**锑精矿化学分析方法**

**第15部分：锡含量的测定**

**电感耦合等离子体原子发射光谱法**

**编 制 说 明**

（报审稿）

**锡矿山闪星锑业有限责任公司**

**2024年06月**

**锑精矿化学分析方法**

**第15部分：锡含量的测定**

**电感耦合等离子体原子发射光谱法**

**编制说明**

**一、 工作简况**

**1.1 任务来源**

《锑精矿化学分析方法 锡含量的测定》行业标准制订是2009年下达的计划任务，由全国有色金属标准委员会提出并归口，项目编号：2009-0248T-YS，牵头单位为锡矿山闪星锑业有限责任公司。当时牵头单位对申报的氢化物发生-原子荧光光谱法进行了大量的试验研究工作，最终认为该方法的精密度和准确度难以满足制订行业标准的要求，加之未找到符合要求的样品，因此申请暂停了该标准的制订工作。2023年11月，锡矿山闪星锑业有限责任公司对该标准制订项目进行了自评估，希望继续执行，形成自评估报告并得到批准。项目完成年限为2024年6月。

1.2主要参加单位和工作成员所做的工作

1.2.1主要起草单位情况

锡矿山闪星锑业有限责任公司是锑行业龙头企业，锑品生产规模3万吨以上，锑采矿、选矿、冶炼技术在国内处于领先水平。公司所属质量检测中心从事锑冶金分析检测人员40多人，技术力量雄厚；配置了电感耦合等离子体原子发射光谱仪、直读光谱仪、原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪、百万分之一分析天平等现代及常规分析检测仪器；从2005年开始运行ISO/IEC17025质量管理体系，于2005年11月通过实验室国家认可；一直作为国内锑行业标准起草牵头单位，近年来负责起草锑冶金分析检测方法国家、行业标准50项以上，并获中国有色金属工业科技二等奖三项。锡矿山闪星锑业有限责任公司具备本项目研究的条件和技术能力。

1.2.2主要起草人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**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位 | 人员 | 分工 |
| 1 | 锡矿山闪星锑业有限责任公司 | 谭文军、宋应球、张小辉、杨丽红、李明月 | 负责调研、样品提供及制备、试验方案确定及实施、标准文本起草及试验报告、编制说明等材料撰写、标准起草全过程协调。 |
| 2 | 长沙矿冶院检测技术有限责任公司 | 漆 欢、杨炳红 | 参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |
| 3 | 湖南辰州矿业有限责任公司 | 叶芳芳、唐宇轩 | 参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |
| 4 | 郴州市产商品质量监督检验所 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |
| 5 | 湖南有色金属研究院有限责任公司 | 张雪莲、侯 丹 | 参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |
| 6 | 广西国华计量检测有限公司  （广西南丹南方有色金属有限公司） | 陆雪梅、蒙英宁 | 参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |
| 7 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 陈诗韵、王朝霞 | 参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |
| 8 | 广东省科学院工业分析检测中心 | 蒋佳洁、黄葡英 | 参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |
| 9 | 北矿检测技术股份有限公司 | 逯孟丽 | 参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |
| 10 | 紫金铜业有限公司 | 江美华、戴秋香 | 参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |
| 11 | 江西铜信检验检测有限公司 | 陈 尧、何物强 | 参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |
| 12 | 防城港东途矿产检测有限公司 | 蒙晶棉、黄艳词 | 样品提供、参与标准起草、资料收集、提供相关验证数据 |

1.3主要工作过程

1.3.1标准立项

2008年，锡矿山闪星锑业有限责任公司向全国有色金属标准化技术委员会重金属分标委提交制订行业标准《锑精矿化学分析方法 第15部分 锡含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法》项目建议书、标准草案和立项报告等材料，经论证同意立项。2009年下达计划任务，由全国有色金属标准委员会提出并归口，项目编号：2009-0248T-YS。当时牵头单位对申报的氢化物发生-原子荧光光谱法测定锑精矿中锡含量的方法进行了大量的试验研究工作，最终认为该方法的精密度和准确度难以满足制订行业标准的要求，加之未找到符合要求的样品，因此申请暂停了该标准制订工作。2023年11月，锡矿山闪星锑业有限责任公司对该标准制订项目进行了自评估，希望继续执行，形成自评估报告并得到批准。项目计划完成年限为2024年6月。

1.3.2任务落实

行业标准《锑精矿化学分析方法 第15部分 锡含量的测定》制订项目自评估报告批准后，锡矿山闪星锑业有限责任公司接到本标准制订任务后，立即组织成立了由分析检测技术人员组成的标准编制工作组，形成了标准草案。

2023年12月18日～21日，全国有色金属标准化技术委员会在宁波召开了工作会议，对《锑精矿化学分析方法 第15部分 锡含量的测定》行业标准制订工作进行了任务落实。由锡矿山闪星锑业有限责任公司作为负责牵头起草，湖南辰州矿业股份有限责任公司、郴州市产商品质量监督检验所等11家单位协助起草，计划完成时间为2024年6月。

1.3.3样品制备阶段

2024年1月~2月上旬，根据任务落实会要求、调研情况和初步确定的锡含量测定范围，以及各参与单位均不能提供合适样品的实际情况，在重标委的协调下，起草单位收集了锡矿山闪星锑业有限责任公司、广西华锡有色金属股份有限公司及防城港东途矿产检测有限公司的相关样品作为母料，最终配制出满足要求了阶梯性、均匀性满足要求的5个代表性样品。

1.3.4试验起草阶段

2024年春节后，起草单位进行系统试验研究，形成初步的讨论稿并在2024年3月20日标委会组织的温州工作会议上进行了讨论。随后，起草单位根据讨论会意见和建议进行补充试验，形成了试验报告和标准讨论稿，于4月10日给各验证单位寄发样品和试验报告。

至4月20日~23日，编制组陆续收到各验证单位发来的验证报告及反馈意见。其中，长沙矿冶院检测技术有限责任公司、湖南辰州矿业有限责任公司、郴州市产商品质量监督

检验所、湖南有色金属研究院有限责任公司、广西国华计量检测有限公司（广西南丹南方有色金属有限公司）等5家单位参与一验，均对各实验条件参数进行了验证试验，并对加标回收、精密度进行了试验；深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术股份有限公司、紫金铜业有限公司、江西铜信检验检测有限公司、防城港东途矿产检测有限公司参与二验，均验证了本方法的精密度。

**长沙矿冶院检测技术有限责任公司**对实验参数条件试验的情况与编制单位试验报告结论一致，样加标回收率在95.5%~103.8%之间，样品测定的相对标准偏差小于2.84%，并认为操作较为简便，灵敏度、精密度和准确度均能满足需要，认为此方法可以作为行业标准推广。**湖南辰州矿业有限责任公司**对参数条件试验的情况与编制单位试验报告结论基本一致，样加标回收率在95.80%~102%之间，精密度试验的变异系数小于3.22%，认为操作简便，灵敏度、精密度和准确度均满足需要，建议作为行业标准推广；**郴州市产商品质量**

**监督检验所**对参数条件、试验的情况与编制单位试验报告结论基本一致，认为操作较为简便，样品测定的相对标准偏差小于3.41%，精密度较高，此方法可以作为行业标准推广，并建议酒石酸用量从4mL增加至5mL。**湖南有色金属研究院有限责任公司**对参数条件试验的情况与编制单位试验报告结论一致，方法检出限0.0077μg/mL，样品测定的相对标准偏差小于4.07%，样品加标回收率98.8%~102.8%，认为灵敏度、精密度和准确度均能满足需要，可以作为行业标准推广。**广西国华计量检测有限公司**参数条件试验的情况与编制单位试验报告结论一致，方法检出限0.0068μg/mL，样品测定的相对标准偏差小于4.28%，样品加标回收率95.5%~103.8%之间，认为方法操作较为简便，灵敏度、精密度和准确度均能满足需要，可以作为行业标准推广，同时也对方法讨论稿提出了建议。

参与二验的各单位验证了本方法的精密度，部分单位对试验报告内容和文本提出了补充、修改意见。但均认为方法简便、准确度和精密度满足需要，可以推荐为行业标准。

**各验证单位反馈意见及处理如下：**

**（1）长沙矿冶院检测技术有限责任公司反馈意见**：

1）原稿中配制酒石酸浓度为200g/L，酒石酸浓度太高在室内温度过低时，酒石酸晶体容易析出。建议酒石酸浓度为100g/L。不采纳，实验室温度一般不会太低，析出可能性很小。

2）原稿中浸取方式文字性描述建议再修改，操作过程存在危险性。采纳，预审时讨论修改。

3）标准溶液的配制过程中，建议直接使用样品空白溶液作为基体溶液无需再配制NaCl溶液进行配制。待预审讨论确定。

**（2）郴州市产商品质量监督检验所建议**：增加200g/L酒石酸溶液用量到5mL。不采纳，4mL酒石酸溶液用量已满足需要。

**（3）广西国华计量检测有限公司反馈意见**：标准溶液的配制过程中，建议直接使用过氧化钠样品空白溶液作为基体溶液。待预审讨论确定。

**（4）深圳市中金岭南有色金属股份有限公司反馈意见**：

1）是否可以用的1.5 g的氢氧化钠和1.5 g的过氧化钠溶解,可以减少过氧化钠对坩埚的腐蚀。不采纳，过氧化钠量少于2.0 g时，熔融效果不理想，浸出时间长。

2）烧杯用聚四氟乙烯烧杯，当称样量大于0.3g时，浸出时间较长，可以选择在电热板上加热加快浸出速度。烧杯材质不作规定。

3）可将样品在常温下放置于马弗炉中，再逐渐升温，可避免样品溢出坩埚。不采纳，熔剂在坩埚中加热时间长，对坩埚腐蚀吏严重。

**（5）广东省科学院工业分析检测中心反馈意见**：建议碱熔洗出时放入250 mL烧杯中，增加热水用量使用约100ml 热水，后用浓盐酸中和至溶液刚好透明。移入200 mL容量瓶中，加入10 mL浓盐酸，以水稀释至刻度，混匀、干过滤。移取20 mL滤液于50 mL容量瓶中，加入5 mL浓盐酸，用水稀释至刻度，混匀，待测。提高浸出液用量可便于操作，且浸出快而彻底，有效提高浸出效率。不采纳，浸取热水量不宜太多，否则反应激烈，有可能使溶液溅出造成锡的损失。

**（6）防城港东途矿产检测有限公司反馈意见**：该方法用过氧化钠进行熔样，样品溶液Na基体较高，对Sn的测试强度有影响，而由于Sn的强度较低，Na基体影响显著。建议将Sn含量大于0.50%的称样量提高到0.2g，同时将稀释倍数改为10倍，一方面减少Na基体的影响，另一方面提高测定结果的精密度。不采纳，称样量加倍，稀释倍数增加一倍，Na基体没有变化，同时，各单位验证结果表明，精密度满足需要。

2024年4月24日~27日，全国有色金属标准化技术委员会在长沙召开有色金属标准项目论证会暨标准制修订工作会议，26日重标委组织对行业标准《锑精矿化学分析方法 第15部分：锡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》预审，与会专家代表对《预审稿和试验报告进行了认真审查、讨论，对标准技术内容、文本提出了修改意见和建议。

(1) 第1条的中测定范围修改为“0.020%～2.00%”。

(2) 第4条中“试样”改为“试料”，“水浸取”改为“热水浸取”，“按照工作曲线计算锡的质量分数”改为“按照工作曲线法计算锡的质量浓度”。

(3) 第5条中增加“5.1 水”，删除“5.3 酒石酸”，“5.5 酒石酸（200g/L)”改为“5.4 酒石酸溶液（200g/L)”。

(4) 第5.6条中的锡标准贮存溶液配制修改成“称取1.000g锡（wsn≥99.99%），置于1000mL容量瓶中，加入200mL盐酸，于沸水浴上溶解完全，冷却，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1000μg锡。”

(5) 第5.7条中试剂空白储备溶液配制修改成“称取 4 g过氧化钠（5.2）置于30 mL刚玉坩埚中，将坩埚置于700℃高温炉中熔融15 min，取出冷却。用水冲洗坩埚底部，将坩埚置于250 mL烧杯中，用20 mL沸水分两次加入浸出熔融物，浸出液倾入烧杯，用热水洗净坩埚，在烧杯中加入8 mL酒石酸（5.4）、10 mL盐酸（5.5），冷却至室温，用盐酸（5.3）中和至溶液刚好透明。移入200 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸（5.3），以水稀释至刻度，混匀。”

(6) 第8.1条中按样品的不同设置三种称样量，给实际操作增加麻烦，建议设两条工作曲线，固定一个称样量，改变稀释倍数。

(7) 建议减少第8.4.1条中的过氧化钠使用量，降低对坩埚腐蚀。

(8) 第8.4.2条中“用水冲洗坩埚底部------冷却至室温”改为“将坩埚置于250mL烧杯中，用20mL沸水分两次加入浸出熔融物，浸出液倾入烧杯，用热水洗净坩埚，在烧杯中加入4mL酒石酸溶液（5.4）、10mL盐酸（5.5），冷却至室温”。

(9) 第8.4.3条中两处“加入5 mL盐酸（5.3）”都改为“加入10mL盐酸（5.5）”。

(10) 第8.4.4条中“------空白试液------质量分数”改为“与标准溶液系列同时测定锡的发射强度，由工作曲线计算出锡的质量浓度”。

预审会后，标准编制组立即对标准文本和编制说明进行了补充、修改、完善，并进行了补充试验，综合考量样品称量和尽量减少，形成了征求意见稿和编制说明。

1.3.5 征求意见阶段

1.3.6 审查阶段

1.3.7 审核阶段

1.3.8 报批阶段

**二、 标准编制原则**

本标准根据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》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编写。编制本标准的目的是满足准确测定锑精矿中锡含量的要求。编制本标准的原则是标准的先进性、科学性和适用性。

三、标准主要技术内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

**3.1** 测定的含量范围和方法确定

锡作为锑精矿中的有害杂质之一，冶炼加工时需要去除，必须进行测定和控制。锑精矿中锡的含量一般较低，在锑冶炼除砷、硒等过程中，对其同样具有去除效果，但锡含量较高时，深度去除会显著增加成本。综合考虑满足贸易、实际生产等需要，确定本标准锡含量检测范围为：0.020%~2.00%。

矿石中锡含量的测定通常采用容量法、分光光度法、极谱法等经典方法，但这些方法分析流程长，操作繁琐，或污染环境，危害操作人员身体健康。近年来，随着分析检测技术的进步，氢化物发生-原子荧光光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法等分析技术在锡含量检测中的应用越来越广泛。通过查阅大量资料和充分调研，总结2009年氢化物发生-原子荧光光谱法测定的研究结论，结合锑精矿的特点、测定范围需求，确定采用碱熔融处理试样，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

3.2试样前处理

矿石中的锡大多呈氧化态，难溶于无机酸，碱熔融法是分解其最常用和有效的方法，过氧化钠是强碱性的氧化性熔剂，其分解能力居碱性熔剂之首，本试验选择使用过氧化钠作熔剂。

3.2.1 坩埚选择及样品预处理

镍坩埚和刚玉坩埚是碱熔融的常用器皿，镍坩埚在熔融、浸取过程的被腐蚀程度比刚玉坩埚更严重，因此选择刚玉坩埚。但锑精矿含硫较高，称样量0.3g以上熔融时常发生喷溅或刚玉坩埚爆裂现象，因此需灼烧除硫。

称取1#样品 0.5 g 于刚玉坩埚中，在350℃~500℃的高温炉恒温灼烧30min后，按试验方法熔融，并测定样品灼烧前后硫含量，其结果见表2。

同时试验考察了450℃灼烧30 min对样品锡含量的影响：称取 0.3 g 2#样品分为 450℃灼烧30 min和不灼烧两种情况，按试验方法操作，测定样品锡含量，其结果于表3。

**表2 样品灼烧试验结果**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 灼烧温度/℃ | 350 | 400 | 450 | 500 |
| 熔融现象 | 熔液喷溅、坩埚开裂 | 有熔液喷溅和坩埚开裂现象 | 正常 | 正常 |
| 灼烧硫含量/%  （灼烧前硫含量24.35%） | 20.65 | 14.26 | 0.75 | 0.52 |

**表3 样品灼烧对锡测定结果的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 2#样品 | 未灼烧 | 450℃灼烧30 min |
| 锡含量/% | 0.133、0.128 | 0.131、0.132 |

试验说明，450℃以上灼烧30 min，可去除样品中的绝大部分硫，熔融时熔体不喷溅、刚玉坩埚不爆裂，同时，对锡的测定结果没有影响。选择称样量0.3g以上时于450℃灼烧30 min处理。

3.2.2 熔剂量

按试验方法称取1# 锑精矿0.50 g，加入不同量的过氧化钠进行操作，熔融浸出酸化后的情况如表4。

**表4 过氧化钠量的选择**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入量/g | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 |
| 熔融浸出酸化情况 | 浸出时间较长，酸化后液清亮，有白色沉淀物 | 浸出时间稍长，酸化后液清亮，有少量白色沉淀物 | 浸出快，酸化后液清亮，无白色沉淀物 | 浸出快，酸化后液清亮，无白色沉淀物 |

表4说明，3.0 g以上过氧化钠样品熔融效果较好，从熔融效果和尽量降低被测液的盐份两方面考虑，选择加入3.0 g过氧化钠熔融。

3.2.3 熔融温度和时间

称取 0.50 g 1# 样品，按试验方法前处理方式操作，改变熔融温度，熔融浸出酸化后的情况见表5。

**表5 样品在不同温度下熔融浸出酸化后的情况**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 温度/℃ | 600 | 650 | 700 | 750 |
| 熔融浸出酸化情况 | 偶见浸出不完全并有黑块状物 | 酸化后液清亮，无异常情况 | 酸化后液清亮，无异常情况 | 酸化后液清亮，无异常情况 |

称取 0.50 g 1# 样品，按试验方法前处理方式操作，改变熔融时间，熔融浸出酸化后的情况见表6。

**表6 样品在不同时间熔融浸出酸化后的情况**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间/min | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 熔融浸出酸化情况 | 浸出不完全 | 浸出基本完全，酸化后液清亮 | 浸出完全，酸化后液清亮 | 浸出完全，酸化后液清亮 |

表5说明，温度650 ℃以上，熔融效果好，考虑温度太高，熔剂对坩埚腐蚀程度相对 较大，选择熔融温度700 ℃；表6表明，熔融15 min以上，效果令人满意，选择熔融15 min。

3.2.4 酒石酸用量

锑精矿中基体锑易水解，可能吸附溶液中锡，也影响后续测定，考虑加入酒石酸络合掩蔽。称取0.50 g 1#样，改变酒石酸（200g/L）加入量，按试验方法操作，样品稀释定容情况和测定结果见表7。

**表7 酒石酸用量的影响**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 酒石酸用量/mL | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 稀释定容情况 | 有锑水解的胶状物产生 | 有锑水解的胶状物产生 | 偶见锑水解的胶状物 | 正常 | 正常 | 正常 |
| 测定结果/% | 0.0248 | 0.0254 | 0.0262 | 0.0259 | 0.0268 | 0.0265 |

表7说明，加入3 mL酒石酸（200g/L）可以掩蔽样品中基体锑，测定结果正常。选择加入4 mL酒石酸（200g/L）。

3.3 测定酸度的影响

试料熔融后，用盐酸酸化，并采用盐酸介质测定。选取2#、4#样品和0.50 μg/mL、2.00μg/mL锡标准溶液，考察盐酸（*ρ=*1.19 g/mL）体积分数为5%、10%、15%时对其测定的影响，结果见表8。

**表8 盐酸体积分数对测定的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品或标准溶液 | 测定结果/% | | |
| 5%盐酸 | 10%盐酸 | 15%盐酸 |
| 2# | 0.129 | 0.132 | 0.126 |
| 4# | 1.16 | 1.12 | 1.13 |
| 0.50 μg/mL锡标准溶液 | 0.52 | 0.48 | 0.51 |
| 2.00 μg/mL锡标准溶液 | 2.03 | 2.02 | 2.04 |

试验表明，盐酸体积分数5%、10%、15%对锡的测定无明显影响。选择体积分数10%的盐酸溶液作为测定介质。

3.4**基体及共存元素的干扰**

3.4.1 基体锑的干扰

0.50 g锑精矿样品中的基体锑含量不大于0.30 g。本试验称取0.30 g高纯锑（*w*sb≥99.99%）于300mL烧杯中，加少量的水润湿，加入10mL浓硫酸，加热溶解，继续加热至湿盐状，冷却，移入100 mL容量瓶中，加入4 mL酒石酸（200g/L），5 mL盐酸（*ρ=*1.19 g/mL），以水定容，混匀。分别移取10 mL溶液于一组50 mL容量瓶中，加入5 mL盐酸（*ρ=*1.19 g/mL），分别加入含25 μg锡量和含50 μg锡量的锡标准溶液, 定容，混匀。测定结果

如表9。

**表9 基体锑干扰**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入锡量/μg | 回收锡量/μg | 回收率/% |
| 25 | 25.6 24.9 | 102.4 99.6 |
| 50 | 51.1 49.6 49.7 | 102.2 99.2 97.4 |

试验数据表明，锡的回收率在99.2%~102.4%之间，基体锑不干扰锡的测定。

3.4.2 熔融试剂中钠的干扰

在含0、10%、20%、40%、60%、80%的过氧化钠试剂空白溶液（坩埚熔出）中，加入含100μg锡量的锡标准溶液、10 mL盐酸（*ρ=*1.19 g/mL），定容至100 mL，测定其发射强度。其结果见表10。

**表10熔融试剂中钠的干扰**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 过氧化钠试剂空白溶液量/% | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 发射强度 | 315 | 309 | 302 | 287 | 269 | 264 |

表10数据表明，发射强度随溶液中钠量的增加而降低。因此，绘制工作曲线时，所配制系列标准溶液中的钠必须与样品溶液匹配。

3.4.3 刚玉坩埚中熔出铝的干扰

刚玉坩埚熔融分解试样时，坩埚自身熔出损耗的铝随样品进入浸取液中。对过氧化钠熔出空白储备溶液中的铝进行了测定，其含量在400μg/mL~500μg/mL之间，即熔出铝总量最高达50mg，对此部分铝的干扰进行了试验考察。

称取50 mg高纯铝粉，加入5 mL盐酸（*ρ=*1.19 g/mL）溶解，移入100mL容量瓶中，其余按试验方法操作，分取试液后于50mL容量瓶中移入含50μg锡量的锡标准溶液。锡量测定结果见表11。

**表11 铝元素的干扰（一）**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入锡量/μg | 测得锡量/μg | 回收率/% |
| 50 | 49 49 51 | 98.0 98.0 102 |

分别使用过氧化钠试剂熔出空白储备溶液（含熔出铝）及氯化钠试剂空白储备溶液（无熔出铝）配制成锡含量为0.2 μg/mL、1.0μg/mL的2种标准溶液，测定其发射强度。其结果见表12。

**表12坩埚中熔出铝元素的干扰（二）**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 锡含量/μg/mL | 0.2 | 1.0 | 备注 |
| 过氧化钠试剂空白储备溶液配制液发射强度 | 76 74 78 | 371 376 373 | 含坩埚中熔出的铝 |
| 氯化钠试剂空白储备溶液配制液发射强度 | 77 79 78 | 371 372 375 | 不含铝 |

表11和表12试验数据表明，刚玉坩埚熔出的铝对锡的测定没有干扰。因此，配制工作曲线的含钠试剂空白溶液可以不经坩埚熔融，直接用氯化钠配制即可。

3.4.4 硅的干扰

锑精矿中除基体锑外，还含有大量的硅，二氧化硅含量最高可达30%。称取二氧化硅150mg，不加样品，按试验方法操作，分取试液后于50 mL容量瓶中移入含50μg锡量的锡标准溶液，锡测定结果见表13。

**表13硅的干扰**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入锡量/μg | 测得锡量/μg | 回收率/% |
| 50 | 50.5 49.4 | 101 98.8 |

试验结果表明，样品中的硅不干扰锡的测定。

3.4.5 共存元素同时存在时的干扰

锑精矿中除主成分锑外，还含有大量的共存元素硅，常量元素铁、砷、铅、钙、铝、镁，微量元素铜、硒、铋等，按0.5g样品中可能存在的共存元素最大量称取锑0.3 g、二氧化硅0.15 g、碳酸钙62 mg、铁40 mg、三氧化二砷25 mg、铅25 mg、铝14mg、氧化镁10 m g于刚玉坩埚中，加入铜100μg、硒10μg、铋10μg ，于105℃烘干，其余按试验方法操作，分取试液后于50 mL容量瓶中加入含50μg锡量的锡标准溶液，锡测定结果见表14。

**表14共存元素的干扰**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入锡量/μg | 测得锡量/μg | 回收率/% |
| 50 | 49.7 48.6 48.1 | 99.4 97.2 96.2 |

试验结果表明，锑精矿中的共存杂质对锡的测定干扰不明显。

3.5方法灵敏度

按照选定的工作条件，并连续测定试剂空白溶液11次，以3倍标准偏差计算锡的检出限，以10倍标准偏差计算锡的测定下限。结果见表15。

**表15方法检出限和测定下限**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 工作曲线 | 相关系数 | 检出限(μg/mL) | 拟定方法测定下限/%  （按称样量0.50g计算） |
| y = 373.528x +8.755 | 0.999 | 0.0064 | 0.0022 |

拟定分析方法锡量的测定下限达0.0022%，满足方法测定范围0.010 %～2.00 %的要求。

3.6样品加标回收

称取2#样品0.30g、3#样品0.10g于坩埚中，分别加入含锡量600µg、500µg的锡标准溶液（硫酸介质）105℃烘干后按试验方法进行测定，测定结果及回收情况如表16。

**表16 加标回收试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 样品锡含量/% | 加入锡量/µg | 测得锡含量/% | 加标回收率/% |
| 2# | 0.13 | 600 | 0.335 0.333 0.327 0.326 | 98.0~102 |
| 3# | 0.61 | 500 | 1.112 1.136 1.089 1.094 | 95.8~100.4 |

表16显示，试验所拟定方法的样品加标回收率在95.8%~102%之间，方法准确度较高。

3.7精密度试验

根据任务分工，12家实验室对5个锑精矿验证样品按拟定的试验方法操作，11家每个样品平行测定11次，1家每个样品平行测定7次，进行精密度试验，结果见表17。

**表17 精密度试验数据 %**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 样品 | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1、锡矿山闪星锑业有限责任公司 | 1 | 0.0256 | 0.131 | 0.57 | 1.16 | 2.16 |
| 2 | 0.0246 | 0.129 | 0.59 | 1.15 | 2.29 |
| 3 | 0.0273 | 0.126 | 0.62 | 1.09 | 2.18 |
| 4 | 0.0247 | 0.128 | 0.60 | 1.13 | 2.34 |
| 5 | 0.0257 | 0.132 | 0.63 | 1.11 | 2.20 |
| 6 | 0.0278 | 0.134 | 0.60 | 1.16 | 2.19 |
| 7 | 0.0277 | 0.132 | 0.61 | 1.16 | 2.19 |
| 8 | 0.0273 | 0.133 | 0.62 | 1.18 | 2.20 |
| 9 | 0.0278 | 0.131 | 0.62 | 1.10 | 2.20 |
| 10 | 0.0263 | 0.127 | 0.60 | 1.14 | 2.21 |
| 11 | 0.0265 | 0.129 | 0.61 | 1.11 | 2.25 |
| 均值 | 0.0265 | 0.130 | 0.61 | 1.14 | 2.22 |
| s | 1.20\*10-3 | 2.56\*10-3 | 1.69\*10-2 | 2.94\*10-2 | 5.34\*10-2 |
| 2、长沙矿冶院检测技术有限责任公司 | 1 | 0.0265 | 0.135 | 0.64 | 1.13 | 2.38 |
| 2 | 0.0269 | 0.136 | 0.60 | 1.16 | 2.32 |
| 3 | 0.0252 | 0.141 | 0.65 | 1.09 | 2.29 |
| 4 | 0.0267 | 0.140 | 0.62 | 1.10 | 2.24 |
| 5 | 0.0250 | 0.138 | 0.62 | 1.15 | 2.30 |
| 6 | 0.0270 | 0.132 | 0.65 | 1.08 | 2.31 |
| 7 | 0.0270 | 0.136 | 0.66 | 1.13 | 2.20 |
| 8 | 0.0272 | 0.134 | 0.63 | 1.12 | 2.26 |
| 9 | 0.0260 | 0.137 | 0.64 | 1.12 | 2.27 |
| 10 | 0.0258 | 0.135 | 0.63 | 1.11 | 2.30 |
| 11 | 0.0262 | 0.133 | 0.62 | 1.14 | 2.25 |
| 均值 | 0.0263 | 0.136 | 0.63 | 1.12 | 2.28 |
| s | 0.75\*10-3 | 2.77\*10-3 | 1.65\*10-2 | 2.47\*10-2 | 4.76\*10-2 |
| 3、湖南辰州矿业有限责任公司 | 1 | 0.0250 | 0.128 | 0.62 | 1.15 | 2.2 |
| 2 | 0.0267 | 0.133 | 0.59 | 1.17 | 2.22 |
| 3 | 0.0247 | 0.133 | 0.62 | 1.18 | 2.19 |
|  | 4 | 0.0258 | 0.129 | 0.63 | 1.13 | 2.27 |
| 5 | 0.0252 | 0.127 | 0.60 | 1.18 | 2.27 |
| 6 | 0.0266 | 0.135 | 0.62 | 1.21 | 2.22 |
| 7 | 0.0262 | 0.132 | 0.61 | 1.13 | 2.22 |
| 8 | 0.0272 | 0.128 | 0.64 | 1.21 | 2.24 |
| 9 | 0.0256 | 0.133 | 0.59 | 1.17 | 2.24 |
| 10 | 0.0270 | 0.136 | 0.63 | 1.15 | 2.25 |
| 11 | 0.0264 | 0.132 | 0.62 | 1.13 | 2.19 |
| 均值 | 0.0260 | 0.131 | 0.62 | 1.16 | 2.23 |
| s | 0.84\*10-3 | 3.01\*10-3 | 1.63\*10-2 | 2.94\*10-2 | 2.85\*10-2 |
| 4、郴州市产商品质量监督检验所 | 1 | 0.025 | 0.134 | 0.62 | 1.11 | 2.11 |
| 2 | 0.0243 | 0.124 | 0.57 | 1.17 | 2.22 |
| 3 | 0.0258 | 0.134 | 0.60 | 1.22 | 2.35 |
| 4 | 0.0244 | 0.123 | 0.63 | 1.13 | 2.35 |
| 5 | 0.0239 | 0.127 | 0.63 | 1.08 | 2.22 |
| 6 | 0.0242 | 0.127 | 0.60 | 1.11 | 2.19 |
| 7 | 0.0244 | 0.123 | 0.64 | 1.11 | 2.16 |
| 8 | 0.0246 | 0.131 | 0.62 | 1.13 | 2.25 |
| 9 | 0.0237 | 0.126 | 0.63 | 1.15 | 2.30 |
| 10 | 0.026 | 0.129 | 0.60 | 1.10 | 2.14 |
| 11 | 0.0245 | 0.128 | 0.61 | 1.14 | 2.21 |
| 均值 | 0.0246 | 0.128 | 0.61 | 1.13 | 2.23 |
| s | 0.72\*10-3 | 3.92\*10-3 | 2.01\*10-2 | 3.84\*10-2 | 7.98\*10-2 |
| 5、湖南有色金属研究院有限责任公司 | 1 | 0.0258 | 0.117 | 0.58 | 1.12 | 2.26 |
| 2 | 0.0246 | 0.116 | 0.63 | 1.15 | 2.23 |
| 3 | 0.0239 | 0.118 | 0.60 | 1.12 | 2.18 |
| 4 | 0.0263 | 0.122 | 0.59 | 1.13 | 2.22 |
| 5 | 0.0248 | 0.119 | 0.61 | 1.11 | 2.25 |
| 6 | 0.0255 | 0.125 | 0.61 | 1.16 | 2.30 |
| 7 | 0.0247 | 0.117 | 0.62 | 1.11 | 2.18 |
| 8 | 0.0260 | 0.128 | 0.59 | 1.12 | 2.22 |
| 9 | 0.0249 | 0.116 | 0.60 | 1.10 | 2.16 |
| 10 | 0.0256 | 0.130 | 0.58 | 1.15 | 2.19 |
| 11 | 0.0265 | 0.121 | 0.62 | 1.13 | 2.27 |
| 均值 | 0.0253 | 0.121 | 0.60 | 1.13 | 2.22 |
| s | 0.81\*10-3 | 4.92\*10-3 | 1.68\*10-2 | 1.90\*10-2 | 4.36\*10-2 |
| 6、广西南丹南方有色金属有限公司 | 1 | 0.0270 | 0.126 | 0.61 | 1.07 | 2.21 |
| 2 | 0.0252 | 0.128 | 0.58 | 1.07 | 2.14 |
| 3 | 0.0263 | 0.125 | 0.59 | 1.10 | 2.24 |
| 4 | 0.0253 | 0.127 | 0.61 | 1.14 | 2.20 |
| 5 | 0.0238 | 0.131 | 0.57 | 1.11 | 2.20 |
| 6 | 0.0249 | 0.135 | 0.59 | 1.09 | 2.22 |
| 7 | 0.0261 | 0.128 | 0.61 | 1.10 | 2.25 |
| 8 | 0.0271 | 0.126 | 0.63 | 1.16 | 2.12 |
| 9 | 0.0258 | 0.129 | 0.61 | 1.14 | 2.20 |
| 10 | 0.0262 | 0.131 | 0.60 | 1.10 | 2.18 |
| 11 | 0.0277 | 0.131 | 0.66 | 1.14 | 2.27 |
| 均值 | 0.0260 | 0.129 | 0.60 | 1.11 | 2.20 |
| s | 1.06\*10-3 | 2.82\*10-3 | 2.35\*10-2 | 2.87\*10-2 | 4.24\*10-2 |
| 7、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 1 | 0.0284 | 0.133 | 0.59 | 1.01 | 2.21 |
| 2 | 0.0246 | 0.127 | 0.60 | 1.10 | 2.31 |
| 3 | 0.0240 | 0.138 | 0.60 | 1.12 | 2.22 |
| 4 | 0.0275 | 0.132 | 0.59 | 1.10 | 2.15 |
| 5 | 0.0265 | 0.129 | 0.60 | 1.11 | 2.20 |
| 6 | 0.0255 | 0.130 | 0.60 | 1.08 | 2.21 |
| 7 | 0.0280 | 0.132 | 0.61 | 1.09 | 2.25 |
| 8 | 0.0281 | 0.135 | 0.60 | 1.10 | 2.18 |
| 9 | 0.0277 | 0.128 | 0.60 | 1.11 | 2.23 |
| 10 | 0.0275 | 0.131 | 0.60 | 1.12 | 2.17 |
| 11 | 0.0270 | 0.130 | 0.61 | 1.06 | 2.20 |
| 均值 | 0.0267 | 0.131 | 0.60 | 1.09 | 2.21 |
| s | 1.48\*10-3 | 3.17\*10-3 | 0..63\*10-2 | 3.21\*10-2 | 4.28\*10-2 |
| 8、广东省科学院工业分析检测中心 | 1 | 0.0265 | 0.130 | 0.57 | 1.15 | 2.21 |
| 2 | 0.0268 | 0.132 | 0.59 | 1.11 | 2.24 |
| 3 | 0.0269 | 0.129 | 0.61 | 1.14 | 2.13 |
| 4 | 0.0274 | 0.128 | 0.60 | 1.11 | 2.16 |
| 5 | 0.0272 | 0.134 | 0.60 | 1.13 | 2.19 |
| 6 | 0.0268 | 0.128 | 0.62 | 1.12 | 2.22 |
| 7 | 0.0262 | 0.135 | 0.58 | 1.13 | 2.2 |
| 8 | 0.0263 | 0.132 | 0.62 | 1.15 | 2.23 |
| 9 | 0.027 | 0.129 | 0.62 | 1.14 | 2.21 |
| 10 | 0.0264 | 0.130 | 0.60 | 1.13 | 2.23 |
| 11 | 0.0265 | 0.133 | 0.62 | 1.14 | 2.22 |
| 均值 | 0.0267 | 0.131 | 0.60 | 1.13 | 2.20 |
| s | 0.38\*10-3 | 2.43\*10-3 | 1.74\*10-2 | 1.40\*10-2 | 3.29\*10-2 |
| 9、北矿检测技术股份有限公司 | 1 | 0.0281 | 0.133 | 0.66 | 1.19 | 2.25 |
| 2 | 0.0245 | 0.134 | 0.64 | 1.20 | 2.26 |
| 3 | 0.0273 | 0.140 | 0.63 | 1.17 | 2.33 |
| 4 | 0.0262 | 0.138 | 0.62 | 1.16 | 2.30 |
| 5 | 0.0261 | 0.141 | 0.65 | 1.18 | 2.22 |
| 6 | 0.0255 | 0.137 | 0.62 | 1.17 | 2.25 |
| 7 | 0.0274 | 0.138 | 0.63 | 1.20 | 2.23 |
| 8 | 0.0266 | 0.136 | 0.64 | 1.23 | 2.24 |
| 9 | 0.0283 | 0.139 | 0.64 | 1.14 | 2.21 |
| 10 | 0.0258 | 0.141 | 0.65 | 1.17 | 2.26 |
| 11 | 0.0269 | 0.142 | 0.66 | 1.19 | 2.28 |
| 均值 | 0.0266 | 0.138 | 0.64 | 1.18 | 2.26 |
| s | 1.09\*10-3 | 2.78\*10-3 | 1.35\*10-2 | 2.29\*10-2 | 3.36\*10-2 |
| 10、紫金铜业有限公司 | 1 | 0.0278 | 0.128 | 0.60 | 1.11 | 2.15 |
| 2 | 0.0266 | 0.134 | 0.61 | 1.18 | 2.19 |
| 3 | 0.0270 | 0.126 | 0.61 | 1.13 | 2.30 |
| 4 | 0.0269 | 0.136 | 0.58 | 1.13 | 2.31 |
| 5 | 0.0248 | 0.132 | 0.60 | 1.14 | 2.24 |
| 6 | 0.0258 | 0.127 | 0.58 | 1.14 | 2.16 |
| 7 | 0.0281 | 0.140 | 0.60 | 1.08 | 2.40 |
| 8 | 0.0250 | 0.140 | 0.58 | 1.08 | 2.18 |
| 9 | 0.0284 | 0.139 | 0.55 | 1.10 | 2.41 |
| 10 | 0.0287 | 0.137 | 0.53 | 1.09 | 2.30 |
| 11 | 0.0265 | 0.136 | 0.60 | 1.15 | 2.27 |
| 均值 | 0.0269 | 0.134 | 0.59 | 1.12 | 2.26 |
| s | 1.31\*10-3 | 5.17\*10-3 | 2.54\*10-2 | 3.18\*10-2 | 9.03\*10-2 |
| 11、江西铜信检验检测有限公司（n=7） | 1 | 0.0261 | 0.136 | 0.61 | 1.21 | 2.26 |
| 2 | 0.0255 | 0.133 | 0.65 | 1.16 | 2.36 |
| 3 | 0.0256 | 0.132 | 0.59 | 1.18 | 2.21 |
| 4 | 0.0263 | 0.139 | 0.66 | 1.11 | 2.23 |
| 5 | 0.0273 | 0.138 | 0.63 | 1.16 | 2.33 |
| 6 | 0.0257 | 0.140 | 0.59 | 1.13 | 2.27 |
| 7 | 0.0268 | 0.126 | 0.62 | 1.15 | 2.29 |
| 均值 | 0.0262 | 0.135 | 0.62 | 1.16 | 2.28 |
| s | 0.67\*10-3 | 4.91\*10-3 | 2.73\*10-2 | 3.25\*10-2 | 5.30\*10-2 |
| 12、防城港东途矿产检测有限公司 | 1 | 0.0252 | 0.129 | 0.61 | 1.12 | 2.21 |
| 2 | 0.0257 | 0.130 | 0.61 | 1.12 | 2.22 |
| 3 | 0.0275 | 0.133 | 0.63 | 1.11 | 2.17 |
| 4 | 0.0267 | 0.132 | 0.60 | 1.13 | 2.17 |
| 5 | 0.0255 | 0.132 | 0.61 | 1.14 | 2.25 |
| 6 | 0.0270 | 0.133 | 0.62 | 1.16 | 2.27 |
| 7 | 0.0269 | 0.130 | 0.63 | 1.12 | 2.24 |
| 8 | 0.0266 | 0.133 | 0.62 | 1.14 | 2.29 |
| 9 | 0.0273 | 0.129 | 0.62 | 1.15 | 2.25 |
| 10 | 0.0262 | 0.129 | 0.62 | 1.12 | 2.23 |
| 11 | 0.0258 | 0.129 | 0.60 | 1.13 | 2.17 |
| 均值 | 0.0264 | 0.131 | 0.62 | 1.13 | 2.22 |
| s | 0.78\*10-3 | 1.9\*10-3 | 1.0 \*10-2 | 1.5 \*10-2 | 4.0 \*10-2 |

3.8 重复性及再现性

为了确定《锑精矿化学分析方法 第15部分 锡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的重复性和再现性，12家实验室对锡含量呈梯度变化的5个锑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，对实验室内部各元素数据进行了格拉布斯检验，对数据的平均值、标准偏差进行了格拉布斯和科克伦检验，对各种检验后的数据，在剔除异常值保留歧离值后进行汇总，计算被测元素的重复性限和再现性限，结果见表18，具体计算过程见附录1。

**表18 精密度计算结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.026 | 0.13 | 0.61 | 1.13 | 2.23 |
| T1 | 3.3514 | 16.785 | 77.66 | 143.96 | 285.79 |
| T2 | 0.08780118 | 2.203341 | 47.5144 | 163.24431 | 638.1845 |
| T3 | 128 | 128 | 127 | 127 | 128 |
| T4 | 1380 | 1380 | 1359 | 1359 | 1380 |
| T5 | 0.000111229 | 0.001392978 | 0.03505618 | 0.07896485 | 0.3147903 |
| sr2 | 0.00000096 | 0.00001201 | 0.00030484 | 0.00068665 | 0.00271371 |
| sL2 | 0.00000 | 0.00002 | 0.00019 | 0.00045 | 0.00052 |
| sR2 | 0.00000 | 0.00003 | 0.00050 | 0.00113 | 0.00324 |
| *r* | 0.003 | 0.010 | 0.049 | 0.073 | 0.146 |
| *R* | 0.003 | 0.015 | 0.059 | 0.094 | 0.159 |

3.8 补充试验情况

根据4月27日在长沙预审会上专家提出“第8.1条中按样品含量的不同设置三种称样量，而待测样品含量未知，实际操作麻烦，建议设两条工作曲线，固定一个称样量，改变稀释倍数。”及“建议减少第8.4.1条中的过氧化钠使用量，降低对坩埚腐蚀”。编制组进行了认真讨论，认为制作两条工作曲线并不能简化操作，甚至更麻烦。综合检测范围考虑，可设置两种称样量，大于0.50%样品的称样量不变，低含量样品称量统一为0.30g，仍只制作一条工作曲线。如此，比之前三种称样量的设置相对简化，且最大称量从0.50g降低为0.30g，给减少熔剂过氧化钠用量创造了条件。

调整称样量后，进行了2.0与3.0 g过氧化钠用量的比对试验，结果如表19。

**表19 过氧化钠用量对样品熔融浸出酸化后液及测定结果的影响**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 2.0 g  过氧化钠 | 熔融浸出酸化情况 | 有微量白色沉淀 | 有微量白色沉淀 | 无白色沉淀 | 无白色沉淀 | 无白色沉淀 |
| 测得锡含量μg/mL | 0.0264、0.0269 | 0.132、0.130 | 0.61、0.61 | 1.15、1.12 | 2.24、2.22 |
| 3.0 g  过氧化钠 | 熔融浸出酸化情况 | 有微量白色沉淀 | 有微量白色沉淀 | 无白色沉淀 | 无白色沉淀 | 无白色沉淀 |
| 测得锡含量μg/mL | 0.0266、0.0265 | 0.129、0.132 | 0.62、0.59 | 1.14、1.13 | 2.26、2.23 |

表19显示，使用2.0 g或3.0 g过氧化钠对样品熔融浸出酸化效果和测定结果影响不大，为了降低过氧化钠对坩埚的腐蚀程度，选择使用2.0 g过氧化钠。

四、预期的经济效益、社会效益和生态效益

锑精矿作为国家重要的战略资源锑的原料，其有害元素锡的检测标准的制订将确保锑精矿产品的质量，维护公平交易，促进锑资源的开发和合理利用，产生良好的经济效益。

本标准发布后将在锑精矿的生产、贸易、需求方和第三方检测机构广泛应用，促进市场贸易的繁荣，促进我国锑产业的健康发展和锑工业的技术进步及锑品质量的提升，产生良好的社会效益。

本标准为分析方法类标准，各检测实验室均存在废水、废气排放处理装置，不存在影响生态环境的因素，生态效益良好。

五、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

未查到国际标准和国外先进标准。本标准填补了国内外锑精矿中锡含量测定分析标准空白，具有较强的适用性、科学性，达到国内先进水平。

六、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

无。

七、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准符合现行法律、法规的要求，并与其他同类国家标准、国家J用标准、行业标准无冲突、重叠和不协调之处。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无。

九、涉及专利的情况说明

本标准不涉及专利问题。

十、实施标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

本标准建议作为推荐性行业标准发布。

本标准是新制订的，适用锑精矿中锡含量测定。建议本标准发布后，四个月后实施。本标准发布后，建议相关单位组织进行宣贯。各相关实验室应积极采用新标准进行分析，服务于锑精矿生产和贸易，满足各方的需要。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其他应当说明的事项。

无。

**《锑精矿化学分析方法 第15部分：锡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》**

**行业标准编制组**

**2024年4月15日**

**附录1**

锑精矿化学分析方法

第2部分：锡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

**数据处理汇总**

由锡矿山闪星锑业有限责任公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、湖南辰州矿业股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、广西南丹南方有色金属有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术股份有限公司、紫金铜业有限公司、江西铜信检验检测有限公司、防城港东途矿产检测有限公司等12家实验室按照标准讨论稿要求对每个样品各进行11次或7次独立测定。按照GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法的规定，对收到的数据进行了统计分析。

1 原始数据检验

汇总了各实验室试验原始数据，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，剔除离群值，其余所有数据参与后续计算。

**锡矿山闪星锑业有限责任公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-1。**

**表1-1锡矿山闪星锑业有限责任公司原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0256 | 0.131 | 0.57\* | 1.16 | 2.16 |
| 2 | 0.0246 | 0.129 | 0.59 | 1.15 | 2.29 |
| 3 | 0.0273 | 0.126 | 0.62 | 1.09 | 2.18 |
| 4 | 0.0247 | 0.128 | 0.60 | 1.13 | 2.34\* |
| 5 | 0.0257 | 0.132 | 0.63 | 1.11 | 2.20 |
| 6 | 0.0278 | 0.134 | 0.60 | 1.16 | 2.19 |
| 7 | 0.0277 | 0.132 | 0.61 | 1.16 | 2.19 |
| 8 | 0.0273 | 0.133 | 0.62 | 1.18 | 2.20 |
| 9 | 0.0278 | 0.131 | 0.62 | 1.10 | 2.20 |
| 10 | 0.0263 | 0.127 | 0.60 | 1.14 | 2.21 |
| 11 | 0.0265 | 0.129 | 0.61 | 1.11 | 2.25 |
| 平均值 | 0.0265 | 0.130 | 0.61 | 1.14 | 2.22 |
| S | 1.20\*10-3 | 2.56\*10-3 | 1.69\*10-2 | 2.94\*10-2 | 5.34\*10-2 |
| 最大值 | 0.0278 | 0.134 | 0.63 | 1.18 | 2.34 |
| 最小值 | 0.0246 | 0.126 | 0.57 | 1.09 | 2.16 |
| Gmax | 1.083 | 1.562 | 1.183 | 1.360 | 2.247\* |
| Gmin | 1.583 | 1.562 | 2.367\* | 1.701 | 1.124 |

表1-1格拉布斯检验结果表明测定结果中3#样第1个数据、5#样第4个数据为岐离值（上标 用“\*”标注），保留参与后续计算，其余结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485）。

**长沙矿冶院检测技术有限责任公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-2。**

**表1-2长沙矿冶院检测技术有限责任公司原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0265 | 0.135 | 0.64 | 1.13 | 2.38 |
| 2 | 0.0269 | 0.136 | 0.60 | 1.16 | 2.32 |
| 3 | 0.0252 | 0.141 | 0.65 | 1.09 | 2.29 |
| 4 | 0.0267 | 0.140 | 0.62 | 1.10 | 2.24 |
| 5 | 0.0250 | 0.138 | 0.62 | 1.15 | 2.30 |
| 6 | 0.0270 | 0.132 | 0.65 | 1.08 | 2.31 |
| 7 | 0.0270 | 0.136 | 0.66 | 1.13 | 2.20 |
| 8 | 0.0272 | 0.134 | 0.63 | 1.12 | 2.26 |
| 9 | 0.0260 | 0.137 | 0.64 | 1.12 | 2.27 |
| 10 | 0.0258 | 0.135 | 0.63 | 1.11 | 2.30 |
| 11 | 0.0262 | 0.133 | 0.62 | 1.14 | 2.25 |
| 平均值 | 0.0263 | 0.136 | 0.63 | 1.12 | 2.28 |
| S | 0.75\*10-3 | 2.77\*10-3 | 1.65\*10-2 | 2.47\*10-2 | 4.76\*10-2 |
| 最大值 | 0.0272 | 0.141 | 0.66 | 1.15 | 2.38 |
| 最小值 | 0.0250 | 0.132 | 0.60 | 1.08 | 2.20 |
| Gmax | 1.2 | 1.805 | 1.818 | 1.214 | 2.101 |
| Gmin | 1.733 | 1.444 | 1.818 | 1.619 | 1.681 |

表1-2格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485）。

**湖南辰州矿业有限责任公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-3。**

**表1-3湖南辰州矿业有限责任公司原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0250 | 0.128 | 0.62 | 1.15 | 2.2 |
| 2 | 0.0267 | 0.133 | 0.59 | 1.17 | 2.22 |
| 3 | 0.0247 | 0.133 | 0.62 | 1.18 | 2.19 |
| 4 | 0.0258 | 0.129 | 0.63 | 1.13 | 2.27 |
| 5 | 0.0252 | 0.127 | 0.60 | 1.18 | 2.27 |
| 6 | 0.0266 | 0.135 | 0.62 | 1.21 | 2.22 |
| 7 | 0.0262 | 0.132 | 0.61 | 1.13 | 2.22 |
| 8 | 0.0272 | 0.128 | 0.64 | 1.21 | 2.24 |
| 9 | 0.0256 | 0.133 | 0.59 | 1.17 | 2.24 |
| 10 | 0.0270 | 0.136 | 0.63 | 1.15 | 2.25 |
| 11 | 0.0264 | 0.132 | 0.62 | 1.13 | 2.19 |
| 平均值 | 0.0260 | 0.131 | 0.62 | 1.16 | 2.23 |
| S | 0.84\*10-3 | 3.01\*10-3 | 1.63\*10-2 | 2.94\*10-2 | 2.85\*10-2 |
| 最大值 | 0.0272 | 0.136 | 0.63 | 1.21 | 2.27 |
| 最小值 | 0.0247 | 0.127 | 0.59 | 1.13 | 2.19 |
| Gmax | 1.428 | 1.667 | 0.613 | 1.701 | 1.404 |
| Gmin | 1.548 | 1.333 | 1.840 | 1.02 | 1.404 |

表1-3格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485）。

**郴州市产商品质量监督检验所原始数据及格拉布斯检验结果见表1-4。**

**表1-4郴州市产商品质量监督检验所原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.025 | 0.134 | 0.62 | 1.11 | 2.11 |
| 2 | 0.0243 | 0.124 | 0.57 | 1.17 | 2.22 |
| 3 | 0.0258 | 0.134 | 0.60 | 1.22\* | 2.35 |
| 4 | 0.0244 | 0.123 | 0.63 | 1.13 | 2.35 |
| 5 | 0.0239 | 0.127 | 0.63 | 1.08 | 2.22 |
| 6 | 0.0242 | 0.127 | 0.60 | 1.11 | 2.19 |
| 7 | 0.0244 | 0.123 | 0.64 | 1.11 | 2.16 |
| 8 | 0.0246 | 0.131 | 0.62 | 1.13 | 2.25 |
| 9 | 0.0237 | 0.126 | 0.63 | 1.15 | 2.30 |
| 10 | 0.026 | 0.129 | 0.60 | 1.10 | 2.14 |
| 11 | 0.0245 | 0.128 | 0.61 | 1.14 | 2.21 |
| 平均值 | 0.0246 | 0.128 | 0.61 | 1.13 | 2.23 |
| S | 0.72\*10-3 | 3.92\*10-3 | 2.01\*10-2 | 3.84\*10-2 | 7.98\*10-2 |
| 最大值 | 0.026 | 0.134 | 0.64 | 1.22 | 2.35 |
| 最小值 | 0.0237 | 0.123 | 0.57 | 1.08 | 2.11 |
| Gmax | 1.944 | 1.531 | 1.492 | 2.343\* | 1.504 |
| Gmin | 1.25 | 1.276 | 1.990 | 1.302 | 1.504 |

表1-4格拉布斯检验结果表明测定结果中4#样第3个数据为岐离值，保留参与后续计算，其余结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485）。

**湖南有色金属研究院有限责任公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-5。**

**表1-5湖南有色金属研究院有限责任公司原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0258 | 0.117 | 0.58 | 1.12 | 2.26 |
| 2 | 0.0246 | 0.116 | 0.63 | 1.15 | 2.23 |
| 3 | 0.0239 | 0.118 | 0.60 | 1.12 | 2.18 |
| 4 | 0.0263 | 0.122 | 0.59 | 1.13 | 2.22 |
| 5 | 0.0248 | 0.119 | 0.61 | 1.11 | 2.25 |
| 6 | 0.0255 | 0.125 | 0.61 | 1.16 | 2.30 |
| 7 | 0.0247 | 0.117 | 0.62 | 1.11 | 2.18 |
| 8 | 0.0260 | 0.128 | 0.59 | 1.12 | 2.22 |
| 9 | 0.0249 | 0.116 | 0.60 | 1.10 | 2.16 |
| 10 | 0.0256 | 0.130 | 0.58 | 1.15 | 2.19 |
| 11 | 0.0265 | 0.121 | 0.62 | 1.13 | 2.27 |
| 平均值 | 0.0253 | 0.121 | 0.60 | 1.13 | 2.22 |
| S | 0.81\*10-3 | 4.92\*10-3 | 1.68\*10-2 | 1.90\*10-2 | 4.36\*10-2 |
| 最大值 | 0.0265 | 0.130 | 0.63 | 1.16 | 2.30 |
| 最小值 | 0.0239 | 0.116 | 0.58 | 1.10 | 2.16 |
| Gmax | 1.481 | 1.829 | 1.786 | 1.579 | 1.835 |
| Gmin | 1.728 | 1.016 | 1.190 | 1.579 | 1.376 |

表1-5格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485）。

**广西南丹南方有色金属有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-6。**

**表1-6广西南丹南方有色金属有限公司原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0270 | 0.126 | 0.61 | 1.07 | 2.21 |
| 2 | 0.0252 | 0.128 | 0.58 | 1.07 | 2.14 |
| 3 | 0.0263 | 0.125 | 0.59 | 1.10 | 2.24 |
| 4 | 0.0253 | 0.127 | 0.61 | 1.14 | 2.20 |
| 5 | 0.0238 | 0.131 | 0.57 | 1.11 | 2.20 |
| 6 | 0.0249 | 0.135 | 0.59 | 1.09 | 2.22 |
| 7 | 0.0261 | 0.128 | 0.61 | 1.10 | 2.25 |
| 8 | 0.0271 | 0.126 | 0.63 | 1.16 | 2.12 |
| 9 | 0.0258 | 0.129 | 0.61 | 1.14 | 2.20 |
| 10 | 0.0262 | 0.131 | 0.60 | 1.10 | 2.18 |
| 11 | 0.0277 | 0.131 | 0.66\*\* | 1.14 | 2.27 |
| 平均值 | 0.0260 | 0.129 | 0.60 | 1.11 | 2.20 |
| S | 1.06\*10-3 | 2.82\*10-3 | 1.76\*10-2 (2.35\*10-2) | 2.87\*10-2 | 4.24\*10-2 |
| 最大值 | 0.0277 | 0.135 | 0.63 (0.66) | 1.16 | 2.27 |
| 最小值 | 0.0238 | 0.125 | 0.57 | 1.07 | 2.12 |
| Gmax | 1.604 | 2.128 | 1.701(2.553) | 1.742 | 1.651 |
| Gmin | 2.075 | 1.418 | 1.701(1.277) | 1.394 | 1.887 |

表1-6格拉布斯检验结果表明测定结果中3#样品第11个数据（上标 用“\*\*”标注）为离群值，剔除后，Gmax为1.701、Gmin为1.701。其余无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485，当n=10，α=0.05时临界值为2.176，α=0.01时临界值为2.410）。

**深圳市中金岭南有色金属股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-7。**

**表1-7深圳市中金岭南有色金属股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0284 | 0.133 | 0.59 | 1.01\*\* | 2.21 |
| 2 | 0.0246 | 0.127 | 0.60 | 1.10 | 2.31\* |
| 3 | 0.0240 | 0.138 | 0.60 | 1.12 | 2.22 |
| 4 | 0.0275 | 0.132 | 0.59 | 1.10 | 2.15 |
| 5 | 0.0265 | 0.129 | 0.60 | 1.11 | 2.20 |
| 6 | 0.0255 | 0.130 | 0.60 | 1.08 | 2.21 |
| 7 | 0.0280 | 0.132 | 0.61 | 1.09 | 2.25 |
| 8 | 0.0281 | 0.135 | 0.60 | 1.10 | 2.18 |
| 9 | 0.0277 | 0.128 | 0.60 | 1.11 | 2.23 |
| 10 | 0.0275 | 0.131 | 0.60 | 1.12 | 2.17 |
| 11 | 0.0270 | 0.130 | 0.61 | 1.06 | 2.20 |
| 平均值 | 0.0267 | 0.131 | 0.60 | 1.10(1.09) | 2.21 |
| S | 1.48\*10-3 | 3.17\*10-3 | 0.63\*10-2 | 1.85\*10-2(3.21\*10-2) | 4.28\*10-2 |
| 最大值 | 0.0284 | 0.138 | 0.61 | 1.12 | 2.31 |
| 最小值 | 0.0240 | 0.127 | 0.59 | 1.06(1.01) | 2.15 |
| Gmax | 1.149 | 2.208 | 1.587 | 1.135(0.935) | 2.336 |
| Gmin | 1.824 | 1.262 | 1.587 | 2.108(2.492) | 1.402 |

表1-7格拉布斯检验结果表明测定结果中4#样品第1个数据（上标 用“\*\*”标注）为离群值，剔除后，Gmax为1.135、Gmin为2.108，5#样品第2个数据为歧离值（上标 用“\*”标注），保留参与后续计算。其余结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485；当n=10，α=0.05时临界值为2.176，α=0.01时临界值为2.410）。

**广东省科学院工业分析检测中心原始数据及格拉布斯检验结果见表1-8。**

**表1-8广东省科学院工业分析检测中心原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0265 | 0.130 | 0.57 | 1.15 | 2.21 |
| 2 | 0.0268 | 0.132 | 0.59 | 1.11 | 2.24 |
| 3 | 0.0269 | 0.129 | 0.61 | 1.14 | 2.13 |
| 4 | 0.0274 | 0.128 | 0.60 | 1.11 | 2.16 |
| 5 | 0.0272 | 0.134 | 0.60 | 1.13 | 2.19 |
| 6 | 0.0268 | 0.128 | 0.62 | 1.12 | 2.22 |
| 7 | 0.0262 | 0.135 | 0.58 | 1.13 | 2.2 |
| 8 | 0.0263 | 0.132 | 0.62 | 1.15 | 2.23 |
| 9 | 0.027 | 0.129 | 0.62 | 1.14 | 2.21 |
| 10 | 0.0264 | 0.130 | 0.60 | 1.13 | 2.23 |
| 11 | 0.0265 | 0.133 | 0.62 | 1.14 | 2.22 |
| 平均值 | 0.0267 | 0.131 | 0.60 | 1.13 | 2.20 |
| S | 0.38\*10-3 | 2.43\*10-3 | 1.74\*10-2 | 1.40\*10-2 | 3.29\*10-2 |
| 最大值 | 0.0274 | 0.135 | 0.62 | 1.15 | 2.24 |
| 最小值 | 0.0262 | 0.128 | 0.57 | 1.11 | 2.13 |
| Gmax | 1.842 | 1.646 | 1.149 | 1.429 | 1.216 |
| Gmin | 1.316 | 1.235 | 1.724 | 1.429 | 2.128 |

表1-8格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485）。

**北矿检测技术股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-9。**

**表1-9北矿检测技术股份有限公司原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0281 | 0.133 | 0.66 | 1.19 | 2.25 |
| 2 | 0.0245 | 0.134 | 0.64 | 1.20 | 2.26 |
| 3 | 0.0273 | 0.140 | 0.63 | 1.17 | 2.33 |
| 4 | 0.0262 | 0.138 | 0.62 | 1.16 | 2.30 |
| 5 | 0.0261 | 0.141 | 0.65 | 1.18 | 2.22 |
| 6 | 0.0255 | 0.137 | 0.62 | 1.17 | 2.25 |
| 7 | 0.0274 | 0.138 | 0.63 | 1.20 | 2.23 |
| 8 | 0.0266 | 0.136 | 0.64 | 1.23 | 2.24 |
| 9 | 0.0283 | 0.139 | 0.64 | 1.14 | 2.21 |
| 10 | 0.0258 | 0.141 | 0.65 | 1.17 | 2.26 |
| 11 | 0.0269 | 0.142 | 0.66 | 1.19 | 2.28 |
| 平均值 | 0.0266 | 0.138 | 0.64 | 1.18 | 2.26 |
| S | 1.09\*10-3 | 2.78\*10-3 | 1.35\*10-2 | 2.29\*10-2 | 3.36\*10-2 |
| 最大值 | 0.0283 | 0.142 | 0.66 | 1.23 | 2.33 |
| 最小值 | 0.0245 | 0.133 | 0.62 | 1.14 | 2.21 |
| Gmax | 1.560 | 1.439 | 1.481 | 2.183 | 2.083 |
| Gmin | 1.927 | 1.799 | 1.481 | 1.747 | 1.488 |

表1-9格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485）。

**紫金铜业有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-10。**

**表1-10 紫金铜业有限公司原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0278 | 0.128 | 0.60 | 1.11 | 2.15 |
| 2 | 0.0266 | 0.134 | 0.61 | 1.18 | 2.19 |
| 3 | 0.0270 | 0.126 | 0.61 | 1.13 | 2.30 |
| 4 | 0.0269 | 0.136 | 0.58 | 1.13 | 2.31 |
| 5 | 0.0248 | 0.132 | 0.60 | 1.14 | 2.24 |
| 6 | 0.0258 | 0.127 | 0.58 | 1.14 | 2.16 |
| 7 | 0.0281 | 0.140 | 0.60 | 1.08 | 2.40 |
| 8 | 0.0250 | 0.140 | 0.58 | 1.08 | 2.18 |
| 9 | 0.0284 | 0.139 | 0.55 | 1.10 | 2.41 |
| 10 | 0.0287 | 0.137 | 0.53\* | 1.09 | 2.30 |
| 11 | 0.0265 | 0.136 | 0.60 | 1.15 | 2.27 |
| 平均值 | 0.0269 | 0.134 | 0.59 | 1.12 | 2.26 |
| S | 1.31\*10-3 | 5.17\*10-3 | 2.54\*10-2 | 3.18\*10-2 | 9.03\*10-2 |
| 最大值 | 0.0287 | 0.14 | 0.61 | 1.18 | 2.41 |
| 最小值 | 0.0248 | 0.126 | 0.53 | 1.08 | 2.15 |
| Gmax | 1.374 | 1.161 | 0.787 | 1.887 | 1.661 |
| Gmin | 1.603 | 1.547 | 2.362 | 1.258 | 1.218 |

表1-10格拉布斯检验结果表明测定结果中3#样第10个数据为岐离值（上标 用“\*”标注），保留参与后续计算，其余结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485）。

**江西铜信检验检测有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-11。**

**表1-11江西铜信检验检测有限公司原始数据及格拉布斯检验结果（n=7）%**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0261 | 0.136 | 0.61 | 1.21 | 2.26 |
| 2 | 0.0255 | 0.133 | 0.65 | 1.16 | 2.36 |
| 3 | 0.0256 | 0.132 | 0.59 | 1.18 | 2.21 |
| 4 | 0.0263 | 0.139 | 0.66 | 1.11 | 2.23 |
| 5 | 0.0273 | 0.138 | 0.63 | 1.16 | 2.33 |
| 6 | 0.0257 | 0.140 | 0.59 | 1.13 | 2.27 |
| 7 | 0.0268 | 0.126 | 0.62 | 1.15 | 2.29 |
| 平均值 | 0.0262 | 0.135 | 0.62 | 1.16 | 2.28 |
| S | 0.67\*10-3 | 4.91\*10-3 | 2.73\*10-2 | 3.25\*10-2 | 5.30\*10-2 |
| 最大值 | 0.0273 | 0.14 | 0.66 | 1.21 | 2.36 |
| 最小值 | 0.0255 | 0.126 | 0.59 | 1.11 | 2.21 |
| Gmax | 1.642 | 1.018 | 1.465 | 1.538 | 1.509 |
| Gmin | 1.045 | 1.833 | 1.099 | 1.538 | 1.321 |

表1-11格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485）。

**防城港东途矿产检测有限公司原始数据及格拉布斯检验结果见表1-12。**

**表1-12防城港东途矿产检测有限公司原始数据及格拉布斯检验结果 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0252 | 0.129 | 0.61 | 1.12 | 2.21 |
| 2 | 0.0257 | 0.130 | 0.61 | 1.12 | 2.22 |
| 3 | 0.0275 | 0.133 | 0.63 | 1.11 | 2.17 |
| 4 | 0.0267 | 0.132 | 0.60 | 1.13 | 2.17 |
| 5 | 0.0255 | 0.132 | 0.61 | 1.14 | 2.25 |
| 6 | 0.0270 | 0.133 | 0.62 | 1.16 | 2.27 |
| 7 | 0.0269 | 0.130 | 0.63 | 1.12 | 2.24 |
| 8 | 0.0266 | 0.133 | 0.62 | 1.14 | 2.29 |
| 9 | 0.0273 | 0.129 | 0.62 | 1.15 | 2.25 |
| 10 | 0.0262 | 0.129 | 0.62 | 1.12 | 2.23 |
| 11 | 0.0258 | 0.129 | 0.60 | 1.13 | 2.17 |
| 平均值 | 0.0264 | 0.131 | 0.62 | 1.13 | 2.22 |
| S | 0.78\*10-3 | 1.9\*10-3 | 1.0 \*10-2 | 1.5 \*10-2 | 4.0 \*10-2 |
| 最大值 | 0.0275 | 0.133 | 0.63 | 1.16 | 2.29 |
| 最小值 | 0.0252 | 0.129 | 0.6 | 1.11 | 2.17 |
| Gmax | 1.410 | 1.053 | 1.000 | 2.000 | 1.750 |
| Gmin | 1.538 | 1.053 | 2.000 | 1.333 | 1.250 |

表1-12格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=11，α=0.05时临界值为2.234，α=0.01时临界值为2.485）。

2 标准偏差的柯克伦检验

对各实验室的标准偏差进行统计，相同水平下的最大值计算柯克伦检验统计量进行评定，剔除离群值后如下数据再行评定，保留歧离值。

2.1 各实验室各水平的标准偏差（见表2）

**表2 各水平标准偏差 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1（n11） | 0.0012 | 0.00256 | 0.0169 | 0.0294 | 0.0534 |
| 2（n11） | 0.00075 | 0.00277 | 0.0165 | 0.0247 | 0.0476 |
| 3（n11） | 0.00084 | 0.00301 | 0.0163 | 0.0294 | 0.0285 |
| 4（n11） | 0.00072 | 0.00392 | 0.0201 | 0.0384 | 0.0798 |
| 5（n11） | 0.00081 | 0.00492 | 0.0168 | 0.0190 | 0.0436 |
| 6（n11） | 0.00106 | 0.00282 | 0.0176 | 0.0287 | 0.0424 |
| 7（n11） | 0.00148 | 0.00317 | 0.0063 | 0.0185 | 0.0428 |
| 8（n11） | 0.00038 | 0.00243 | 0.0174 | 0.0140 | 0.0329 |
| 9（n11） | 0.00109 | 0.00278 | 0.0135 | 0.0229 | 0.0336 |
| 10（n11） | 0.00131 | 0.00517 | 0.0254 | 0.0318 | 0.0903 |
| 11（n7） | 0.00067 | 0.00491 | 0.0273 | 0.0325 | 0.0530 |
| 12（n11） | 0.00078 | 0.0019 | 0.010 | 0.015 | 0.040 |

2.2 柯克伦检验结果（见表3）

**表3 柯克伦检验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax | 0.00148(i7) | 0.00517(i10) | 0.0273(i11) | 0.0384(i4) | 0.0903(i10) |
| ∑*S2* | 1.13025E-05 | 0.000149 | 0.003835 | 0.008353 | 0.03260 |
| C | 0.194 | 0.179 | 0.194 | 0.177 | 0.250 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 岐离值（Y/N） | N | N | N | N | N |

查表：对n=11（柯克伦检验没有n=11时的临界值可查询，按n=6的临界值进行离群值的排除）、p=12，柯克伦检验1%临界值为0.310，5%临界值为0.262。从表3统计量可知，所有标准偏差数据正常。

3 总平均值及各平均值的格拉布斯检验

经上述第1、第2步骤统计，剔除离群数据，保留歧离值，取各实验室的各水平平均值进行格拉布斯检验（没离群值有）后，进行总平均值计算。结果见表4。

**表4 平均值格格拉布斯检验及总平均值 %**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1（n11） | 0.027 | 0.13 | 0.61 | 1.14 | 2.22 |
| 2（n11） | 0.026 | 0.14 | 0.63 | 1.12 | 2.28 |
| 3（n11） | 0.026 | 0.13 | 0.62 | 1.16 | 2.23 |
| 4（n11） | 0.025 | 0.13 | 0.61 | 1.13 | 2.23 |
| 5（n11） | 0.025 | 0.12 | 0.60 | 1.13 | 2.22 |
| 6（n11） | 0.026 | 0.13 | 0.60（n10） | 1.11 | 2.20 |
| 7（n11） | 0.027 | 0.13 | 0.60 | 1.10（n10） | 2.21 |
| 8（n11） | 0.027 | 0.13 | 0.60 | 1.13 | 2.20 |
| 9（n11） | 0.027 | 0.14 | 0.64 | 1.18 | 2.26 |
| 10（n11） | 0.027 | 0.13 | 0.59 | 1.12 | 2.26 |
| 11（n7） | 0.026 | 0.14 | 0.62 | 1.16 | 2.28 |
| 12（n11） | 0.026 | 0.13 | 0.62 | 1.13 | 2.22 |
| 总平均值 | 0.026 | 0.13 | 0.61 | 1.13 | 2.23 |
| S | 0.000630 | 0.00422 | 0.0141 | 0.0219 | 0.0275 |
| 最大值 | 0.027 | 0.14 | 0.64 | 1.18 | 2.28 |
| 最小值 | 0.025 | 0.12 | 0.59 | 1.10 | 2.20 |
| Gmax | 1.428 | 1.896 | 2.135 | 2.279 | 1.815 |
| Gmin | 2.221 | 2.133 | 1.423 | 1.413 | 1.089 |

表4格拉布斯检验结果表明各实验室各个水平无异常值（当n=12，α=0.05时临界值为2.285，α=0.01时临界值为2.550）。

4 *R*与*r*的计算

**表5 精密度计算**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.026 | 0.13 | 0.61 | 1.13 | 2.23 |
| T1 | 3.3514 | 16.785 | 77.66 | 143.96 | 285.79 |
| T2 | 0.08780118 | 2.203341 | 47.5144 | 163.24431 | 638.1845 |
| T3 | 128 | 128 | 127 | 127 | 128 |
| T4 | 1380 | 1380 | 1359 | 1359 | 1380 |
| T5 | 0.000111229 | 0.001392978 | 0.03505618 | 0.07896485 | 0.3147903 |
| sr2 | 0.00000096 | 0.00001201 | 0.00030484 | 0.00068665 | 0.00271371 |
| sL2 | 0.00000 | 0.00002 | 0.00019 | 0.00045 | 0.00052 |
| sR2 | 0.00000 | 0.00003 | 0.00050 | 0.00113 | 0.00324 |
| *r* | 0.003 | 0.010 | 0.049 | 0.073 | 0.146 |
| *R* | 0.003 | 0.015 | 0.059 | 0.094 | 0.159 |

**附录2**

**标准征求意见稿意见汇总处理表**

标准项目名称：锑精矿化学分析方法 第15部分 锡含量的测定 ICP-OES法

承办人：宋应球

负责起草单位：锡矿山闪星锑业有限责任公司 2024.6.7

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章节 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 |
| 1 | 5.5 | 将酒石酸溶液（200 g/L）改为100 g/L，温度过低时容易析出，大部分普通实验室都达不到恒温，只要在溶样时把酒石酸溶液加入量翻倍就行。 | 郴州和俊检测有限公司 | 不采纳。实验室温度不可能太低，一般不会析出。 |
| 8.4.1 | 称样量控制在±0.15克，省去脱硫这道工序，节约实验时间，ICP测定范围较大，可以满足实验要求。 | 不采纳。低含量样品达不到检测下限。 |
| 8.4.2 | 用水冲洗坩埚底部，将坩埚置于250 mL烧杯中，用20 mL沸水分两次加入浸出熔融物，浸出液倾入烧杯，用热水洗净坩埚，在烧杯中加入4mL酒石酸（5.4）、10 mL盐酸（5.5），冷却至室温，用盐酸（5.3）中和至溶液刚好透明。移入100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（5.5），以水稀释至刻度，混匀、干过滤。  修改为：冷却后用水冲洗坩埚底部，再将坩埚置于已经装有50ml冷水的200mL烧杯中，在烧杯中加入8mL酒石酸（5.4）、再缓慢加入10 mL盐酸（5.5），于小火加温上浸出熔融物，冷却至室温，用盐酸（5.3）中和至溶液刚好透明。移入100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（5.5），以水稀释至刻度，混匀、干过滤。  用热水浸出熔融物反应很剧烈，不安全。 | 不采纳。在250mL烧杯中浸出，不存在安全风险。 |
| 2 | 8.4.2 | “用盐酸（5.3）中和至溶液刚好透明”由于加入过氧化钠等的量相对固定，因此加入盐酸的量可以确定，建议明确盐酸的用量。 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 不采纳。熔融过程样品消耗的过氧化钠不同，无法准确确定盐酸的量。 |
| 3 | 8.4.1 | “用玻璃棒搅匀，毛刷轻刷粘于玻璃棒上的试料”建议改为“用圆头小玻璃棒搅匀” | 湖南柿竹园有色金属有限责任公司 | 部分采纳。改为“用圆头小玻璃棒搅匀，毛刷轻刷粘于玻璃棒上的试料”。 |
| 8.4.2 | “用水冲洗坩埚底部，将坩埚置于250 mL烧杯中，用20 mL沸水分两次加入浸出熔融物，浸出液倾入烧杯”建议改为“将坩埚置于预先盛有约50mL热水的250mL烧杯中，浸出完成后” | 部分采纳。考虑溶液要酸化及操作的简便，改为“将坩埚置于预先盛有约40mL沸水、4 mL酒石酸（5.4）、10 mL盐酸（5.5）的250mL烧杯中，浸出完成后，用热水洗净坩埚，冷却至室温---- ” |
| 4 | 4 | “热水浸取”改为“沸水浸出” | 水口山有色金属有限责任公司 | 采纳。前后应一致。 |
| 5.6 | 置于1000 mL容量瓶中，加入200 mL盐酸（5.3），于沸水浴上溶解至完全，取下冷却。用水稀释至刻度，混匀。建议在烧杯溶解后进1000ml容量瓶，定容 | 采纳。更合理，改为“称取 1.0000 g 纯锡（*w*Sn≥99.99%），置于500 mL锥形瓶中，加入 200 mL 盐酸（5.3），于沸水浴上溶解至完全，取下冷却，转移至1000 mL容量瓶中。用水稀释至刻度，混匀。” |
| 5.8 | “水冲洗坩埚底部，将坩埚置于250 mL烧杯中，用20 mL沸水分两次加入浸出熔融物，浸出液倾入烧杯，”这一段描述的不太清楚 | 已补充、完善。 |
| 8.4.1 | “将坩埚置于700℃高温炉中熔融15min，”改为“将坩埚置于700℃高温炉中熔融15min，熔至熔融物清亮  ” | 不采纳。试验证明，样品能熔融完全。 |
| 8.4.2 | “20 mL沸水分两次加入浸出熔融物”是20ml沸水分两次加入，还是每次加20ml，加2次？ | 已更改。 |
| 8.4.3 | “稀释至刻度”改为“以水定容” | 不采纳。不违反规定。 |
| 8.4.4 | “与标准溶液系列同时”去掉 | 不采纳。预审会已讨论。 |
| 5 | 5.6 | “此溶液1 mL含100 µg锡”改为“此溶液1 mL含100 µg锡”，格式修改。 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 采纳。笔误。 |
| 8.4.3 | 建议“移取10 mL滤液（8.4.2）于50 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（5.5）”改为“移取10 mL滤液（8.4.2）于50 mL容量瓶中，加入4 mL盐酸（5.5）”,样品待测溶液盐酸浓度与8.5.1标准工作曲线盐酸溶液浓度[约10%（v/v）]保持一致！ | 不采纳。对测定无影响，更方便操作。 |
| 5 | 附录A | “精密度数据是由 12 家实验室对 4 个不同水平的样品进行共同试验确定的。”改为“精密度数据是由 12 家实验室对 5个不同水平的样品进行共同试验确定的” | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 采纳。笔误。 |
| 6 | 5.6 | “称取 1.0000 g 纯锡（*w*Sn≥99.99%），置于1000 mL容量瓶中”操作不方便，可否自以为置于烧杯中。  “此溶液1 mL含100 µg锡”改为“此溶液1 mL含1000 µg锡” | 湖南安化渣滓溪矿业有限公司 | 采纳。已修改。 |
| 前言 | “YS/T 556已经发布了以下部分：”改为“YS/T 556共有以下部分：”，因为本部分还在送审阶段。 | 暂不采纳。审定会确定。 |
| 引言 | “原《锑精矿化学分析方法》有色金属行业系列标准YS/T 556已发布了以下部分。”与前言内容重复，建议删除。 | 暂不采纳。审定会确定。 |
| 7 | 5.6 | 参考GB/602,锡标准溶液制备建议在烧杯中溶解后转移到容量瓶中，用盐酸溶液稀释；浓度应为1 mL含量 1000µg锡。 | 株洲冶炼集团股份有限公司 | 不采纳。溶解加入的盐酸量能保证定容酸度；采纳，笔误。 |
| 5.8和8.4.2 | “浸出液倾入烧杯”可直接表述为“保留浸出液”。 | 浸出过程描述已作修改。 |
| 8.4.2 | 干过滤步骤建议移至8.4.3的开始位置。 | 不采纳。步骤合理。 |
| 附录A | 样品的水平数应该为5个。 | 采纳。已更改。 |
| 编制说明第5页（2） | 本方法没有使用到溴酸钾标准溶液，相关文字应删除。 | 采纳。 |
| 8 |  | 无意见 | 广西华锑科技有限公司 |  |
| 9 |  | 无意见 | 济源市万洋冶炼（集团）有限公司 |  |
| 10 |  | 无意见 | 烟台金奥环保科技有限公司 |  |
| 11 |  | 无意见 | 云南木利锑业有限公司 |  |

说明：（1）发送《征求意见稿》和《编制说明》的单位数：13个；

（2）收到《征求意见稿》和《编制说明》后，回函的单位数：11个；

（3）收到《征求意见稿》和《编制说明》后，回函并有建议或意见的单位数：7个；

（4）没有回函的单位数：2个。