|  |
| --- |
|  |
| 异辛酸亚锡 |
| 编制说明（送审稿） |
| 主编单位:云南锡业矿冶检测中心有限公司2024年5月 |
|  |

**异辛酸亚锡**

**编制说明**

**一、工作简况**

**1.1任务来源**

2021年10月，云南锡业股份有限公司作为牵头单位向有色标准委提交了《行业标准项目建议书》、《立项报告》、《标准草案》电子版资料。

2021年10月25日，云南锡业矿冶检测中心有限公司参加了有色金属年会，并在会上进行立项申报陈述。

2021年11月，云南锡业矿冶检测中心有限公司配合云南锡业股份有限公司对《立项报告》、《标准草案》进行修改，并向有色标委提交纸件及电子版。

2022年11月，工业和信息化部下达了《工业和信息化部2022年第三批标准制修订和外文版项目计划》，计划编号：2022-1294T-YS《异辛酸亚锡》，项目周期24个月。主要起草单位：云南锡业股份有限公司，云南锡业矿冶检测中心有限公司，云南锡业锡化工材料有限责任公司。

2023年3月，在有色标委衡阳会议上确定云南锡业矿冶检测中心有限公司为起草单位，其他单位为验证单位。一验单位：云南锡业锡化工材料有限公司、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、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。二验单位：云南锡业股份有限公司、云南锡业集团（控股）有限责任公司、云南华联锌铟股份有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司）、上海有色金属工业技术监测中心有限公司。工作要求：对异辛酸亚锡技术要求部分进行规范表述，对亚锡含量、总锡含量的分析方法进行验证，密度、粘度、折光率参照有关标准执行，只测数据，不做条件试验，验证单位若有仪器设备再进行检测。时间安排：2023年5月，完成样品的准备；2023年7月，完成实验报告，进行验证；2023年10月，验证单位提交验证报告；2023年11月预审；2024年3月审定。

**1.2主要参加单位和工作成员所做的工作**

主编单位云南锡业矿冶检测中心有限公司隶属云南锡业集团（控股）[有限责任公司](https://baike.baidu.com/item/%E6%9C%89%E9%99%90%E8%B4%A3%E4%BB%BB%E5%85%AC%E5%8F%B8)。云锡控股公司是[云南省人民政府国有资产监督管理委员会](https://baike.baidu.com/item/%E4%BA%91%E5%8D%97%E7%9C%81%E4%BA%BA%E6%B0%91%E6%94%BF%E5%BA%9C%E5%9B%BD%E6%9C%89%E8%B5%84%E4%BA%A7%E7%9B%91%E7%9D%A3%E7%AE%A1%E7%90%86%E5%A7%94%E5%91%98%E4%BC%9A/6065945)直接监管的省属重点国有企业，是世界锡生产企业中产业链最长、最完整的企业，国家520户重点企业之一、云南省重点培育的十大企业集团之一，在世界锡行业中排名第一。经过120多年的发展，云南锡业集团（控股）[有限责任公司](https://baike.baidu.com/item/%E6%9C%89%E9%99%90%E8%B4%A3%E4%BB%BB%E5%85%AC%E5%8F%B8)已发展成拥有40多个全资、控股子公司，成为集[地质勘探](https://baike.baidu.com/item/%E5%9C%B0%E8%B4%A8%E5%8B%98%E6%8E%A2/1673180)、采矿、选矿、冶炼、锡化工、砷化工、锡材深加工、有色金属新材料、机械制造、仓储运输、国际物流、科研设计和产业化开发等为一体的国有特大型有色金属联合企业，成为世界最大的锡生产、加工基地和世界最大的锡化工中心、世界最大的锡材[加工中心](https://baike.baidu.com/item/%E5%8A%A0%E5%B7%A5%E4%B8%AD%E5%BF%83/474705)。

云南锡业矿冶检测中心有限公司，已获得CNAS和CMA认证，经常参与国家标准、行业标准的制修订及分析方法研究工作，起草了《锡化学分析方法》、《锡铅焊料化学分析方法》、《锡精矿化学分析方法》、《二氧化锡化学分析方法》等国家标准。本公司拥有自动电位滴定仪，及专门的仪器操作人员，近年来开展了异辛酸亚锡分析方法研究等项目，对行业标准《异辛酸亚锡》修订，积累了一定的经验。在云锡控股的协调下，由锡业股份为牵头单位申报立项，云南锡业矿冶检测中心有限公司为主要起草单位，与锡业股份共同承担完成标准的制定。

云南锡业矿冶检测中心有限公司在标准编制过程中，根据企业产品实际情况进行样品收集和试验方案研究实施并撰写试验报告，发放试验报告和样品，负责组织验证单位完成验证工作。公司能够带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，征求各家单位的修改意见，最终完成标准的编制工作。

云南锡业锡化工材料有限公司、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、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等公司积极主动参与标准的一验工作，针对标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见，负责标准中主要试验条件以及精密度、准确度的验证和对标准文本的把关。

云南锡业股份有限公司、云南锡业集团（控股）有限责任公司、云南华联锌铟股份有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司）、上海有色金属工业技术监测中心有限公司积极主动参与标准的二验工作，认真为标准的讨论稿和征求意见稿提出修改意见。

表1主要起草及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 徐佳、彭巨擘、石如祥、汤粉兰、鲍庆煌 | 主起草，负责标准的工作指导，协调联系标准编制组成员，负责提出分析标准制订的实验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，在标准完善过程中，调动编制组成员单位收集样品各项数据，组织进行验证试验，带领编制组成员单位认真细致修改标准文本及编制说明，并进行广泛的意见征集，负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿。 |
| 王梅、甘雄胜、谭雅蕾、孔凡丽、李敏、胡瑞芬 | 负责方法的一验工作，对主起草单位试验报告中的条件试验进行验证，并完成回收率、精密度数据。 |
| 李宏萍、孙彪、张粉、孙启莲、余昉 武玉艳、朱云 | 负责二验，提供精密度数据。 |

**1.3主要工作过程**

云南锡业矿冶检测中心有限公司在接到标准制定任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

**1.3.1立项阶段**

2022年11月，工业和信息化部下达了《工业和信息化部2022年第三批标准制修订和外文版项目计划》，计划编号：2022-1294T-YS《异辛酸亚锡》，项目周期24个月。主要起草单位：云南锡业股份有限公司，云南锡业矿冶检测中心有限公司，云南锡业锡化工材料有限责任公司。项目由全国有色金属标准化技术委员会归口。项目完成年限为2024年12月。

**1.3.2起草阶段**

2023年3月，在有色标委衡阳会议上，会议确定了该标准制定的起草单位和参与验证单位，明确了提供样品单位以及该标准计划项目的进度安排和分工。

2023年4月至5月，标准编制组对异辛酸亚锡样品进行收集、摸底和试验工作。2023年6月，通过标准编制组成员的不懈努力，完成此次试验并撰写试验报告，2023年7月初，向标准验证单位发放验证样品和验证报告，其后与验证单位通过微信群、电子邮件、电话等方式沟通验证实验情况。标准验证单位反馈实验数据和验证意见，根据反馈的验证意见和实验数据，对标准文本进行修改，2023年11月形成标准预审稿、意见汇总表及编制说明，2023年12月18日全国有色金属标准化技术委员会组织召开了本项目预审会。

**1.3.3征求意见阶段**

1.3.3.1预审讨论

2023年12月18日，全国有色金属标准化技术委员会在成都市召开重金属标准工作会，云南锡业矿冶检测中心有限公司、云南锡业锡化工材料有限公司、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司、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、云南锡业股份有限公司、云南锡业集团（控股）有限责任公司、云南华联锌铟股份有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、上海有色金属工业技术监测中心有限公司等多家单位的代表参加会议。会议对《异辛酸亚锡》行业标准编制说明、标准文本的预审稿进行讨论，提出一下修改意见和建议。

（1）在重复性、再现性表中，修改为含量范围、允许差。方法的测定范围相比产品指标进行适当扩展。

（2）根据九家单位的实验数据重新计算r及R。

（3）标准文本要参考最新模板进行规范修改。

1.3.3.2发函征求意见

共发征求意见函11份，其中科研院所3份，占比27.3%，用户6份，占比54.5%，生产厂商2份，占比18.2%，回函11份，回函有意见或建议的单位1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》。

1.3.3.3审定阶段

**二、编制原则依据**

**2.1符合性**

该标准按照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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

**2.2合理性**

反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

2**.3先进性**

通过充分调研，采用操作简便、精密度和准确好、在行业内普及的分析方法，能很好地满足行业对异辛酸亚锡的分析测试需求，提高了本文件的可操作性和先进性。

**三、标准化文件主要内容的确定依据及主要试验**

本文件是首次制定，并且在充分调研了异辛酸亚锡生产和应用的实际情况以及相关标准、文献的基础上完成的。通过试验确定了测定范围、试样、分析操作步骤、试验数据处理、等技术内容；通过异辛酸亚锡样品验证及精密度试验确定了方法的重复性限和再现性限。本标准具有操作简单、分析结果准确、分析效率高等优点。

**3.1本文件主要内容制定的依据**

本文件主要依据；GB/T 611 化学试剂 密度测定通用方法、GB/T 614 化学试剂 折光率测定通用方法、GB/T 6678 化工产品采样总则、GB/T 6680 液体化工产品采样通则、GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判断、GB/T 10247 粘度测量方法等进行制定。

**3.1.1技术要求**

异辛酸亚锡中最关键的指标是亚锡Sn(Ⅱ）的含量，由于亚锡Sn(Ⅱ）容易被氧化，会导致亚锡Sn(Ⅱ）的含量逐步降低，当亚锡Sn(Ⅱ）含量降低后，会影响异辛酸亚锡作为单聚氨酯泡沫塑料生产的催化剂和硅橡胶的熟化剂的效果。当Sn(Ⅱ）的含量变化后，总锡Sn、粘度、密度、折光率也会跟着变化。

对2021年1月至2023年12月的异辛酸亚锡产品进行统计分析，因受新冠病毒疫情影响，近三年来国内生产量约10000吨，异辛酸亚锡产品成分检测结果见表1，其中亚锡Sn(Ⅱ）：27.78～28.37%；总锡Sn：28.84～29.28%；粘度/（20℃）：384.5～492.0 mPa·s；密度/（20℃）：1.2721～1.2803 g/cm3；折光率/（20℃）：1.4926～1.4976。

**表2 近3年异辛酸亚锡成分统计表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Sn(Ⅱ）/% | Sn/% | 粘度/mPa·s | 密度/ g/cm3 | 折光率 |
| 2101J0001001 | 28.12 | 29.06 | 458.0 | 1.2760 | 1.4976 |
| 2104J0001001 | 28.06 | 29.04 | 411.6 | 1.2766 | 1.4948 |
| 2105J0001001 | 28.17 | 28.96 | 414.6 | 1.2735 | 1.4945 |
| 2108J0003001 | 28.11 | 29.26 | 454.4 | 1.2784 | 1.4946 |
| 2109J0001001 | 28.06 | 29.14 | 390.0 | 1.2747 | 1.4948 |
| 2110J0001001 | 28.05 | 29.07 | 437.7 | 1.2787 | 1.4974 |
| 2111J0001001 | 27.91 | 29.26 | 485.9 | 1.2764 | 1.4954 |
| 2112J0001001 | 28.22 | 29.15 | 439.2 | 1.2794 | 1.4971 |
| 2201J0001001 | 27.91 | 29.14 | 465.1 | 1.2746 | 1.4959 |
| 2202J0001001 | 27.89 | 28.84 | 477.9 | 1.2782 | 1.4976 |
| 2203J0001001 | 28.11 | 29.16 | 481.0 | 1.2803 | 1.4973 |
| 2204J0001001 | 28.24 | 29.25 | 457.5 | 1.2782 | 1.4976 |
| 2205J0001001 | 28.11 | 29.18 | 384.5 | 1.2753 | 1.4940 |
| 2206J0001001 | 27.82 | 29.02 | 465.2 | 1.2739 | 1.4944 |
| 2207J0001001 | 27.95 | 29.12 | 474.2 | 1.2741 | 1.4926 |
| 2209J0002001 | 27.82 | 29.00 | 482.0 | 1.2746 | 1.4933 |
| 2210J0001001 | 27.97 | 29.10 | 492.0 | 1.2748 | 1.4947 |
| 2211J0001001 | 28.18 | 29.10 | 438.7 | 1.2768 | 1.4959 |
| 2212J0001001 | 28.14 | 29.02 | 456.8 | 1.2752 | 1.4967 |
| 2301J0001001 | 28.01 | 28.87 | 478.0 | 1.2746 | 1.4945 |
| 2302J0001001 | 28.04 | 29.21 | 457.0 | 1.2744 | 1.4941 |
| 2303J0001001 | 28.14 | 28.97 | 420.8 | 1.2740 | 1.4961 |
| 2304J0002001 | 27.82 | 29.15 | 469.0 | 1.2733 | 1.4941 |
| 2305J0001001 | 28.09 | 29.14 | 433.1 | 1.2757 | 1.4945 |
| 2306J0001001 | 28.07 | 28.96 | 384.7 | 1.2731 | 1.4935 |
| 2307J0001001 | 28.00 | 28.98 | 390.3 | 1.2728 | 1.4945 |
| 2310J0001001 | 27.84 | 29.28 | 422.5 | 1.2771 | 1.4942 |
| 2310J0002001 | 27.89 | 29.20 | 412.6 | 1.2738 | 1.4954 |
| 2311J0001001 | 28.14 | 29.14 | 404.3 | 1.2721 | 1.4957 |
| 2312J0001001 | 27.78 | 29.01 | 422.1 | 1.2739 | 1.4960 |
| 2312J0002001 | 28.37 | 29.18 | 429.8 | 1.2753 | 1.4962 |
| 含量范围统计 | 27.78～28.37 | 28.84～29.28 | 384.5～492.0 | 1.2721～1.2803 | 1.4926～1.4976 |
| 推荐范围 | 27.50～28.50 | 28.00～30.00 | ≤600 | 1.2300～1.2900 | 1.4820～1.4980 |

**3.1.2检验规则**

异辛酸亚锡的主要指标是亚锡Sn(Ⅱ）、总锡Sn、粘度、密度、折光率、颜色及外观质量。经查阅相关标准，粘度、密度、折光率已有现行标准，于是采用会上专家意见，粘度的分析方法按GB/T 10247的规定进行、密度的分析方法按GB/T 611的规定进行、折光率的分析方法按GB/T 614的规定进行。但是，亚锡Sn(Ⅱ）、总锡Sn缺乏相应的分析方法标准，于是结合异辛酸亚锡产品性质，进行制定。

亚锡Sn(Ⅱ）含量的测定，通常采用重铬酸钾间接滴定法和碘量法。重铬酸钾间接滴定法分析过程简单快速，标准滴定溶液稳定易于配制。化工部标准HG/T 2526工业氯化亚锡、HG/T 4206工业焦磷酸亚锡，亚锡含量的测定就是采用重铬酸钾间接滴定法。碘量法测定锡，目前国内常用碘酸钾标准滴定溶液，如GB/T 1819.2-2004锡精矿化学分析方法 锡量的测定 碘酸钾滴定法、二氧化锡化学分析方法 第1部分：二氧化锡量的测定 碘酸钾滴定法等。国外有些国家现在还用碘标准滴定溶液测定亚锡含量。采用重铬酸钾滴定法测定异辛酸亚锡中亚锡含量，试验发现存在以下缺陷：重铬酸钾间接法空白试验值较碘酸钾法空白试验值高。重铬酸钾具有致癌作用，是环境污染物之一，必须进行处理。因此本次行标起草工作采用碘酸钾滴定法对亚锡含量的测定进行试验，由于异辛酸亚锡的生产过程中对所使用的原料杂质含量已严格控制，因此杂质不干扰锡的测定，实验主要进行了铁粉、铝粒的用量以及盐酸酸度优化选择试验，建立了采用碘酸钾滴定法测定异辛酸亚锡中亚锡含量的测定方法。

总锡Sn含量的测定，采用硫酸+过氧化氢碳化碘酸钾测定法较碘酸钾直接测定法操作步骤较冗长，耗时长，因此本次行标起草工作采用碘酸钾直接滴定法对异辛酸亚锡中总锡进行测定。由于异辛酸亚锡的生产过程中对所使用的原料杂质含量已严格控制，因此杂质不干扰锡的测定，实验主要进行了铁粉、铝粒的用量以及盐酸酸度优化选择试验，建立了采用碘酸钾直接滴定法测定异辛酸亚锡中总锡含量的测定方法。

**3.1.3包装、标志、运输、贮存**

由于二价锡的化合物易被空气中氧和水汽氧化与分解，异辛酸亚锡化学性质不稳定，因此储存时要用于氮气保护，必须密封，避免高温和过大湿度，以防活性下降或失效。异辛酸亚锡含有重金属锡，出现泄漏对环境有危害，对水体可造成污染，运输前应先检查包装容器是否完整、密封，运输过程中要确保容器不泄漏、不倒塌、不坠落、不损坏，运输途中应防曝晒、雨淋，防高温。因此，异辛酸亚锡采用塑料桶充氮气，密封包装，每桶净重25.0 kg±0.1 kg，也可根据用户需要采用其他包装，标识注意事项，禁止倒置等，对包装、标志、运输、贮存进行了规定。

**3.1.4试验部分**

**3.1.4.1范围**

根据异辛酸亚锡生产工艺的特点，结合产品标准《异辛酸亚锡》中的成分含量的要求，统计结果见表1，以及讨论会上专家的一致意见，制定《异辛酸亚锡》技术指标及成分测定范围。技术指标，其中亚锡Sn(Ⅱ）：27.50～28.50%；总锡Sn：28.00～30.00%；粘度/（20℃）≤600 mPa·s；密度/（20℃）：1.2300～1.2900 g/cm3；折光率/（20℃）：1.4820～1.4980。测定范围适当扩大，其中亚锡Sn(Ⅱ）测定范围：27.00～29.00%；总锡Sn测定范围：27.50～30.50%。

**3.1.4.2方法原理**

亚锡含量的测定：试料在预先还原好的盐酸中溶解，淀粉为指示剂，用碘酸钾标准溶液滴定至浅蓝色为终点。

总锡含量的测定：试样经盐酸溶解，用铁粉和铝粒还原锡（Ⅳ）为锡（Ⅱ），铁（Ⅱ）消除溶解氧的影响，淀粉为指示剂，用碘酸钾标准滴定溶液滴定至浅蓝色为终点。

粘度的测定：旋转粘度计法，按GB/T 10247-2008粘度测量方法进行。

密度的测定：密度计法，按GB/T 611-2021 化学试剂 密度测定通用方法进行。

折光率的测定：阿贝折射仪法，按GB/T 614-2021化学试剂 折光率测定通用方法进行。

**3.1.4.3试样**

为保证待测的试样具有代表性，测试结果的重复性好，准确度高，试样需要密封保存。充分搅拌混匀容器中的异辛酸亚锡产品后，在产品混匀呈静态下，从容器的放料口先放出40 L～50 L产品冲洗放料管道后，再取最终的样，截取上部、中部、下部液面样，每段的样品量为220 mL～250 mL，样品总量不小于660 mL，置于同一容器中，密封保存。

**3.1.5样品测定方法**

**（1）亚锡含量的测定**

在300mL锥形瓶中加入1.5g还原铁粉、100mL盐酸，连接于还原台上，用还原装置图中的橡皮塞塞紧试液瓶口，低温加热至铁粉溶解完全，取下，稍冷。通入二氧化碳气15s，加入1～1.5g金属铝，充分摇动锥形瓶，待剧烈反应过后剩余少量铝时，加热煮沸至大气泡产生，在二氧化碳气保护下，趁热将盛有0.3g试样（精确至0.0001g）的坩埚投入还原好的试液中，并摇动使试样溶解完全，将锥形瓶置于流水中冷却至室温。取下锥形瓶的橡皮塞，用另一干净的橡皮塞塞紧试液瓶口。取下锥形瓶的橡皮塞，立即于试液中加入5mL淀粉溶液，空白试液中加入5mL淀粉-碘化钾溶液，用碘酸钾标准滴定溶液滴定至试液呈浅蓝色为终点。

（注：采用盖氏漏斗作还原装置时，改为“在300mL锥形瓶中加入1.5g还原铁粉、100mL盐酸，低温加热至铁粉溶解完全，取下，稍冷。加入1～1.5g金属铝，用连接盖氏漏斗的橡皮塞塞紧瓶口，于盖氏漏斗中加入饱和碳酸氢钠溶液至1/2体积处，通入二氧化碳气15s，充分摇动，待剧烈反应过后剩余少量铝时，加热煮沸至大气泡产生，在二氧化碳气保护下，趁热将盛有0.3g试样（精确至0.0001g）的坩埚投入还原好的试液中，并摇动使试样溶解完全，低温加热煮沸至大气泡产生3min，置于流水中冷却至室温。取下锥形瓶上的盖氏漏斗，用另一干净的橡皮塞塞紧试液瓶口。”）

（2）**总锡含量的测定**

将盛有0.3g试样（精确至0.0001g）的瓷坩埚放于预先加入100mL盐酸、1.5g还原铁粉的300mL锥形瓶中，连接于还原台上，用还原装置图中的橡皮塞塞紧试液瓶口，低温加热至铁粉溶解完全，取下，稍冷。通入二氧化碳气15s，加入1～1.5g金属铝，充分摇动锥形瓶，待剧烈反应过后剩余少量铝时，加热煮沸至大气泡产生，在二氧化碳气保护下，将锥形瓶置于流水中冷却至室温。取下锥形瓶的橡皮塞，用另一干净的橡皮塞塞紧试液瓶口。取下锥形瓶的橡皮塞，立即于试液中加入5mL淀粉溶液，空白试液中加入5mL淀粉-碘化钾溶液，用碘酸钾标准滴定溶液滴定至试液呈浅蓝色为终点。

(注:采用盖氏漏斗作还原装置时，改为“将盛有0.3g试样（精确至0.0001g）的瓷坩埚放于预先加入100mL盐酸、1.5g还原铁粉的300mL锥形瓶中，低温加热至铁粉溶解完全，取下，稍冷。用连接盖氏漏斗的橡皮塞塞紧瓶口，于盖氏漏斗中加入饱和碳酸氢钠溶液至1/2体积处，通入二氧化碳气15s，加入1～1.5g金属铝，充分摇动，待剧烈反应过后剩余少量铝时，加热煮沸至大气泡产生，在二氧化碳气保护下，低温加热煮沸至大气泡产生3min，置于流水中冷却至室温。取下锥形瓶上的盖氏漏斗，用另一干净的橡皮塞塞紧试液瓶口。”)

粘度的测定：旋转粘度计法，按GB/T 10247-2008粘度测量方法进行。

密度的测定：密度计法，按GB/T 611-2021 化学试剂 密度测定通用方法进行。

折光率的测定：阿贝折射仪法，按GB/T 614-2021化学试剂 折光率测定通用方法进行。

**3.1.6加标回收实验**

**表3 样品加标回收试验（亚锡）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 (g) | 测得样品中 Sn(Ⅱ)量(mg) | 加入SnCl2量(mg) | 加入 Sn(Ⅱ)量(mg) | 测得总 Sn(Ⅱ)（mg） | 回收 Sn(Ⅱ)量（mg） | 回收率% |
| 异辛酸亚锡1# | 0.3065 | 85.76 | 45.60 | 27.18 | 112.86 | 27.10 | 99.71 |
| 0.3028 | 84.72 | 42.50 | 25.33 | 109.90 | 25.18 | 99.41 |
| 0.2056 | 57.53 | 61.80 | 36.84 | 94.15 | 36.62 | 99.40 |
| 0.2034 | 56.91 | 63.40 | 37.79 | 94.62 | 37.71 | 99.79 |
| 0.1015 | 28.40 | 88.00 | 52.46 | 80.59 | 52.19 | 99.49 |
| 0.1047 | 29.30 | 92.50 | 55.14 | 84.02 | 54.72 | 99.24 |

结果表明：亚锡加标回收为99.24%~99.79%之间，满足要求。

**表4 样品加标回收试验（总锡）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 (g) | 测得样品中Sn量(mg) | 加入SnCl2量(mg) | 加入Sn量(mg) | 测得总Sn量（mg） | 回收Sn量（mg） | 回收率% |
| 异辛酸亚锡1# | 0.3015 | 87.47 | 45.00 | 26.85 | 114.10 | 26.63 | 99.18 |
| 0.3049 | 88.45 | 48.60 | 28.99 | 117.22 | 28.77 | 99.24 |
| 0.2022 | 58.66 | 62.60 | 37.35 | 95.71 | 37.05 | 99.20 |
| 0.2068 | 59.99 | 63.80 | 38.06 | 97.89 | 37.90 | 99.58 |
| 0.1036 | 30.05 | 91.10 | 54.35 | 84.18 | 54.13 | 99.60 |
| 0.1012 | 29.36 | 88.50 | 52.80 | 81.68 | 52.32 | 99.09 |

结果表明：总锡加标回收为99.09%~99.60%之间，满足要求。

**3.1.7精密度试验**

精密度试验是由9个实验室，按照拟定的分析方法分别对各5个水平的试样分别进行11次测定。

**表5 提供精密度数据的实验室**

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 单位名称 |
| 1 | 云南锡业矿冶检测中心有限公司 |
| 2 | 云南锡业锡化工材料有限责任公司 |
| 3 | 柳州华锡有色设计研究院有限责任公司 |
| 4 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| 5 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |
| 6 | 云南锡业集团（控股）有限责任公司 |
| 7 | 云南华联锌铟股份有限公司 |
| 8 | 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 |
| 9 | 上海有色金属工业技术监测中心有限公司 |

**表6 亚锡精密度试验原始数据**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 测定次数n | *W*亚锡/% |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1  | 1  | 26.89  | 27.57  | 28.00  | 28.47  | 28.95  |
| 2  | 26.95  | 27.51  | 27.85  | 28.53  | 29.13  |
| 3  | 26.91  | 27.55  | 28.00  | 28.59  | 29.09  |
| 4  | 27.03  | 27.49  | 28.03  | 28.56  | 28.94  |
| 5  | 26.97  | 27.46  | 27.99  | 28.63  | 28.95  |
| 6  | 26.88  | 27.55  | 27.93  | 28.46  | 29.11  |
| 7  | 27.05  | 27.61  | 27.91  | 28.62  | 29.05  |
| 8  | 26.99  | 27.63  | 27.96  | 28.49  | 28.97  |
| 9  | 26.89  | 27.56  | 27.96  | 28.61  | 28.95  |
| 10  | 26.92  | 27.47  | 28.05  | 28.46  | 29.14  |
| 11  | 27.03  | 27.61  | 28.11\*  | 28.65  | 29.08  |
| 2  | 1  | 27.10\*  | 27.56  | 27.90  | 28.29  | 28.80  |
| 2  | 27.05  | 27.50  | 28.04  | 28.31  | 28.83  |
| 3  | 27.10\*  | 27.45  | 27.92  | 28.34  | 28.86  |
| 4  | 27.10\*  | 27.45  | 27.96  | 28.39  | 28.78  |
| 5  | 26.98  | 27.50  | 27.93  | 28.44  | 28.83  |
| 6  | 26.95  | 27.48  | 27.90  | 28.41  | 28.91  |
| 7  | 26.98  | 27.42  | 27.91  | 28.48  | 28.96  |
| 8  | 26.95  | 27.45  | 27.94  | 28.44  | 28.93  |
| 9  | 26.95  | 27.50  | 27.93  | 28.41  | 28.91  |
| 10  | 27.00  | 27.56  | 27.92  | 28.39  | 28.86  |
| 11  | 26.90  | 27.50  | 27.95  | 28.34  | 28.80  |
| 3  | 1  | 26.93  | 27.51  | 27.99  | 28.45  | 28.91  |
| 2  | 26.88  | 27.56  | 27.92  | 28.57  | 29.08  |
| 3  | 26.85  | 27.58  | 27.91  | 28.52  | 29.07  |
| 4  | 27.06  | 27.44  | 27.90  | 28.51  | 28.99  |
| 5  | 26.91  | 27.49  | 27.82  | 28.65  | 28.98  |
| 6  | 26.97  | 27.52  | 27.86  | 28.49  | 29.07  |
| 7  | 27.02  | 27.63  | 27.89  | 28.65  | 29.01  |
| 8  | 26.92  | 27.61  | 27.92  | 28.47  | 28.92  |
| 9  | 26.98  | 27.58  | 27.91  | 28.55  | 28.99  |
| 10  | 26.98  | 27.44  | 27.87  | 28.48  | 29.11  |
| 11  | 27.05  | 27.51  | 27.89  | 28.63  | 29.05  |
| 4  | 1  | 26.94  | 27.54  | 27.94  | 28.54  | 28.95  |
| 2  | 26.97  | 27.57  | 27.97  | 28.57  | 29.13  |
| 3  | 26.95  | 27.55  | 27.95  | 28.55  | 29.09  |
| 4  | 26.98  | 27.58  | 27.98  | 28.48  | 28.87  |
| 5  | 26.89  | 27.59  | 27.99  | 28.59  | 28.95  |
| 6  | 26.96  | 27.56  | 27.96  | 28.46  | 29.11  |
| 7  | 26.91  | 27.47  | 27.97  | 28.47  | 29.05  |
| 8  | 26.93  | 27.43  | 27.93  | 28.43  | 28.87  |
| 9  | 26.91  | 27.51  | 27.91  | 28.51  | 28.95  |
| 10  | 26.94  | 27.46  | 27.94  | 28.46  | 29.04  |
| 11  | 26.95  | 27.45  | 27.95  | 28.45  | 29.08  |
| 5  | 1  | 26.89 | 27.46 | 27.92 | 28.42 | 28.95 |
| 2  | 26.93 | 27.41 | 27.9 | 28.37 | 28.92 |
| 3  | 26.97 | 27.38 | 27.89 | 28.47 | 28.93 |
| 4  | 26.94 | 27.51 | 27.88 | 28.38 | 28.91 |
| 5  | 27.01 | 27.52 | 27.93 | 28.46 | 28.87 |
| 6  | 26.92 | 27.44 | 27.92 | 28.45 | 28.96 |
| 7  | 26.92 | 27.39 | 27.85 | 28.42 | 28.85 |
| 8  | 26.95 | 27.43 | 27.91 | 28.38 | 28.89 |
| 9  | 26.86 | 27.51 | 27.88 | 28.39 | 28.87 |
| 10  | 26.91 | 27.45 | 27.89 | 28.35 | 28.86 |
| 11  | 26.97 | 27.43 | 27.81 | 28.38 | 28.92 |
| 6  | 1  | 27.05  | 27.60  | 28.00  | 28.40  | 28.95  |
| 2  | 26.92  | 27.55  | 28.10\*  | 28.46  | 29.05  |
| 3  | 26.89  | 27.52  | 28.07  | 28.53  | 28.90  |
| 4  | 27.02  | 27.45  | 28.04  | 28.58  | 29.05  |
| 5  | 26.98  | 27.52  | 27.98  | 28.54  | 29.10  |
| 6  | 26.90  | 27.50  | 27.96  | 28.39  | 28.89  |
| 7  | 27.04  | 27.56  | 28.01  | 28.58  | 28.96  |
| 8  | 26.91  | 27.59  | 27.96  | 28.46  | 29.01  |
| 9  | 26.88  | 27.60  | 28.03  | 28.48  | 29.08  |
| 10  | 26.87  | 27.47  | 28.00  | 28.52  | 28.87  |
| 11  | 27.10  | 27.53  | 27.98  | 28.57  | 28.93  |
| 7  | 1  | 26.81\*  | 27.62  | 27.81  | 28.78\*\*  | 29.21\*  |
| 2  | 26.88  | 27.66  | 27.77\*  | 28.68\*  | 29.18\*  |
| 3  | 26.76\*\*  | 27.52  | 27.68\*\*  | 28.69\*  | 29.22\*  |
| 4  | 26.94  | 27.58  | 27.82  | 28.76\*\*  | 29.19\*  |
| 5  | 26.97  | 27.61  | 27.78\*  | 28.83\*\*  | 29.17\*  |
| 6  | 26.77\*  | 27.72\*\*  | 27.73\*\*  | 28.84\*\*  | 29.04  |
| 7  | 26.85  | 27.63  | 27.75\*  | 28.79\*\*  | 29.12  |
| 8  | 26.64\*\*  | 27.68\*  | 27.68\*\*  | 28.91\*\*  | 29.18\*  |
| 9  | 26.87  | 27.59  | 27.89  | 28.88\*\*  | 29.17\*  |
| 10  | 26.95  | 27.65  | 27.90  | 28.87\*\*  | 29.16  |
| 11  | 26.93  | 27.67  | 27.65\*\*  | 28.86\*\*  | 29.17\*  |
| 8  | 1  | 27.04  | 27.42  | 27.90  | 28.40  | 28.90  |
| 2  | 26.93  | 27.54  | 28.02  | 28.52  | 29.02  |
| 3  | 26.86  | 27.43  | 27.91  | 28.41  | 28.91  |
| 4  | 27.05  | 27.37  | 27.84  | 28.34  | 28.84  |
| 5  | 26.91  | 27.55  | 28.03  | 28.53  | 29.03  |
| 6  | 26.83  | 27.41  | 27.89  | 28.39  | 28.89  |
| 7  | 26.83  | 27.33  | 27.80  | 28.30  | 28.80  |
| 8  | 26.91  | 27.34  | 27.81  | 28.31  | 28.81  |
| 9  | 26.85  | 27.41  | 27.89  | 28.39  | 28.89  |
| 10  | 26.83  | 27.36  | 27.83  | 28.33  | 28.83  |
| 11  | 27.04  | 27.33  | 27.80  | 28.30  | 28.80  |
| 9  | 1  | 26.90  | 27.49  | 28.03  | 28.50  | 28.95  |
| 2  | 26.97  | 27.40  | 27.90  | 28.39  | 28.92  |
| 3  | 26.85  | 27.43  | 27.95  | 28.42  | 28.85  |
| 4  | 27.03  | 27.55  | 28.00  | 28.49  | 28.89  |
| 5  | 26.94  | 27.45  | 27.85  | 28.35  | 28.98  |
| 6  | 27.05  | 27.51  | 27.89  | 28.30  | 28.83  |
| 7  | 27.10  | 27.46  | 27.92  | 28.44  | 28.90  |
| 8  | 26.89  | 27.58  | 28.10\*  | 28.33  | 28.99  |
| 9  | 26.94  | 27.46  | 28.06  | 28.55  | 28.81  |
| 10  | 27.02  | 27.52  | 27.99  | 28.53  | 28.88  |
| 11  | 26.82  | 27.42  | 27.93  | 28.45  | 28.96  |

**表7 总锡精密度试验原始数据**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室 | 测定次数n | *W*总锡/% |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1  | 1  | 27.53  | 27.91  | 29.00  | 30.06  | 30.55  |
| 2  | 27.38  | 27.88  | 29.06  | 30.11  | 30.56  |
| 3  | 27.49  | 27.95  | 29.04  | 29.95  | 30.65  |
| 4  | 27.51  | 28.03  | 28.92  | 29.93  | 30.61  |
| 5  | 27.46  | 28.05  | 29.02  | 30.05  | 30.43  |
| 6  | 27.43  | 27.92  | 28.95  | 29.95  | 30.55  |
| 7  | 27.47  | 27.89  | 28.93  | 30.05  | 30.57  |
| 8  | 27.53  | 27.98  | 29.05  | 30.11  | 30.44  |
| 9  | 27.57  | 27.89  | 28.93  | 30.08  | 30.47  |
| 10  | 27.46  | 27.83  | 29.09  | 29.98  | 30.55  |
| 11  | 27.43  | 27.95  | 29.13  | 29.93  | 30.48  |
| 2  | 1  | 27.40  | 27.90  | 29.03  | 29.94  | 30.66  |
| 2  | 27.45  | 28.01  | 29.01  | 29.88  | 30.71\*  |
| 3  | 27.50  | 28.00  | 28.96  | 29.99  | 30.60  |
| 4  | 27.55  | 28.05  | 28.99  | 30.04  | 30.55  |
| 5  | 27.60  | 28.10  | 29.01  | 30.06  | 30.60  |
| 6  | 27.45  | 28.00  | 29.01  | 30.02  | 30.55  |
| 7  | 27.55  | 28.05  | 29.01  | 29.99  | 30.57  |
| 8  | 27.52  | 28.02  | 29.04  | 29.94  | 30.60  |
| 9  | 27.48  | 27.98  | 28.97  | 29.96  | 30.55  |
| 10  | 27.45  | 27.95  | 29.07  | 29.99  | 30.66  |
| 11  | 27.50  | 28.00  | 28.97  | 30.04  | 30.66  |
| 3  | 1  | 27.59  | 27.96  | 29.09  | 30.02  | 30.57  |
| 2  | 27.39  | 27.85  | 29.01  | 30.05  | 30.51  |
| 3  | 27.45  | 27.93  | 29.10  | 29.98  | 30.65  |
| 4  | 27.53  | 28.06  | 29.08  | 29.91  | 30.61  |
| 5  | 27.46  | 28.02  | 28.99  | 30.03  | 30.48  |
| 6  | 27.47  | 27.92  | 29.04  | 29.96  | 30.58  |
| 7  | 27.45  | 27.89  | 29.10  | 30.03  | 30.57  |
| 8  | 27.59  | 27.96  | 29.09  | 30.08  | 30.44  |
| 9  | 27.52  | 27.85  | 29.01  | 30.02  | 30.49  |
| 10  | 27.45  | 27.88  | 29.09  | 29.95  | 30.52  |
| 11  | 27.47  | 27.97  | 29.08  | 29.98  | 30.53  |
| 4  | 1  | 27.43  | 27.81  | 28.89  | 30.03  | 30.47  |
| 2  | 27.38  | 27.88  | 28.98  | 30.08  | 30.57  |
| 3  | 27.49  | 27.95  | 29.01  | 29.98  | 30.55  |
| 4  | 27.51  | 28.03  | 28.91  | 29.91  | 30.61  |
| 5  | 27.46  | 28.01  | 28.99  | 30.04  | 30.43  |
| 6  | 27.43  | 27.92  | 28.96  | 29.95  | 30.51  |
| 7  | 27.49  | 27.89  | 28.97  | 30.05  | 30.61  |
| 8  | 27.53  | 27.96  | 28.96  | 30.09  | 30.54  |
| 9  | 27.37  | 27.88  | 28.93  | 30.01  | 30.47  |
| 10  | 27.46  | 27.97  | 28.95  | 29.89  | 30.51  |
| 11  | 27.43  | 27.94  | 28.97  | 29.98  | 30.48  |
| 5  | 1  | 27.41 | 27.93 | 28.96 | 29.89 | 30.45 |
| 2  | 27.44 | 27.84 | 28.89 | 29.89 | 30.35 |
| 3  | 27.38 | 27.92 | 28.93 | 29.91 | 30.43 |
| 4  | 27.51 | 27.87 | 28.97 | 29.92 | 30.38 |
| 5  | 27.42 | 27.96 | 28.91 | 29.86 | 30.41 |
| 6  | 27.47 | 27.83 | 28.96 | 29.93 | 30.39 |
| 7  | 27.41 | 27.85 | 28.95 | 30.01 | 30.46 |
| 8  | 27.39 | 27.83 | 28.87 | 29.94 | 30.43 |
| 9  | 27.44 | 27.86 | 28.96 | 29.85 | 30.42 |
| 10  | 27.46 | 27.81 | 28.94 | 29.91 | 30.46 |
| 11  | 27.47 | 27.94 | 28.92 | 29.82 | 30.39 |
| 6  | 1  | 27.35  | 27.87  | 28.90  | 29.89  | 30.50  |
| 2  | 27.48  | 27.89  | 28.86  | 30.10  | 30.55  |
| 3  | 27.53  | 27.98  | 28.89  | 29.90  | 30.59  |
| 4  | 27.57  | 28.05  | 28.87  | 29.87\*  | 30.48  |
| 5  | 27.40  | 27.89  | 28.96  | 29.98  | 30.58  |
| 6  | 27.52  | 27.96  | 28.99  | 29.88  | 30.57  |
| 7  | 27.38  | 27.90  | 28.98  | 29.95  | 30.49  |
| 8  | 27.45  | 27.95  | 28.98  | 29.99  | 30.52  |
| 9  | 27.41  | 27.87  | 28.99  | 30.10  | 30.46  |
| 10  | 27.53  | 27.88  | 29.00  | 30.05  | 30.46  |
| 11  | 27.55  | 28.06  | 28.92  | 29.87\*  | 30.56  |
| 7  | 1  | 27.15\*\*  | 27.87  | 29.13  | 30.22\*  | 30.64  |
| 2  | 27.22\*\*  | 27.89  | 29.05  | 30.21\*  | 30.87\*\*  |
| 3  | 27.31\*\*  | 27.92  | 29.15\*  | 30.11  | 30.77\*\*  |
| 4  | 27.21\*\*  | 27.91  | 29.98\*\*  | 30.16  | 30.81\*\*  |
| 5  | 27.13\*\*  | 27.79  | 29.04  | 30.02  | 30.82\*\*  |
| 6  | 27.15\*\*  | 27.93  | 29.31\*\*  | 30.05  | 30.78\*\*  |
| 7  | 27.18\*\*  | 27.88  | 29.05  | 30.14  | 30.89\*\*  |
| 8  | 27.23\*\*  | 27.96  | 29.16\*  | 30.22\*  | 30.88\*\*  |
| 9  | 27.11\*\*  | 27.97  | 29.24\*\*  | 30.21\*  | 30.79\*\*  |
| 10  | 27.12\*\*  | 27.86  | 29.16\*  | 30.24\*  | 30.67  |
| 11  | 27.19\*\*  | 27.95  | 29.01  | 30.19\*  | 30.88\*\*  |
| 8  | 1  | 27.43  | 27.94  | 28.94  | 29.94  | 30.44  |
| 2  | 27.37  | 27.88  | 28.88  | 29.88  | 30.38  |
| 3  | 27.42  | 27.93  | 28.93  | 29.93  | 30.43  |
| 4  | 27.52  | 28.02  | 29.03  | 30.03  | 30.53  |
| 5  | 27.37  | 27.88  | 28.88  | 29.88  | 30.38  |
| 6  | 27.48  | 27.99  | 28.99  | 29.99  | 30.49  |
| 7  | 27.41  | 27.92  | 28.92  | 29.92  | 30.42  |
| 8  | 27.31\*\*  | 27.81  | 28.81\*  | 29.81  | 30.31\*\*  |
| 9  | 27.50  | 28.01  | 29.01  | 30.01  | 30.51  |
| 10  | 27.45  | 27.96  | 28.96  | 29.96  | 30.46  |
| 11  | 27.49  | 28.00  | 29.00  | 30.00  | 30.50  |
| 9  | 1  | 27.63\*\*  | 28.13\*\*  | 29.18\*  | 30.10  | 30.67  |
| 2  | 27.50  | 28.00  | 29.23\*\*  | 30.15  | 30.60  |
| 3  | 27.55  | 28.09\*  | 29.20\*  | 30.05  | 30.55  |
| 4  | 27.60\*  | 28.06  | 29.20\*  | 30.19\*  | 30.58  |
| 5  | 27.53  | 27.98  | 29.15\*  | 30.01  | 30.64  |
| 6  | 27.49  | 28.15\*\*  | 29.20\*  | 29.99  | 30.50  |
| 7  | 27.60\*  | 28.02  | 29.25\*\*  | 30.09  | 30.52  |
| 8  | 27.57  | 27.95  | 29.11  | 30.16  | 30.55  |
| 9  | 27.66\*\*  | 28.08  | 29.08  | 30.12  | 30.64  |
| 10  | 27.68\*\*  | 28.10\*  | 29.05  | 30.08  | 30.60  |
| 11  | 27.45  | 28.04  | 29.01  | 30.04  | 30.48  |

注：“\*”为歧离值，“\*\*”为离群值。

**3.1.8 异常值判定**

按照GB/T 6379.2-2004，对实验室数据采用格拉布斯检验，实验室数p=9时，G临界值：上1%点，2.387；上5%点，2.215。在表6、表7中，以“\*”标注为歧离值，以“\*\*”标注为离群值，保留歧离值，舍弃离群值。

格拉布斯检验后，按照曼德尔h、k值进行统计。实验室数p=9时，显著性水平为1%，h临界值为2.13；显著性水平为5%，h临界值为1.78。实验室数p=9、重复测定次数n=11时，显著性水平为1%时，k临界值为1.50；显著性水平为5%，k临界值为1.35。在表5、表6中，以“\*”标注为歧离值，以“\*\*”标注为离群值，保留歧离值，舍弃离群值。

**3.1.9柯克伦检验**

按照GB/T 6379.2-2004，重复测量次数n=11，实验室数p=9时，1%临界值0.387；5%临界值0.329。

**表8 亚锡柯克伦检验结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 云南锡业矿冶检测中心有限公司 | 0.0625 | 0.0580 | 0.0709 | 0.0729 | 0.0811 |
| 云南锡业锡化工材料有限责任公司 | 0.0710 | 0.0447 | 0.0393 | 0.0592 | 0.0594 |
| 柳州华锡有色设计研究院有限责任公司 | 0.0679 | 0.0639 | 0.0426 | 0.0732 | 0.0656 |
| 昆明冶金研究院有限公司 | 0.0274 | 0.0575 | 0.0234 | 0.0539 | 0.0939 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 0.0413 | 0.0481 | 0.0348 | 0.0401 | 0.0372 |
| 云南锡业集团（控股）有限责任公司 | 0.0807 | 0.0505 | 0.0447 | 0.0680 | 0.0809 |
| 云南华联锌铟股份有限公司 | 0.0678 | 0.0486 | 0.0582 | 0.0071 | 0.0489 |
| 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 | 0.0887 | 0.0767 | 0.0808 | 0.0808 | 0.0808 |
| 上海有色金属工业技术监测中心有限公司 | 0.0878 | 0.0563 | 0.0774 | 0.0827 | 0.0606 |
| Smax | 0.0887 | 0.0767 | 0.0808 | 0.0827 | 0.0939 |
| C | 0.184 | 0.202 | 0.233 | 0.186 | 0.202 |

**表9 总锡柯克伦检验结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 云南锡业矿冶检测中心有限公司 | 0.0547 | 0.0661 | 0.0711 | 0.0712 | 0.0697 |
| 云南锡业锡化工材料有限责任公司 | 0.0575 | 0.0530 | 0.0329 | 0.0535 | 0.0550 |
| 柳州华锡有色设计研究院有限责任公司 | 0.0624 | 0.0671 | 0.0412 | 0.0495 | 0.0616 |
| 昆明冶金研究院有限公司 | 0.0508 | 0.0636 | 0.0350 | 0.0656 | 0.0590 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 0.0391 | 0.0518 | 0.0323 | 0.0508 | 0.0353 |
| 云南锡业集团（控股）有限责任公司 | 0.0759 | 0.0696 | 0.0529 | 0.0893 | 0.0484 |
| 云南华联锌铟股份有限公司 | — | 0.0524 | 0.0621 | 0.0735 | 0.0212 |
| 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 | 0.0530 | 0.0651 | 0.0664 | 0.0664 | 0.0530 |
| 上海有色金属工业技术监测中心有限公司 | 0.0540 | 0.0520 | 0.0718 | 0.0633 | 0.0614 |
| Smax | 0.0759 | 0.0696 | 0.0718 | 0.0893 | 0.0697 |
| C | 0.223 | 0.147 | 0.196 | 0.204 | 0.189 |

**3.1.10 实验室间格拉布斯检验**

按照GB/T 6379.2-2004，实验室数p=9时，G临界值：上1%点，2.387；上5%点，2.215。

**表10 亚锡实验室间格拉布斯检验结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1、云南锡业矿冶检测中心有限公司 | 26.955 | 27.546 | 27.981 | 28.552 | 29.033 |
| 2、云南锡业锡化工材料有限责任公司 | 27.005 | 27.488 | 27.936 | 28.385 | 28.861 |
| 3、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司 | 26.959 | 27.534 | 27.898 | 28.543 | 29.016 |
| 4、昆明冶金研究院有限公司 | 26.939 | 27.519 | 27.954 | 28.501 | 29.008 |
| 5、铜陵有色金属集团控股有限公司 | 26.934 | 27.448 | 27.889 | 28.406 | 28.903 |
| 6、云南锡业集团（控股）有限责任公司 | 26.960 | 27.535 | 28.012 | 28.501 | 28.981 |
| 7、云南华联锌铟股份有限公司 | 26.886 | 27.621 | 27.817 | 28.685 | 29.165 |
| 8、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 | 26.916 | 27.408 | 27.884 | 28.384 | 28.884 |
| 9、上海有色金属工业技术监测中心有限公司 | 26.955 | 27.479 | 27.965 | 28.432 | 28.905 |
| Max | 27.005 | 27.621 | 28.012 | 28.685 | 29.165 |
| Min | 26.886 | 27.408 | 27.817 | 28.384 | 28.861 |
| Gmax | 1.804 | 1.816 | 1.431 | 2.006 | 2.000 |
| Gmin | 1.808 | 1.628 | 1.825 | 1.057 | 1.168 |

**表11 总锡实验室间格拉布斯检验结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1、云南锡业矿冶检测中心有限公司 | 27.478 | 27.935 | 29.011 | 30.018 | 30.533 |
| 2、云南锡业锡化工材料有限责任公司 | 27.495 | 28.005 | 29.006 | 29.986 | 30.610 |
| 3、柳州华锡有色设计研究院有限责任公司 | 27.488 | 27.935 | 29.062 | 30.001 | 30.541 |
| 4、昆明冶金研究院有限公司 | 27.453 | 27.931 | 28.956 | 30.001 | 30.523 |
| 5、铜陵有色金属集团控股有限公司 | 27.436 | 27.876 | 28.933 | 29.903 | 30.415 |
| 6、云南锡业集团（控股）有限责任公司 | 27.470 | 27.936 | 28.940 | 29.962 | 30.524 |
| 7、云南华联锌铟股份有限公司 | — | 27.903 | 29.094 | 30.161 | 30.655 |
| 8、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 | 27.444 | 27.940 | 28.941 | 29.941 | 30.454 |
| 9、上海有色金属工业技术监测中心有限公司 | 27.536 | 28.036 | 29.131 | 30.089 | 30.575 |
| Max | 27.536 | 28.036 | 29.131 | 30.161 | 30.655 |
| Min | 27.436 | 27.876 | 28.933 | 29.903 | 30.415 |
| Gmax | 1.889 | 1.883 | 1.679 | 1.982 | 1.618 |
| Gmin | 1.199 | 1.397 | 1.031 | 1.340 | 1.657 |

**3.1.11 重复性和再现性**

分别按照亚锡、总锡，对原始数据进行格拉布斯检验，曼德尔检验，柯克伦检验，实验室间格拉布斯检验，保留歧离值，舍弃离群值。

**表12 亚锡重复性和再现性**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **统计量** | **水平1** | **水平2** | **水平3** | **水平4** | **水平5** |
| T1 | 2613.84000 | 2695.75000 | 2653.43000 | 2562.11000 | 2868.31000 |
| T2 | 70434.72407 | 74154.07896 | 74112.79921 | 72938.32894 | 83103.86146 |
| T3 | 97 | 98 | 95 | 90 | 99 |
| T4 | 1049 | 1068 | 1017 | 972 | 1089 |
| T5 | 0.417931313 | 0.287944545 | 0.266888312 | 0.366959091 | 0.437436364 |
| Sr2 | 0.004749219 | 0.003235332 | 0.003103352 | 0.004530359 | 0.004860404 |
| SL2 | 0.000598525 | 0.003413617 | 0.00284736 | 0.005427991 | 0.008744187 |
| SR2 | 0.005347744 | 0.006648949 | 0.005950713 | 0.009958351 | 0.013604591 |
| Sr | 0.068914581 | 0.056879979 | 0.055707741 | 0.067307943 | 0.069716598 |
| SR | 0.073128274 | 0.081541087 | 0.077140864 | 0.099791536 | 0.116638722 |
| 总平均值 | 26.94680412 | 27.50765306 | 27.93084211 | 28.46788889 | 28.97282828 |
| r | 0.195028264 | 0.16097034 | 0.157652908 | 0.190481478 | 0.197297972 |
| R | 0.206953014 | 0.230761277 | 0.218308645 | 0.282410046 | 0.330087582 |

**表13 总锡重复性和再现性**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **统计量** | **水平1** | **水平2** | **水平3** | **水平4** | **水平5** |
| T1 | 2307.76000 | 2710.40000 | 2726.27000 | 2970.68000 | 2716.78000 |
| T2 | 63401.9279 | 75734.91354 | 79070.07755 | 89141.33635 | 82931.71558 |
| T3 | 84 | 97 | 94 | 99 | 89 |
| T4 | 890 | 1049 | 992 | 1089 | 951 |
| T5 | 0.246300227 | 0.324058586 | 0.241349116 | 0.390854545 | 0.250817273 |
| Sr2 | 0.003284003 | 0.003682484 | 0.002839401 | 0.004342828 | 0.003135216 |
| SL2 | 0.000570732 | 0.001865539 | 0.004722291 | 0.005646956 | 0.003857416 |
| SR2 | 0.003854735 | 0.005548023 | 0.007561693 | 0.009989784 | 0.006992632 |
| Sr | 0.057306222 | 0.060683473 | 0.053286034 | 0.065900139 | 0.055992999 |
| SR | 0.062086509 | 0.074485055 | 0.086957994 | 0.099948908 | 0.083621958 |
| 总平均值 | 27.47333333 | 27.94226804 | 29.00287234 | 30.00686869 | 30.52561798 |
| r | 0.162176607 | 0.171734229 | 0.150799475 | 0.186497393 | 0.158460186 |
| R | 0.175704821 | 0.210792705 | 0.246091123 | 0.28285541 | 0.236650141 |

**表14 推荐的重复性和再现性**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 亚锡 | *w*/% | 26.95 | 27.51 | 27.93 | 28.47 | 28.97 |
| *r*/% | 0.20 | 0.21 | 0.22 | 0.23 | 0.25 |
| *w*/% | 26.95 | 27.51 | 27.93 | 28.47 | 28.97 |
| *R*/% | 0.21 | 0.23 | 0.24 | 0.28 | 0.33 |
| 总锡 | *w*/% | 27.47 | 27.94 | 29.00 | 30.01 | 30.53 |
| *r*/% | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.23 | 0.25 |
| *w*/% | 27.47 | 27.94 | 29.00 | 30.01 | 30.53 |
| *R*/% | 0.20 | 0.23 | 0.25 | 0.28 | 0.30 |

**3.1.12粘度、密度、折光率的测定**

粘度的测定按GB/T 10247-2008粘度测量方法进行，密度的测定按GB/T 611-2021 化学试剂 密度测定通用方法进行，折光率的测定按GB/T 614-2021化学试剂 折光率测定通用方法进行。云南锡业矿冶检测中心有限公司的测定结果见表15，云南锡业锡化工材料有限责任公司的验证结果见表16。

**表15 粘度、密度、折光率测定结果**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 粘度/（20℃） | 单次测定结果（mpa·s） | 平均值（mpa·s） | S | RSD% |
| 418.01、426.52、422.87、423.08、420.24、423.99、420.14、420.34、417.60、415.17、421.76 | 420.88 | 3.22 | 0.766 |
| 密度/（20℃） | 单次测定结果（g/cm³） | 平均值（g/cm³） | S | RSD% |
| 1.2720、1.2721、1.2718、1.2716、1.2716、1.2717、1.2718、1.2718、1.2718、1.2719、1.27718 | 1.2718 | 0.000151 | 0.0119 |
| 折光率/（20℃） | 单次测定结果 | 平均值 | S | RSD% |
| 1.4943、1.4942、1.4943、1.4940、1.4941、1.4942、1.4940、1.4942、1.4943、1.4941、1.4942 | 1.4942 | 0.000110 | 0.00739 |

**表16 粘度、密度、折光率验证结果**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 粘度/（20℃） | 单次测定结果（mpa·s） | 平均值（mpa·s） | S | RSD% |
| 423.2、426.2、419.9、416.2、418.7、420.9、421.7、422.2、420.8、420.2、420.4 | 420.9 | 2.54 | 0.006 |
| 密度/（20℃） | 单次测定结果（g/cm³） | 平均值（g/cm³） | S | RSD% |
| 1.2722、1.2720、1.2721、1.2721、1.2720、1.2722、1.2721、1.2720、1.2721、1.2722、1.2720 | 1.2721 | 0.0001 | 0.00007 |
| 折光率/（20℃） | 单次测定结果 | 平均值 | S | RSD% |
| 1.4941、1.4940、1.4940、1.4941、1.4940、1.4941、1.4941、1.4940、1.4941、1.4941、1.4940 | 1.4941 | 0.0001 | 0.00003 |

**3.1.13结论**

亚锡含量、总锡含量的测定采用碘酸钾滴定法，粘度的测定按GB/T 10247-2008粘度测量方法进行，密度的测定按GB/T 611-2021 化学试剂 密度测定通用方法进行，折光率的测定按GB/T 614-2021化学试剂 折光率测定通用方法进行。测定结果和验证结果表明，方法的准确度高、精密度好，能够满足异辛酸亚锡的测定要求，可作为异辛酸亚锡的推荐性分析标准。

**四、标准中涉及的专利情况**

本文件不涉及专利问题。

**五、预期达到的社会效益等情况**

**5.1标准编写的目的和意义**

异辛酸亚锡是一种重要的锡化合物，被广泛应用于生产塑料、泡沫、橡胶制品如聚氨酯泡沫的基本催化剂、室温固化硅橡胶、聚氨酯橡胶、聚氨酯涂料的催化剂和稳定剂。也用作环氧树脂催化剂型固化剂，在固化时异辛酸亚锡比二月桂酸二丁基锡催化活性大，若将二者复配使用，其效果比单独使用好，可兼顾反应速度和固化速度。

新材料产业是我国的战略性新兴产业之一，我国是世界上少数几个拥有锡矿资源的国家，且储量丰富。开发异辛酸亚锡是优化锡工业产品结构，提升传统锡产业，提高经济效益，提高我国锡工业国际竞争力的必要举措。异辛酸亚锡产品的推广应用将进一步推进国家高端新材料产业积极发展，对推动锡产业转型升级具有重要意义。除此之外，也将为我国塑料工业、橡胶工业提供高端催化剂，使我国的塑料、橡胶更具持久的市场竞争力，提高塑料工业、电子工业的整体出口创汇能力。目前异辛酸亚锡产品没有国家标准和行业标准，市场上销售的异辛酸亚锡产品质量参差不齐，销售价格也是多种多样，产品市场竞争比较混乱，处于无序竞争状态，因此有必要建立统一的技术标准规范生产、贸易交收检验依据。

**5.2标准预期的作用和效益**

本文件充分考虑我国异辛酸亚锡生产企业和使用加工企业的生产工艺水平。本文件颁布执行后，能够与现行产品标准《异辛酸亚锡》配套使用，有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。同时，本标准的颁布实施有助于各检测机构实现标准化检测，提高数据的准确度。方法标准的形成能够更好的服务产品标准，为异辛酸亚锡产品等级的划分提供方法依据，有助于产品质量提升，更好的推动产业发展，为生产企业带来可观的经济效益。

**六、采用国际标准和国外先进标准的情况**

**6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度**

经查，国外无相同类型的国际标准。

**6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析**

经查，国外无相同类型的国际标准。

**6.3与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况**

无。

**七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。标准涉及内容全面、条款详细、在编制过程中吸纳了国内相关先进技术，能够与产品标准《异辛酸亚锡》配套使用，整体达到国内先进水平。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

编制组严格按照既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

**九、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

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的建议**

建议发布即实施。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准为新制定标准，不涉及其它标准的废止。

**十二、其他应予说明的事项**

无。

《异辛酸亚锡》编制组

2024年5月