**铋精矿化学分析方法**

**铋含量的测定Na2EDTA滴定法**

**编 制 说 明**

（送审稿）

北矿检测技术股份有限公司

2023年08月

1. 工作简况

1.1任务来源

2022年7月1日，国家标准化管理委员会下达了《工业和信息化部办公厅关于印发2022年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》-工信厅科函〔2022〕158号，其中《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》由北矿检测技术股份有限公司负责起草，项目计划编号为2022-0817T-YS，项目周期18个月，项目计划完成年限2023年。

1.2立项目的和意义

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

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

1.3主要承担单位和工作成员所作的工作

1.3.1 主要承担单位情况

北矿检测技术股份有限公司源于1956年成立的北京矿冶研究总院分析研究室，2016年10月注册为独立法人单位，2022年9月改制为股份有限公司，是矿冶科技集团有限公司的二级控股子公司。公司主要从事有色金属矿产资源检验检测、检测技术及仪器研发与服务，承担国际国内仲裁检验检测、国际标准及国家和行业标准研制、分析检测技术和仪器研发等工作。公司同时为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位，在国际上享有一定声誉。公司是国家高新技术企业、中关村高新技术企业、科技型中小企业、国家专精特新“小巨人”企业、北京市专精特新“小巨人”企业、创建世界一流专精特新示范企业。公司拥有4个国家级平台和1个北京市重点实验室，发布国家和行业标准500余项、牵头和参与制定国际标准10余项。

标准主编单位北矿检测技术股份有限公司在标准的编制过程中，积极收集相关的标准和文献，根据日常积累的经验和实际试验，确立了试验方案，编制了试验报告和标准文本，并发给参与标准起草的单位进行验证，并提出相关的修改意见。根据各单位反馈情况，确定了最终试验报告和方法文本。对实验数据进行数据统计分析，计算各元素的重复性限和再现性限。形成预审稿和编制说明。

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

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

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

1.3.2主要工作成员及其所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

**表1 本标准主要起草人及工作职责**

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 陈殿耿 | 负责标准起草、试验方案的确定，完成方法的实验方案及研究报告相关部分的撰写 |
| 逯梦丽 | 参与精密度试验以及试验数据统计等工作 |
| 阮桂色 | 负责项目调研、协调工作，对标准文本进行审查，提供相关的技术指导。 |
| （柿竹园）何剑文、喻星、鲁双林、张雪莲、庞文林、曾静、李晓梅 | 参与标准试验验证一验工作 |
| 王凯凯、白腾飞、胡贞贞、乔丽娜、陆忠信、肖刘萍、吕平、刘菊花、何增平、易冰、韦伟平、詹谦豪 | 参与标准试验验证二验工作 |

1.4起草过程

1.4.1预研阶段

2020年7月～2020年10月，起草单位对通过调研咨询铋精矿生产企业和检测实验室，结合产品标准YS/T 321-2005《铋精矿》技术条件中各元素的含量范围，确定了含量范围和试验方案，经过本实验室初步试验验证，确定方案准确度高，精密度好。

1.4.2标准立项

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

1.4.3 标准起草

2022年8月25日，全国有色金属标准化技术委员会在湖北省宜昌市召开了《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》等11项行业标准任务落实会议，会议决定本标准由北矿检测技术股份有限公司负责起草，由湖南柿竹园有色金属有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、大冶有色设计研究院有限公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、广东先导稀材股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、昆明冶金研究院有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、赣州有色冶金研究所、郴州众鑫检测有限公司共同完成。

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

2023年1月~5月，北矿检测技术股份有限公司组织技术人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。开展了试验工作，包括称样量试验、样品分解条件、最佳测定条件、共存元素干扰等的研究，形成了《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》试验报告、标准文本讨论稿。

2023年6月，北矿检测技术股份有限公司将试验报告、标准文本讨论稿和样品同时分发各验证单位，各单位开展了验证工作。

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

2023年7月26日至28日，全有色金属标准化技术委员会将在浙江省宁波市召开《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》预审会。会议对标准预审稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并安排了系列标准研究的后续工作。

北矿检测技术股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、大冶有色设计研究院有限公司、湖南有色金属研究院有限责任公司、锡矿山闪星锑业有限责任公司、紫金矿业集团、国标（北京）检验认证有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、水口山有色金属有限责任公司等30多家企事业单位60多名专家代表参加了会议，对标准提出了如下意见：

1. 进一步完善“引言”的内容。
2. 5.13中用Na2EDTA标准滴定溶液（5.13）滴定至红色变为亮黄色为终点，去掉其中的（5.13）。

（3） 7.4.1中加热煮沸使可溶性盐类溶解，去掉“可溶性”。

制组根据意见，对标准进行修改和完善，形成了标准《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》征求意见稿

1.4.4 征求意见阶段

编制组通过发送和函送、电话、微信等形式对《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》征求意见稿征询意见。共发征求意见函11份，科研院所2份，占比18.2%，企业用户7份，占比63.6%，第三方检测建构2份，占比18.2%，，回函的单位11份，回函有意见或建议的单位2份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

编制组根据意见，对标准进行修改和完善，形成了标准《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法（送审稿）》及《送审稿编制说明》。

1.4.5审查阶段

1. 技术专家审查

20XX年X月XX～XX日在XX省XX市，由全国有色金属标准化技术委员会主持，召开了《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》标准审定会，共有xx个单位的xx名专家参加了会议。

与会专家对《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》标准的送审稿进行了认真审定，提出了xx条修改意见，编制小组会后按照专家的修改意见进行了修改，完善了《送审稿》及《送审稿编制说明》。

1. 委员审查

20XX年X月XX～XX日，全国有色金属标准化技术委员会在XX省XX市召开了全体委员会议。全国有色金属标准化技术委员会重金属分技术委员会（SAC/TC243/SC2）全体委员共计 66名，实际参与投票工作 XX名。会议经过认真的讨论，对《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》标准制修订程序、征求意见的过程以及技术内容的确定等多方面进行了仔细审查。与会XX名委员全体投票通过，同意该标准《送审稿》及和《送审稿编制说明》通过审查，无修改意见，表决通过率为100%。形成标准《报批稿》及《报批稿编制说明》。

1.4.6 委员电子投票阶段

20xx年xx月xx日至20xx年xx月xx日，由全国有色重金属标准化分技术委员会在全国专业标准化技术委员会工作平台发起了本标准《报批稿》及《报批稿编制说明》委员投票，该委员会有委员 66人，XX人投赞成票，不赞成为X和弃权票为X，投赞成票率为 XX%。

2. 标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

2.1 规范性原则

本标准是根据GB/T1.1-2020《标准化工作导则第1部分:标准化文件的结构和起草规则》和GB/T20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；并按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》进行数理统计分析。

2.2 先进性原则

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

2.3适用性原则

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

2.4合规性原则

充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求，符合相关规定。

3. 标准主要内容的确定依据

* 1. 测定范围

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

3.2 试料溶解

对1#、6#铋精矿样品，进行溶样方法选择试验，试验情况如下：

方法1：采用盐酸+硝酸+高氯酸进行溶解，溶液基本清亮，底部有一些不溶物。

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

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

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

3.3试料量

试料量影响试验：

对1#、6#铋精矿样品，分别称取不同含量的试样，试验情况如下：

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

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

**表2称样量对铋测定的影响**

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

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

3.4试料量滴定条件的选择

3.4.1 酸度条件

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

**表3酸度对Na2EDTA滴定铋的影响**

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

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

3.4.2 硫脲用量

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

**表4 硫脲饱和溶液加入量对铋测定的影响**

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

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

3.4.3 抗坏血酸用量

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

**表5 抗坏血酸用量对铋测定的影响**

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

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

3.4.4 酒石酸溶液用量

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

**表6酒石酸用量对铋测定的影响**

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

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

3.5 共存元素影响

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

**表7铋精矿中主要成分及其范围**

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

3.5.1单元素的影响

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

**表8共存单元素对铋测定的影响**

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

3.5.2 混合元素的影响

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

**表9 混合干扰试验**

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

3.6 方法准确度

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

**表10 加标回收率实验**

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

3.7 精密度数据

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

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

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

**表11 实验室代码**

| 代码 | 实验室名称 | 代码 | 实验室名称 |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 北矿检测技术股份有限公司 | 8 | 株洲冶炼集团股份有限公司 |
| 2 | 湖南柿竹园有色金属有限责任公司 | 9 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 3 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 10 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| 4 | 长沙矿冶院检测技术有限责任公司 | 11 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 5 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 12 | 郴州市产商品质量监督检验所 |
| 6 | 湖南有色金属研究院有限责任公司 | 13 | 赣州有色冶金研究所 |
| 7 | 广东先导稀材股份有限公司 | 14 | 郴州众鑫检测有限公司 |

表12 铋精密度数据

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

3.8单元平均值的计算

由表12的数据，计算单元平均值如表13。

表13单元平均值

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

3.9单元离散度的计算

表14 单元标准差

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

3.10一致性和离群值的检查

3.10.1 柯克伦检验

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

表15柯克伦检验

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

柯克伦检验显示，实验室3的水平3为岐离值，予以保留。

3.10..2 格拉布斯检验

表16格拉布斯检验

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

经检验无岐离值和离群值。

3.11重复性和再现性计算

重复性、再现性计算结果见表17。

表17 重复性和再现性

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

**表18 重复性限**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 11.23 | 29.19  | 41.09  | 57.98 |
| *r*/% | 0.18 | 0.25 | 0.28 | 0.34 |

**表19 再现性限**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*/% | 11.23 | 29.19  | 41.09  | 57.98 |
| *R*/% | 0.34 | 0.45 | 0.53 | 0.56 |

4. 标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利和知识产权问题。

5. 预期达到的社会效益

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

6. 采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

7. 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

8. 重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

9. 标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准。

10. 贯彻标准的要求和措施建议

本标准对原标准进行了修改，适用性更强，本文件发布执行后，建议尽快推广使用。

11. 废止现行有关标准的建议

在本标准发布实施之日起，代替YS/T 240.1-2007《铋精矿化学分析方法 铋量的测定 Na2EDTA滴定法》。

12. 其它应予说明的事项

无。

 《铋精矿化学分析方法第1部分：铋含量的测定 Na2EDTA滴定法》编制组

 2023年8月