**镍精矿化学分析方法**

**第8部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法**

**编制说明**

（预审稿）

北矿检测技术股份有限公司

2023年12月

**镍精矿化学分析方法**

**第8部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法**

**一、工作简况**

（一）任务来源

1.1 计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、编制组成员（单位）

根据国家标准化管理委员会及工业和信息化部标准计划项目的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会“关于召开《铜及铜合金扁线》等29项重金属标准工作会议的通知”（有色标委[2022]90号）及相关会议纪要的文件精神，确定《镍精矿化学分析方法 第8部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》由北矿检测技术有限公司负责起草。项目计划编号为工信厅科函[2022]94号2022-0448T-YS。

1.2 项目编制组单位变化情况

2022年7月22日～24日，全国有色金属标准化技术委员会在河南洛阳市召开了《镍精矿化学分析方法 第8部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》标准任务落实会，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。协助起草单位包括：金川集团股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、金隆铜业有限公司、福建紫金铜业有限公司、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等。

（二）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

2.1 主要参加单位情况

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，积极收集相关的国内外标准和文献，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。

参与起草的一验单位有：金川集团股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司。

参与起草的二验单位有：铜陵有色金属集团控股有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、金隆铜业有限公司、福建紫金铜业有限公司、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。

2.2 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

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 方迪、徐晓艳、阮桂色 | 负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和各类报告、文本、材料的撰写工作 |
| 方迪、徐晓艳、阮桂色、喻生洁、张育珍、张文文、魏文、曾静、徐华、（缺中金岭南）、王铭、（缺铜陵有色）、李帅、李朋、（缺金隆铜业）、李文英、林奕君、陈强、（缺郴州商检） | 参与标准试验验证一验工作 |
| （缺铜陵有色）、李帅、李朋、（缺金隆铜业）、李文英、林奕君、陈强、（缺郴州商检） | 参与标准试验验证二验工作 |

（三）主要工作过程

2022年7月22日～24日，全国有色金属标准化技术委员会在河南洛阳市召开了《镍精矿化学分析方法 第8部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》标准任务落实会，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。会议对标准的工作进展进行了说明，计划在2022年8月-12月：完成样品的筛选、收集和整理工作；2023年1月-11月：完成起草及验证工作；2023年12月：预审。

3.1预研阶段

2019年~2020年，北矿检测技术有限公司对镍精矿中硫的检测需求以及含量范围向各冶炼厂、检测机构、研究院所等进行了充分的调研，在镍精矿的冶炼工艺和贸易中，硫含量是重要的技术指标，主要是因为：1、镍精矿无论是采用闪速炉、电炉还是其他方式进行熔炼富集，镍精矿中的硫化物在冶炼过程中发生氧化还原反应释放热量，硫含量的高低决定着释放热量的多少，尤其在闪速炉冶炼工艺中，如果放出的热量足够维持反应过程所需的温度，则反应会自热进行无需外加热源；2、镍精矿的熔炼工序也是一个脱硫的过程，熔炼脱硫率是该工序的一个重要技术经济指标，熔炼脱硫时发生氧化反应所需氧的来源与硫含量的高低相关，在配料中需予以考虑；3、硫化物在熔炼过程中生成大量的二氧化硫，需要对其进行收集用于生产硫酸，即能产生经济效益又能避免污染环境。由于镍精矿是硫化铜镍矿或硫化镍矿经选矿所得，其硫含量基本在10% 以上，大多数在20%~30%之间，个别产地的大于30%，因此，确定本标准测定硫含量范围：10%~40%。

同时查阅相关文献资料，国内外对常量硫含量的分析方法一般采用重量法、燃烧中和滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法等进行测定，其中重量法流程长、光谱法适用于金属样品，燃烧中和滴定法可直接固体进样、无需用酸或碱分解样品，将试料与助熔剂在高温条件下燃烧，使硫转换成二氧化硫，经吸收液吸收转化为硫酸后，采用中和滴定法测得硫的含量，适用于高含量硫的测定，方法使用的设备简单、操作方便、结果准确，在很多单位都有应用，方法具有很好的可行性。并进行了实验探索和研究，确定了初步的实验方案，取得了较好的实验结果，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。

3.2立项阶段

2020年9月，北矿检测技术有限公司向重金属分标委全体委员会提交了《镍精矿化学分析方法 第8部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》项目建议书、标准草案和标准立项可研性报告等材料。

2022年5月13日，工业和信息化部印发“2022年第一批行业标准制修订和外文版项目计划”（工信厅科函〔2022〕94号），行业标准《镍精矿化学分析方法 第8部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》立项成功，计划完成年限为2023年，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

3.3起草阶段

2022年7月22日～24日，全国有色金属标准化技术委员会在河南洛阳市召开了《镍精矿化学分析方法 第8部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》标准任务落实会，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。

北矿检测技术有限公司接收任务后，组建《镍精矿化学分析方法 第8部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》行业标准起草工作组，主要由单位技术人员组成，落实了试验任务分工，确定了标准编审原则。

2022年8月~2022年12月，对收集到的金川集团股份有限公司提供的镍精矿样品进行了初步筛选，进行了样品均匀性检查并确定了含量范围。

2023年1月~2023年3月，标准起草工作组对拟制定分析方法开展了多方调研、资料收集和试验工作。

2023年4月~2023年9月，标准起草工作组对比研究相关分析方法的行业标准，对试验方案进一步完善后安排工作进度并实施；对征求的相关信息进行汇总；开始试验工作；对制定后的标准进行各项指标实验。

2023年10月~2023年11月，标准起草工作组撰写标准文本及试验报告形成讨论稿，并连同统一样品寄给各验证单位，开展验证试验。

2023年12月，标准起草工作组陆续收到各验证单位发来的验证报告和反馈意见，对精密度试验数据进行汇总、统计和分析，完善标准征求意见稿和编制说明，形成征求意见稿。

3.4征求意见阶段

3.4.1各验证单位进行验证实验后，对本标准的主要修改意见如下：

1）“试验报告结果与讨论1中称样量的选择：选取1号、3号和5号镍精矿样品”改为选取1号、2号和5号镍精矿样品”，“试验报告表8回收率试验中，3号和5号样品加入量可以减少为样品含量的一半”（金川集团股份有限公司），采纳。

2）“将文本5.2和实验报告2.2中试剂线状氧化铜 (*w*Cu≥99.95%)改为线状氧化铜 (*w*CuO≥99.95 %)”（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），采纳。

3）“将试验报告2.12中氢氧化钠标准滴定溶液[c(NaOH)≈0.060mol/L]。”改为“氢氧化钠标准滴定溶液[c(NaOH)≈0.060mol/L]，按以下步骤进行配制和标定。”（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），不采纳，国家标准GB/T 8151.2-2012《锌精矿化学分析方法 第2部分：硫含量的测定 燃烧中和滴定法》以及GB/T 3884.3-2012《铜精矿化学分析方法 第3部分：硫含量的测定 重量法和燃烧滴定法》中氢氧化钠标准滴定溶液后面都未有按以下步骤进行配制和标定。

4）“将试验报告2.12.2 标定中*c*——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度”改为“*c*——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，与计算公式说明一致”。（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），不采纳，国家标准GB/T 8151.2-2012《锌精矿化学分析方法 第2部分：硫含量的测定 燃烧中和滴定法》也是用“*c*——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度”表示，且试验报告中计算公式中也是如此表示。

5） “将试验报告2.14 中使用前应在800℃预先灼烧2h”改为“使用前应在1000 ℃预先灼烧2 h”。（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），不采纳，800℃灼烧2h即可满足高含量硫的滴定法使用要求。

6）“ 试验报告4.1 中样品粒度不大于150 μm”，样品粒径稍大，是否对称取0.100g样品结果有影响？（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），不采纳，样品粒度符合均匀性检验要求。

7）“将方法草案报告5.4.3 中滴加氢氧化钠标准滴定溶液（2.12）至吸收液呈亮绿色且1min内颜色不发生变化”改为“滴加氢氧化钠标准滴定溶液（2.12）至吸收液刚好呈亮绿色且1min内颜色不发生变化，“将试验报告将5.4.4中直至过氧化氢吸收液由紫红色变为亮绿色且1min且颜色不发生变化即为终点”改为“直至过氧化氢吸收液由紫红色刚好变为亮绿色且1min且颜色不发生变化即为终点”。（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），采纳。

8）“试验报告结果与讨论1中称样量的选择：选取1号、3号和5号镍精矿样品”改为选取1号、2号和5号镍精矿样品”。（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），采纳。

9）“试验报告2.2 线状氧化铜建议提供多个助熔剂以供选择”。（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）。不采纳，助熔剂主要有铜丝和氧化铜，氧化铜性质更稳定。

10）“采用燃烧-中和滴定法测定镍精矿中的硫，样品燃烧速度慢，高频红外碳硫仪可以测定镍精矿中的硫含量。建议通过选择相应的量程或通道，根据硫含量选择适宜的标准样品，建立高频红外碳硫仪测定镍精矿中硫含量的方法”。（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司），采纳。

11）“建议考察镍精矿中氯的最高含量约1%对硫测定的干扰试验”（金川集团股份有限公司）（大冶有色设计研究院有限公司）（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司），采纳。见补充试验。

12）“试验报告3.4 氟的干扰试验中，1%的氟对硫的测定有比较明显的干扰”（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司），采纳，见补充试验。

**补充试验：**

1、氯的干扰。

考察了硫含量约10%时（以镍精矿称样量0.1g计），加入约1%的氯，氯对硫测定的影响，测定结果见表2。

表2 氯干扰实验测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸铅g | 含硫量% | 加入氯化钠g | 硫测得量% | 回收率% |
| 0.1001 | 10.57 | 0.0016 | 10.56 | 99.9 |
| 0.1021 | 10.57 | 0.0016 | 10.73 | 101.5 |
| 0.1025 | 10.57 | 0.0016 | 10.69 | 101.1 |
| 0.1007 | 10.57 | 0.0016 | 10.79 | 102.0 |
| 0.1001 | 10.57 | 0.0016 | 10.67 | 100.9 |

试验结果表明：镍精矿中氯含量约1%，硫含量约10%，燃烧-中和滴定法测得回收率在99.9%~102.0%之间，氯对硫的测定存在一定的影响，但是影响不显著，在方法测定误差范围内。

2、氟的干扰。

考察了硫含量约10%时，加入不同含量的氟，氟对硫测定的影响，测定结果见表3。

表3 氟干扰实验测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸铅g | 含硫量% | 加入氟化钠g | 硫测得量% | 回收率% |
| 0.1001 | 10.57 | 0.0023（约1%的氟） | 11.17 | 105.6 |
| 0.1021 | 10.57 | 0.0010（约0.5%的氟） | 10.91 | 103.2 |
| 1号镍精矿 | 含硫量% | 加入氟化钠g | 硫测得量% | 回收率% |
| 0.1012 | 12.75 | 0.0023（约1%的氟） | 13.17 | 103.3 |
| 0.1014 | 12.75 | 0.0023（约1%的氟） | 13.19 | 103.4 |
| 0.1017 | 12.75 | 0.0023（约1%的氟） | 13.24 | 103.8 |
| 0.1011 | 12.75 | 0.0011（约0.5%的氟） | 13.10 | 102.7 |
| 0.1008 | 12.75 | 0.0012（约0.5%的氟） | 13.08 | 102.6 |

试验结果表明：使用硫酸铅基准物质或者是镍精矿加入不同含量的氟，氟含量约0.5%或1%，硫含量约10%时，燃烧-中和滴定法测得回收率在102.6%~105.6%之间，氟对硫的测定存在干扰。

进一步研究不同含量的氟对硫含量10%时的干扰程度：

称取8g碳酸钠和2g氟化钠，在玛瑙研钵中研磨至粉末状，混匀，配制成氟化钠的混合物（其中碳酸钠不干扰硫的测定）。考察不同含量的氟对硫测定结果的影响，见表4。

表4 不同含量氟干扰实验测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸铅g | 含硫量% | 加入氟化钠g | 硫测得量% | 回收率% |
| 0.0997 | 10.57 | 0.0056（0.50%的氟） | 10.90 | 103.1 |
| 0.1001 | 10.57 | 0.0055（0.50%的氟） | 10.81 | 102.3 |
| 0.1005 | 10.57 | 0.0033（0.30%的氟） | 10.63 | 100.5 |
| 0.1002 | 10.57 | 0.0033（0.30%的氟） | 10.57 | 100.0 |
| 0.1003 | 10.57 | 0.0011（0.10%的氟） | 10.65 | 100.7 |
| 0.0998 | 10.57 | 0.0011（0.10%的氟） | 10.61 | 100.4 |

试验结果表明：氟含量约0.30%，硫含量约10%是，氟对硫的测定基本没有影响。

在GB/T 5195.5-2017《萤石 总硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法》中，采用碘酸钾滴定法测定硫（测定范围0.010%~1.00%），可以避免中和滴定法中氟对硫测定的影响；采用高频红外碳硫仪测定硫，利用二氧化硫对特征红外线具有选择性吸收，同样可以实现硫的测定避免氟的干扰影响。

综上，解决本标准中氟的干扰问题，有以下两个结论可供参考：

1. 在本标准燃烧-中和滴定法中加入限制性条件，适用于氟含量小于0.3%的镍精矿中硫的测定，同时建立方法2：碳硫仪法测定硫。
2. 将本标准的中和滴定法改为碘酸钾滴定法同时进行部分条件实验验证。.

3.4.2发函征求意见阶段

共发征求意见函11份，其中科研院所7份，占比63%，生产企业4份，占比36%，大学院校1份，占比10%，回函11份，回函有意见或建议的单位5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》。

3.5审查阶段

1. **标准编制原则**

本标准是根据GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。编制本标准的目的是以能满足粗银中钯含量的准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。**三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析**

1含量范围确定及使用检测手段确定

由于镍精矿是硫化铜镍矿或硫化镍矿经选矿所得，其硫含量基本在10% 以上，大多数在20%~30%之间，个别产地的大于30%，因此，根据对生产及冶炼企业调研的不同镍精矿中硫的含量结果，确定本标准测定硫含量范围：10%~40%。

查阅相关文献资料，国内外对常量硫含量的分析方法一般采用重量法、燃烧中和滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法等进行测定，其中重量法流程长、光谱法适用于金属样品，燃烧中和滴定法可直接固体进样、无需用酸或碱分解样品，将试料与助熔剂在高温条件下燃烧，使硫转换成二氧化硫，经吸收液吸收转化为硫酸后，采用中和滴定法测得硫的含量，适用于高含量硫的测定，方法使用的设备简单（管式燃烧炉）、操作方便、结果准确，在很多单位都有应用，方法具有很好的可行性。

2称样量的选择

在燃烧-中和滴定法中，称样量会对燃烧效果产生影响，选取1号、2号和5号镍精矿样品，考察了在相同的实验条件下，不同称样量对测定结果的影响，分别称0.08g、0.10g、0.12g、0.14g（精确至0.0001g）样品，进行试验，测定结果见表1。

表1 称样量对测定结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量 | 0.08g | 0.10g | 0.12g | 0.14g |
| 1号 | 12.71% | 12.81% | 12.76% | 12.74% |
| 2号 | 16.66% | 16.60% | 16.72% | 16.63% |
| 5号 | 32.65% | 32.73% | 32.55% | 32.61% |

实验结果表明：称样量从0.08g~0.14g，测定结果基本一致，但是随着称样量的增加，燃烧滴定时间增加；同时为保证低含量的硫滴定时有较大的滴定体积且高含量的硫滴定时不回管，减少滴定误差，综合考虑选择称样量为0.10g。

3 燃烧温度的选择

燃烧温度也是影响燃烧效果及结果测定的重要因素，选取1号、3号和5号镍精矿样品，考察了在相同的实验条件下，不同的燃烧温度对测定结果的影响，测定结果见表2。

表2 燃烧温度对测定结果的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 称样量 | 1150℃ | 1200℃ | 1250℃ | 1300℃ |
| 1号 | 12.75% | 12.83% | 12.70% | 12.82% |
| 3号 | 23.26% | 23.14% | 23.30% | 23.27% |
| 5号 | 32.74% | 32.68% | 32.58% | 32.71% |

实验结果表明：燃烧温度从1150℃~1300℃，测定结果基本一致，但是炉温越高升温时间越长且管式燃烧炉损耗越大，为保证样品充分燃烧综合考虑选择燃烧温度为1200℃~1250℃。

4 共存元素干扰试验

镍精矿中主要共存元素有镍、铜、镁、锌、铅、及少量的镉、砷、氟、碳等元素，其中，各元素大概含量镍（2%~20%）、铜（0.5%~6%）、镁（1%~9%）、锌（0.02%~2%）、铅（0.02%~5%）、镉（0.01%~1%）、砷（0.02%~1%）、碳（≤1%）、氟（0.01%~1%）等，可能存在干扰的元素包括高含量的镍（20%）以及砷、碳、氟等在燃烧中能够挥发影响反应的元素。

4.1 镍的干扰

使用硫酸铅基准物质，考察了镍含量为20%，硫含量分别为10%、25%、40%时（以镍精矿称样量0.1g计），镍基体对硫测定的影响，测定结果见表3。

表3 镍基体干扰实验测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸铅g | 含硫量mg | 加入镍粉g | 硫测得量mg | 回收率% |
| 0.1000 | 10.57 | 0.0200 | 10.52 | 99.5 |
| 0.2501 | 26.44 | 0.0200 | 26.64 | 100.8 |
| 0.4002 | 42.31 | 0.0200 | 42.14 | 99.6 |

实验结果表明：镍含量约20%，硫含量分别约10%、25%、40%时，回收率在99.5%~100.8%之间，镍对硫的测定基本没有干扰。

4.2 砷的干扰

镍精矿中砷含量范围大概在0.02%~1.00%，使用硫酸铅基准物质和铅精矿标准样品（BY0111-1，As标值1.27%，S标值1.13%），考察了硫含量分别约10%、25%、40%时（以镍精矿称样量0.1g计），加入约1%的砷，砷对硫测定的影响，测定结果见表4。

表4 砷干扰实验测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸铅g | 含硫量mg | 加入铅精矿  标样量g | 硫测得量（已扣铅精矿标样中硫量）mg | 回收率% |
| 0.1001 | 10.58 | 0.1000 | 10.69 | 101.0 |
| 0.2500 | 26.43 | 0.1000 | 26.77 | 101.3 |
| 0.4001 | 42.29 | 0.1000 | 42.09 | 99.1 |

实验结果表明：砷含量约1%时，硫含量分别约10%、25%、40%时，回收率在99.1%~101.3%，砷对硫的测定基本没有干扰。

4.3 碳的干扰

1~5号镍精矿样品中碳的含量约0.3%~1.0%，使用硫酸铅基准物质和无水碳酸钠（含碳11.3%），考察了硫含量分别约10%、25%、40%时（以镍精矿称样量0.1g计），加入约1%的碳，碳对硫测定的影响，测定结果见表5。

表5 碳干扰实验测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸铅g | 含硫量mg | 加入无水碳酸钠g | 硫测得量mg | 回收率% |
| 0.1002 | 10.59 | 0.0100 | 10.75 | 101.5 |
| 0.2502 | 26.45 | 0.0100 | 26.23 | 99.2 |
| 0.4001 | 42.29 | 0.0100 | 42.46 | 100.4 |

实验结果表明：碳含量约1%时，硫含量分别约10%、25%、40%时，回收率在99.2%~101.5%，碳对硫的测定基本没有干扰。

4.4 氟的干扰

镍精矿中氟含量范围大概在0.01%~1.00%，使用硫酸铅基准物质和氟化钠（含氟45.2%），考察了硫含量分别约10%、25%、40%时（以镍精矿称样量0.1g计），加入约1%的氟，氟对硫测定的影响，测定结果见表6。

表6 氟干扰实验测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸铅g | 含硫量mg | 加入氟化钠g | 硫测得量mg | 回收率% |
| 0.1000 | 10.57 | 0.0020 | 10.75 | 101.7 |
| 0.2501 | 26.44 | 0.0020 | 26.80 | 101.3 |
| 0.4000 | 42.29 | 0.0020 | 42.63 | 100.8 |

实验结果表明：氟含量约1%时，硫含量分别约10%、25%、40%时，回收率在100.8%~101.7%，1%的氟使硫的测定结果略偏高。

5 重复性和再现性

镍精矿中硫含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见《实验数据及处理》。重复性、再现性计算结果见表7。为了确定《镍精矿化学分析方法 第8部分 硫含量的测定 火燃烧-中和滴定法》测定方法的重复性和再现性，12个实验室对5个镍精矿样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，ITD）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。镍精矿中硫含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程及结果见附件2。

表7 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wS* /% | 12.73 | 16.62 | 23.21 | 28.99 | 32.58 |
| *r* /(%) | 0.24 | 0.29 | 0.27 | 0.42 | 0.38 |
| *wS* /% | 12.73 | 16.62 | 23.21 | 28.99 | 32.58 |
| *R* /(%) | 0.29 | 0.32 | 0.37 | 0.50 | 0.49 |

6 样品加标回收率

选取1号、3号和5号镍精矿样品进行了加标回收试验，试验结果见表8。

表8 回收率试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素及样品 | | 称样量/g | 含量/mg | 加入硫酸铅g | 加入量/mg | 测得量/mg | 回收率/% |
| S | 1 | 0.1000 | 12.76 | 0.1002 | 10.59 | 23.50 | 101.4 |
| 3 | 0.1000 | 23.23 | 0.2501 | 26.44 | 49.42 | 99.1 |
| 5 | 0.1000 | 32.59 | 0.3000 | 31.72 | 64.59 | 100.9 |

实验结果表明，硫的加标回收率在99.1%~101.4%，回收率较好。

7 数据处理汇总

原始数据及检验（2023年共12家）

| 实验室编号 | 实验室单位名称 |
| --- | --- |
| 1 | 北矿检测技术股份有限公司 |
| 2 | 金川集团股份有限公司 |
| 3 | 大冶有色设计研究院有限公司 |
| 4 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 5 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 6 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| 7 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |
| 8 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |
| 9 | 金隆铜业有限公司 |
| 10 | 福建紫金铜业有限公司 |
| 11 | 中国检验认证集团广西有限公司 |
| 12 | 郴州市产商品质量监督检验所 |

7.1、各实验室原始数据及实验室内数据的格拉布斯检验。

汇总了各实验室试验的原始数据，在柯克伦检验之前，为防止一个实验室内较高的变异来自某个测试结果，对各实验室内每个水平的的数据进行格拉布斯检验，结果见表1-1。

表1-1 各实验室原始数据及实验室内数据的格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室1 | S3 | | | | | | | | | 实验室2 | S3 | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | 样品编号 | 1 | | 2 | | | 3 | | 4 | | | 5 | |
| 样品测定  结果，% | 12.75 | | 16.68 | | 23.14 | | 28.78 | | 32.74 | 样品测定结果，% | 12.85 | | 16.63 | | | 23.07 | | 29.18 | | | 32.65 | |
| 12.83 | | 16.71 | | 23.36 | | 28.92 | | 32.67 | 12.83 | | 16.53 | | | 23.16 | | 29.11 | | | 32.65 | |
| 12.70 | | 16.59 | | 23.05 | | 29.24 | | 32.46 | 12.71\* | | 16.77 | | | 23.14 | | 29.22 | | | 32.84 | |
| 12.72 | | 16.45 | | 23.26 | | 29.13 | | 32.39 | 12.81 | | 16.53 | | | 23.16 | | 29.22 | | | 32.84 | |
| 12.87 | | 16.75 | | 23.44 | | 28.85 | | 32.56 | 12.81 | | 16.71 | | | 23.05 | | 29.22 | | | 32.79 | |
| 12.81 | | 16.54 | | 23.17 | | 29.06 | | 32.87 | 12.81 | | 16.72 | | | 23.07 | | 29.27 | | | 32.79 | |
| 12.62 | | 16.69 | | 23.22 | | 28.95 | | 32.47 | 12.79 | | 16.87 | | | 23.07 | | 29.24 | | | 32.77 | |
| 平均值/% | 12.76 | | 16.63 | | 23.23 | | 28.99 | | 32.59 | 平均值/% | 12.80 | | 16.68 | | | 23.10 | | 29.21 | | | 32.76 | |
| s/% | 0.086 | | 0.107 | | 0.133 | | 0.162 | | 0.173 | s/% | 0.045 | | 0.125 | | | 0.048 | | 0.051 | | | 0.081 | |
| RSD/% | 0.67 | | 0.64 | | 0.57 | | 0.56 | | 0.53 | RSD/% | 0.35 | | 0.75 | | | 0.21 | | 0.18 | | | 0.25 | |
| 最小值 | 12.62 | | 16.45 | | 23.05 | | 28.78 | | 32.39 | 最小值 | 12.71 | | 16.53 | | | 23.05 | | 29.11 | | | 32.65 | |
| 最大值 | 12.87 | | 16.75 | | 23.44 | | 29.24 | | 32.87 | 最大值 | 12.85 | | 16.87 | | | 23.16 | | 29.27 | | | 32.84 | |
| Gmin | 1.595 | | 1.679 | | 1.387 | | 1.297 | | 1.182 | Gmin | 2.054 | | 1.197 | | | 1.096 | | 1.928 | | | 1.384 | |
| Gmax | 1.313 | | 1.119 | | 1.548 | | 1.545 | | 1.595 | Gmax | 1.091 | | 1.516 | | | 1.185 | | 1.201 | | | 0.976 | |
| 实验室3 | S3 | | | | | | | | | 实验室4 | S | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | 样品编号 | 1 | | | 2 | | | 3 | | 4 | 5 | | |
| 样品测定  结果，% | 12.66 | | 16.53 | | 23.11 | | 29.17 | | 32.49 | 样品测定结果，% | 12.65 | | | 16.63 | | | 23.24 | | 28.85 | 32.50 | | |
| 12.59 | | 16.57 | | 23.08 | | 29.16 | | 32.63 | 12.84 | | | 16.68 | | | 23.09 | | 28.96 | 32.78 | | |
| 12.71 | | 16.55 | | 23.24 | | 29.03 | | 32.57 | 12.72 | | | 16.52 | | | 23.37 | | 29.06 | 32.64 | | |
| 12.76 | | 16.61 | | 23.20 | | 28.85 | | 32.69 | 12.87 | | | 16.75 | | | 23.44 | | 28.78 | 32.42 | | |
| 12.63 | | 16.46 | | 23.29 | | 29.18 | | 32.68 | 12.69 | | | 16.68 | | | 23.28 | | 28.89 | 32.50 | | |
| 12.81 | | 16.49 | | 23.24 | | 28.99 | | 32.48 | 12.8 | | | 16.77 | | | 23.28 | | 29.17 | 32.51 | | |
| 12.84 | | 16.52 | | 23.17 | | 28.76 | | 32.54 | 12.84 | | | 16.69 | | | 23.34 | | 28.89 | 32.38 | | |
| 平均值/% | 12.71 | | 16.53 | | 23.19 | | 29.02 | | 32.58 | 平均值/% | 12.77 | | | 16.68 | | | 23.29 | | 28.94 | 32.53 | | |
| s/% | 0.094 | | 0.050 | | 0.075 | | 0.166 | | 0.086 | s/% | 0.086 | | | 0.083 | | | 0.111 | | 0.133 | 0.136 | | |
| RSD/% | 0.74 | | 0.30 | | 0.32 | | 0.57 | | 0.26 | RSD/% | 0.67 | | | 0.50 | | | 0.48 | | 0.46 | 0.42 | | |
| 最小值 | 12.59 | | 16.46 | | 23.08 | | 28.76 | | 32.48 | 最小值 | 12.65 | | | 16.52 | | | 23.09 | | 28.78 | 32.38 | | |
| 最大值 | 12.84 | | 16.61 | | 23.29 | | 29.18 | | 32.69 | 最大值 | 12.87 | | | 16.77 | | | 23.44 | | 29.17 | 32.78 | | |
| Gmin | 1.328 | | 1.460 | | 1.461 | | 1.567 | | 1.196 | Gmin | 1.426 | | | 1.876 | | | 1.800 | | 1.232 | 1.123 | | |
| Gmax | 1.343 | | 1.546 | | 1.328 | | 0.964 | | 1.246 | Gmax | 1.145 | | | 1.150 | | | 1.350 | | 1.698 | 1.813 | | |
| 实验室5 | S3 | | | | | | | | | 实验室6 | S | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 样品编号 | 1 | | 2 | | | 3 | | 4 | | | 5 | |
| 样品测定  结果，% | 12.59 | 16.55 | | 23.31 | | 28.74 | | 32.68 | | 样品测定结果，% | 12.56 | | 16.53 | | | 23.18 | | 28.84 | | | 32.33 | |
| 12.68 | 16.51 | | 23.34 | | 28.8 | | 32.67 | | 12.61 | | 16.49 | | | 23.05 | | 29.08 | | | 32.49 | |
| 12.71 | 16.52 | | 23.27 | | 28.87 | | 32.71 | | 12.78 | | 16.61 | | | 23.01 | | 28.79 | | | 32.31 | |
| 12.77 | 16.60 | | 23.22 | | 28.93 | | 32.46 | | 12.89 | | 16.57 | | | 23.15 | | 29.12 | | | 32.51 | |
| 12.67 | 16.69 | | 23.42 | | 29.16 | | 32.47 | | 12.74 | | 16.68 | | | 23.25 | | 28.88 | | | 32.43 | |
| 12.64 | 16.31 | | 23.13 | | 28.81 | | 32.45 | | 12.72 | | 16.51 | | | 23.17 | | 29.05 | | | 32.32 | |
| 12.58 | 16.64 | | 23.31 | | 28.90 | | 32.27 | | 12.88 | | 16.67 | | | 23.31 | | 28.91 | | | 32.48 | |
| 平均值/% | 12.66 | 16.55 | | 23.29 | | 28.89 | | 32.53 | | 平均值/% | 12.74 | | 16.58 | | | 23.16 | | 28.95 | | | 32.41 | |
| s/% | 0.067 | 0.123 | | 0.092 | | 0.137 | | 0.162 | | s/% | 0.125 | | 0.076 | | | 0.105 | | 0.129 | | | 0.088 | |
| RSD/% | 0.53 | 0.74 | | 0.40 | | 0.47 | | 0.50 | | RSD/% | 0.98 | | 0.46 | | | 0.45 | | 0.45 | | | 0.27 | |
| 最小值 | 12.58 | 16.31 | | 23.13 | | 28.74 | | 32.27 | | 最小值 | 12.56 | | 16.49 | | | 23.01 | | 28.79 | | | 32.31 | |
| 最大值 | 12.77 | 16.69 | | 23.42 | | 29.16 | | 32.71 | | 最大值 | 12.89 | | 16.68 | | | 23.31 | | 29.12 | | | 32.51 | |
| Gmin | 1.241 | 1.923 | | 1.689 | | 1.077 | | 1.607 | | Gmin | 1.443 | | 1.185 | | | 1.432 | | 1.262 | | | 1.140 | |
| Gmax | 1.605 | 1.177 | | 1.457 | | 1.998 | | 1.113 | | Gmax | 1.202 | | 1.317 | | | 1.432 | | 1.295 | | | 1.140 | |
| 实验室7 | S | | | | | | | | | 实验室8 | S | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | 样品编号 | 1 | | 2 | | | 3 | | 4 | | | 5 | |
| 样品测定  结果，% | 12.78 | | 16.65 | | 23.26 | | 29.14 | | 32.41 | 样品测定结果，% | 12.48 | | 16.58 | | | 23.06 | | 28.44 | | | 32.35 | |
| 12.84 | | 16.75 | | 23.36 | | 29.08 | | 32.45 | 12.65 | | 16.41 | | | 23.03 | | 28.48 | | | 32.40 | |
| 12.66 | | 16.66 | | 23.30 | | 29.04 | | 32.65 | 12.57 | | 16.64 | | | 22.69\*\* | | 28.81 | | | 32.35 | |
| 12.76 | | 16.77 | | 23.27 | | 28.90 | | 32.48 | 12.55 | | 16.60 | | | 23.03 | | 28.54 | | | 32.55 | |
| 12.87 | | 16.60 | | 23.28 | | 28.84 | | 32.40 | 12.60 | | 16.55 | | | 23.00 | | 28.39 | | | 32.65 | |
| 12.82 | | 16.55 | | 23.39 | | 29.01 | | 32.52 | 12.70 | | 16.48 | | | 23.13 | | 28.82 | | | 32.55 | |
| 12.82 | | 16.65 | | 23.38 | | 28.82 | | 32.35 | 12.63 | | 16.75 | | | 23.07 | | 28.41 | | | 32.49 | |
| 平均值/% | 12.79 | | 16.66 | | 23.32 | | 28.98 | | 32.47 | 平均值/% | 12.60 | | 16.57 | | | 23.00 | | 28.56 | | | 32.48 | |
| s/% | 0.069 | | 0.078 | | 0.055 | | 0.124 | | 0.098 | s/% | 0.072 | | 0.110 | | | 0.143 | | 0.184 | | | 0.115 | |
| RSD/% | 0.54 | | 0.47 | | 0.24 | | 0.43 | | 0.30 | RSD/% | 0.57 | | 0.66 | | | 0.62 | | 0.64 | | | 0.35 | |
| 最小值 | 12.66 | | 16.55 | | 23.26 | | 28.82 | | 32.35 | 最小值 | 12.48 | | 16.41 | | | 22.69 | | 28.39 | | | 32.35 | |
| 最大值 | 12.87 | | 16.77 | | 23.39 | | 29.14 | | 32.65 | 最大值 | 12.7 | | 16.75 | | | 23.13 | | 28.82 | | | 32.65 | |
| Gmin | 1.926 | | 1.437 | | 1.089 | | 1.260 | | 1.175 | Gmin | 1.626 | | 1.483 | | | 2.173 | | 0.902 | | | 1.108 | |
| Gmax | 1.118 | | 1.400 | | 1.271 | | 1.330 | | 1.872 | Gmax | 1.428 | | 1.613 | | | 0.897 | | 1.438 | | | 1.507 | |
| 实验室9 | S | | | | | | | | | 实验室10 | S | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | 样品编号 | 1 | 2 | | | 3 | | | 4 | | | | 5 |
| 样品测定  结果，% | 12.32 | | 16.28 | | 22.64 | | 28.31 | | 31.43 | 样品测定结果，% | 12.63 | 16.55 | | | 23.12 | | | 28.87 | | | | 32.39 |
| 12.23 | | 16.29 | | 22.60 | | 28.23 | | 31.47 | 12.84 | 16.73 | | | 23.09 | | | 29.26 | | | | 32.76 |
| 12.35 | | 16.14 | | 22.53 | | 28.14 | | 31.52 | 12.78 | 16.66 | | | 23.29 | | | 29.10 | | | | 32.54 |
| 12.24 | | 16.17 | | 22.66 | | 28.42 | | 31.48 | 12.68 | 16.69 | | | 23.39 | | | 28.96 | | | | 32.66 |
| 12.26 | | 16.11 | | 22.55 | | 28.28 | | 31.59 | 12.85 | 16.75 | | | 23.24 | | | 28.84 | | | | 32.88 |
| 12.33 | | 16.13 | | 22.67 | | 28.35 | | 31.56 | 12.74 | 16.46 | | | 23.42 | | | 29.30 | | | | 32.72 |
|  | |  | |  | |  | |  | 12.68 | 16.58 | | | 23.19 | | | 29.17 | | | | 32.52 |
| 平均值/% | 12.29 | | 16.19 | | 22.61 | | 28.29 | | 31.51 | 平均值/% | 12.74 | 16.63 | | | 23.25 | | | 29.07 | | | | 32.64 |
| s/% | 0.051 | | 0.079 | | 0.058 | | 0.097 | | 0.060 | s/% | 0.085 | 0.105 | | | 0.127 | | | 0.185 | | | | 0.166 |
| RSD/% | 0.42 | | 0.49 | | 0.26 | | 0.34 | | 0.19 | RSD/% | 0.66 | 0.63 | | | 0.54 | | | 0.64 | | | | 0.51 |
| 最小值 | 12.23 | | 16.11 | | 22.53 | | 28.14 | | 31.43 | 最小值 | 12.63 | 16.46 | | | 23.09 | | | 28.84 | | | | 32.39 |
| 最大值 | 12.35 | | 16.29 | | 22.67 | | 28.42 | | 31.59 | 最大值 | 12.85 | 16.75 | | | 23.42 | | | 29.3 | | | | 32.88 |
| Gmin | 1.140 | | 0.975 | | 1.340 | | 1.529 | | 1.310 | Gmin | 1.334 | 1.626 | | | 1.252 | | | 1.252 | | | | 1.496 |
| Gmax | 1.206 | | 1.314 | | 1.055 | | 1.357 | | 1.366 | Gmax | 1.266 | 1.125 | | | 1.353 | | | 1.237 | | | | 1.453 |
| 实验室11 | S | | | | | | | | | 实验室12 | S | | | | | | | | | | | |
| 样品编号 | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | 样品编号 | 1 | | 2 | | | 3 | | 4 | | | 5 | |
| 样品测定  结果，% | 12.62 | | 16.65 | | 22.98 | | 29.12 | | 32.48 | 样品测定结果，% | 13.06 | | 16.85 | | | 23.80 | | 29.59 | | | 32.98 | |
| 12.67 | | 16.74 | | 22.86 | | 28.86 | | 32.62 | 13.09 | | 17.16 | | | 23.55 | | 28.88 | | | 32.79 | |
| 12.68 | | 16.72 | | 22.82 | | 28.79 | | 32.78 | 12.89 | | 16.92 | | | 23.69 | | 29.56 | | | 32.77 | |
| 12.77 | | 16.58 | | 23.44 | | 28.72 | | 32.65 | 12.95 | | 16.96 | | | 23.76 | | 29.25 | | | 32.48 | |
| 12.69 | | 16.78 | | 23.26 | | 28.99 | | 32.48 | 12.92 | | 16.81 | | | 23.65 | | 29.52 | | | 32.75 | |
| 12.78 | | 16.46 | | 23.44 | | 28.75 | | 32.58 | 12.93 | | 16.93 | | | 23.45 | | 29.38 | | | 32.50 | |
| 12.80 | | 16.58 | | 23.35 | | 29.05 | | 32.75 | 12.94 | | 16.95 | | | 23.68 | | 29.41 | | | 32.84 | |
| 平均值/% | 12.72 | | 16.64 | | 23.16 | | 28.90 | | 32.62 | 平均值/% | 12.97 | | 16.94 | | | 23.65 | | 29.37 | | | 32.73 | |
| s/% | 0.068 | | 0.112 | | 0.271 | | 0.157 | | 0.118 | s/% | 0.076 | | 0.111 | | | 0.120 | | 0.246 | | | 0.181 | |
| RSD/% | 0.53 | | 0.67 | | 1.17 | | 0.54 | | 0.36 | RSD/% | 0.58 | | 0.66 | | | 0.51 | | 0.84 | | | 0.55 | |
| 最小值 | 12.62 | | 16.46 | | 22.82 | | 28.72 | | 32.48 | 最小值 | 12.89 | | 16.81 | | | 23.45 | | 28.88 | | | 32.48 | |
| 最大值 | 12.8 | | 16.78 | | 23.44 | | 29.12 | | 32.78 | 最大值 | 13.09 | | 17.16 | | | 23.8 | | 29.59 | | | 32.98 | |
| Gmin | 1.417 | | 1.642 | | 1.270 | | 1.130 | | 1.182 | Gmin | 1.039 | | 1.167 | | | 1.697 | | 1.992 | | | 1.385 | |
| Gmax | 1.248 | | 1.209 | | 1.017 | | 1.421 | | 1.351 | Gmax | 1.606 | | 1.976 | | | 1.210 | | 0.894 | | | 1.385 | |

查表，（n=7，G(0.95,7)=2.020，G(0.99,7)=2.139），

实验室2水平1的Gmin=2.054，大于5%临界值2.020，小于1%临界值2.139，其对应的12.71%为歧离值，用“\*”标出，予以保留参加后续检验。

实验室8水平3的Gmin=2.173，大于1%临界值2.139，其对应的22.69%为离群值，用“\*\*”标出，予以舍去。舍去后对组内再次进行格拉布斯检验，Gmin=1.187，Gmax=1.703，小于5%临界值1.938，满足要求。

7.2 曼德尔h-k检验。

各家实验室各水平硫的单元平均值统计，单位为%，见表2-1。

2-1 硫的单元平均值统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 12.76 | 16.63 | 23.23 | 28.99 | 32.59 |
| 2 | 12.80 | 16.68 | 23.10 | 29.21 | 32.76 |
| 3 | 12.71 | 16.53 | 23.19 | 29.02 | 32.58 |
| 4 | 12.77 | 16.68 | 23.29 | 28.94 | 32.53 |
| 5 | 12.66 | 16.55 | 23.29 | 28.89 | 32.53 |
| 6 | 12.74 | 16.58 | 23.16 | 28.95 | 32.41 |
| 7 | 12.79 | 16.66 | 23.32 | 28.98 | 32.47 |
| 8 | 12.60 | 16.57 | 23.05 | 28.56 | 32.48 |
| 9 | 12.30 | 16.20 | 22.61 | 28.29 | 31.52 |
| 10 | 12.74 | 16.63 | 23.25 | 29.07 | 32.64 |
| 11 | 12.72 | 16.64 | 23.16 | 28.90 | 32.62 |
| 12 | 12.97 | 16.94 | 23.65 | 29.37 | 32.73 |

对各实验室提供的硫数据进行曼德尔h-k检验，检验结果分别见表2-2。

表2-2 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.30 | 0.14 | 0.16 | 0.21 | 0.32 |
| 2 | 0.55 | 0.44 | -0.39 | 1.00 | 0.84 |
| 3 | -0.02 | -0.47 | -0.01 | 0.32 | 0.28 |
| 4 | 0.36 | 0.44 | 0.41 | 0.03 | 0.13 |
| 5 | -0.34 | -0.35 | 0.41 | -0.15 | 0.13 |
| 6 | 0.17 | -0.17 | -0.13 | 0.07 | -0.24 |
| 7 | 0.49 | 0.32 | 0.54 | 0.18 | -0.06 |
| 8 | -0.72 | -0.23 | -0.60 | -1.33 | -0.03 |
| 9 | -2.63\*\* | -2.45\*\* | -2.45\*\* | -2.30\*\* | -3.01\*\* |
| 10 | 0.17 | 0.14 | 0.25 | 0.50 | 0.47 |
| 11 | 0.04 | 0.20 | -0.13 | -0.11 | 0.41 |
| 12 | 1.63 | 2.00\* | 1.93\* | 1.57 | 0.75 |
| h临界值：p=12，显著性水平为5%时h=1.83，显著性水平1%时h=2.25 | | | | | |

实验室9的水平1到水平5的h值均大于1%时h=2.25，离群，予以舍去。实验室12水平2和水平3大于舍去后5%时h=1.83，小于1%时h=2.25，为歧离值予以保留。剔除离群值后继续进行曼德尔h-k检验，见表2-3。

表2-3 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.10 | -0.13 | -0.09 | 0.00 | 0.13 |
| 2 | 0.53 | 0.32 | -0.91 | 1.09 | 1.70 |
| 3 | -0.44 | -1.04 | -0.34 | 0.15 | 0.03 |
| 4 | 0.21 | 0.32 | 0.29 | -0.24 | -0.43 |
| 5 | -0.98 | -0.86 | 0.29 | -0.49 | -0.43 |
| 6 | -0.12 | -0.58 | -0.53 | -0.19 | -1.54 |
| 7 | 0.42 | 0.14 | 0.48 | -0.05 | -0.99 |
| 8 | -1.62 | -0.67 | -1.23 | -2.13\* | -0.89 |
| 10 | -0.12 | -0.13 | 0.03 | 0.40 | 0.59 |
| 11 | -0.33 | -0.04 | -0.53 | -0.44 | 0.41 |
| 12 | 2.36\*\* | 2.67\*\* | 2.56\*\* | 1.89\* | 1.43 |
| h临界值：p=11，显著性水平为5%时h=1.82，显著性水平1%时h=2.22 | | | | | |

实验室12的水平1到水平3同样均离群，予以舍去，剔除后数据继续进行曼德尔h-k检验，见表2-4。

表2-4 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.51 | 0.28 | 0.30 | 0.00 | 0.13 |
| 2 | 1.16 | 1.20 | -1.18 | 1.09 | 1.70 |
| 3 | -0.31 | -1.57 | -0.16 | 0.15 | 0.03 |
| 4 | 0.67 | 1.20 | 0.98 | -0.24 | -0.43 |
| 5 | -1.13 | -1.20 | 0.98 | -0.49 | -0.43 |
| 6 | 0.18 | -0.65 | -0.50 | -0.19 | -1.54 |
| 7 | 1.00 | 0.83 | 1.32 | -0.05 | -0.99 |
| 8 | -2.11\* | -0.83 | -1.75 | -2.13\* | -0.89 |
|  |  |  |  |  |  |
| 10 | 0.18 | 0.28 | 0.52 | 0.40 | 0.59 |
| 11 | -0.15 | 0.46 | -0.50 | -0.44 | 0.41 |
| 12 |  |  |  | 1.89\* | 1.43 |
| h临界值：p=10，显著性水平为5%时h=1.80，显著性水平1%时h=2.18 | | | | | |

实验室8的水平4，实验室12的水平4，在1.80和2.18之间，为歧离值，调查分析相对标准偏差也较大，影响r和R计算，舍去。。

各家实验室硫含量标准偏差的统计，见表2-5。

表2-5 硫含量的标准偏差统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.086 | 0.107 | 0.133 | 0.162 | 0.173 |
| 2 | 0.045 | 0.125 | 0.048 | 0.051 | 0.081 |
| 3 | 0.094 | 0.05 | 0.075 | 0.166 | 0.086 |
| 4 | 0.086 | 0.083 | 0.111 | 0.133 | 0.136 |
| 5 | 0.067 | 0.123 | 0.092 | 0.137 | 0.162 |
| 6 | 0.125 | 0.076 | 0.105 | 0.129 | 0.088 |
| 7 | 0.069 | 0.078 | 0.055 | 0.124 | 0.098 |
| 8 | 0.072 | 0.11 | 0.045 | 0.184 | 0.115 |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 | 0.085 | 0.105 | 0.127 | 0.185 | 0.166 |
| 11 | 0.068 | 0.112 | 0.271 | 0.157 | 0.118 |
| 12 |  |  |  | 0.246 | 0.181 |

表2-6 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 1.1461 | 1.1773 | 1.1815 | 1.0641 | 1.3632 |
| 2 | 0.5997 | 1.3754 | 0.4264 | 0.3350 | 0.6382 |
| 3 | 1.2528 | 0.5501 | 0.6663 | 1.0904 | 0.6776 |
| 4 | 1.1461 | 0.9132 | 0.9861 | 0.8736 | 1.0716 |
| 5 | 0.8929 | 1.3534 | 0.8173 | 0.8999 | 1.2765 |
| 6 | 1.6659 | 0.8362 | 0.9328 | 0.8473 | 0.6934 |
| 7 | 0.9196 | 0.8582 | 0.4886 | 0.8145 | 0.7722 |
| 8 | 0.9596 | 1.2103 | 0.3998 | 1.2086 | 0.9061 |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 | 1.1328 | 1.1553 | 1.1282 | 1.2152 | 1.3080 |
| 11 | 0.9063 | 1.2323 | 2.4075\*\* | 1.0312 | 0.9298 |
| 12 |  |  |  | 1.6161 | 1.4227 |
| k临界值：p=12，n=7，显著性水平为5%时k=1.42，显著性水平1%时k=1.62 | | | | | |

实验室11水平3为离群值，舍去。

7.3 科克伦检验。

12家实验室提供的精密度数据重复次数为7次，剔除离群值后，计算各实验室各水平的标准偏差，进行科克伦检验，结果见表3-1。

表3-1柯克伦检验结果

| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1 | 0.086 | 0.107 | 0.133 | 0.162 | 0.173 |
| 2 | 0.045 | 0.125 | 0.048 | 0.051 | 0.081 |
| 3 | 0.094 | 0.05 | 0.075 | 0.166 | 0.086 |
| 4 | 0.086 | 0.083 | 0.111 | 0.133 | 0.136 |
| 5 | 0.067 | 0.123 | 0.092 | 0.137 | 0.162 |
| 6 | 0.125 | 0.076 | 0.105 | 0.129 | 0.088 |
| 7 | 0.069 | 0.078 | 0.055 | 0.124 | 0.098 |
| 8 | 0.072 | 0.11 | 0.045 | 0.184 | 0.115 |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 | 0.085 | 0.105 | 0.127 | 0.185 | 0.166 |
| 11 | 0.068 | 0.112 |  | 0.157 | 0.118 |
| 12 |  |  |  | 0.246 | 0.181 |
| 标准偏差最大值Smax | | 0.125 | 0.125 | 0.133 | 0.246 | 0.181 |
| Smax平方 | | 0.0156 | 0.0156 | 0.0177 | 0.0605 | 0.0328 |
| 各实验室标准偏差平方和 | | 0.0676 | 0.0991 | 0.0786 | 0.2781 | 0.1934 |
| 柯克伦检验C值 | | 0.231 | 0.158 | 0.225 | 0.218 | 0.169 |

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GB/T 6379.2-2004只提供到n=6时的C临界值，查表，当n=6，p=12，1%临界值0.310；5%临界值0.262；当n=6，p=11，1%临界值0.332；5%临界值0.281；当n=6，p=10，1%临界值0.357；5%临界值0.303；当n=6，p=9，1%临界值0.387；5%临界值0.329。,C值均大于0.262，没有离群值，所有数据参与后续计算。

7.4 实验室间的格拉布斯检验。

将格拉布斯检验应用于单元平均值（单位为质量分数%），见表4-1。

表4-1格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 实验室1 | 12.76 | 16.63 | 23.23 | 28.99 | 32.59 |
| 实验室2 | 12.80 | 16.68 | 23.10 | 29.21 | 32.76 |
| 实验室3 | 12.71 | 16.53 | 23.19 | 29.02 | 32.58 |
| 实验室4 | 12.77 | 16.68 | 23.29 | 28.94 | 32.53 |
| 实验室5 | 12.66 | 16.55 | 23.29 | 28.89 | 32.53 |
| 实验室6 | 12.74 | 16.58 | 23.16 | 28.95 | 32.41 |
| 实验室7 | 12.79 | 16.66 | 23.32 | 28.98 | 32.47 |
| 实验室8 | 12.60 | 16.57 | 23.05 | 28.56 | 32.48 |
| 实验室9 |  |  |  |  |  |
| 实验室10 | 12.74 | 16.63 | 23.25 | 29.07 | 32.64 |
| 实验室11 | 12.72 | 16.64 |  | 28.90 | 32.62 |
| 实验室12 |  |  |  | 29.37 | 32.73 |
| 平均值 | 12.73 | 16.62 | 23.21 | 28.99 | 32.58 |
| 标准偏差 | 0.061 | 0.054 | 0.092 | 0.202 | 0.108 |
| 均值最大值Max | 12.8 | 16.68 | 23.32 | 29.37 | 32.76 |
| 均值最小值Min | 12.6 | 16.53 | 23.05 | 28.56 | 32.41 |
| Gmax | 1.164 | 1.204 | 1.210 | 1.887 | 1.705 |
| Gmin | 2.115 | 1.574 | 1.730 | 2.126 | 1.544 |

查表，当p=12时，1%临界值2.636，5%临界值2.412；当p=11时，1%临界值2.564，5%临界值2.355；当p=10，1%临界值2.482，5%临界值2.290；当p=9时，1%临界值2.387，5%临界值2.215。没有离群值，所有数据参与后续计算。

7.5 Sr、SR、R与r的计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表5-1。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| T1 | 891.03 | 1163.05 | 1439.11 | 1826.65 | 2508.38 |
| T2 | 11342.1553 | 19324.2595 | 33404.2789 | 52963.2467 | 81714.7114 |
| T3 | 70 | 70 | 62 | 63 | 77 |
| T4 | 490 | 490 | 428 | 441 | 539 |
| T5 | 0.4053660 | 0.5947260 | 0.4696170 | 1.1025000 | 1.1606400 |
| sr2 | 0.0069891 | 0.0102539 | 0.0093923 | 0.0216176 | 0.0178560 |
| sL2 | 0.0037134 | 0.0029000 | 0.0080960 | 0.0096443 | 0.0115599 |
| sR2 | 0.0107024 | 0.0131539 | 0.0174883 | 0.0312620 | 0.0294159 |
| sr | 0.0836007 | 0.1012615 | 0.0969141 | 0.1470294 | 0.1336263 |
| sR | 0.1034525 | 0.1146903 | 0.1322435 | 0.1768106 | 0.1715107 |
| 平均值 | 12.73 | 16.62 | 23.21 | 28.99 | 32.58 |
| r | 0.24 | 0.29 | 0.27 | 0.42 | 0.38 |
| R | 0.29 | 0.32 | 0.37 | 0.50 | 0.49 |

**四、标准中涉及到的专利情况**

本标准不涉及相关专利。

1. **预期达到的社会效益**

5.1项目的必要性简述

目前，全球已探明的镍储量约为1.6亿吨，其中硫化矿约占30%，红土镍矿约占70%，红土矿多用于生产镍铁，硫化镍矿由于资源品质好，工艺技术成熟，现约60%的金属镍产量来源于硫化镍矿。镍精矿是硫化镍矿通过选矿方法浮选过滤得到，自2006年以来，随着镍冶炼工艺的进步，镍精矿生产量及进口量逐年增加，现阶段我国的镍消费量约占世界总消费量40%以上，为世界镍消费第一大国。

硫含量是镍精矿的主要定性判断依据，也是下道冶炼工序配料的重点关注指标，主要影响因素有：1、镍精矿无论是采用闪速炉、电炉还是其他方式进行熔炼富集，镍精矿中的硫化物在冶炼过程中发生氧化还原反应释放热量，硫含量的高低决定着释放热量的多少，尤其在闪速炉冶炼工艺中，如果放出的热量足够维持反应过程所需的温度，则反应会自热进行无需外加热源；2、镍精矿的熔炼工序也是一个脱硫的过程，熔炼脱硫率是该工序的一个重要技术经济指标，熔炼脱硫时发生氧化反应所需氧的来源与硫含量的高低相关，在配料中需予以考虑；3、硫化物在熔炼过程中生成大量的二氧化硫，需要对其进行收集用于生产硫酸，即能产生经济效益又能避免污染环境。因此，镍精矿中的硫含量是镍冶炼生产中的一个关键指标。

目前，关于镍精矿的分析方法无国际标准，有色行业标准则包含两个相关系列标准：《镍精矿化学分析方法》YS/T 341.1~.5和《镍精矿、钴硫精矿化学分析方法》YS/T 472-2005，均没有硫含量的分析方法，建立一个行业认可、方法准确可靠的镍精矿中硫含量的测定方法是非常有必要的，该标准的建立不仅可以为生产提供重要的技术指标，还可避免供需双方在镍精矿中硫含量的检验中发生纠纷，有着很好的经济效益和社会效益。

5.2项目的可行性简述

北矿检测技术有限公司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。公司拥有多台高频红外碳硫仪、定硫装置，具备项目研究所需的仪器设备。标准起草人员多次参与有色行业标准的起草、验证等工作，具有丰富的方法研究经验。

本标准的建立对企业在后续生产及市场交易提供有力的指导。本标准在起草、调研中得到了金川集团股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、金隆铜业有限公司、福建紫金铜业有限公司、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等企业的积极响应。

5.3标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

目前国内尚无镍精矿中硫含量测定的化学分析方法，导致贸易有争议时得不到快速的解决，同时也不能及时有效的指导下一步冶炼工艺的生产。本标准的起草制定，采用燃烧中和滴定法测定留的含量，适用于高含量硫的测定，方法使用的设备简单、操作方便、结果准确。，对贸易结算和指导生产具有重要的现实性和必要性。本标准是首次修订，填补了国际、国内镍精矿中硫含量测定标准的空白。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

无

**七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况**

本文件与现行法律、法规、规章相协调、无冲突。标准涉及内容全面、条款详细。标准的格式和表达等方面完全执行现行的国家标准和相关法规，符合GB/T1.1的有关要求。

**八、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

建议该标准作为推荐性行业标准。

**九、贯彻标准的要求和措施建议**

无

**十、废止现行有关标准的建议**

无

**十一、其他应予说明的事项**

本标准首次描述了镍精矿中硫含量的测定方法。本标准在修订过程中，调研了国内多家选矿、冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为镍精矿中硫含量的测定提供依据，有利于企业提高对镍精矿的综合利用，实现资源循环利用及有价金属材料生产。

北矿检测技术股份有限公司

2023年12月