 迈尔斯通DMA80（配高汞池） | 下限：0.058 ng |
| 国标(北京）检验认证有限公司 | BAF-2000 | ≤0.01μg/ L |
| 中国检验认证集团广西有限公司 | AFS-8220 | 0.01μg/ L |
| 葫芦岛锌业股份有限公司 | AFS-2202E | <0.001μg/ L |

**3.1.7 各家实验室汞的统计数据（见附录1）**

**3.1.8 R、r确定的依据见附件2 精密度数据处理情况表**

**3.2 方法2：固体进样直接法**

固体进样直接法测汞法主要分两步，一是通过加热的方式将汞从矿物中的释放；二是使用原子吸收法对汞进行定量。对结果准确性的影响因素主要包括样品的热释温度、热释时间和称样量。考虑到铅锌精矿中硫对测汞仪催化管有强的毒害作用，降低催化管寿命，对样品的固硫方法进行了研究和应用。

试验对研究样品的选择、热释温度、热释时间、称样量、固硫剂的选择、固硫剂用量、固硫效果验证、样品残余汞、系统残余汞、方法加标回收率、方法一致性检验、方法精密度等进行了全面考查。

表10检出限试验数据

**3.2.1样品选择**

在选择铅锌混合精矿样品时，除了对汞含量的梯度有要求时，还应考虑到覆盖到不同矿物结构种类。铅锌混合矿根据氧化程度可分为硫化矿、混合矿以及氧化矿。硫化矿物相主要由方铅矿（PbS）、闪锌矿（ZnS）、黄铁矿(FeS2)等含硫较高的矿物组成，硫含量较高，多在20%以上。混合精矿为硫化矿经过部分氧化形成，通常即有方铅矿、闪锌矿等硫化物成分，也有白铅矿(PbCO3)、铅矾(PbSO4)、菱锌矿(ZnCO3)、硅锌矿(Zn2SiO4)等碳硫氧化物成分。氧化矿物相组成主要为白铅矿、铅矾、菱锌矿、硅锌矿氧化物成分，含硫量低。实验室通过搜集和筛选，选择以下汞、硫和物相组成均有代表性的样品进行矿物中汞含量的测定研究。

表1代表性铅锌混合精矿样品主要组成

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  编号 | 关键元素组成 | | | | 物相组成 |
| Hg(μg/g) | Pb(%) | Zn(%) | S(%) |
| 1# | 0.20 | 29.01 | 25.31 | 0.60 | 闪锌矿、铅矾、氧化锌、铁酸锌 |
| 2# | 0.51 | 19.24 | 37.41 | 0.04 | 菱锌矿、硅锌矿、白铅矿 |
| 3# | 1.51 | 26.35 | 21.35 | 27.30 | 闪锌矿、铁闪锌矿、方铅矿、铅矾、黄铁矿 |
| 4# | 2.09 | 24.46 | 15.93 | 2.44 | 硅锌矿、白铅矿、闪锌矿、方铅矿 |
| 5# | 4.48 | 27.65 | 25.41 | 19.12 | 闪锌矿、菱锌矿、方铅矿、白铅矿、黄铁矿、铅矾 |
| 6# | 8.68 | 22.41 | 29.33 | 0.67 | 菱锌矿、白铅矿、硅锌矿 |
| 7# | 14.20 | 29.67 | 26.51 | 30.16 | 闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、铅矾、氧化锌 |
| 8# | 19.37 | 17.37 | 34.4 | 21.64 | 闪锌矿、方铅矿、白铅矿 |
| 9# | 28.27 | 25.42 | 19.54 | 14.93 | 闪锌矿、菱锌矿、硅锌矿、氧化锌、方铅矿、白铅矿、黄铁矿、铅矾 |

**3.2.2 样品热释温度研究**

样品热释条件，是固体进样直接法测汞的关键，由于采用的是热分解法对试样进行分解，因此热释温度和热释时间是决定样品是否能完全热释（即汞能否完全从样品中释放出来）的主要因素。汞的主要化合物有氯化亚汞(甘汞Hg2Cl2)，氯化汞(升汞HgCl2)，硫化汞(HgS)，氧化汞(HgO)和硫酸汞(HgSO4)，不同汞的化合物具有不同的的热释温度和热释谱图特征。文献报道了国内外不同学者制作的汞热释谱图，并对不同汞化合物热释峰值温度进行了报道。从文献数据看出当汞以Hg2Cl2，HgCl2形式存在时，热释温度峰值在200℃左右；以HgS 形式存在时，热释温度峰值在300℃左右；以HgO形式存在时，热释温度峰值在270℃和460℃左右；以HgSO4 形式存在时，热释温度峰值在550℃左右。因此，在没有基体干扰的情况下，在600℃的温度下，各类不同形态汞的都能完全热释（各汞化合物的升华温度不超过600℃）。

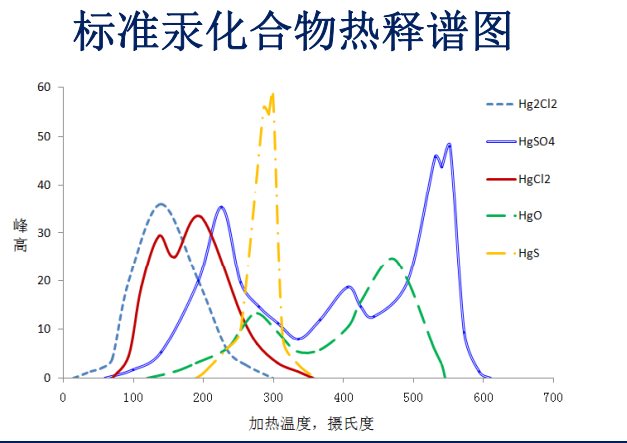


图1 标准汞化合物热释图

目前，市售测汞仪的多推荐热释温度为650℃，最高耐受温度为850℃，但温度设置过高会造成加热丝寿命急剧减小。试验对3#、5#、6#样品分别在650℃、700℃、750℃和800℃下进行了试验，结果如下表。

表2不同热释温度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 样品号 | 热释温度  (℃) | 平均结果  (μg/g) | RSD（n=3）  (%) |
|
| 1 | 3# | 650 | 1.31 | 6.37 |
| 2 | 3# | 700 | 1.48 | 0.95 |
| 3 | 3# | 750 | 1.51 | 0.73 |
| 4 | 3# | 800 | 1.55 | 0.30 |
| 5 | 5# | 650 | 4.13 | 3.92 |
| 6 | 5# | 700 | 4.48 | 1.39 |
| 7 | 5# | 750 | 4.46 | 0.33 |
| 8 | 5# | 800 | 4.51 | 0.48 |
| 9 | 6# | 650 | 8.38 | 1.51 |
| 10 | 6# | 700 | 8.59 | 1.31 |
| 11 | 6# | 750 | 8.63 | 1.10 |
| 12 | 6# | 800 | 8.65 | 1.22 |

从实验数据来看，3个样品在700、750和800℃时的测试结果一致，均略高于650℃测定结果。其中4#和6#随着温度的升高，测试结果的精密度明显提高。7#样品在温度达到700℃后，随着温度的升高，测定值的高低和精密度趋于稳定。整体来说温度设置在800℃时，较为合理。

在物相组成类似的铅精矿和锌精矿中，经资料查询，《锌精矿化学分析方法第23部分：汞含量的测定固体进样直接法》(GB/T 8151.23-2020)中对锌精矿的热释温度设置为800℃、《铅精矿化学分析方法第11部分：汞量的测定原子荧光光谱法和固体进样直接法》（报批稿）中推荐的对铅精矿的热释温度设置也为800℃、杨金坤等使用直接测汞仪法对铅锌混合精矿等重金属精矿产品中汞测定研究表明热释温度为800℃比较合理。综合设备的耐受温度、相关标准、文献报道以及实验结果，本实验确定样品热解温度为800℃。

3.2.3 热释时间

直接测汞仪主要为单光束原子吸收型测汞仪，样品中汞在氧气流中于高温下释放，然后在金汞齐富集装置中富集，最后升高温度瞬间释放，由检测器检测。设备对汞的总量有限制，一般不超过1500ng。样品中汞不超过限量时汞完全释放，热释速度不影响检测结果。

选择不同类型样品，在800℃热释温度下，进行热释时间研究，测定结果如下。

表3 不同热释时间试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 称样量  (g) | 热释时间(s) | Hg  (μg/g) | RSD（n=3）  (%) |
| 2# | 0.1 | 120 | 0.49 | 3.98 |
| 0.1 | 180 | 0.52 | 2.06 |
| 0.1 | 240 | 0.50 | 3.42 |
| 0.1 | 300 | 0.51 | 3.36 |
| 3# | 0.1 | 120 | 1.51 | 1.09 |
| 0.1 | 180 | 1.54 | 1.23 |
| 0.1 | 240 | 1.52 | 2.00 |
| 0.1 | 300 | 1.53 | 1.75 |
| 6# | 0.05 | 120 | 9.24 | 1.66 |
| 0.05 | 180 | 8.71 | 1.38 |
| 0.05 | 240 | 8.92 | 1.98 |
| 0.05 | 300 | 9.05 | 1.99 |
| 7# | 0.03 | 120 | 14.29 | 2.79 |
| 0.03 | 180 | 14.34 | 2.08 |
| 0.03 | 240 | 14.24 | 1.71 |
| 0.03 | 300 | 14.38 | 2.25 |

从上述实验结果可以看出，在800℃的热释条件下，不同物相、不同汞含量的铅精矿样品，随着热释时间的增加，汞测定结果的高低和精密度没有明显变化。

在类似矿物铅精矿和锌精矿中，《锌精矿化学分析方法第23部分：汞含量的测定固体进样直接法》(GB/T 8151.23-2020)中对锌精矿推荐的热释热释时间为180s、《铅精矿化学分析方法第11部分：汞量的测定原子荧光光谱法和固体进样直接法》（报批稿）研究表明在800℃的热释条件下，不同基体，不同汞含量的铅精矿样品，随着热释时间的增加，汞的测定结果没有明显变化，推荐的对铅精矿的热释时间为180s、杨金坤等使用直接测汞仪法对铅锌混合精矿等重金属精矿产品中汞测定研究表明，热释时间在120~240s之间时的汞测定结果基一致。综合考本文的试验数据和参考文献结论，本方法的热释时间确定为180s。

3.2.4 称样量选择

不同的称样量也可能会对热释的效果产生影响。称样量过小，样品代表性不足，称样量过大，催化管富集总汞含量高，解析附时易产生释放不彻底情况。本部分通过测试1#、2#、4#、6#、7#和8#共6个汞含量的样品，在800℃热释条件下，不同称样量对测定结果的影响。

表4 不同称样量试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 称样量  (g) | Hg  (μg/g) | 总汞  (μg) | RSD（n=3）  (%) | 备注 |
| 1# | 0.1 | 0.20 | 20 | 4.25 |  |
| 0.2 | 0.21 | 43 | 4.50 |  |
| 0.3 | 0.20 | 60 | 4.09 |  |
| 3# | 0.1 | 0.55 | 55 | 2.78 |  |
| 0.2 | 0.54 | 100 | 2.99 |  |
| 0.3 | 0.55 | 167 | 2.57 |  |
| 4# | 0.05 | 2.10 | 103 | 1.55 |  |
| 0.1 | 2.14 | 215 | 1.20 |  |
| 0.2 | 2.14 | 429 | 1.10 |  |
| 6# | 0.03 | 8.75 | 261 | 1.16 |  |
| 0.05 | 8.78 | 445 | 1.01 |  |
| 0.08 | 9.05 | 725 | 1.39 |  |
| 7# | 0.01 | 14.66 | 148 | 2.72 |  |
| 0.03 | 14.34 | 432 | 1.38 |  |
| 0.05 | 14.13 | 707 | 1.60 |  |
| 0.1 | / | 约1200 | / | 信号饱和 |
| 8# | 0.01 | 19.40 | 196 | 2.53 |  |
| 0.03 | 19.22 | 583 | 1.26 |  |
| 0.05 | 18.90 | 980 | 1.29 |  |
| 0.08 | / | 约1500 | / | 信号饱和 |

从试验结果来看，样品中总汞含量控制在1000 ng以下比较合理，总汞过高，检测器信号容易饱和，不能给出汞的积分和测试结果。在样品中总汞含量在1000 ng以内，不同梯度汞含量样品的称样量在0.03~0.1g内，测试结果和精密度不受称样量的影响。综合考虑设备性能和样品的代表性，称样量根据汞的含量范围推荐如下表。

表5 称样量与汞含量范围

|  |  |
| --- | --- |
| 汞的含量μg /g | 试料质量/g |
| <10 | 0.1 |
| 10~20 | 0.05 |

3.2.5 固硫

硫化混合铅锌精矿中的硫含量高，高温下大量的硫从样品中释放后在氧气流中被氧化，随之与催化管中的还原剂结合，加速催化管失效，催化管失效后必须更换，否则无法将样品热分解后产生的氧化态汞还原成汞原子，催化管是测汞仪的关键耗材，价格昂贵，这也成为直接测汞仪测定高硫样品的主要局限性。加入固硫剂后，在高温条件下，样品中的硫与固硫剂反应生成稳定的氧化态硫酸盐，这样将减少甚至避免硫对催化管的毒害，从而延长催化管的寿命。

铅锌混合矿根据氧化程度可分为硫化矿、混合矿以及氧化矿。硫化矿物相主要由方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等含硫较高的矿物组成，硫含量较高，多在20%以上。混合矿为硫化矿经过部分氧化形成，通常即有方铅矿、闪锌矿等硫化物成分，也有白铅矿、铅矾、菱锌矿、硅锌矿等碳硫氧化物成分。氧化矿物相组成主要为白铅矿、铅矾、菱锌矿、硅锌矿氧化物成分，含硫量低。硫酸盐矿物如铅矾在800℃，硫含量不会分解释放出来。因此需要固化的硫主要为方铅矿、闪锌矿和黄铁矿中硫。

3.2.5.1 固硫剂的选择

常见固硫剂有钠基固硫剂（Na2CO3、NaHCO3等）和钙基固硫剂（CaO、 CaCO3、Ca(OH)2等），方法选用不同固硫剂与样品一起混合，实现固硫-直接测汞仪法测定硫化混合铅锌精矿中汞。

以（n(Ca)/ n(S)或n(Na)/ n(S)）3倍物质的量比的固硫剂与样品混合，以测汞后残留物中全硫与原样品中全硫的比为固硫率。以代表性样品A（主要物相PbS、FeS2，含有少量ZnS）和样品B（主要物相ZnS、Zn2Fe3S5，含有少量PbS），试验了常见固硫剂对样品固硫效率的影响。

表6 固硫剂的选择试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 固硫剂 | 固硫率  % | RSD%（n=3） | 样品 | 固硫剂 | 固硫率  % | RSD%  （n=3） |
| A | 无 | 33.83 | 2.7 | B | 无 | 19.92 | 3.06 |
| A | Na2CO3 | 91.59 | 3.69 | B | Na2CO3 | 94.24 | 2.74 |
| A | NaHCO3 | 100.24 | 0.95 | B | NaHCO3 | 94.97 | 1.08 |
| A | CaO | 102.23 | 1.91 | B | CaO | 100.04 | 0.99 |
| A | CaCO3 | 90.99 | 1.99 | B | CaCO3 | 69.52 | 1.47 |
| A | Ca(OH)2 | 101.60 | 3.69 | B | Ca(OH)2 | 98.87 | 2.57 |

从试验数据可以看出，所选择的固硫剂的固硫效果整体表现都较好，固硫率显著高于未添加固硫剂的样品，钙基固硫剂固硫效率普遍优于钠基固硫剂，实践中发现钠基固硫剂使用后容易与样品粘结，造成测试舟难以清理的现象。典型样品的测试表明CaO的固硫效率更高更稳定，文献表明CaCO3、Ca(OH)2的固硫主要是在CaCO3、Ca(OH)2高温相变为CaO后对SO2进行的固定。在测汞时选取固硫剂需要在汞释放温度（800℃）下对试剂中的汞进行去除，CaCO3、Ca(OH)2在该温度下也已分解为CaO。综合考虑以上情况，最终选取以CaO作为固硫剂。

3.2.5.2 固硫剂用量

不同n(Ca)/ n(S)对硫化铅锌混合精矿固硫效率有影响。理论上，无论固硫反应按照哪种机理进行，若最终固硫产物是CaSO4，钙硫的摩尔比理论上是1。实验对n(Ca)/ n(S)进行了考察研究，实验结果发现：n(Ca)/ n(S)为1:2的时候，固硫率只有60.83%，随着n(Ca)/ n(S)的加大，固硫率的变化总体呈上升趋势。当n(Ca)/ n(S)达到2:1时，固硫率接近100%，并且随着固硫剂进一步提升，固硫率处于稳定状态。因此固硫剂用量选择n(Ca)/ n(S)为2:1以上比较合适。硫化铅锌混合精矿中的硫多在10%~35%，固硫剂氧化钙添加量为样品量的1~1.5倍时，可满足要求。

3.2.5.3 固硫效果验证

试验对试验选择1#~8#样品进行固硫-直接测汞和非固硫直接测汞进行数据对比，结果如下：

表7 固硫效果验证试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  编号 | 样品中总硫  （%） | 无固硫剂 | | 添加CaO固硫剂 | |
| Hg(μg/g) | 残渣中硫残留率（%） | Hg(μg/g) | 固硫率% |
| 1# | 16.98 | 0.198 | 32.96 | 0.208 | 97.47 |
| 2# | 0.04 | 0.550 | 75.61 | 0.548 | 99.07 |
| 3# | 27.30 | 1.50 | 19.79 | 1.52 | 96.81 |
| 4# | 2.44 | 4.48 | 82.60 | 4.47 | 104.74 |
| 5# | 19.12 | 2.07 | 26.68 | 2.11 | 101.89 |
| 6# | 0.67 | 14.21 | 92.19 | 14.19 | 103.16 |
| 7# | 30.16 | 8.82 | 7.56 | 8.55 | 98.20 |
| 8# | 21.64 | 19.18 | 22.25 | 19.56 | 95.60 |

测试结果表明，样品在不添加固硫剂和添加固硫剂时，测定结果一致。添加固硫剂后，样品中的硫得到有效固定，可避免高硫对催化管的毒害。

3.2.6 热释残渣测定

为验证在本实验的热释条件下汞的释放是否完全，对样品测定后的残余样进行汞量分析，数据如下：

对1号～8号共8个梯度样品的热释残渣进行测试，测试结果如下：

表8热释残渣中汞测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 样品汞量（ng） | 残渣汞量（ng） | 残余比列（%） |
| 1# | 17.30 | 0.18 | 1.06 |
| 2# | 48.46 | 0.54 | 1.11 |
| 3# | 144.31 | 0.45 | 0.31 |
| 4# | 218.96 | 0.44 | 0.20 |
| 5# | 202.61 | 0.45 | 0.22 |
| 6# | 421.52 | 1.21 | 0.29 |
| 7# | 431.32 | 0.21 | 0.05 |
| 8# | 561.47 | 0.48 | 0.09 |

上述结果可以看出，在测试条件下，样品中残余汞的量均未超过检出限或者样品中总汞的0.3%，表明测试条件下样品中汞释放充分，残余汞可忽略不计。

3.2.7 干扰

目前直接测汞仪测汞法采用热解法处理样品，即高温加热样品，将汞与样品基体分离。

最常见的测汞仪主为单光束原子吸收型测汞仪，单光束原子吸收型测汞仪基态汞原子对汞灯辐射的吸收，使透射光强度减弱的原理制作，透射光的衰减程度与吸收室中汞的浓度和吸收室的长度成正比，定量关系服从比尔定律。常用的单光束单波长测汞仪配备有热解装置，汞定量地释放出来，被载气带入测汞仪内,利用汞蒸气对波长 253.7nm紫外光的吸收作用，测定汞含量，测试灵敏度高和抗干扰能力强，基体元素和共存组分基本不会干扰汞含量的测定。

3.2.8 标准曲线的绘制和检出限

3.2.8.1标准曲线的绘制

在选定的仪器工作条件下，以汞量（ng）为横坐标，吸光度（A）为纵坐标，对标准溶液进测定，以绘制标准工作曲线：

表9 标准系列试验数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 曲线1 | | | 曲线2 | | |
| 序号 | 浓度（ng） | 峰高 | 序号 | 浓度（ng） | 峰高 |
| 1 | 0 | 0.0003 | 7 | 20 | 0.0182 |
| 2 | 2 | 0.1063 | 8 | 30 | 0.0286 |
| 3 | 5 | 0.2646 | 9 | 100 | 0.0983 |
| 4 | 10 | 0.5038 | 10 | 200 | 0.1976 |
| 5 | 15 | 0.7025 | 11 | 500 | 0.4522 |
| 6 | 20 | 0.8296 | 12 | 800 | 0.6632 |
|  |  |  | 13 | 1000 | 0.7776 |
| 回归方程 | A=-0.00692736+0.05974444\*Hg-0.00087152\*Hg2 | | A=-2.459637\*10-3+1.044280\*10-3\*Hg-2.661562e\*10-7\*Hg2 | | |
| 相关系数 | 0.9994 | | 0.9998 | | |

曲线见图2，图3。

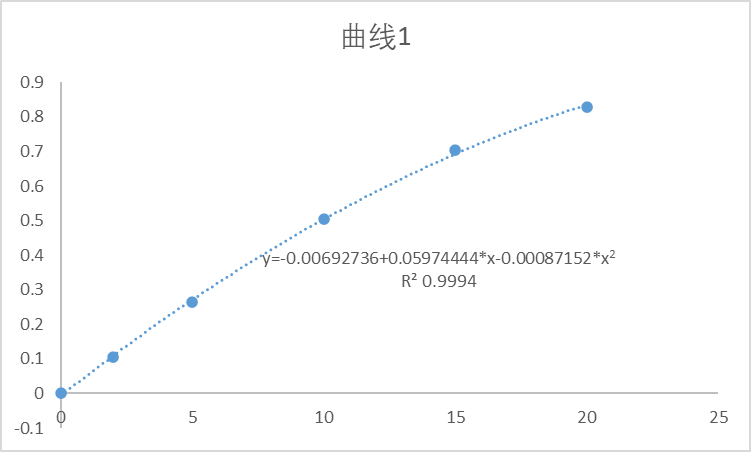


图2低含量汞工作曲线图

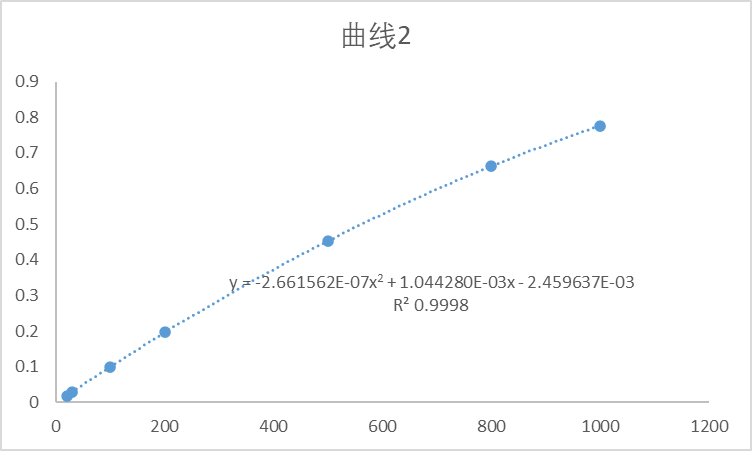


图3 高含量汞工作曲线图

3.2.8.2 检出限及测量范围

在选定实验的条件下（见附录），移取标准空白溶液0.100ml进行测定，分别测定11次，以峰高3倍的标准偏差计算仪器的检出限，汞的检出限为 0.66ng。以峰高10倍标准偏差为定量限。

表10检出限试验数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 峰高 | 序号 | 峰高 |
| 1 | 0.0327 | 7 | 0.0249 |
| 2 | 0.0383 | 8 | 0.0295 |
| 3 | 0.0262 | 9 | 0.0128 |
| 4 | 0.0149 | 10 | 0.0199 |
| 5 | 0.0080 | 11 | 0.0149 |
| 6 | 0.0094 |  |  |
| 标准偏差（峰高） | 0.009985 | | |
| 检出限（ng） | 0.63 | | |
| 定量限（ng） | 1.84 | | |

3.2.9 测定范围

根据标准曲线的汞浓度范围及验证样品梯度，确定方法的测定范围为0.15μg /g ~20.0μg /g。

3.2.10方法的一致性验证

由于目前没有混合铅锌精矿中汞含量的标准样品，无法通过标准样品的测试来检验方法的正确性。因此，本部分的试验通过选取5个不同汞含量范围的混合铅锌精矿实际样品，分别采用本方法及标准方法（YS/T 461.6-2013）进行测定，测试偏差均与小于标准规定的再现性限，结果如下：

表11方法比对试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  编号 | 本方法  （μg/g） | 标准方法  YS/T 461.6-2013  （%） | 绝对  偏差  （%） | 再现  性限  （%） |
| 4# | 2.09 | 0.00026 | 0.00005 | 0.00008 |
| 5# | 4.48 | 0.00052 | 0.00007 | 0.00011 |
| 6# | 8.68 | 0.00078 | 0.00009 | 0.00016 |
| 7# | 14.20 | 0.0014 | 0.00002 | 0.00022 |
| 8# | 19.37 | 0.0021 | 0.00016 | 0.00029 |

3.2.11加标回收

按照本标准的分析步骤，对部分梯度样品进行加标回收实验，测得回收率结果列于表。由表可知，加标回收率在96.4-106.8%之间，回收效果良好，能满足分析需要。

表12加标回收试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 称样量g | 参考值μg/g | 本底值ng | 加入量ng | 测得汞量ng | 回收率% |
| 1# | 0.1024 | 0.203 | 20.79 | 10 | 30.81 | 100.2 |
| 0.1013 | 20.56 | 20 | 41.48 | 104.6 |
| 2# | 0.1007 | 0.548 | 55.18 | 25 | 81.52 | 105.3 |
| 0.1025 | 56.17 | 50 | 105.68 | 99.0 |
| 4# | 0.1009 | 2.09 | 210.88 | 100 | 310.38 | 99.5 |
| 0.1015 | 212.14 | 200 | 425.83 | 106.8 |
| 6# | 0.0503 | 8.68 | 436.60 | 200 | 629.46 | 96.4 |
| 0.0526 | 456.57 | 500 | 948.04 | 98.3 |
| 7# | 0.0315 | 14.20 | 447.30 | 200 | 648.88 | 100.8 |
| 0.0323 | 458.66 | 500 | 947.5 | 97.8 |

**3.2.12 各家实验室汞的统计数据（见附录1）**

**3.2.13 R、r确定的依据见附件2 精密度数据处理情况表**

**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

混合铅锌精矿是铅、锌冶炼企业的重要原料，而其中的有害元素“汞”在运输、储存、冶炼过程中，会对人体健康和周围环境造成严重的危害，是国家重点关注和限制的有害元素,研究有色矿中重金属元素“汞”的检测技术方法及建立相关的标准方法十分必要。建立完善补充高效与时俱进的方法势在必行，因此扩大测定范围和增加检测方法十分必要。旨在满足铅锌混合精矿质量仲裁和检测的要求。

5.2 标准预期的作用和效益

本标准充分考虑了目前国内铅锌混合精矿生产、应用和检测的实际技术水平。本标准颁布执行后，将在国内形成对铅锌混合精矿化学成分的统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国铅锌混合精矿产业的发展发挥着十分重要的作用。

## 采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

## 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

## 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

建议向使用、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

本文件为修订，替代现行有关标准。

## 十二、其它应予说明的事项

无。

附件

精密度试验数据处理

1、各单位精密度数据

表1 各单位精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1中金岭南韶关冶炼厂 | 0.000238 | 0.00138 | 0.00507 | 0.01035 | 0.1092 |
| 0.000205 | 0.00135 | 0.00489 | 0.01031 | 0.1073 |
| 0.000223 | 0.00151 | 0.00493 | 0.01065 | 0.1099 |
| 0.000204 | 0.00137 | 0.0049 | 0.01184 | 0.1130 |
| 0.000207 | 0.00145 | 0.00472 | 0.01171 | 0.1125 |
| 0.000196 | 0.00143 | 0.00477 | 0.01121 | 0.1189 |
| 0.000192 | 0.00148 | 0.00474 | 0.01089 | 0.1200 |
| 0.000225 | 0.00132 | 0.00503 | 0.01021 | 0.1201 |
| 0.000219 | 0.00142 | 0.00473 | 0.01092 | 0.1196 |
| 0.000232 | 0.00150 | 0.00519 | 0.01088 | 0.1099 |
| 0.000214 | 0.00136 | 0.00489 | 0.01062 | 0.1165 |
| 平均值（%） | 0.000214 | 0.00141 | 0.00490 | 0.01087 | 0.1143 |
| 标准偏差 | 0.000015 | 0.000068 | 0.00015 | 0.00054 | 0.0049 |
| RSD(%) | 6.87 | 4.79 | 3.13 | 4.95 | 4.28 |
| 2云南云铜锌业 | 0.0004 | 0.00127 | 0.00444 | 0.0129 | 0.108 |
| 0.0002 | 0.00135 | 0.00399 | 0.0125 | 0.124 |
| 0.0003 | 0.00142 | 0.00446 | 0.0128 | 0.124 |
| 0.0003 | 0.00149 | 0.0045 | 0.0125 | 0.108 |
| 0.0004 | 0.00132 | 0.00472 | 0.0116 | 0.104 |
| 0.0004 | 0.0014 | 0.0043 | 0.0125 | 0.11 |
| 0.0004 | 0.0015 | 0.00459 | 0.013 | 0.119 |
| 平均值（%） | 0.000343 | 0.001393 | 0.004429 | 0.01254 | 0.1139 |
| 标准偏差（%） | 0.0000787 | 0.0000856 | 0.0002331 | 0.0004650 | 0.0082952 |
| RSD（%） | 22.95 | 6.14 | 5.26 | 3.71 | 7.29 |
| 3.国标（北京）检验认证有限公司 | 0.000200 | 0.00130 | 0.00531 | 0.0111 | 0.106 |
| 0.000221 | 0.00126 | 0.00502 | 0.0115 | 0.114 |
| 0.000236 | 0.00139 | 0.00531 | 0.0114 | 0.105 |
| 0.000227 | 0.00123 | 0.00547 | 0.011 | 0.110 |
| 0.000225 | 0.00131 | 0.00546 | 0.0121 | 0.106 |
| 0.000238 | 0.00141 | 0.00547 | 0.0111 | 0.104 |
| 0.000216 | 0.00121 | 0.00556 | 0.0111 | 0.115 |
| 平均值（%） | 0.000250 | 0.00130 | 0.00537 | 0.0113 | 0.109 |
| 标准偏差（%） | 0.000013 | 0.000076 | 0.00018 | 0.00039 | 0.0045 |
| RSD（%） | 5.15 | 5.86 | 3.35 | 3.41 | 4.11 |
| 4葫芦岛锌业 | 0.00039 | 0.0016 | 0.0042 | 0.013 | 0.12 |
| 0.00037 | 0.0017 | 0.0047 | 0.012 | 0.12 |
| 0.00039 | 0.0015 | 0.0045 | 0.012 | 0.11 |
| 0.00039 | 0.0015 | 0.0046 | 0.012 | 0.12 |
| 0.00036 | 0.0016 | 0.0042 | 0.012 | 0.12 |
| 0.00037 | 0.0015 | 0.0047 | 0.013 | 0.12 |
| 0.00035 | 0.0017 | 0.0043 | 0.012 | 0.13 |
| 0.00035 | 0.0016 | 0.0041 | 0.012 | 0.12 |
| 0.00039 | 0.0016 | 0.0043 | 0.011 | 0.12 |
| 0.00036 | 0.0015 | 0.0042 | 0.012 | 0.12 |
| 0.00036 | 0.0015 | 0.0042 | 0.012 | 0.12 |
| 平均值，% | 0.00037 | 0.0016 | 0.0044 | 0.012 | 0.12 |
| SD，% | 0.000016 | 0.000079 | 0.00022 | 0.00054 | 0.0045 |
| RSD,% | 4.43 | 4.94 | 5.00 | 4.50 | 3.75 |
| 有色桂林  5中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 0.00015 | 0.0014 | 0.0051 | 0.0104 | 0.0988 |
| 0.00013 | 0.0016 | 0.0053 | 0.0106 | 0.1144 |
| 0.00014 | 0.0015 | 0.0052 | 0.0111 | 0.1108 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0055 | 0.0118 | 0.1176 |
| 0.00015 | 0.0014 | 0.0051 | 0.0102 | 0.1095 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0053 | 0.0112 | 0.1121 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0055 | 0.0105 | 0.1168 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0055 | 0.0108 | 0.1074 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0051 | 0.0107 | 0.1053 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0050 | 0.0108 | 0.1127 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0049 | 0.0105 | 0.1092 |
| 平均值（%） | 0.00015006 | 0.0015 | 0.0052 | 0.0108 | 0.1104 |
| SD | 0.0000065 | 0.000049 | 0.00021 | 0.00046 | 0.0054 |
| RSD | 4.37 | 3.27 | 3.95 | 4.23 | 4.87 |
| 6中检广西 | 0.00031 | 0.00125 | 0.00414 | 0.0112 | 0.095 |
| 0.00031 | 0.00127 | 0.00399 | 0.0115 | 0.094 |
| 0.00032 | 0.00126 | 0.00403 | 0.0117 | 0.091 |
| 0.00031 | 0.00126 | 0.00398 | 0.0114 | 0.093 |
| 0.00032 | 0.00126 | 0.00394 | 0.0115 | 0.092 |
| 0.00032 | 0.00127 | 0.00400 | 0.0114 | 0.093 |
| 0.00031 | 0.00128 | 0.00392 | 0.0114 | 0.093 |
| 0.00031 | 0.00127 | 0.00408 | 0.0113 | 0.092 |
| 0.00030 | 0.00125 | 0.00403 | 0.0115 | 0.093 |
| 0.00032 | 0.00125 | 0.00392 | 0.0115 | 0.092 |
| 0.00031 | 0.00126 | 0.00405 | 0.0114 | 0.093 |
| 平均值(%) | 0.0003 | 0.0013 | 0.0040 | 0.011 | 0.09 |
| SD | 0.0000065 | 0.0000098 | 0.000068 | 0.00013 | 0.0011 |
| RSD(%) | 2.07 | 0.78 | 1.70 | 1.12 | 1.16 |
| 7中检广东黄埔 | 0.000333 | 0.00136 | 0.00446 | 0.0111 | 0.119 |
| 0.000354 | 0.00135 | 0.00477 | 0.0107 | 0.117 |
| 0.000325 | 0.00141 | 0.00487 | 0.0107 | 0.111 |
| 0.000315 | 0.00132 | 0.00431 | 0.0116 | 0.110 |
| 0.000361 | 0.00140 | 0.00461 | 0.0118 | 0.118 |
| 0.000330 | 0.00134 | 0.00469 | 0.0114 | 0.117 |
| 0.000304 | 0.00134 | 0.00455 | 0.0116 | 0.121 |
| 0.000326 | 0.00133 | 0.00440 | 0.0115 | 0.117 |
| 0.000318 | 0.00131 | 0.00453 | 0.0122 | 0.117 |
| 0.000321 | 0.00143 | 0.00447 | 0.0118 | 0.111 |
| 0.000346 | 0.00143 | 0.00447 | 0.0109 | 0.112 |
| 平均值（%） | 0.000330 | 0.00137 | 0.00456 | 0.0114 | 0.115 |
| 标准偏差 | 0.000017 | 0.000044 | 0.00017 | 0.00049 | 0.0040 |
| RSD(%) | 5.24 | 3.19 | 3.64 | 4.26 | 3.47 |
| 8.山东恒邦冶炼股份有限公司 | 0.000134 | 0.00151 | 0.00441 | 0.01233 | 0.1061 |
| 0.000133 | 0.00133 | 0.00446 | 0.01148 | 0.1078 |
| 0.000133 | 0.00127 | 0.00444 | 0.01235 | 0.1075 |
| 0.000145 | 0.00133 | 0.00441 | 0.01089 | 0.1070 |
| 0.000132 | 0.00145 | 0.00554 | 0.01287 | 0.1078 |
| 0.000140 | 0.00131 | 0.00491 | 0.01052 | 0.1009 |
| 0.000137 | 0.00139 | 0.00547 | 0.01042 | 0.1045 |
| 0.000134 | 0.00136 | 0.00448 | 0.01020 | 0.1072 |
| 0.000132 | 0.00150 | 0.00425 | 0.01018 | 0.1065 |
| 0.000145 | 0.00149 | 0.00448 | 0.01005 | 0.1085 |
| 0.000140 | 0.00148 | 0.00467 | 0.01009 | 0.1088 |
| 平均值/% | 0.000137 | 0.00140 | 0.00468 | 0.01103 | 0.1066 |
| 标准偏差 | 0.0000050 | 0.0000869 | 0.0004397 | 0.0010453 | 0.0022320 |
| RSD/% | 3.65 | 6.21 | 0.94 | 9.48 | 2.09 |
| 9.广西壮族自治区分析测试研究中心 | 0.000237 | 0.00127 | 0.00463 | 0.00948 | 0.0994 |
| 0.000278 | 0.00150 | 0.00585 | 0.01261 | 0.0997 |
| 0.000293 | 0.00158 | 0.00379 | 0.01062 | 0.1261 |
| 0.000269 | 0.00124 | 0.00434 | 0.00963 | 0.1146 |
| 0.000291 | 0.00129 | 0.00621 | 0.01375 | 0.0948 |
| 0.000201 | 0.00136 | 0.00711 | 0.01146 | 0.0904 |
| 0.000243 | 0.00165 | 0.00742 | 0.01199 | 0.1105 |
| 0.000261 | 0.00161 | 0.00546 | 0.01043 | 0.1303 |
| 0.000216 | 0.00126 | 0.00672 | 0.01365 | 0.1137 |
| 0.000287 | 0.00144 | 0.00593 | 0.00917 | 0.1009 |
| 0.000254 | 0.00163 | 0.00417 | 0.01067 | 0.0989 |
| 平均值/% | 0.000257 | 0.00144 | 0.00560 | 0.0112 | 0.1072 |
| 标准偏差 | 0.0000306 | 0.000162 | 0.00124 | 0.00161 | 0.0129 |
| RSD/% | 11.90 | 11.26 | 22.05 | 14.35 | 12.02 |
| 10.防城海关 | 0.0001 | 0.0012 | 0.0048 | 0.011 | 0.10 |
| 0.0001 | 0.0011 | 0.0042 | 0.008 | 0.10 |
| 0.0001 | 0.0013 | 0.0041 | 0.010 | 0.11 |
| 0.0001 | 0.0012 | 0.0049 | 0.010 | 0.11 |
| 0.0001 | 0.0017 | 0.0044 | 0.011 | 0.10 |
| 0.0002 | 0.0016 | 0.0048 | 0.011 | 0.10 |
| 0.0001 | 0.0014 | 0.0043 | 0.010 | 0.10 |
| 0.0001 | 0.0014 | 0.0047 | 0.010 | 0.10 |
| 0.0001 | 0.0015 | 0.0043 | 0.011 | 0.09 |
| 0.0001 | 0.0016 | 0.0047 | 0.011 | 0.09 |
| 0.0001 | 0.0015 | 0.0043 | 0.010 | 0.09 |
| 平均值 | 0.00013 | 0.0014 | 0.0045 | 0.010 | 0.10 |
| 标准偏差 | 0.00003 | 0.00019 | 0.00028 | 0.00090 | 0.007 |
| 相对标准偏差 | 10.7 | 13.9 | 6.7 | 7.8 | 5.3 |
| 11.大冶有色设计研究院有限公司 | 0.000238 | 0.00132 | 0.00432 | 0.0114 | 0.112 |
| 0.000244 | 0.00129 | 0.00406 | 0.0110 | 0.118 |
| 0.000278 | 0.00133 | 0.00472 | 0.0113 | 0.116 |
| 0.000309 | 0.00123 | 0.00451 | 0.0111 | 0.110 |
| 0.000253 | 0.00137 | 0.00473 | 0.0105 | 0.107 |
| 0.000316 | 0.00142 | 0.00485 | 0.0117 | 0.113 |
| 0.000262 | 0.00127 | 0.00411 | 0.0112 | 0.105 |
| 0.000280 | 0.00134 | 0.00414 | 0.0107 | 0.117 |
| 0.000260 | 0.00131 | 0.00448 | 0.0104 | 0.112 |
| 0.000285 | 0.00140 | 0.00490 | 0.0109 | 0.115 |
| 0.000297 | 0.00125 | 0.00482 | 0.0116 | 0.102 |
| 平均值/% | 0.00027 | 0.0013 | 0.0045 | 0.0113 | 0.112 |
| 标准偏差SD | 0.000026 | 0.000060 | 0.00032 | 0.00042 | 0.00513 |
| RSD/% | 9.40 | 4.54 | 6.98 | 3.83 | 4.60 |
| 12.紫金铜业有限公司 | 0.0003 | 0.0013 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0013 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.010 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.010 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0013 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0013 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.010 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 平均值/% | 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.11 |
| SD/% | 0 | 0.0000504 | 9.1×10-19 | 0.000467 | 2.91×10-17 |
| RSD/% | 4.17 | 3.89 | 4.99 | 4.15 | 2.62 |
| 13株洲和俊检测 | 0.00029 | 0.0013 | 0.0046 | 0.0092 | 0.12 |
| 0.00028 | 0.0014 | 0.0047 | 0.0095 | 0.12 |
| 0.00030 | 0.0014 | 0.0048 | 0.0095 | 0.11 |
| 0.00031 | 0.0014 | 0.0047 | 0.0096 | 0.12 |
| 0.00030 | 0.0013 | 0.0049 | 0.0096 | 0.12 |
| 0.00029 | 0.0013 | 0.0048 | 0.0095 | 0.11 |
| 0.00029 | 0.0014 | 0.0050 | 0.0097 | 0.11 |
| 0.00028 | 0.0014 | 0.0049 | 0.0093 | 0.12 |
| 0.00029 | 0.0014 | 0.0050 | 0.0092 | 0.12 |
| 0.00030 | 0.0013 | 0.0049 | 0.0093 | 0.12 |
| 0.00028 | 0.0014 | 0.0051 | 0.0094 | 0.12 |
| 平均值，% | 0.0003 | 0.0014 | 0.0049 | 0.0094 | 0.1173 |
| SD，% | 0.000013 | 0.000063 | 0.000158 | 0.000173 | 0.004671 |
| RSD,% | 4.33 | 4.50% | 3.22% | 1.84% | 3.98% |

2、单元平均值的计算

由表1的数据，计算单元平均值如表2

表2 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.000214 | 0.00136 | 0.00489 | 0.01062 | 0.1165 |
| 2 | 0.000343 | 0.001393 | 0.004429 | 0.01254 | 0.1139 |
| 3 | 0.000250 | 0.00130 | 0.00537 | 0.0113 | 0.109 |
| 4 | 0.00037 | 0.0016 | 0.0044 | 0.012 | 0.12 |
| 5 | 0.00015 | 0.0015 | 0.0052 | 0.011 | 0.1104 |
| 6 | 0.0003 | 0.0013 | 0.0040 | 0.011 | 0.09 |
| 7 | 0.000330 | 0.00137 | 0.00456 | 0.0114 | 0.115 |
| 8 | 0.000137 | 0.00140 | 0.00468 | 0.01103 | 0.1066 |
| 9 | 0.000257 | 0.00144 | 0.00560 | 0.0112 | 0.1072 |
| 10 | 0.00013 | 0.0014 | 0.0045 | 0.010 | 0.10 |
| 11 | 0.00027 | 0.0013 | 0.0045 | 0.0113 | 0.112 |
| 12 | 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.11 |
| 13 | 0.0003 | 0.0014 | 0.0049 | 0.0094 | 0.1173 |

3、单元离散度的计算

表3 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.000015 | 0.000068 | 0.00015 | 0.00054 | 0.0049 |
| 2 | 0.000079 | 0.000086 | 0.00023 | 0.00046 | 0.0083 |
| 3 | 0.000013 | 0.000076 | 0.00018 | 0.00039 | 0.0045 |
| 4 | 0.000016 | 0.000079 | 0.00022 | 0.00054 | 0.0045 |
| 5 | 0.0000065 | 0.000049 | 0.00021 | 0.00046 | 0.0054 |
| 6 | 0.0000065 | 0.0000098 | 0.000068 | 0.00013 | 0.0011 |
| 7 | 0.000017 | 0.000044 | 0.00017 | 0.00049 | 0.0040 |
| 8 | 0.000019 | 0.0010 | 0.00016 | 0.00049 | 0.00032 |
| 9 | 0.0000050 | 0.0000869 | 0.0004397 | 0.0010453 | 0.0022320 |
| 10 | 0.00003 | 0.00019 | 0.00028 | 0.00090 | 0.007 |
| 11 | 0.0000306 | 0.000162 | 0.00124 | 0.00161 | 0.0129 |
| 12 | 0.000026 | 0.000060 | 0.00032 | 0.00042 | 0.00513 |
| 13 | 0.000010 | 0.000050 | 0.000151 | 0.000169 | 0.004671 |

3.1一致性和离群值的检查

3.1.1 柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据的重复次数不一，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值采用n=6，p=13，此时柯克伦检验5%临界值为0.243，1%临界值为0.291。岐离值（用单星号（\*）标出）予以保留，离群值（用双星号（\*\*）标出）予以剔除。

表4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| S标准差 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax= | 6.2E-09\*\* | 3.6E-08\*\* | 7.8E-08 | 8.1E-07\* | 6.9E-05 |
| ∑S2 | 8.2E-09 | 6.3E-08 | 3.0E-07 | 2.1E-06 | 2.3E-04 |
| C=Smax2/∑S2 | **0.76441** | **0.57518** | **0.25723** | **0.38510** | **0.29908** |

柯克伦检验显示，实验室7的水平1水平2，实验室8的水平3，实验室6的水平4为为离群值，留用，实验室8的水平6为岐离值。

3.1.2 格拉布斯检验

表6 格拉布斯检验（单个最大或最小值检验）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 总平均 | 0.00027 | 0.00139 | 0.00482 | 0.01104 | 0.10861 |
| S | 0.00009 | 0.00010 | 0.00054 | 0.00078 | 0.00923 |
| Gmax | **1.4805** | **2.1725** | **2.1905** | **1.9198** | **1.2338** |
| Gmin | **1.5781** | **1.9550** | **1.5220** | **2.0928** | **2.0152** |
| p=13，格拉布斯检验，Gp或G1：一个最大值上1%点2.699，上5%点值为2.464 | | | | | |

表7 格拉布斯检验（两个最大或最小值检验）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 总平均 | 0.00027 | 0.00139 | 0.00482 | 0.01104 | 0.10861 |
| S | 0.00009 | 0.00010 | 0.00054 | 0.00078 | 0.00923 |
| **max值** | 0.0004 | 0.0016 | 0.006 | 0.01254 | 0.12 |
| **次Max值** | 0.00037 | 0.0015 | 0.0056 | 0.012 | 0.1173 |
| **次min值** | 0.000137 | 0.0013 | 0.0044 | 0.01 | 0.093 |
| **min值** | 0.00013 | 0.0012 | 0.004 | 0.0094 | 0.09 |
| **Gp-1，p=** | **0.6569** | **0.4151** | **0.3251** | **0.4917** | **0.7635** |
| **G1，2=** | **0.5336** | **0.5477** | **0.7162** | **0.3999** | **0.3195** |
| p=13，格拉布斯检验，二个最大值下1%点0.2016，下5%点值为0.2836 | | | | | |

经检验 无岐离值和离群值，留用

**3.2精密度计算**

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表8。

表8 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SL2 | 3.3E-09 | 9.5E-09 | 1.4E-07 | 6.5E-09 | 1.9E-07 |
| SR2 | 3.3E-09 | 9.8E-09 | 1.4E-07 | 1.5E-08 | 2.4E-07 |
| Sr | 2.0E-05 | 7.1E-05 | 2.5E-04 | 6.2E-04 | 4.4E-03 |
| SR | 6.4E-05 | 1.2E-04 | 5.0E-04 | 1.1E-03 | 5.8E-03 |
| 总平均值 | 0.00020 | 0.00140 | 0.00485 | 0.01100 | 0.11244 |
| r | 0.00006 | 0.00020 | 0.00070 | 0.00175 | 0.01228 |
| R | 0.00018 | 0.00035 | 0.00139 | 0.00308 | 0.01621 |

结合上一版本引用该版本第三梯度点，形成新的梯度点如下

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 总平均值 | 0.00020 | 0.0014 | 0.0048 | 0.011 | 0.032 | 0.112 |
| r | 0.00006 | 0.0002 | 0.0007 | 0.002 | 0.004 | 0.012 |
| R | 0.00010 | 0.0004 | 0.0011 | 0.004 | 0.007 | 0.016 |

附件1

方法一精密度试验数据处理

1、各单位精密度数据

表1 各单位精密度数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1中金岭南韶关冶炼厂 | 0.000238 | 0.00138 | 0.00507 | 0.01035 | 0.1092 |
| 0.000205 | 0.00135 | 0.00489 | 0.01031 | 0.1073 |
| 0.000223 | 0.00151 | 0.00493 | 0.01065 | 0.1099 |
| 0.000204 | 0.00137 | 0.0049 | 0.01184 | 0.1130 |
| 0.000207 | 0.00145 | 0.00472 | 0.01171 | 0.1125 |
| 0.000196 | 0.00143 | 0.00477 | 0.01121 | 0.1189 |
| 0.000192 | 0.00148 | 0.00474 | 0.01089 | 0.1200 |
| 0.000225 | 0.00132 | 0.00503 | 0.01021 | 0.1201 |
| 0.000219 | 0.00142 | 0.00473 | 0.01092 | 0.1196 |
| 0.000232 | 0.00150 | 0.00519 | 0.01088 | 0.1099 |
| 0.000214 | 0.00136 | 0.00489 | 0.01062 | 0.1165 |
| 平均值（%） | 0.000214 | 0.00141 | 0.00490 | 0.01087 | 0.1143 |
| 标准偏差 | 0.000015 | 0.000068 | 0.00015 | 0.00054 | 0.0049 |
| RSD(%) | 6.87 | 4.79 | 3.13 | 4.95 | 4.28 |
| 2云南云铜锌业 | 0.0004 | 0.00127 | 0.00444 | 0.0129 | 0.108 |
| 0.0002 | 0.00135 | 0.00399 | 0.0125 | 0.124 |
| 0.0003 | 0.00142 | 0.00446 | 0.0128 | 0.124 |
| 0.0003 | 0.00149 | 0.0045 | 0.0125 | 0.108 |
| 0.0004 | 0.00132 | 0.00472 | 0.0116 | 0.104 |
| 0.0004 | 0.0014 | 0.0043 | 0.0125 | 0.11 |
| 0.0004 | 0.0015 | 0.00459 | 0.013 | 0.119 |
| 平均值（%） | 0.000343 | 0.001393 | 0.004429 | 0.01254 | 0.1139 |
| 标准偏差（%） | 0.0000787 | 0.0000856 | 0.0002331 | 0.0004650 | 0.0082952 |
| RSD（%） | 22.95 | 6.14 | 5.26 | 3.71 | 7.29 |
| 3.国标（北京）检验认证有限公司 | 0.000200 | 0.00130 | 0.00531 | 0.0111 | 0.106 |
| 0.000221 | 0.00126 | 0.00502 | 0.0115 | 0.114 |
| 0.000236 | 0.00139 | 0.00531 | 0.0114 | 0.105 |
| 0.000227 | 0.00123 | 0.00547 | 0.011 | 0.110 |
| 0.000225 | 0.00131 | 0.00546 | 0.0121 | 0.106 |
| 0.000238 | 0.00141 | 0.00547 | 0.0111 | 0.104 |
| 0.000216 | 0.00121 | 0.00556 | 0.0111 | 0.115 |
| 平均值（%） | 0.000250 | 0.00130 | 0.00537 | 0.0113 | 0.109 |
| 标准偏差（%） | 0.000013 | 0.000076 | 0.00018 | 0.00039 | 0.0045 |
| RSD（%） | 5.15 | 5.86 | 3.35 | 3.41 | 4.11 |
| 4葫芦岛锌业 | 0.00039 | 0.0016 | 0.0042 | 0.013 | 0.12 |
| 0.00037 | 0.0017 | 0.0047 | 0.012 | 0.12 |
| 0.00039 | 0.0015 | 0.0045 | 0.012 | 0.11 |
| 0.00039 | 0.0015 | 0.0046 | 0.012 | 0.12 |
| 0.00036 | 0.0016 | 0.0042 | 0.012 | 0.12 |
| 0.00037 | 0.0015 | 0.0047 | 0.013 | 0.12 |
| 0.00035 | 0.0017 | 0.0043 | 0.012 | 0.13 |
| 0.00035 | 0.0016 | 0.0041 | 0.012 | 0.12 |
| 0.00039 | 0.0016 | 0.0043 | 0.011 | 0.12 |
| 0.00036 | 0.0015 | 0.0042 | 0.012 | 0.12 |
| 0.00036 | 0.0015 | 0.0042 | 0.012 | 0.12 |
| 平均值，% | 0.00037 | 0.0016 | 0.0044 | 0.012 | 0.12 |
| SD，% | 0.000016 | 0.000079 | 0.00022 | 0.00054 | 0.0045 |
| RSD,% | 4.43 | 4.94 | 5.00 | 4.50 | 3.75 |
| 有色桂林  5中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 0.00015 | 0.0014 | 0.0051 | 0.0104 | 0.0988 |
| 0.00013 | 0.0016 | 0.0053 | 0.0106 | 0.1144 |
| 0.00014 | 0.0015 | 0.0052 | 0.0111 | 0.1108 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0055 | 0.0118 | 0.1176 |
| 0.00015 | 0.0014 | 0.0051 | 0.0102 | 0.1095 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0053 | 0.0112 | 0.1121 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0055 | 0.0105 | 0.1168 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0055 | 0.0108 | 0.1074 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0051 | 0.0107 | 0.1053 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0050 | 0.0108 | 0.1127 |
| 0.00015 | 0.0015 | 0.0049 | 0.0105 | 0.1092 |
| 平均值（%） | 0.00015006 | 0.0015 | 0.0052 | 0.0108 | 0.1104 |
| SD | 0.0000065 | 0.000049 | 0.00021 | 0.00046 | 0.0054 |
| RSD | 4.37 | 3.27 | 3.95 | 4.23 | 4.87 |
| 6中检广西 | 0.00031 | 0.00125 | 0.00414 | 0.0112 | 0.095 |
| 0.00031 | 0.00127 | 0.00399 | 0.0115 | 0.094 |
| 0.00032 | 0.00126 | 0.00403 | 0.0117 | 0.091 |
| 0.00031 | 0.00126 | 0.00398 | 0.0114 | 0.093 |
| 0.00032 | 0.00126 | 0.00394 | 0.0115 | 0.092 |
| 0.00032 | 0.00127 | 0.00400 | 0.0114 | 0.093 |
| 0.00031 | 0.00128 | 0.00392 | 0.0114 | 0.093 |
| 0.00031 | 0.00127 | 0.00408 | 0.0113 | 0.092 |
| 0.00030 | 0.00125 | 0.00403 | 0.0115 | 0.093 |
| 0.00032 | 0.00125 | 0.00392 | 0.0115 | 0.092 |
| 0.00031 | 0.00126 | 0.00405 | 0.0114 | 0.093 |
| 平均值(%) | 0.0003 | 0.0013 | 0.0040 | 0.011 | 0.09 |
| SD | 0.0000065 | 0.0000098 | 0.000068 | 0.00013 | 0.0011 |
| RSD(%) | 2.07 | 0.78 | 1.70 | 1.12 | 1.16 |
| 7中检广东黄埔 | 0.000333 | 0.00136 | 0.00446 | 0.0111 | 0.119 |
| 0.000354 | 0.00135 | 0.00477 | 0.0107 | 0.117 |
| 0.000325 | 0.00141 | 0.00487 | 0.0107 | 0.111 |
| 0.000315 | 0.00132 | 0.00431 | 0.0116 | 0.110 |
| 0.000361 | 0.00140 | 0.00461 | 0.0118 | 0.118 |
| 0.000330 | 0.00134 | 0.00469 | 0.0114 | 0.117 |
| 0.000304 | 0.00134 | 0.00455 | 0.0116 | 0.121 |
| 0.000326 | 0.00133 | 0.00440 | 0.0115 | 0.117 |
| 0.000318 | 0.00131 | 0.00453 | 0.0122 | 0.117 |
| 0.000321 | 0.00143 | 0.00447 | 0.0118 | 0.111 |
| 0.000346 | 0.00143 | 0.00447 | 0.0109 | 0.112 |
| 平均值（%） | 0.000330 | 0.00137 | 0.00456 | 0.0114 | 0.115 |
| 标准偏差 | 0.000017 | 0.000044 | 0.00017 | 0.00049 | 0.0040 |
| RSD(%) | 5.24 | 3.19 | 3.64 | 4.26 | 3.47 |
| 8.山东恒邦冶炼股份有限公司 | 0.000134 | 0.00151 | 0.00441 | 0.01233 | 0.1061 |
| 0.000133 | 0.00133 | 0.00446 | 0.01148 | 0.1078 |
| 0.000133 | 0.00127 | 0.00444 | 0.01235 | 0.1075 |
| 0.000145 | 0.00133 | 0.00441 | 0.01089 | 0.1070 |
| 0.000132 | 0.00145 | 0.00554 | 0.01287 | 0.1078 |
| 0.000140 | 0.00131 | 0.00491 | 0.01052 | 0.1009 |
| 0.000137 | 0.00139 | 0.00547 | 0.01042 | 0.1045 |
| 0.000134 | 0.00136 | 0.00448 | 0.01020 | 0.1072 |
| 0.000132 | 0.00150 | 0.00425 | 0.01018 | 0.1065 |
| 0.000145 | 0.00149 | 0.00448 | 0.01005 | 0.1085 |
| 0.000140 | 0.00148 | 0.00467 | 0.01009 | 0.1088 |
| 平均值/% | 0.000137 | 0.00140 | 0.00468 | 0.01103 | 0.1066 |
| 标准偏差 | 0.0000050 | 0.0000869 | 0.0004397 | 0.0010453 | 0.0022320 |
| RSD/% | 3.65 | 6.21 | 0.94 | 9.48 | 2.09 |
| 9.广西壮族自治区分析测试研究中心 | 0.000237 | 0.00127 | 0.00463 | 0.00948 | 0.0994 |
| 0.000278 | 0.00150 | 0.00585 | 0.01261 | 0.0997 |
| 0.000293 | 0.00158 | 0.00379 | 0.01062 | 0.1261 |
| 0.000269 | 0.00124 | 0.00434 | 0.00963 | 0.1146 |
| 0.000291 | 0.00129 | 0.00621 | 0.01375 | 0.0948 |
| 0.000201 | 0.00136 | 0.00711 | 0.01146 | 0.0904 |
| 0.000243 | 0.00165 | 0.00742 | 0.01199 | 0.1105 |
| 0.000261 | 0.00161 | 0.00546 | 0.01043 | 0.1303 |
| 0.000216 | 0.00126 | 0.00672 | 0.01365 | 0.1137 |
| 0.000287 | 0.00144 | 0.00593 | 0.00917 | 0.1009 |
| 0.000254 | 0.00163 | 0.00417 | 0.01067 | 0.0989 |
| 平均值/% | 0.000257 | 0.00144 | 0.00560 | 0.0112 | 0.1072 |
| 标准偏差 | 0.0000306 | 0.000162 | 0.00124 | 0.00161 | 0.0129 |
| RSD/% | 11.90 | 11.26 | 22.05 | 14.35 | 12.02 |
| 10.防城海关 | 0.0001 | 0.0012 | 0.0048 | 0.011 | 0.10 |
| 0.0001 | 0.0011 | 0.0042 | 0.008 | 0.10 |
| 0.0001 | 0.0013 | 0.0041 | 0.010 | 0.11 |
| 0.0001 | 0.0012 | 0.0049 | 0.010 | 0.11 |
| 0.0001 | 0.0017 | 0.0044 | 0.011 | 0.10 |
| 0.0002 | 0.0016 | 0.0048 | 0.011 | 0.10 |
| 0.0001 | 0.0014 | 0.0043 | 0.010 | 0.10 |
| 0.0001 | 0.0014 | 0.0047 | 0.010 | 0.10 |
| 0.0001 | 0.0015 | 0.0043 | 0.011 | 0.09 |
| 0.0001 | 0.0016 | 0.0047 | 0.011 | 0.09 |
| 0.0001 | 0.0015 | 0.0043 | 0.010 | 0.09 |
| 平均值 | 0.00013 | 0.0014 | 0.0045 | 0.010 | 0.10 |
| 标准偏差 | 0.00003 | 0.00019 | 0.00028 | 0.00090 | 0.007 |
| 相对标准偏差 | 10.7 | 13.9 | 6.7 | 7.8 | 5.3 |
| 11.大冶有色设计研究院有限公司 | 0.000238 | 0.00132 | 0.00432 | 0.0114 | 0.112 |
| 0.000244 | 0.00129 | 0.00406 | 0.0110 | 0.118 |
| 0.000278 | 0.00133 | 0.00472 | 0.0113 | 0.116 |
| 0.000309 | 0.00123 | 0.00451 | 0.0111 | 0.110 |
| 0.000253 | 0.00137 | 0.00473 | 0.0105 | 0.107 |
| 0.000316 | 0.00142 | 0.00485 | 0.0117 | 0.113 |
| 0.000262 | 0.00127 | 0.00411 | 0.0112 | 0.105 |
| 0.000280 | 0.00134 | 0.00414 | 0.0107 | 0.117 |
| 0.000260 | 0.00131 | 0.00448 | 0.0104 | 0.112 |
| 0.000285 | 0.00140 | 0.00490 | 0.0109 | 0.115 |
| 0.000297 | 0.00125 | 0.00482 | 0.0116 | 0.102 |
| 平均值/% | 0.00027 | 0.0013 | 0.0045 | 0.0113 | 0.112 |
| 标准偏差SD | 0.000026 | 0.000060 | 0.00032 | 0.00042 | 0.00513 |
| RSD/% | 9.40 | 4.54 | 6.98 | 3.83 | 4.60 |
| 12.紫金铜业有限公司 | 0.0003 | 0.0013 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0013 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.010 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.010 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0013 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0013 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.010 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.12 |
| 平均值/% | 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.11 |
| SD/% | 0 | 0.0000504 | 9.1×10-19 | 0.000467 | 2.91×10-17 |
| RSD/% | 4.17 | 3.89 | 4.99 | 4.15 | 2.62 |
| 13株洲和俊检测 | 0.00029 | 0.0013 | 0.0046 | 0.0092 | 0.12 |
| 0.00028 | 0.0014 | 0.0047 | 0.0095 | 0.12 |
| 0.00030 | 0.0014 | 0.0048 | 0.0095 | 0.11 |
| 0.00031 | 0.0014 | 0.0047 | 0.0096 | 0.12 |
| 0.00030 | 0.0013 | 0.0049 | 0.0096 | 0.12 |
| 0.00029 | 0.0013 | 0.0048 | 0.0095 | 0.11 |
| 0.00029 | 0.0014 | 0.0050 | 0.0097 | 0.11 |
| 0.00028 | 0.0014 | 0.0049 | 0.0093 | 0.12 |
| 0.00029 | 0.0014 | 0.0050 | 0.0092 | 0.12 |
| 0.00030 | 0.0013 | 0.0049 | 0.0093 | 0.12 |
| 0.00028 | 0.0014 | 0.0051 | 0.0094 | 0.12 |
| 平均值，% | 0.0003 | 0.0014 | 0.0049 | 0.0094 | 0.1173 |
| SD，% | 0.000013 | 0.000063 | 0.000158 | 0.000173 | 0.004671 |
| RSD,% | 4.33 | 4.50% | 3.22% | 1.84% | 3.98% |

2、单元平均值的计算

由表1的数据，计算单元平均值如表2

表2 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.000214 | 0.00136 | 0.00489 | 0.01062 | 0.1165 |
| 2 | 0.000343 | 0.001393 | 0.004429 | 0.01254 | 0.1139 |
| 3 | 0.000250 | 0.00130 | 0.00537 | 0.0113 | 0.109 |
| 4 | 0.00037 | 0.0016 | 0.0044 | 0.012 | 0.12 |
| 5 | 0.00015 | 0.0015 | 0.0052 | 0.011 | 0.1104 |
| 6 | 0.0003 | 0.0013 | 0.0040 | 0.011 | 0.09 |
| 7 | 0.000330 | 0.00137 | 0.00456 | 0.0114 | 0.115 |
| 8 | 0.000137 | 0.00140 | 0.00468 | 0.01103 | 0.1066 |
| 9 | 0.000257 | 0.00144 | 0.00560 | 0.0112 | 0.1072 |
| 10 | 0.00013 | 0.0014 | 0.0045 | 0.010 | 0.10 |
| 11 | 0.00027 | 0.0013 | 0.0045 | 0.0113 | 0.112 |
| 12 | 0.0003 | 0.0012 | 0.006 | 0.011 | 0.11 |
| 13 | 0.0003 | 0.0014 | 0.0049 | 0.0094 | 0.1173 |

3、单元离散度的计算

表3 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.000015 | 0.000068 | 0.00015 | 0.00054 | 0.0049 |
| 2 | 0.000079 | 0.000086 | 0.00023 | 0.00046 | 0.0083 |
| 3 | 0.000013 | 0.000076 | 0.00018 | 0.00039 | 0.0045 |
| 4 | 0.000016 | 0.000079 | 0.00022 | 0.00054 | 0.0045 |
| 5 | 0.0000065 | 0.000049 | 0.00021 | 0.00046 | 0.0054 |
| 6 | 0.0000065 | 0.0000098 | 0.000068 | 0.00013 | 0.0011 |
| 7 | 0.000017 | 0.000044 | 0.00017 | 0.00049 | 0.0040 |
| 8 | 0.000019 | 0.0010 | 0.00016 | 0.00049 | 0.00032 |
| 9 | 0.0000050 | 0.0000869 | 0.0004397 | 0.0010453 | 0.0022320 |
| 10 | 0.00003 | 0.00019 | 0.00028 | 0.00090 | 0.007 |
| 11 | 0.0000306 | 0.000162 | 0.00124 | 0.00161 | 0.0129 |
| 12 | 0.000026 | 0.000060 | 0.00032 | 0.00042 | 0.00513 |
| 13 | 0.000010 | 0.000050 | 0.000151 | 0.000169 | 0.004671 |

3.1一致性和离群值的检查

3.1.1 柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据的重复次数不一，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值采用n=6，p=13，此时柯克伦检验5%临界值为0.243，1%临界值为0.291。岐离值（用单星号（\*）标出）予以保留，离群值（用双星号（\*\*）标出）予以剔除。

表4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| S标准差 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax= | 6.2E-09\*\* | 3.6E-08\*\* | 7.8E-08 | 8.1E-07\* | 6.9E-05 |
| ∑S2 | 8.2E-09 | 6.3E-08 | 3.0E-07 | 2.1E-06 | 2.3E-04 |
| C=Smax2/∑S2 | **0.76441** | **0.57518** | **0.25723** | **0.38510** | **0.29908** |

柯克伦检验显示，实验室7的水平1水平2，实验室8的水平3，实验室6的水平4为为离群值，留用，实验室8的水平6为岐离值。

3.1.2 格拉布斯检验

表6 格拉布斯检验（单个最大或最小值检验）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 总平均 | 0.00027 | 0.00139 | 0.00482 | 0.01104 | 0.10861 |
| S | 0.00009 | 0.00010 | 0.00054 | 0.00078 | 0.00923 |
| Gmax | **1.4805** | **2.1725** | **2.1905** | **1.9198** | **1.2338** |
| Gmin | **1.5781** | **1.9550** | **1.5220** | **2.0928** | **2.0152** |
| p=13，格拉布斯检验，Gp或G1：一个最大值上1%点2.699，上5%点值为2.464 | | | | | |

表7 格拉布斯检验（两个最大或最小值检验）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 总平均 | 0.00027 | 0.00139 | 0.00482 | 0.01104 | 0.10861 |
| S | 0.00009 | 0.00010 | 0.00054 | 0.00078 | 0.00923 |
| **max值** | 0.0004 | 0.0016 | 0.006 | 0.01254 | 0.12 |
| **次Max值** | 0.00037 | 0.0015 | 0.0056 | 0.012 | 0.1173 |
| **次min值** | 0.000137 | 0.0013 | 0.0044 | 0.01 | 0.093 |
| **min值** | 0.00013 | 0.0012 | 0.004 | 0.0094 | 0.09 |
| **Gp-1，p=** | **0.6569** | **0.4151** | **0.3251** | **0.4917** | **0.7635** |
| **G1，2=** | **0.5336** | **0.5477** | **0.7162** | **0.3999** | **0.3195** |
| p=13，格拉布斯检验，二个最大值下1%点0.2016，下5%点值为0.2836 | | | | | |

经检验 无岐离值和离群值，留用

**3.2精密度计算**

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表8。

表8 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SL2 | 3.3E-09 | 9.5E-09 | 1.4E-07 | 6.5E-09 | 1.9E-07 |
| SR2 | 3.3E-09 | 9.8E-09 | 1.4E-07 | 1.5E-08 | 2.4E-07 |
| Sr | 2.0E-05 | 7.1E-05 | 2.5E-04 | 6.2E-04 | 4.4E-03 |
| SR | 6.4E-05 | 1.2E-04 | 5.0E-04 | 1.1E-03 | 5.8E-03 |
| 总平均值 | 0.00020 | 0.00140 | 0.00485 | 0.01100 | 0.11244 |
| r | 0.00006 | 0.00020 | 0.00070 | 0.00175 | 0.01228 |
| R | 0.00018 | 0.00035 | 0.00139 | 0.00308 | 0.01621 |

结合上一版本引用该版本第三梯度点，形成新的梯度点如下

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 总平均值 | 0.00020 | 0.0014 | 0.0048 | 0.011 | 0.032 | 0.112 |
| r | 0.00006 | 0.0002 | 0.0007 | 0.002 | 0.004 | 0.012 |
| R | 0.00010 | 0.0004 | 0.0011 | 0.004 | 0.007 | 0.016 |

方法二精密度试验数据处理

为了确定《混合铅锌精矿化学分析方法 第6部分 汞量的测定 原子荧光光谱法和固体进样直接法》中方法2的重复性与再现性，共征集12个实验室对8个水平样品中汞进行固体进样直接法协同试验，根据国家标准GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。为了方便统计分析，将参与实验室间协同试验的12个实验室进行编号，编号情况列于表1内，在以下的数据统计过程中，将不再显示实验室名称。

表1 协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 实验室名称 |
| 1 | 防城海关综合技术服务中心 |
| 2 | 鲅鱼圈海关综合技术服务中心 |
| 3 | 山东恒邦冶炼股股份有限公司 |
| 4 | 南通海关综合技术服务中心 |
| 5 | 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 |
| 6 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 7 | 锦州海关综合技术服务中心 |
| 8 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 9 | 阿拉山海关综合技术服务中心 |
| 10 | 广西分析测试研究中心 |
| 11 | 紫金铜业有限公司 |
| 12 | 连云港出海关综合技术中心 |

**1 原始数据**

根据各实验室的验证报告，将原始数据整理于表2中。

表2 汞含量原始数据 （单位：μg/g）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 i | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| 1 | 0.171 | 0.425 | 1.31 | 1.86 | 4.28 | 8.68 | 13.99 | 18.36 |
| 0.165 | 0.461 | 1.29 | 1.89 | 4.23 | 8.39 | 13.78 | 18.54 |
| 0.182 | 0.435 | 1.28 | 2.07 | 4.31 | 8.75 | 13.87 | 19.09 |
| 0.181 | 0.429 | 1.33 | 2.05 | 4.57 | 8.81 | 14.37 | 19.67 |
| 0.162 | 0.458 | 1.34 | 1.87 | 4.27 | 8.76 | 14.03 | 19.67 |
| 0.170 | 0.446 | 1.32 | 1.91 | 4.46 | 9.47 | 14.52 | 19.03 |
| 0.165 | 0.446 | 1.40 | 1.95 | 4.23 | 8.39 | 14.21 | 19.73 |
| 0.167 | 0.453 | 1.29 | 1.88 | 4.41 | 9.51 | 14.33 | 19.52 |
| 0.170 | 0.437 | 1.29 | 2.15 | **4.72** | 8.61 | 14.68 | 19.58 |
| 0.168 | 0.442 | 1.32 | 2.02 | 4.59 | 8.94 | 14.57 | 19.89 |
| 0.172 | 0.400 | 1.31 | 2.06 | 4.66 | 8.67 | 14.87 | 19.18 |
| 2 | 0.192 | 0.535 | 1.44 | 2.05 | 4.39 | 8.78 | 13.85 | 19.09 |
| 0.194 | 0.529 | 1.42 | 2.08 | 4.32 | 8.82 | 13.99 | 18.88 |
| 0.198 | 0.553 | 1.45 | 2.03 | 4.43 | 8.53 | 14.03 | 19.27 |
| 0.195 | 0.556 | 1.48 | 2.06 | 4.49 | 8.69 | 13.90 | 19.15 |
| 0.199 | 0.547 | 1.46 | 2.01 | 4.42 | 8.42 | 14.21 | 18.73 |
| 0.192 | 0.539 | 1.49 | 2.00 | 4.47 | 8.60 | 14.11 | 18.96 |
| 0.201 | 0.550 | 1.51 | 1.95 | 4.48 | 8.77 | 14.05 | 19.21 |
| 0.199 | 0.533 | 1.43 | 1.99 | 4.45 | 8.83 | 13.81 | 19.66 |
| 0.197 | 0.544 | 1.48 | 2.03 | 4.50 | 8.55 | 13.98 | 19.78 |
| 0.200 | 0.528 | 1.50 | 2.06 | 4.38 | 8.39 | 14.26 | 18.86 |
| 0.182 | 0.541 | 1.41 | 2.08 | 4.17 | 8.08 | 14.47 | 20.88 |
| 3 | 0.193 | 0.502 | 1.41 | 1.98 | 4.11 | 8.56 | 14.06 | 18.47 |
| 0.214 | 0.500 | 1.45 | 1.93 | 4.09 | 8.02 | 14.28 | 19.18 |
| 0.195 | 0.542 | 1.42 | 2.01 | 4.18 | 8.10 | 14.68 | 19.32 |
| 0.183 | 0.486 | 1.45 | 2.00 | 4.31 | 8.14 | 14.06 | 20.50 |
| 0.192 | 0.504 | 1.47 | 1.91 | 4.23 | 8.54 | 14.47 | 18.45 |
| 0.194 | 0.467 | 1.45 | 1.93 | 4.28 | 8.72 | 13.77 | 19.10 |
| 0.202 | 0.502 | 1.48 | 2.00 | 4.31 | 8.56 | 13.70 | 19.35 |
| 0.214 | 0.551 | 1.50 | 1.95 | 4.23 | 8.60 | 14.28 | 18.22 |
| 0.183 | 0.542 | 1.48 | 1.99 | 4.11 | 8.14 | 14.05 | 18.40 |
| 0.192 | 0.489 | 1.49 | 2.02 | 4.17 | 8.25 | 14.17 | 19.73 |
| 0.195 | 0.511 | 1.46 | 1.98 | 4.20 | 8.34 | 14.18 | 19.24 |
| 4 | 0.191 | 0.531 | 1.49 | 1.99 | 4.35 | 8.99 | 13.74 | 18.67 |
| 0.192 | 0.505 | 1.51 | 1.96 | 4.63 | 8.75 | 14.15 | 18.48 |
| 0.194 | 0.497 | 1.51 | 1.99 | 4.37 | 8.89 | 14.08 | 18.32 |
| 0.199 | 0.505 | 1.53 | 2.01 | 4.38 | 8.76 | 14.05 | 18.66 |
| 0.191 | 0.471 | 1.52 | 2.02 | 4.33 | 8.62 | 14.23 | 18.27 |
| 0.192 | 0.490 | 1.51 | 2.03 | 4.41 | 8.88 | 14.20 | 18.60 |
| 0.192 | 0.488 | 1.51 | 1.90 | 4.35 | 8.22 | 14.22 | 18.41 |
| 0.187 | 0.512 | 1.52 | 1.99 | 4.41 | 8.76 | 14.20 | 18.66 |
| 0.183 | 0.522 | 1.51 | 1.96 | 4.42 | 8.52 | 14.21 | 18.78 |
| 0.213 | 0.514 | 1.53 | 2.01 | 4.37 | 8.22 | 14.31 | 18.98 |
| 0.193 | 0.498 | 1.48 | 2.05 | 4.36 | 8.65 | 14.10 | 19.21 |
| 5 | 0.166 | 0.477 | 1.45 | 2.08 | 4.40 | 8.96 | 14.59 | 18.24 |
| 0.161 | 0.511 | 1.46 | 2.10 | 4.39 | 8.85 | 14.25 | 18.76 |
| 0.162 | 0.472 | 1.47 | 2.14 | 4.43 | 8.85 | 14.20 | 18.81 |
| 0.159 | 0.450 | 1.48 | 2.13 | 4.44 | 9.04 | 14.51 | 18.63 |
| 0.166 | 0.489 | 1.49 | 2.08 | 4.42 | 9.21 | 15.16 | 19.25 |
| 0.167 | 0.498 | 1.52 | 2.09 | 4.41 | 8.71 | 14.72 | 18.60 |
| 0.170 | 0.457 | 1.49 | 2.17 | 4.37 | 8.82 | 14.43 | 18.33 |
| 0.163 | 0.448 | 1.46 | 2.10 | 4.37 | 9.03 | 15.36 | 18.48 |
| 0.160 | 0.453 | 1.50 | 2.16 | 4.40 | 9.22 | 15.07 | 18.96 |
| 0.162 | 0.470 | 1.53 | 2.09 | 4.38 | 8.84 | 14.02 | 18.50 |
| 0.158 | 0.441 | 1.50 | 2.17 | 4.41 | 8.75 | 14.62 | 18.64 |
| 6 | 0.205 | 0.556 | 1.46 | 2.09 | 4.36 | 8.69 | 13.92 | 19.21 |
| 0.200 | 0.562 | 1.52 | 2.00 | 4.41 | 8.81 | 14.15 | 20.30 |
| 0.198 | 0.571 | 1.48 | 2.15 | 4.50 | 8.47 | 14.21 | 19.54 |
| 0.195 | 0.559 | 1.55 | 2.03 | 4.47 | 9.12 | 14.18 | 18.87 |
| 0.201 | 0.560 | 1.50 | 2.08 | 4.39 | 9.08 | 13.94 | 19.08 |
| 0.209 | 0.566 | 1.47 | 2.01 | 4.42 | 8.45 | 14.07 | 19.03 |
| 0.212 | 0.568 | 1.56 | 2.10 | 4.53 | 8.59 | 14.16 | 19.16 |
| 0.202 | 0.565 | 1.52 | 2.13 | 4.48 | 9.16 | 14.35 | 20.01 |
| 0.197 | 0.539 | 1.57 | 2.07 | 4.54 | 8.79 | 14.33 | 19.18 |
| 0.204 | 0.542 | 1.48 | 2.05 | 4.46 | 8.66 | 13.88 | 20.19 |
| 0.201 | 0.533 | 1.51 | 2.11 | 4.54 | 8.44 | 14.07 | 18.69 |
| 7 | 0.174 | 0.480 | 1.60 | 2.14 | 4.16 | 9.58 | 14.88 | 19.32 |
| 0.188 | 0.556 | 1.58 | 2.19 | 4.21 | 8.88 | 15.16 | 19.69 |
| 0.186 | 0.484 | 1.61 | 2.16 | 4.08 | 9.04 | 14.74 | 19.03 |
| 0.179 | 0.517 | 1.52 | 2.09 | 4.10 | 9.15 | 14.70 | 18.69 |
| 0.193 | 0.511 | 1.54 | 2.22 | 4.06 | 8.68 | 14.44 | 19.01 |
| 0.185 | 0.446 | 1.60 | 2.08 | 4.07 | 9.13 | 14.63 | 18.82 |
| 0.201 | 0.511 | 1.57 | 2.24 | 4.21 | 8.76 | 14.37 | 19.47 |
| 0.188 | 0.477 | 1.63 | 2.17 | 4.16 | 8.84 | 14.98 | 18.95 |
| 0.196 | 0.503 | 1.56 | 2.11 | 4.10 | 9.10 | 14.69 | 19.12 |
| 0.179 | 0.516 | 1.49 | 2.12 | 4.16 | 9.15 | 14.90 | 19.30 |
| 0.192 | 0.492 | 1.55 | 2.17 | 4.09 | 8.96 | 14.54 | 18.98 |
| 8 | 0.191 | 0.583 | 1.59 | 2.05 | 4.51 | 8.74 | 13.90 | 19.90 |
| 0.173 | 0.566 | 1.57 | 2.04 | 4.33 | 8.91 | 13.80 | 20.60 |
| 0.186 | 0.563 | 1.62 | 2.01 | 4.48 | 8.77 | 14.40 | 20.40 |
| 0.178 | 0.557 | 1.55 | 2.11 | 4.38 | 8.69 | 13.90 | 19.80 |
| 0.183 | 0.588 | 1.66 | 2.06 | 4.25 | 8.98 | 13.70 | 19.70 |
| 0.172 | 0.607 | 1.53 | 1.97 | 4.31 | 8.91 | 14.30 | 20.20 |
| 0.177 | 0.567 | 1.64 | 2.05 | 4.35 | 8.94 | 14.10 | 19.00 |
| 0.173 | 0.574 | 1.67 | 2.01 | 4.37 | 8.52 | 13.80 | 20.50 |
| 0.184 | 0.586 | 1.64 | 2.08 | 4.33 | 8.97 | 14.10 | 20.30 |
| 0.174 | 0.573 | 1.56 | 2.06 | 4.29 | 8.71 | 13.70 | 19.70 |
| 0.179 | 0.556 | 1.58 | 1.98 | 4.16 | 9.15 | 13.90 | 20.80 |
| 9 | 0.184 | 0.501 | 1.42 | 2.09 | 4.29 | 8.52 | 14.44 | 18.92 |
| 0.171 | 0.497 | 1.48 | 2.03 | 4.25 | 8.57 | 14.61 | 19.19 |
| 0.174 | 0.491 | 1.41 | 2.04 | 4.24 | 8.47 | 14.62 | 19.77 |
| 0.181 | 0.499 | 1.47 | 2.05 | 4.20 | 8.50 | 14.53 | 19.44 |
| 0.179 | 0.490 | 1.47 | 2.05 | 4.29 | 8.58 | 14.47 | 19.53 |
| 0.174 | 0.489 | 1.49 | 2.04 | 4.26 | 9.06 | 14.49 | 19.27 |
| 0.178 | 0.492 | 1.42 | 2.04 | 4.27 | 8.73 | 14.53 | 19.47 |
| 0.173 | 0.497 | 1.49 | 2.01 | 4.29 | 8.59 | 14.55 | 19.36 |
| 0.175 | 0.493 | 1.49 | 2.09 | 4.21 | 8.72 | 14.62 | 19.07 |
| 0.177 | 0.495 | 1.46 | 2.02 | 4.25 | 8.77 | 14.58 | 18.98 |
| 0.176 | 0.493 | 1.44 | 2.01 | 4.27 | 8.56 | 14.42 | 19.29 |
| 10 | 0.205 | 0.522 | 1.56 | 2.16 | 4.57 | 8.89 | 14.11 | 18.92 |
| 0.200 | 0.509 | 1.56 | 2.04 | 4.74 | 8.62 | 13.93 | 19.33 |
| 0.198 | 0.513 | 1.56 | 2.09 | 4.49 | 8.69 | 14.08 | 19.01 |
| 0.202 | 0.507 | 1.57 | 2.12 | 4.44 | 8.77 | 14.19 | 19.43 |
| 0.196 | 0.503 | 1.59 | 2.23 | 4.58 | 8.41 | 14.02 | 18.98 |
| 0.211 | 0.516 | 1.48 | 2.25 | 4.42 | 8.56 | 13.99 | 19.08 |
| 0.206 | 0.525 | 1.53 | 2.08 | 4.68 | 8.85 | 14.22 | 19.35 |
| 0.201 | 0.507 | 1.51 | 2.18 | 4.46 | 8.72 | 14.15 | 19.24 |
| 0.215 | 0.530 | 1.58 | 2.22 | 4.68 | 8.59 | 14.06 | 19.06 |
| 0.199 | 0.506 | 1.56 | 2.23 | 4.55 | 8.47 | 14.28 | 19.47 |
| 0.207 | 0.527 | 1.48 | 2.23 | 4.46 | 8.64 | 14.13 | 19.36 |
| 11 | 0.168 | 0.493 | 1.46 | 2.04 | 4.28 | 8.53 | 14.01 | 19.63 |
| 0.165 | 0.501 | 1.50 | 2.13 | 4.23 | 8.52 | 14.11 | 19.63 |
| 0.173 | 0.483 | 1.52 | 2.04 | 4.21 | 8.55 | 14.16 | 19.61 |
| 0.179 | 0.492 | 1.44 | 2.00 | 4.35 | 8.47 | 14.10 | 19.57 |
| 0.169 | 0.491 | 1.52 | 2.01 | 4.30 | 8.56 | 14.03 | 19.52 |
| 0.181 | 0.506 | 1.49 | 2.12 | 4.28 | 8.50 | 13.99 | 19.51 |
| 0.169 | 0.483 | 1.51 | 2.05 | 4.30 | 8.59 | 14.10 | 19.62 |
| 0.186 | 0.493 | 1.50 | 2.01 | 4.24 | 8.46 | 13.96 | 19.67 |
| 0.173 | 0.489 | 1.48 | 2.09 | 4.27 | 8.47 | 14.07 | 19.54 |
| 0.174 | 0.500 | 1.43 | 2.11 | 4.22 | 8.47 | 14.05 | 19.55 |
| 0.172 | 0.486 | 1.53 | 2.13 | 4.34 | 8.54 | 14.11 | 19.60 |
| 12 | 0.201 | 0.559 | 1.50 | 2.08 | 4.44 | 9.14 | 14.00 | 18.63 |
| 0.202 | 0.584 | 1.55 | 2.12 | 4.50 | 8.52 | 13.82 | 19.09 |
| 0.200 | 0.567 | 1.50 | 2.09 | 4.47 | 8.55 | 14.24 | 19.33 |
| 0.221 | 0.533 | 1.54 | 2.13 | 4.53 | 8.65 | 14.73 | 20.37 |
| 0.192 | 0.523 | 1.49 | 2.04 | 4.52 | 8.56 | 14.38 | 19.58 |
| 0.205 | 0.539 | 1.52 | 2.08 | 4.49 | 8.67 | 14.21 | 19.36 |
| 0.201 | 0.528 | 1.49 | 2.10 | 4.38 | 8.48 | 14.02 | 19.23 |
| 0.204 | 0.565 | 1.50 | 2.08 | 4.46 | 9.06 | 13.85 | 18.69 |
| 0.202 | 0.543 | 1.52 | 2.14 | 4.54 | 8.53 | 14.21 | 19.18 |
| 0.200 | 0.539 | 1.54 | 2.05 | 4.53 | 8.63 | 14.38 | 19.35 |
| 0.201 | 0.546 | 1.47 | 2.06 | 4.43 | 8.70 | 14.30 | 20.32 |

查后，没有发现明显的不规则数据，全部数据都用于下面的统计处理。

**2单元平均值的计算**

由表2数据，按下式计算单元平均值：

 ……………………（1）

表3 单元平均值（单位：μg/g）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验  室 i | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| 1 | 0.1703 | 0.4393 | 1.3164 | 1.9736 | 4.4300 | 8.8164 | 14.2927 | 19.2964 |
| 2 | 0.1954 | 0.5414 | 1.4609 | 2.0309 | 4.4091 | 8.5873 | 14.0600 | 19.3155 |
| 3 | 0.1961 | 0.5087 | 1.4600 | 1.9727 | 4.2018 | 8.3609 | 14.1545 | 19.0873 |
| 4 | 0.1934 | 0.5030 | 1.5109 | 1.9918 | 4.3982 | 8.6600 | 14.1355 | 18.6400 |
| 5 | 0.1631 | 0.4696 | 1.4864 | 2.1191 | 4.4018 | 8.9345 | 14.6300 | 18.6545 |
| 6 | 0.2022 | 0.5565 | 1.5109 | 2.0745 | 4.4636 | 8.7509 | 14.1145 | 19.3873 |
| 7 | 0.1874 | 0.4994 | 1.5682 | 2.1536 | 4.1273 | 9.0245 | 14.7300 | 19.1255 |
| 8 | 0.1791 | 0.5745 | 1.6009 | 2.0382 | 4.3418 | 8.8445 | 13.9636 | 20.0818 |
| 9 | 0.1765 | 0.4943 | 1.4582 | 2.0427 | 4.2564 | 8.6427 | 14.5327 | 19.2991 |
| 10 | 0.2036 | 0.5150 | 1.5436 | 2.1664 | 4.5518 | 8.6555 | 14.1055 | 19.2027 |
| 11 | 0.1735 | 0.4925 | 1.4891 | 2.0664 | 4.2745 | 8.5145 | 14.0627 | 19.5864 |
| 12 | 0.2026 | 0.5478 | 1.5109 | 2.0882 | 4.4809 | 8.6809 | 14.1945 | 19.3755 |

**3单元离散度的计算**

使用单元内标准差来描述单元离散度，由表数据，按下式计算标准差：

 ……………（2）

表3 单元内标准差 （单位：μg/g）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验  室 i | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| 1 | 0.00629 | 0.01727 | 0.03355 | 0.09993 | 0.18055 | 0.37114 | 0.35046 | 0.50260 |
| 2 | 0.00541 | 0.00954 | 0.03360 | 0.04061 | 0.09596 | 0.22874 | 0.19432 | 0.61154 |
| 3 | 0.01034 | 0.02616 | 0.02793 | 0.03690 | 0.07872 | 0.24333 | 0.28130 | 0.67645 |
| 4 | 0.00763 | 0.01683 | 0.01514 | 0.04094 | 0.08195 | 0.25432 | 0.15122 | 0.27950 |
| 5 | 0.00373 | 0.02250 | 0.02541 | 0.03590 | 0.02316 | 0.17294 | 0.42107 | 0.28609 |
| 6 | 0.00508 | 0.01274 | 0.03727 | 0.04824 | 0.06217 | 0.26849 | 0.15680 | 0.54685 |
| 7 | 0.00800 | 0.02845 | 0.04167 | 0.05143 | 0.05461 | 0.24594 | 0.23690 | 0.29378 |
| 8 | 0.00620 | 0.01535 | 0.04742 | 0.04215 | 0.09755 | 0.17575 | 0.23355 | 0.51927 |
| 9 | 0.00378 | 0.00385 | 0.03060 | 0.02724 | 0.03075 | 0.16971 | 0.07129 | 0.25272 |
| 10 | 0.00580 | 0.00955 | 0.03828 | 0.07325 | 0.10953 | 0.14862 | 0.10367 | 0.19729 |
| 11 | 0.00623 | 0.00741 | 0.03330 | 0.05085 | 0.04655 | 0.04367 | 0.06051 | 0.05163 |
| 12 | 0.00693 | 0.01873 | 0.02508 | 0.03219 | 0.05029 | 0.21893 | 0.26391 | 0.55610 |

**4 一致性和离群值的检查**

4.1 检验一致性的图方法

以曼德尔的h统计量和k统计量核查实验室及其提供数据存在的变异。

对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量h，其值列于表5中。

……………（3）

表6 单元离散度h值

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验  室 i | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| 1 | -1.1918 | -1.898 | -2.4891 | -1.3337 | 0.551173 | 0.604508 | 0.180538 | -0.73929 |
| 2 | 0.603219 | 0.772716 | -0.45256 | -0.44769 | 0.383081 | -0.65101 | -0.75948 | -0.68953 |
| 3 | 0.655249 | -0.08106 | -0.46537 | -1.34777 | -1.28323 | -1.89158 | -0.3776 | -1.28428 |
| 4 | 0.460137 | -0.23088 | 0.251898 | -1.05243 | 0.29538 | -0.25243 | -0.45471 | -2.45008 |
| 5 | -1.7056 | -1.10368 | -0.09393 | 0.916481 | 0.324614 | 1.252194 | 1.542832 | -2.41216 |
| 6 | 1.090997 | 1.167497 | 0.251898 | 0.227362 | 0.821583 | 0.245789 | -0.53917 | -0.50234 |
| 7 | 0.030893 | -0.32601 | 1.058828 | 1.450899 | -1.88252 | 1.745433 | 1.946747 | -1.18476 |
| 8 | -0.56094 | 1.640758 | 1.51993 | -0.33518 | -0.15774 | 0.758956 | -1.14871 | 1.307971 |
| 9 | -0.74305 | -0.45919 | -0.49099 | -0.26487 | -0.84473 | -0.34709 | 1.149933 | -0.73218 |
| 10 | 1.195056 | 0.083039 | 0.713001 | 1.64779 | 1.530495 | -0.27734 | -0.57588 | -0.98335 |
| 11 | -0.95767 | -0.50675 | -0.0555 | 0.100789 | -0.69856 | -1.04958 | -0.74847 | 0.016587 |
| 12 | 1.123516 | 0.941568 | 0.251898 | 0.438317 | 0.960442 | -0.13784 | -0.21603 | -0.53314 |

查表知，给定水平下的实验室数p=12，重复测定次数n=11，显著性水平为1%和5%时的曼德尔的h统计量的临界值分别为2.25和1.83。

H统计结果表示出实验室1的水平3、实验室4和5的水平8的h值稍超出了1%的临界水平，说明其一致性与其他实验室间存在较大差异。由于没有明显的证据表明这几个结果来源技术错误，因此保留这些实验室的数据应用于下一步的统计分析。

对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量k，其值列于表7中。

 ……………………（4）

表7 实验室间统计量k值

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验  室 i | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| 1 | 0.964487 | 0.999891 | 1.003043 | 1.921915 | 2.09349 | 1.648765 | 1.489556 | 1.14458 |
| 2 | 0.828793 | 0.55232 | 1.004662 | 0.781039 | 1.112681 | 1.016158 | 0.825915 | 1.392686 |
| 3 | 1.584235 | 1.51404 | 0.835031 | 0.709757 | 0.912705 | 1.080971 | 1.19559 | 1.540491 |
| 4 | 1.169538 | 0.974406 | 0.452543 | 0.787471 | 0.950231 | 1.129809 | 0.642727 | 0.636511 |
| 5 | 0.571103 | 1.302083 | 0.759606 | 0.690545 | 0.268529 | 0.76826 | 1.789672 | 0.651519 |
| 6 | 0.777773 | 0.737331 | 1.114348 | 0.927842 | 0.720879 | 1.192765 | 0.66646 | 1.245348 |
| 7 | 1.226378 | 1.646579 | 1.245879 | 0.989237 | 0.633144 | 1.092577 | 1.006881 | 0.669034 |
| 8 | 0.950667 | 0.888199 | 1.417944 | 0.810618 | 1.131091 | 0.780746 | 0.992655 | 1.182535 |
| 9 | 0.578899 | 0.222811 | 0.914909 | 0.52384 | 0.356519 | 0.753928 | 0.30299 | 0.575533 |
| 10 | 0.888937 | 0.552761 | 1.144568 | 1.408813 | 1.269951 | 0.660224 | 0.440624 | 0.449284 |
| 11 | 0.95537 | 0.428764 | 0.995724 | 0.977955 | 0.539783 | 0.194011 | 0.257198 | 0.117574 |
| 12 | 1.062225 | 1.084045 | 0.749915 | 0.619165 | 0.583102 | 0.972567 | 1.121686 | 1.26642 |

查表知，给定水平下的实验室数12=8重复测定次数n=11显著性水平为1%和5%时的曼德尔的k统计量的临界值分别为1.51和1.35。

K值统计结果表示实验室1的水平4和水平5超出1%的临界值，由于没有明显的证据表明这几个结果来源技术错误，因此保留这些实验室的数据应用于下一步的统计分析。

**4.2检验一致性的数值方法**

4.2.1柯克伦检验

柯克伦检验统计量C按下式计算：

 ……………………（5）

表8 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| Smax实验室 | 3 | 7 | 8 | 1 | 1 | 1 | 5 | 3 |
| Smax值 | 0.01034 | 0.02845 | 0.04742 | 0.09993 | 0.18055 | 0.37114 | 0.42107 | 0.67645 |
|  | 0.0001069 | 0.00081 | 0.00225 | 0.00999 | 0.0326 | 0.1378 | 0.1773 | 0.4576 |
| C | 0.209 | 0.226 | 0.168 | 0.308 | **0.365** | 0.227 | 0.267 | 0.198 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | Y | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | Y | N | N | N | N |
| C临界 | 5% 0.262； 1% 0.31 | | | | | | | |

科克伦检验的结果显示，实验室1水平5的测试结果为离群值，剔除，其余数据用作下一步统计分析。

4.2.2 应用格拉布斯检验实验室间变异

4.2.2.1检验最小观测值

按下式计算各水平的格拉布斯统计量G1

 …………………… （6）

表9 最小值的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| X的平均值 | 0.1869 | 0.5118 | 1.4930 | 2.0598 | 4.3552 | 8.7061 | 14.2480 | 19.2543 |
| 最小观侧值 | 0.1631 | 0.4393 | 1.3164 | 1.9727 | 4.1273 | 8.3609 | 13.9636 | 18.6400 |
| 实验室 | 5 | 1 | 1 | 1 | 7 | 3 | 8 | 4 |
| G1 | 1.7056 | 1.898 | 2.4891 | 1.34777 | 1.77406 | 1.89158 | 1.14871 | 1.6012 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | Y | N | N | N | N | N |
| C临界 | 5% 2.285； 1% 2.55 | | | | | | |  |

由表9结果可知，各实验室结果无离群值，其中实验室1的水平3测试值为歧离值，由于没有明显的证据表明这个结果来源技术错误，因此保留这些实验室的数据应用于下一步的统计分析。

4.2.2.2检验最大观测值

按下式计算格拉布斯统计量Gp

 …………………… （7）

表10 最大值的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| X的平均值 | 0.1869 | 0.5118 | 1.4930 | 2.0598 | 4.3552 | 8.7061 | 14.2480 | 19.2543 |
| 最大观测值 | 0.2036 | 0.5745 | 1.6009 | 2.1664 | 4.5518 | 9.0245 | 14.7300 | 20.0818 |
| 实验室 | 10 | 8 | 8 | 10 | 10 | 7 | 7 | 8 |
| Gp | 1.1951 | 1.6408 | 1.5199 | 1.6478 | 1.5303 | 1.7454 | 1.9467 | 2.1568 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | Y | N | N | N | N | N |
| G临界 | 5% 2.285； 1% 2.55 | | | | | | |  |

由表9结果可知，各实验室结果无离群值，其中实验室8的水平3测试值为歧离值，由于没有明显的证据表明这个结果来源技术错误，因此保留这些实验室的数据应用于下一步的统计分析。

**检验最大的两个观测值**

按下式计算各个水平最大的两个值的格拉布斯检验统计量：

 ……………………（8）

表11 两个最大值的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| 两个最大值 | 0.2036 | 0.5745 | 1.6009 | 2.1664 | 4.5518 | 9.0245 | 14.7300 | 20.0818 |
| 0.2026 | 0.5565 | 1.5682 | 2.1536 | 4.4809 | 8.9345 | 14.6300 | 19.5864 |
| 实验室 | 10，12 | 8，6 | 8，7 | 10，7 | 10，12 | 7，5 | 7，5 | 8，11 |
| Gp | 0.9091 | 0.6218 | 0.6973 | 0.5272 | 0.7187 | 0.5542 | 0.3649 | 0.4733 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N |
| G临界 | 5% 0.1864  1% 0.115 | | | | | | | |

由表11知，各水平的G值均大于G的5%临界值，说明所有水平中最大的两个检测值没有离群值，也没有歧离值。

4.2.2.4检验最小的两个观测值

按下式计算各个水平最小两个值的格拉布斯检验统计量

…………………………………………(9)

表12 两个最小值的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| 两个最小值 | 0.1735 | 0.4393 | 1.3164 | 1.9918 | 4.1273 | 8.3609 | 13.9636 | 18.6400 |
| 0.1765 | 0.4943 | 1.4609 | 2.0309 | 4.2745 | 8.6427 | 14.1055 | 19.1255 |
| 实验室 | 5，9 | 1，9 | 1，9 | 1，9 | 7，11 | 3，9 | 8，10 | 4，7 |
| G1 | 0.8333 | 0.4887 | 0.3403 | 0.6191 | 0.4451 | 0.5051 | 0.8092 | 0.4621 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N | N |
| C临界 | 5% 0.1864  1% 0.115 | | | | | | | |

由表12知，各水平的G值大于G的5%临界值，说明各水平中最小的两个检测值没有离群值，也没有歧离值。

**4.3总结**

经上述一致性和离群值的检验后，将所有数据用于分析，即用表2中的原始数据。

**5 总平均值和方差（ 、 和 ）的计算**

依据表2、3、4、5中数据进行总平均值和方差（ 、 、、 ）的计算。

表13 总平均值、方差和标准差

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
|  | 0.1869 | 0.5118 | 1.4930 | 2.0598 | 4.3614 | 8.7061 | 14.2480 | 19.2543 |
|  | 4.26E-05 | 2.98E-04 | 1.12E-03 | 2.70E-03 | 7.44E-03 | 5.07E-02 | 5.54E-02 | 1.93E-01 |
|  | 2.34E-04 | 1.73E-03 | 6.05E-03 | 6.64E-03 | 2.22E-02 | 7.94E-02 | 1.12E-01 | 3.22E-01 |
|  | 0.0065 | 0.0173 | 0.0334 | 0.0520 | 0.0862 | 0.2251 | 0.2353 | 0.4391 |
|  | 0.0153 | 0.0416 | 0.0778 | 0.0815 | 0.1491 | 0.2817 | 0.3341 | 0.5679 |

**6 精密度与值的关系讨论**

检查值和精密度是否存在依赖关系。

通过*S*r、*S*R和*m*作图发现*S*r*、S*R随*m*的增长由明显的线性增长趋势，因此按*S*=a+b*m* 估计比较合理。

6.1重复性标准差Sr 与值的关系

假设关系成立，令加权系数=则有：=，，，，，，，

以为初始值按上述公式计算得和值代入 得。用=重复上述同样的计算，可以得到。计算得，=，因而可以看作最终结果，即*S*r=0.003237201+0.020533483*m*

表14 重复性标准差的拟合关系

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
|  | 0.006526 | 0.017277 | 0.033446 | 0.051994 | 0.086246 | 0.225102 | 0.235278 | 0.439112 |
|  | 23480.024192 | 3350.270814 | 893.945551 | 369.913687 | 134.438718 | 19.735131 | 18.065018 | 5.186204 |
| 0.003237201+0.020533483m | | | | | | | | |
|  | 0.007076 | 0.013747 | 0.033894 | 0.045533 | 0.092793 | 0.182003 | 0.295799 | 0.398595 |
|  | 19974.601025 | 5291.744926 | 870.454992 | 482.332172 | 116.137366 | 30.188612 | 11.428965 | 6.294125 |
| 0.003237201+0.020533483m | | | | | | | | |

**6.2再现性标准差 与值的关系**

假定关系式 成立。令加权系数=，N=0，1，2．．．．．．．则有：

=，，，，，，，

以作为初始值，计算得，值代入 得。用=重复上述同样的计算，可以得到。计算结果表明，=，因而可以看作最终结果，即*S*R=0.01274036+0.02930467*m*

表15 再现性标准差的拟合关系式

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
|  | 0.015300 | 0.041624 | 0.077811 | 0.081462 | 0.149114 | 0.281707 | 0.334092 | 0.567879 |
|  | 4271.619592 | 577.173983 | 165.164824 | 150.691756 | 44.974003 | 12.600963 | 8.959159 | 3.100907 |
| *SR1=*0.01274036+0.02930467*m* | | | | | | | | |
|  | 0.018218 | 0.027739 | 0.056493 | 0.073104 | 0.140551 | 0.267869 | 0.430274 | 0.576982 |
|  | 3012.885022 | 1299.602973 | 313.334971 | 187.121282 | 50.621235 | 13.936587 | 5.401438 | 3.003833 |
| *SR2=*0.01274036+0.02930467*m* | | | | | | | | |

6.3重复性限r和再现性限R

以r=2.8，R=2.8进行计算，本标准方法的重复性限和再现性限为。

*r*=0.009+0.057*m*，R=0.036+0.082*m*。