

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第 7 部分：硫含量的测定

高频红外吸收法

编制说明

(讨论稿)

主编单位：长沙矿冶院检测技术有限责任公司

2024 年 7 月

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法
第 7 部分：硫含量的测定 高频红外吸收法
编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据 2024 年 2 月 5 日中国有色金属工业协会发布的《关于下达 2024 年第一批团体标准制定计划的通知》（中色协科〔2024〕17 号），有色金属行业标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 7 部分 硫含量的测定 高频红外吸收法》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由长沙矿冶院检测技术有限责任公司负责起草，项目计划编号为 2024-014-T/CNIA，项目周期为 18 个月，完成年限为 2025 年 8 月。

（二）主要参加单位和工作组成员及其所作的工作

1. 本标准起草单位及其分工

本标准在申报立项时的起草单位为北矿检测技术有限公司，在立项批复后，为了保证本标准的普适性、准确性和可操作性，牵头单位在行业内广泛征集参编单位，后变更起草单位为长沙矿冶院检测技术有限责任公司。最终本标准的起草单位有 8 家，分别为：长沙矿冶院检测技术有限责任公司、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、昆明冶金研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司。

其中，长沙矿冶院检测技术有限公司主要负责试验方案制定，试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理，标准文本、试验报告和编制说明撰写等工作；北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司为一验单位，主要负责对试验方案中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，并对标准文本提出修改意见和建议；赣州冶研所检测技术服务有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、昆明冶金研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司为二验单位，主要负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见和建议。

长沙矿冶院检测技术有限责任公司（简称“长矿检测”）始建于 1956 年，为原冶金部辅料矿质量监督检测中心，2021 年 7 月转制为国有控股企业，为世界 500 强企业中国五矿所属长沙矿冶研究院有限责任公司子公司，注册资本 2580 万元。

长矿检测专注于为客户提供检测、能力验证、咨询培训、仲裁检测等综合性技术服务，拥有检验检测机构资质认定（CMA）、实验室认可（CNAS）、能力验证提供者认可（PTP）等多项专业资质及百余台套先进精密分析仪器设备，尤其是化学物相分析、材料微观表征等检测能力国内领先。经过 60 余年的发展，服务能力覆盖矿产、材料、化工、环境、建筑工程、医药、食品、农产品等多个领域，服务大型央企、上市公司、中小微企业、高校、科研院所、研发机构等客户逾 2000 家。

长矿检测制修订 100 余项国际、国家、行业、团体标准，拥有发明专利 3 项，为工信部工业产品（黑色矿冶产品）质量控制和技术评价实验室、湖南省工信厅产业技术基础公共服务平台（试验检测类）等 20 多个国家级、省部级科技创新平台的重要组成部分，是中国矿冶检测机构联盟副理事长单位、国家技术标准创新基地（长株潭）理事单位、湖南省环境检测行业协会副会长单位、湖南省精密仪器测试学会秘书长单位、长沙市先进电池材料及电池产业技术创新战略联盟理事单位等。

长矿检测始终坚持“专家之选 检测专家”的发展定位，致力于成为国内一流、具有国际竞争力的第三方检验检测集团。

2. 本标准起草人员及其工作职责

本标准主要起草人有：。

各起草人在本标准编制过程中的工作职责见表 1 所示：

表 1 本标准主要起草人及其工作职责

序号	单位	人员	分工
1	长沙矿冶院检测技术有限责任公司 北矿检测技术有限公司		试验方案制定、试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理，标准文本、试验报告和编制说明撰写等。
2	国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司		试验方案验证；提供精密度和准确度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。
3	赣州冶研所检测技术服务有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、昆明冶金研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司		提供精密度测试数据；对标准文本提出修改意见和建议。

（三）主要工作过程

长沙矿冶院检测技术有限公司组织骨干技术人员成立项目编制组，制定研究技术路线和实施方案，并组织开展该项目的试验研究与验证工作。主要工作过程经历如下阶段：

1. 立项阶段

北矿检测技术有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委（SAC/TC243/SC3）提交了行业标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》标准制定的项目建议书、标准草案和立项报告等材料，经全体委员论证同意立项。随后由秘书处组织全体委员投票，投票通过后转报给工业和信息化部科技司，并挂网向社会公开征求意见。

2024年2月5日，工业和信息化部发布了《关于下达2024年第一批团体标准制定计划的通知》（中色协科〔2024〕17号），正式下达该标准的制定任务，标准名称为《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第7部分 硫含量的测定 高频红外吸收法》，项目计划编号为2024-014-T/CNIA，项目周期为18个月，完成年限为2025年8月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会，负责起草单位变更为长沙矿冶院检测技术有限公司。

2. 起草阶段

长沙矿冶院检测技术有限公司接受任务后，成立了标准编制工作组，主要由分析检测工作人员组成，根据产品的要求，结合高频红外吸收法的基本步骤和原理，形成了标准草案。

2024年，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委组织召开了《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》系列标准的任务落实会。会上确定了由长沙矿冶院检测技术有限公司牵头负责《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第7部分 硫含量的测定 高频红外吸收法》的制定起草工作，由北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、郴州市产商品质量监督检验所、昆明冶金研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司7家单位协助起草；明确了所采用的分析方法及其测定范围；同时确定了样品制备单位、进度安排等事项。

委托柿竹园寄来典型样品，根据标准中硫的质量分数范围选取了5种不同含量水平的钨钼铋锡多金属矿试样，样品编号分别为1#、2#、3#、4#和5#。

各验证单位反馈意见及处理如下：

（1）北矿检测技术有限公司反馈意见：

(2) 国标(北京)检验认证有限公司反馈意见:

1.本方法采用高频燃烧红外吸收法测定钨钼铋锡多金属矿中硫的含量,通过条件试验选定最佳测试条件,对实际样品进行测试,精密度较好,加标回收率 96.5%~106.7%,方法准确度高、检出限低、检测速度快,可推荐作为标准分析方法。

2.建议将 6.6 校准曲线中的“以此建立校准曲线,并用另一标准样品验证校准,以确保系统处于正常稳定状态。”描述改为:按照单点或多点校准程序,选取硫含量接近或高于待测试料的标准物质/标准样品执行校准程序。

3.样品在 0.1-0.2g 时对结果的影响不大,建议:称样量扩大范围:例如 0.1-0.2g。

(3) 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司反馈意见:

(4) 赣州冶研所检测技术服务有限公司反馈意见:

(5) 郴州市产商品质量监督检验所反馈意见:

1、关于空白试验,到底需不需要做,然后具体怎么做,希望主起草单位能否讨论一下。

目前的现行的标准,都是有空白试验的规定。相关标准有:GB/T 1819.10-2017 锡精矿化学分析方法 第 10 部分:硫量的测定 高频感应炉燃烧红外吸收法和碘酸钾滴定法、GB/T 3260.9-2013 锡化学分析方法 第 9 部分:硫量的测定 高频感应炉燃烧红外吸收法和碘酸钾滴定法。

但在实际操作时,有很多困惑,不知道具体怎么做,我们单位前后买过两台国产的设备,仪器工程师就是说不需要做空白,就是仪器稳定后,用标样校正仪器,然后就测样就可以了。

验证数据是用北京万联达信科仪器有限公司 CS-901B 型号的高频红外碳硫仪进行测试所得,跟仪器厂家的工程师沟通,他告知就是仪器用标样进行校正后,对空白也进行了抵扣,工程师的意思是说并不用再做空白了,他说做空白试验是国外进口仪器习惯那么做。

若是方法确定要做空白试验,建议明确空白试验时称样质量的值是多少。参考“GB/T 3260.9-2013 锡化学分析方法 第 9 部分:硫量的测定 高频感应炉燃烧红外吸收法”,仪器测定时,需要输入称样质量,建议明确空白试验时称样质量的值是多少。

2、建议进一步补充助熔剂添加量的条件试验数据,在试验时,0.3g 纯铁+样品+1.5g 钨助熔剂,试样燃烧时,硫释放比较慢,峰拖尾,造成结果反而偏高,而 0.4g 纯铁+样品+1.8-2.0g

钨助熔剂进行试验，熔体光滑，硫释放顺畅，结果稳定性好，硫结果却较低。

(6) 昆明冶金研究院有限公司反馈意见：

(7) 湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司反馈意见：

3. 征求意见阶段

(1) 2024年7月24日~27日全国有色金属标准化技术委员会在山西大同市组织召开了协会标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第7部分 硫含量的测定 高频红外吸收法》的讨论会。专家们对《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第7部分 硫含量的测定 高频红外吸收法》的标准讨论稿、试验报告和编制说明进行了仔细、认真的讨论，并提出了修改意见和建议。其主要意见分别如下：

- 1)
- 2)
- 3)
- 4)
- 5)
- 6)
- 7)

(2) 发函征求意见阶段

4. 审查阶段

5. 报批阶段

二、标准编制原则

(一) 符合性

标准格式严格按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》等文件的要求编写，并按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确

定标准测试方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行试验数据的统计及重复性线和再现性限的计算。

（二）适用性和先进性

本标准在充分调研国内外钨钼铋锡多金属矿相关标准及行业内钨钼铋锡多金属矿分析检测实际需求的基础上，对测定范围、试验操作的技术细节、精密度数据进行修改或补充，进一步规范了钨钼铋锡多金属矿中硫含量的分析方法，同时又体现了行业内对钨钼铋锡矿化学成分分析的技术水平，具有先进性、可操作性和广泛的适用性。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

1. 检测范围的确定

根据调研钨钼铋多金属矿所测定的硫含量，确定标准检测的范围为 0.20%~2.50%。

2. 助熔剂的选择

助熔剂的选择及用量直接关系到样品在燃烧过程中是否完全释放，助熔剂的先后顺序对测试也有密切联系。纯铁、锡粒是高电磁感性感性金属，可弥补测试样品电测感应不足，有效提升样品的导磁性，钨是高熔点金属，可提高试样的热容量。参照现有标准方法，结合实际经验，选择称样量 0.10g，选择 1.2g 钨锡助熔剂、0.30g 铁助熔剂、1.5g 钨助熔剂进行助熔剂选择实验，结果见表 2。

表 2 助熔剂的选择

编号	助熔剂	试样熔融及出峰情况
1	1.2g 钨锡粒+样品	熔体不光滑，呈块状
2	0.30g 铁粒+样品	熔体未完全散开，有飞溅
3	1.5g 钨粒+样品	熔体未完全散开，释放曲线不光滑
4	1.2g 钨锡粒+0.30g 铁粒+样品	熔体光滑但有少量飞溅，S 峰拖尾
5	0.30g 铁粒+1.5g 钨粒+样品	熔体光滑无飞溅，释放曲线顺畅

考虑样品熔融情况与出峰情况，硫含量测定选择纯铁+样品+钨的组合较为合适。

3. 助熔剂量的选择

根据表 2 选择的助熔剂种类及加入顺序，对助熔剂用量进行优化，称取硫含量为 1.21% 的样品 0.10g 进行条件试验，结果见表 3。

表 3 助熔剂用量的选择

助熔剂加入量	试样熔融及出峰情况	硫含量/%
0.3g 铁粒+1.2g 钨粒	样品熔融较好，释放曲线顺畅	1.172
0.3g 铁粒+1.5g 钨粒	样品熔融好，释放曲线顺畅	1.208
0.3g 铁粒+1.8g 钨粒	样品熔融好，释放曲线顺畅，有飞溅	1.093
0.1g 铁粒+1.5g 钨粒	样品熔融较好，释放曲线顺畅	1.178
0.5g 铁粒+1.5g 钨粒	样品熔融好，释放曲线顺畅，有少许飞溅	1.127

根据试验结果，结合熔融出峰情况与测定结果，选择最优助熔剂组合为：0.3g 纯铁+样品+1.5g 钨助熔剂。

4. 称样量的选择

于上述选定的实验条件下，选取硫含量为 1.21% 的样品进行条件试验，结果见表 4。

表 4 称样量的选择

称样量/g	试样熔融及出峰情况	硫含量/%
0.050	熔体光滑，峰形光滑，无飞溅	1.146
0.10	熔体光滑，峰形光滑，无飞溅	1.210
0.20	熔体光滑，硫峰拖尾，无飞溅	1.123
0.30	熔体光滑，峰形较差，有少许飞溅	1.070

当称样量少于 0.1g 时，称量误差较大，样品代表性不足，导致数据偏低；当称样量在 0.1g 时，坩埚内熔体光滑且峰曲线好，测定结果准确，随着称样量的增加，逐渐出现出峰拖尾，少许飞溅的现象，综合考虑最终选择称样量为 0.10g，精确至 0.0001 g。

5. 方法检出限和测定下限

检出限：以连续测定 11 次空白值的 3 倍标准偏差计算检出限。

测定下限：以连续测定 11 次空白值标准偏差 10 倍对应的含量作为分析方法测定下限。

表 5 硫检出限及测定下限试验

空白测定值/%	平均值/%	标准偏差/%	检出限/%	测定下限/%
0.000015 (3 次)、0.000035 (2 次)、0.000050、0.000020、0.000030、0.000040、0.000000 (2 次)	0.000015	0.0000151	0.000045	0.00015

6. 单点校正和多点校正的选择

参考多个标准发现基本使用校正方法为多点校正，结合样品存在含量梯度的情况，决定选择多点校正法进行测定，结果如表 6。同时使用萤石标样（YSBC 28732-2014 硫的标准值为 0.52%）单点校正进行数据比对，结果如表 7 所示。

表 6 多点校正结果

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
测定值 (%)	0.2673	0.5585	1.2826	1.7610	1.9866
	0.2709	0.5508	1.3066	1.7907	2.0255
	0.2616	0.5636	1.2840	1.7850	2.0163
	0.2622	0.5763	1.2824	1.7455	2.0093
	0.2731	0.5635	1.2576	1.7565	2.0471
	0.2726	0.5536	1.3292	1.7700	2.0208
	0.2636	0.5555	1.2985	1.7850	1.9852
平均值 (%)	0.2673	0.5603	1.2916	1.7705	2.0130
标准偏差 (%)	0.0049	0.0085	0.0226	0.0170	0.0219
相对标准偏差 (%)	1.8508	1.5259	1.7502	0.9618	1.0873

表 7 萤石标样单点校正数据

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
测定值 (%)	0.2518	0.5576	1.2889	1.7479	2.0128
	0.2653	0.5311	1.2767	1.7669	2.0185
	0.2729	0.5695	1.3701	1.7450	2.0520
平均值 (%)	0.2633	0.5527	1.3119	1.7533	2.0278
标准偏差 (%)	0.0107	0.0197	0.0508	0.0119	0.0212
相对标准偏差 (%)	4.0582	3.5564	3.8700	0.6785	1.0445

从表中可以看出单点校正测出的数据平均值与多点校正的数据接近，但是单个数据之间的偏差较大，RSD 相对多点校正明显增大。综上所述，选择多点校正进行样品测定。

7. 精密度实验

7.1 起草单位精密度实验

按照上述试验方法对样品进行精密度试验，结果见表 8。

表 8 长沙矿冶院检测技术有限公司的精密度试验结果

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
测定值 (%)	0.2673	0.5585	1.2826	1.7610	1.9866
	0.2709	0.5508	1.3066	1.7907	2.0255
	0.2616	0.5636	1.2840	1.7850	2.0163
	0.2622	0.5763	1.2824	1.7455	2.0093
	0.2731	0.5635	1.2576	1.7565	2.0471
	0.2726	0.5536	1.3292	1.7700	2.0208
	0.2636	0.5555	1.2985	1.7850	1.9852
平均值 (%)	0.2673	0.5603	1.2916	1.7705	2.0130
标准偏差 (%)	0.0049	0.0085	0.0226	0.0170	0.0219
相对标准偏差 (%)	1.8508	1.5259	1.7502	0.9618	1.0873

7.2 各验证单位的精密度实验

家验证单位按照既定的试验步骤开展精密度试验，即每家验证单位分别对每种样品在重复性条件下独立测定 7 次，结果见下表所示。

表 9 北矿检测技术股份有限公司的精密度试验结果

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
测定值/%	0.260	0.489	1.199	1.743	1.994
	0.262	0.473	1.195	1.744	1.957
	0.256	0.479	1.215	1.748	1.968
	0.258	0.485	1.240	1.746	1.979
	0.265	0.482	1.220	1.750	1.982
	0.267	0.483	1.215	1.741	1.985
	0.264	0.485	1.219	1.747	1.980

平均值/%	0.262	0.482	1.215	1.746	1.978
SD/%	0.00395	0.00512	0.01484	0.00310	0.01202
RSD/%	1.5078	1.0621	1.2217	0.1777	0.6077

()

表 10 国标（北京）检验认证有限公司的精密度试验结果

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
测定值/%	0.276	0.539	1.197	1.781	2.010
	0.258	0.523	1.215	1.72	1.985
	0.266	0.529	1.207	1.736	1.971
	0.278	0.535	1.201	1.752	1.987
	0.269	0.537	1.229	1.761	1.976
	0.273	0.523	1.215	1.757	1.991
	0.281	0.525	1.209	1.753	1.986
平均值/%	0.272	0.530	1.210	1.751	1.987
SD/%	0.0080	0.0070	0.011	0.019	0.012
RSD/%	2.902	1.286	0.873	1.100	0.625

()

表 11 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司的精密度试验结果

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
测定值/%	0.258	0.573	1.403	1.785	2.057
	0.227	0.570	1.358	1.703	2.037
	0.227	0.583	1.355	1.809	2.016
	0.279		1.306	1.709	2.066
	0.241				
平均值/%	0.246	0.576	1.355	1.752	2.044
SD/%	0.022	0.007	0.039	0.054	0.022
RSD/%	9.025	1.214	2.912	3.058	1.081

表 12 赣州治研所检测技术有限公司的精密度试验结果

表 13 郴州市产品质量监督检验所的精密度试验结果

样品	1#	2#	3#	4#	5#
测定值/%	0.284	0.572	1.301	1.795	1.993
	0.275	0.565	1.280	1.815	2.051
	0.278	0.556	1.294	1.797	2.014
	0.281	0.570	1.312	1.801	2.063
	0.276	0.576	1.309	1.790	1.981
	0.279	0.564	1.336	1.794	2.045
	0.287	0.552	1.284	1.786	1.989
平均值/%	0.280	0.565	1.302	1.797	2.019
SD/%	0.00432	0.00862	0.01905	0.00934	0.03337
RSD/%	1.5430	1.5260	1.4628	0.5195	1.6522

表 14 昆明冶金研究院有限公司的精密度试验结果

表 15 湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司的精密度试验结果

8. 加标回收试验

称取 1#、3#和 5#的准确度，测定结果见表 16。

表 16 加标回收实验

样品名称	样品硫含量/%	称样量/g	样品含硫量/ μg	加入单质硫量/ μg	测定含硫量/%	测定硫量/ μg	回收硫量/ μg	回收率/%
1#	0.262	0.1010	264.6	250	0.524	528.8	264.2	105.68

2#	0.482	0.1020	491.6	500	0.966	985.2	493.6	98.72
3#	1.215	0.1005	1221.1	1200	2.379	2390.4	1169.3	97.44
4#	1.746	0.1006	1756.5	1800	3.596	3617.9	1861.4	103.41
5#	1.978	0.1000	1978.0	2000	4.027	4026.5	2048.5	102.43

从表 16 结果中可以看出，本方法的加标回收率在 97.44%~105.68%之间，准确度较好，能够满足分析要求。

一验单位北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司对该试验条件进行了验证，得到的试验现象和结论与起草单位一致。

9. 不同方法对样品的测定的结果对比

为验证方法的准确性，除使用红外碳硫仪测定样品中硫含量外，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司和湖南柿竹园有色金属有限责任公司使用了管式炉碘酸钾滴定法结果（用高纯硫酸铅标定）和燃烧滴定法分别测定了样品中硫的含量，其结果如下。

表 17 中色桂林院管式炉碘酸钾滴定法结果（用高纯硫酸铅标定）

样品	1#	2#	3#	4#	5#
测定值（%）	0.2953	0.4904	1.2607	1.6539	1.9257
	0.2805	0.5296	1.1944	1.6628	1.8898
平均值（%）	0.2879	0.5100	1.2276	1.6583	1.9077
标准偏差（%）	0.0105	0.0277	0.0469	0.0062	0.0254
相对标准偏差（%）	3.6425	5.4351	3.8194	0.3765	1.3309

表 18 柿竹园燃烧滴定法结果（）

样品	1#	2#	3#	4#	5#
测定值（%）	0.3050	0.6020	1.2030	1.6990	1.8990
	0.2540	0.5120	1.2490	1.6900	1.8990
	0.2780	0.5560	1.2250	1.6860	1.9560
平均值（%）	0.2790	0.5567	1.2257	1.6917	1.9180
标准偏差（%）	0.0255	0.0450	0.0230	0.0067	0.0329
相对标准偏差（%）	9.1451	8.0845	1.8771	0.3936	1.7158

以上结果表明，两种方法检测结果无显著差异。

10. 方法的重复性和再现性

10.1 组间离群值检验

在每个样品水平中将各实验室精密度测试结果的平均值重新组成一组新的数据组，视为单次测定值，计算新数据组的总平均值 \bar{x} 和单次测量标准偏差 s ；采用格拉布斯 (*Grubbs*) 法对每个样品水平进行离群值检验，结果见下表所示。

表 19 组间格拉布斯 (*Grubbs*) 离群值检验结果

样品编号 单位名称	1#	2#	3#	4#	5#
1.长矿检测					
2.北矿检测					
3.国标（北京）					
4.中色桂林					
5.赣州冶研					
6.郴州市质检所					
7.昆明冶金					
8.柿竹园郴州钨制品					
总平均值 \bar{x}					
标准偏差 s					
G_n					
G_1					
$\lambda (0.05,15)$					
$\lambda (0.01,15)$					
判定结果					

10.2 等精度检验

采用科克伦 (*Cochran*) 法对每个样品水平的测试数据进行等精度检验。将一个数据组中的最大方差与该数据组的方差和进行比较，按照下式计算统计量 C_{\max} ：

$$C_{\max} = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

根据所取显著性水平 α 、数据组数 m 和重复测定次数 n ，查得 *Cochran* 临界值 $C(\alpha, m, n)$ 。当统计量 C_{\max} 小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，则判定为非异常值；当 C_{\max} 大于显著性

水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为歧离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当 C_{\max} 大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除。

表 20 科克伦 (Cochran) 等精度检验结果

样品编号 单位名称	1#			2#			3#		
	$s_i/\%$	$s_i^2/\%$	n	$s_i/\%$	$s_i^2/\%$	n	$s_i/\%$	$s_i^2/\%$	n
1.长矿检测									
2.北矿检测									
3.国标(北京)									
4.中色桂林									
5.赣州冶研									
6.柳州市质检所									
7.昆明冶金									
8.柿竹园柳州钨制品									
s^2_{\max}									
$\sum s_i^2$									
$C_{\max} = s^2_{\max} / \sum s_i^2$									
$C(\alpha, m, n)$									
判定结果									

10.3 重复性限和再现性限的计算

根据 GB/T 6379.2-2004 的要求对每个样品水平的测试数据进行统计，计算方法的重复性限和再现性限。

表 21 重复性限和再现性限计算结果

样品编号 单位名称	1#		2#		3#		4#		5#	
	平均值/%	方差	平均值/%	方差	平均值/%	方差	平均值/%	方差	平均值/%	方差
1.长矿检测										

2.北矿检测										
3.国标（北京）										
4.中色桂林										
5.赣州冶研										
6.郴州市质检所										
7.昆明冶金										
8.柿竹园郴州钨制品										
总平均值 $\bar{x}/\%$										
方差和										
重复性标准差 S_r^2										
实验室间标准差 S_L^2										
再现性标准差 S_R^2										
S_r										
S_R										
r										
R										

对本方法 5 个样品水平精密度测试结果的平均值及对应的重复性限和再现性限进行汇总，见下表所示。

表 22 各样品水平的平均值、重复性限（ r ）和再现性限（ R ）

$w/\%$					
r					
R					
注：95%置信概率。					

四、标准中涉及的专利情况

本标准不涉及专利问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

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

本标准的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。在标准制定过程中充分考虑到了国内外钨钼铋锡多金属矿相关产品标准的技术内容，制定后硫元素的测定范围完全覆盖了目前所有的钨钼铋锡多金属矿品位，能够与国内外现行的钨钼铋锡多金属矿产品标准配套使用。本标准内容全面、条款详细、格式规范，符合 GB/T 1.1-2020 的相关要求。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准性质的建议说明

根据标准化法和有关文件规定，建议本标准性质为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

1. 在标准实施前应保证标准文本在铋精矿相关生产和应用单位及检测机构中有充足的供应，这是保证新标准贯彻实施的基础。
2. 针对标准使用的不同对象，有侧重地开展标准的宣贯培训，以保证标准的贯彻实施。
3. 对于标准使用过程中出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。
4. 建议本标准批准发布 6 个月后实施。

十一、其他应予说明的事项

无。