**铅精矿化学分析方法**

**第6部分：铋量的测定**

**氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法**

**编 制 说 明**

（送审稿）

**中国检验认证集团广西有限公司**

**2024年9月**

# 一、工作简况

## （一）任务来源

### 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、编制组成员（单位）

2023年8月，国家标准化管理委员会下达了《国家标准化管理委员会关于下达2023年第二批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》——国标委发[2023]37号文件，其中《铅精矿化学分析方法 第6部分：铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC243)，标准分三个方法，均由广西中检检测技术服务有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司负责起草，项目计划编号为20230646-T-610，项目周期16个月，计划完成年限2024年。

### 2. 项目编制组单位变化情况

2023 年9月25日~28日在重庆市召开了《铅精矿化学分析方法 第6部分：铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA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，会议对本标准的起草工作进展进行说明。标准起草单位由广西中检检测技术服务有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司变更为中国检验认证集团广西有限公司，样品提供单位为中国检验认证集团广西有限公司、防城港东途矿产检测有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司。协助起草单位包括株洲冶炼集团股份有限公司、深圳中金岭南有色金属股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、河南豫光金铅股份有限公司、广西中检检测技术服务有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、北矿检测技术股份有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、葫芦岛锌业股份有限公司、中国检验认证集团广东有限公司、防城港海关综合技术服务中心、铜陵有色金属集团控股有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司、山西北方铜业有限公司、郴州市金贵银业股份有限公司，标准编制单位需要同时完成3个方法的起草与验证工作，其中防城港海关综合技术服务中心因设备问题，放弃验证工作。

## （二）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

### 1.主要参加单位情况

标准主编单位为中国检验认证集团广西有限公司，在标准的编制过程中，主编单位对现阶铅精矿相关的产品标准、检测现状及国内外相关检测标准进行了充分的调研，根据日常积累的经验和实际试验，设计了采用氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法测定铅精矿中铋含量的实验方案，编制了试验报告和标准文本，发放验证样品给参与标准起草单位进行验证，并提出相关的修改意见。根据各单位反馈情况，确定了最终试验报告和方法文本。

### 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 主要起草人及工作职责**

| 序号 | 起草单位 | 起草人 | 工作职责 |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 中国检验认证集团广西有限公司 | 魏雅娟 江荆 叶玲玲 吴雪英 张璐 | 负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写。 |
|  | 株洲冶炼集团股份有限公司 | 路蹀 王倩 方子仪 | 负责方法一验工作，对方法的条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
|  | 深圳中金岭南有色金属股份有限公司 | 廖桂平 何剑文 |
|  | 长沙矿冶院检测技术有限责任公司 | 喻星 陈继伟 郝英豪 |
|  | 河南豫光金铅股份有限公司 | 王洪栋 孟亚娟 李莉君 |
|  | 广西中检检测技术服务有限公司 | 毕海定 刘晓玲 兰淑惠 |
|  | 紫金矿业集团股份有限公司 | 王志广 罗六英 丘丽珍 |
|  | 防城港市东途矿产检测有限公司 | 侯慧 黄翰便 | 负责方法二验工作，提供精密度数据。 |
|  | 北矿检测技术股份有限公司 | 陈殿耿 董梦君 |
|  | 江西铜业铅锌金属有限公司 | 唐华全 张鑫 |
|  | 葫芦岛锌业股份有限公司 | 岳英萍 贡海艳 |
|  | 中国检验认证集团广东有限公司 | 武玉艳 夏兵伟 |
|  | 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 丁丹 胡瑞芬 |
|  | 国标(北京)检验认证有限公司 | 李娜 赵莎莎 |
|  | 大冶有色设计研究院有限公司 | 冯加豪 胡智康 |
|  | 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 王华英 王凯 |
|  | 山西北方铜业有限公司 | 牛天荣 张煜 |
|  | 湖南白银股份有限公司 | 彭琴 程姣 |

## （三）主要工作过程

### 1.标准预研阶段

铅精矿中铋原有的测定标准是:GB/T8152.8-1987《 二硫代二安替比林甲烷光度法，测定范围由0.03%～0.5%，和GB/T8152.6-1987 《铋含量的测定 极谱法》测定为0.5%-2%。2020 年开始，对铅精矿中铋含量测定的化学分析方法进行调研和文献检索，并对铅精矿样品进行了普查，确定测定范围为0.01%-10%，测定方法初步确定为氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法三个方法，标准项目建议书上当时提出是三个方法分别为：原子荧光的范围定在：0.010%～0.50%；原子吸收范围定在:0.50%～2.00%。容量法定在：2.00%～10.0%。

### 2.立项阶段

2019年7月，中国检验认证集团广西有限公司一级子公司广西中检检测技术服务有限公司接收任务后，组建《铅精矿化学分析方法 第6部分：铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》国家标准起草小组，主要由单位技术人员组成。

2019年7月至9月标准起草小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。对比研究铅精矿分析方法的国家标准，讨论、策划试验方案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:最后形成了该标准的草案。

### 3.任务落实

2023年8月，国家标准化管理委员会正式批复本项目，项目计划编号为20230646-T-610，测定方法为：方法一 原子荧光光谱法，测定范围为0.010%~050%；方法二 原子吸收谱法，测定范围为>0.50%~2.00%；方法三Na2EDTA滴定法，测定范围为>2.00%~10.0%。

2023年9月25日～9月28日在重庆市召开工作会议，对本项目进行了任务落实。会议明确了项目的时间进度安排，确定中国检验认证集团广西有限公司为起草单位，株洲冶炼集团股份有限公司、深圳中金岭南有色金属股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司等17家单位参与方法的验证，标准计划2023年10月底，主编单位完成样品的准备。2023年3月底，主编单位完成试验报告，寄送样品，开始验证；2024年6月中旬，验证单位提交验证报告；2024年6月底预审，2024年8月底审定。

任务落实会议现场专家提出将原子吸收方法范围下移，修改成：原子吸收范围定在0.010%～2.00%。容量法定在：2.00%～10.0%。但由于需要各家验证单位验证原子吸收法测定下限能否达到0.01%，为了不影响标准起草进度，经过和秘书处沟通，起草和验证过程需要三个方法同时做，方法1原子荧光光谱法测定范围是:0.010%～0.50%；方法2原子吸收范围是：0.01%～2.00%。方法3容量法测定范围是：2.00%～10.0%。其中方法1和方法2范围有交叉。如验证后确认方法2原子吸收分光光度法下限能达到0.01%，则删除方法1。则方法测定范围为：方法1（原子吸收光谱法）测定范围：0.010%～2.00%；方法2（Na2EDTA滴定法）测定范围：>2.00%～10.00%。如方法2下限未能达到0.01%，则保留方法1原子荧光光谱。则方法测定范围为：方法1（原子荧光光谱法）测定范围：0.010%～0.50%；方法2（原子吸收光谱法）测定范围：0.50%～2.00%；方法3（Na2EDTA滴定法）测定范围：>2.00%～10.00%。

### 4.样品收集及试验研究

任务落实会议后，起草单位成立项目研发组，并根据测定范围收集了不同梯度的铅精矿样品，中国检验认证集团广西有限公司作为牵头单位积极防城港东途矿产检测有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司为方法提供了铅精矿样品，根据方法需求，共收集了15个样品，其中方法一共5个样品梯度，方法二共6个样品梯度，方法三共4个样品梯度，2023年10月~2024年3月，编制组人员对样品的溶解方法、方法条件试验、干扰情况、精密度、准确度进行了研究，具体工作如下：

### （1）方法1 原子荧光光谱法

2024年1月~2024年3月，编制组人员对原子荧光光谱法测定铋含量为0.01-0.5%的铅精矿的方法进行了试验，包括对样品的溶解方法、仪器条件、盐酸酸度、 硫脲－抗坏血酸混合液用量、硼氢化钾浓度、还原时间的影响、元素干扰特别是Sb元素的干扰情况、工作曲线及检出限等条件进行了试验，确定了采用原子荧光光谱法分析测定铅精矿中铋含量为0.01-0.5%的基本方法。按照确定的实验方法，对铅精矿等5个样品进行精密度测试，并对数据的平均值和相对标准偏差进行整理汇总。

### （2）方法2 原子吸收光谱法

2024年1月~2024年3月，编制组人员对原子吸收光谱法测定铋含量为0.01%-2.0%的铅精矿的方法进行了试验，包括对样品的溶解方法、仪器条件、介质和酸度的、元素干扰特别是Sb元素的干扰情况、工作曲线及检出限等条件进行了试验，确定了采用原子吸收光谱法分析测定铅精矿中铋含量为0.01%-2.0%的基本方法。按照确定的实验方法，对铅精矿等6个样品进行精密度测试，并对数据的平均值和相对标准偏差进行整理汇总。

### **（3）方法3 Na2EDTA滴定法**

2024年1月~2024年3月，编制组人员对Na2EDTA滴定法测定铋含量为2.0%-10.0%的铅精矿的方法进行了试验，包括对样品的溶解方法、称样量、元素干扰特别是Sb元素的干扰情况、滴定pH、硫脲、抗坏血酸、酒石酸的用量等条件进行了试验，确定了采用Na2EDTA滴定法分析测定铅精矿中铋含量为2.0%-10.0%的基本方法。按照确定的实验方法，对铅精矿等4个样品进行精密度测试，并对数据的平均值和相对标准偏差进行整理汇总。

2024年3月，起草单位完成研究报告，并按照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》的规定撰写了GB/T《铅精矿化学分析方法 第6部分：铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》（讨论稿）。

### 5.验证单位验证

2024年3月底，起草单位将样品和方法研究报告邮寄给各验证单位进行数据的验证工作。2024年6月，各验证单位陆续完成验证工作并返回验证报告。验证单位提出的意见及反馈见表2-表4。起草单位综合各验证单位反馈意见对《讨论稿》进行修改完善，形成标准文本的《预审稿》。

**表2 方法1氢化物发生-原子荧光光谱法意见处理情况**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
|  | 试验报告 2.6.5.2 | 对比了实验报告，报告中两次除Sb后残余Sb达到2mg，也没有干扰，矛盾也存在。  从表中数据来看0.8mg以下的Sb对低浓度的Bi干扰不明显，如样品中含Sb大于1mg，则氢溴酸除Sb应达到残余量低于0.8mg。 | 株洲冶炼集团股份有限公司 | 采纳 | 通过重新多次试验锑对铋的干扰，试验结果表明，0.6mg的锑对铋测定产生负干扰；在铅精矿中加入10%含量的锑（样品普查最高量），通过加入2次氢溴酸除锑，锑残余量为0.18~0.31mg< 0.6mg，残余量低于干扰浓度。详情见试验报告2.6.5.2 |
|  | 试验报告 2.6.3 | 建议溶样方法试验体现具体的检测结果，以便数据比对。 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 采纳 | 已将数据补充填表 |
|  | 试验报告 | 因实际样品基体与标准溶液不同，酸度、硫脲－抗坏血酸用量、还原时间、硼氢化钾浓度条件试验及干扰试验选择实际样品进行全过程验证。 | 不采纳 | 采用实际样品做条件试验，会存在共存离子，无法直观的判断出各个条件对测定元素的影响，且试验报告中在最优条件下通过用实际样品加标回收进行准确度验证，准确度满足要求。 |
|  | 2.5.4.2 | 试验报告中原子荧光光谱法2.5.4.2，因分取体积1mL、2mL误差相对较大，建议增大分取体积。 | 江西铜业铅锌金属有限公司 | 部分采纳 | 根据样品含量和标准曲线浓度，标准采用逐级稀释的方式对试液进行稀释。 |
|  | 2.5.4.1 | 2.5.4.1 加入5 mL盐酸（2.2.2），加盖表面皿低温加热溶解，建议在“加盖表面皿”后增加“摇匀，待试料完全分解后，继续加热至近干”。 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 部分采纳 | 已在“加盖表面皿”后增加“摇匀；并在“加入3mL高氯酸（2.2.5）”后，增加“升高温度蒸至冒浓烟至试样完全分解后，继续加热蒸至近干”。 |

**表2 方法2 火焰原子吸收光谱法意见处理情况**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
|  | 试验报告 3.6 | 原子吸收光谱法中：仪器条件的选择实验中0.50μg/mL铋标准溶液的吸光度较低，建议选择10.00 μg/mL铋标准溶液进行测量。 | 株洲冶炼集团股份有限公司 | 采纳 | 已补充数据 |
|  | 试验报告 3.6.5 | 原子吸收光谱法中，铁对铋的测定有正干扰。 | 河南豫光金铅股份有限公司 | 不采纳 | 试验报告中铁含量按最大量35%进行干扰验证，发现铁对铋存在负干扰，但测定结果在±5%的误差允许范围内； 其他一验单位与起草单位结论一致。 |
|  | 4.3 | 方法文本“5.4 仪器”工作曲线的线性：将工作曲线按浓度等分成5段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于0.80。不同设备性能不同，建议不体现该要求。 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 不采纳 | 这是对原子吸收光谱仪器工作线性的要求和规定。 |
|  | 试验报告 3.6.4 | 建议溶样方法试验体现具体的检测结果，以便数据比对。 | 采纳 | 已将检测数据补充填表 |
|  | 试验报告 3.6.5 | “3.6.5.2 单元素干扰试验”，20mg的Cu对0.50 g/mL Bi有负干扰，起草方试验的回收率为84%，我司验证的回收率为92%。“3.6.5.4 混合离子干扰试验中” 15mg的Cu对0.50 mg/L Bi无干扰，建议补充不同铜浓度的干扰试验，明确铜的干扰情况，确定消除干扰的方法或限制方法的应用范围。 | 采纳 | 已增加不同铜含量对0.50mg/L、1.00 μg/mL 、2.00 μg/mL铋的干扰试验，当铜含量大于16mg （相当于样品中含8%的铜） 对0.50 μg/mL Bi测定产生负干扰，测定结果在±10%的误差范围内，满足化学分析方法对准确度的要求。 |
|  | 试验报告 3.5.4.1 | 3.5.4.1 ……加入10 mL盐酸（3.2.2），加盖表面皿低温加热溶解，建议在“加盖表面皿”后增加“摇匀，待试料完全分解后，继续加热至近干”。 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 部分采纳 | 已在“加盖表面皿”后增加“摇匀；并在“加入3mL高氯酸（3.2.5）”后，增加“升高温度蒸至冒浓烟至试样完全分解后，继续加热蒸至近干”。 |
|  | 3.5.4 | 章节号：3.5.4 测定 用水吹洗表皿及杯壁，低温加热至可溶性盐类溶解，取下至完全冷却，移入50 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。铋元素容易水解，个别样品用水吹洗时，可见稍微浑浊现象。建议用硝酸（4+96）吹洗表面皿及杯壁，并以硝酸（4+96）稀释至刻度。 | 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 采纳 | 已对文本内容进行修改 |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
|  | 试验报告 4.6.3.2 | 氢溴酸挥发两次不易掌握，高锑样品建议加氢溴酸挥发三次。 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 不采纳 | 经试验验证：锑大于1%时需要加氢溴酸除锑，在铅精矿中加入10%含量的锑（样品普查最高量），通过加入2次氢溴酸除锑，试液中剩余的锑残留量在0.32~0.61mg之间，残余的锑小于1%对铋的测定干扰不明显，且氢溴酸过量也会除掉部分的铋，因此无需加入第三次氢溴酸。详情见试验报告4.6.3.2 |
|  | 试验报告 4.6.4 | 因实际样品基体与标准溶液不同，酸度、硫脲、抗坏血酸、酒石酸用量条件试验及干扰试验选择实际样品进行全过程验证。 | 不采纳 | 采用实际样品做条件试验，会存在共存离子，无法直观的判断出各个条件对测定元素的影响，且试验报告中在最优条件下通过用实际样品加标回收进行准确度验证，准确度满足要求。 |
|  | 3.2.13.2 | 3.2.13.2和6.4.4.2中，先用Na2EDTA标准滴定溶液（6.2.13）滴定至黄色变浅，加2~3滴二甲酚橙指示剂（6.2.15），用乙酸钠饱和溶液（6.2.10）调节pH为1.5~1.7（用pH计测量），继续用Na2EDTA标准滴定溶液（6.2.13）滴定至红色变为亮黄色为终点。为滴定操作的连贯性，建议改为：先乙酸钠饱和溶液（6.2.10）调节pH为1.5~1.7（用pH计测量），加2~3滴二甲酚橙指示剂（6.2.15），用Na2EDTA标准滴定溶液（6.2.13）滴定至红色变为亮黄色为终点。 | 防城港市东途矿产检测有限公司 | 采纳 | 已改为加入约100 mL水，加入0. 2g抗坏血酸（6.2.1）、5mL硫脲饱和溶液（6.2.11）、5mL酒石酸溶液（6.2.12），摇匀，用乙酸钠饱和溶液（6.2.10）调节pH为1.5~1.7（用pH计测量），加2~3滴二甲酚橙指示剂（6.2.15），用Na2EDTA标准滴定溶液（6.2.13）滴定至红色变为亮黄色为终点。 |
|  | 4.5.4.1 | 试验报告中Na2EDTA滴定法4.5.4.1，建议500mL三角烧杯进行样品预处理。 | 江西铜业铅锌金属有限公司 | 不采纳 | 本试验采用250mL烧杯，容量满足要求，且方便调酸度及滴定。 |
|  | 4.2.13 | 试验报告中Na2EDTA滴定法4.2.13，因标液消耗体积太小，建议降低EDTA的浓度至0.005mol/L，或者将Na2EDTA滴定法测定范围的下限提高。 | 不采纳 | Na2EDTA标准滴定溶液浓度太低滴定颜色变化不明显影响终点判断，本试验配制0.01mol/L，可以用10mL的滴定管滴定，满足2%-10%铅精矿中铋含量的滴定需求。 |
|  | 4.5.4.2 | 1. 方法中4.5.4.2部分，建议修改为加入0.2g抗坏血酸，5mL硫脲饱和溶液。5mL酒石酸溶液，摇匀；PH计调节PH为1.5-1.7，加2-3滴二甲酚橙指示剂，用Na2EDTA标准溶液滴定至红色变为亮黄色为终点。   修改理由：本方法的适用范围为2%-10%铋含量，铋含量偏低，用EDTA预滴浅黄色，变色不明显，容易出现偏差。指示剂提前加入，避免指示剂封闭，影响最终观察。 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 采纳 | 已改为加入约100 mL水，加入0. 2g抗坏血酸（4.2.1）、5mL硫脲饱和溶液（4.2.11）、5mL酒石酸溶液（4.2.12），摇匀，用乙酸钠饱和溶液（4.2.10）调节pH为1.5~1.7（用pH计测量），加2~3滴二甲酚橙指示剂（4.2.15），用Na2EDTA标准滴定溶液（4.2.13）滴定至红色变为亮黄色为终点。 |

**表4 方法3 Na2EDTA滴定法意见处理情况**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
|  | 试验报告 4.6.3.2 | 氢溴酸挥发两次不易掌握，高锑样品建议加氢溴酸挥发三次。 | 紫金矿业集团股份有限公司 | 不采纳 | 经试验验证：锑大于1%时需要加氢溴酸除锑，在铅精矿中加入10%含量的锑（样品普查最高量），通过加入2次氢溴酸除锑，试液中剩余的锑残留量在0.32~0.61mg之间，残余的锑小于1%对铋的测定干扰不明显，且氢溴酸过量也会除掉部分的铋，因此无需加入第三次氢溴酸。详情见试验报告4.6.3.2 |
|  | 试验报告 4.6.4 | 因实际样品基体与标准溶液不同，酸度、硫脲、抗坏血酸、酒石酸用量条件试验及干扰试验选择实际样品进行全过程验证。 | 不采纳 | 采用实际样品做条件试验，会存在共存离子，无法直观的判断出各个条件对测定元素的影响，且试验报告中在最优条件下通过用实际样品加标回收进行准确度验证，准确度满足要求。 |
|  | 3.2.13.2 | 3.2.13.2和6.4.4.2中，先用Na2EDTA标准滴定溶液（6.2.13）滴定至黄色变浅，加2~3滴二甲酚橙指示剂（6.2.15），用乙酸钠饱和溶液（6.2.10）调节pH为1.5~1.7（用pH计测量），继续用Na2EDTA标准滴定溶液（6.2.13）滴定至红色变为亮黄色为终点。为滴定操作的连贯性，建议改为：先乙酸钠饱和溶液（6.2.10）调节pH为1.5~1.7（用pH计测量），加2~3滴二甲酚橙指示剂（6.2.15），用Na2EDTA标准滴定溶液（6.2.13）滴定至红色变为亮黄色为终点。 | 防城港市东途矿产检测有限公司 | 采纳 | 已改为加入约100 mL水，加入0. 2g抗坏血酸（6.2.1）、5mL硫脲饱和溶液（6.2.11）、5mL酒石酸溶液（6.2.12），摇匀，用乙酸钠饱和溶液（6.2.10）调节pH为1.5~1.7（用pH计测量），加2~3滴二甲酚橙指示剂（6.2.15），用Na2EDTA标准滴定溶液（6.2.13）滴定至红色变为亮黄色为终点。 |
|  | 4.5.4.1 | 试验报告中Na2EDTA滴定法4.5.4.1，建议500mL三角烧杯进行样品预处理。 | 江西铜业铅锌金属有限公司 | 不采纳 | 本试验采用250mL烧杯，容量满足要求，且方便调酸度及滴定。 |
|  | 4.2.13 | 试验报告中Na2EDTA滴定法4.2.13，因标液消耗体积太小，建议降低EDTA的浓度至0.005mol/L，或者将Na2EDTA滴定法测定范围的下限提高。 | 不采纳 | Na2EDTA标准滴定溶液浓度太低滴定颜色变化不明显影响终点判断，本试验配制0.01mol/L，可以用10mL的滴定管滴定，满足2%-10%铅精矿中铋含量的滴定需求。 |
|  | 4.5.4.2 | 1. 方法中4.5.4.2部分，建议修改为加入0.2g抗坏血酸，5mL硫脲饱和溶液。5mL酒石酸溶液，摇匀；PH计调节PH为1.5-1.7，加2-3滴二甲酚橙指示剂，用Na2EDTA标准溶液滴定至红色变为亮黄色为终点。   修改理由：本方法的适用范围为2%-10%铋含量，铋含量偏低，用EDTA预滴浅黄色，变色不明显，容易出现偏差。指示剂提前加入，避免指示剂封闭，影响最终观察。 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 采纳 | 已改为加入约100 mL水，加入0. 2g抗坏血酸（4.2.1）、5mL硫脲饱和溶液（4.2.11）、5mL酒石酸溶液（4.2.12），摇匀，用乙酸钠饱和溶液（4.2.10）调节pH为1.5~1.7（用pH计测量），加2~3滴二甲酚橙指示剂（4.2.15），用Na2EDTA标准滴定溶液（4.2.13）滴定至红色变为亮黄色为终点。 |

### 6.征求意见阶段

预审：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召开有色金属标准工作会议，来自全国有色金属标准化技术委员会、北矿检测技术有限公司、成都长城钨钼新材料有限责任公司、大冶有色设计研究院有限公司、甘肃精普检测科技有限公司、西国华计量检测有限公司河池分公司、国标(北京)检验认证有限公司、河北河钢材料技术研究院有限公司、河钢材料技术研究院、河南豫光金铅股份有限公司、葫芦岛锌业股份有限公司、湖南白银股份有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、江苏美特林科特殊合金股份有限公、江西铜业技术研究院有限公司、金川集团股份有限公司、金川集团股份有限公司兰州科技园精普检测、金川集团镍钴有限公司、酒泉钢铁(集团)股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、来宾华锡冶炼有限公司、洛阳船舶材料研究所(中国船舶集团有限公司第七二五研究所)、山东恒邦治炼股份有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司、上海有色金属工业技术监测中心有限公司、深圳华普通用科技有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司凡口铅锌矿、铜陵有色金属集团控股有限公司检测研究中心、彝良驰宏矿业有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、中国检验认证集团广西有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、中条山有色金属集团有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司紫金矿业集团股份有限公司、宝鸡钛业股份有限公司等全国37家单位的50余名代表参加了会议。会议对标准预审稿进行了认真讨论，达成一致意见，形成会议纪要如下：

（1）标准文本部分：

1. 封面 增加代替GB/T 8152.6—1987和GB/T 8152.8—1987。
2. 前言将“第6部分 铋含量的测定 极谱法”和“第8部分 铋含量的测定 二硫代二安替比林甲烷分光光度法”修改为 “第6部分 氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法Na2EDTA滴定法”。
3. 前言将b）和c）合并，修改为“更改了测试方法”
4. 前言将“本文为整合修订”修改为“本文为第一次修订”。
5. 增加引言部分。
6. 1 范围中删除方法1（原子荧光光谱法）、方法2（原子吸收光谱法）、方法3（Na2EDTA滴定法）中括号中的内容，方法3测定范围改为>2.00%～9.50%,采纳。
7. 2 规范性引用文件中删除“GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法”，采纳。
8. 4.1 方法提要中“试样”改为“试料”，采纳。
9. 4.2.12、5.2.8铋标准贮存溶液增加“或购买市售有证标准溶液”，采纳。
10. 增加“4.2.15 氩气(体积分数不小于99.99%)”。

### 4.5.1 、5.5.1 和6.5.1中“试样”改为“样品”，采纳。

1. 4.5.4.1、5.5.4.1和6.5.4.1中“升高温度至冒浓白烟试料完全分解后”改为“升高温度至冒浓白烟待试料完全分解”；4.5.4.1中“移入100 mL 容量瓶中”改为“移入200 mL 容量瓶中”，删除“此溶液为试液1”，采纳。
2. 将注1中内容加至4.5.4.1步骤中，变成“升高温度至冒浓白烟待试料完全分解，（若试料中锑含量大于0.3%，取下稍冷，用少量水吹洗表皿及杯壁，加入5mL氢溴酸（4.2.4）除锑1-2次,低温加热至冒白烟，冷却。用少量水吹洗表皿及杯壁，加入5mL硝酸（4.2.6）。）继续加热蒸至近干，取下稍冷”，采纳。
3. 4.2.11 硼氢化钾（20 g/L）和4.5.4.3中“硼氢化钾 ”改为“硼氢化钾溶液”，采纳。
4. 4.5.5 铋标准曲线的绘制中“铋标准(4.2.14)”改为“铋标准溶液B(4.2.14)、“加入10 mL硫脲-抗坏血酸混合溶液”删除“加入”二字、内容分为条款4..5.5.1和4.5.5.2，采纳。
5. 4.5.6 试验数据处理中修改公式，减去空白溶液含量和增加分取体积。
6. 5.2 试剂与材料中 “除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和一级水。”改为“除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水”，采纳。
7. 5.2.7中 “硝酸（4+94）”改为“硝酸（4+96）”，采纳。
8. 将注2中内容加至5.5.4.1步骤中，变成“升高温度至冒浓白烟待试料完全分解，（若试样锑含量大于1%～5%，取下稍冷，用少量水吹洗表皿及杯壁，加入5mL氢溴酸（5.2.4）,低温加热至冒白烟，冷却；若试样锑含量大于5%，需要再次加入5mL氢溴酸（5.2.4）重复以上步骤。加入5mL硝酸（5.2.6）。）继续加热蒸至近干，取下稍冷”，采纳。
9. 5.5.4.2 中删除“试液分取”，采纳。
10. 5.5.4.3 修改表述为“将试液（5.5.4.2）于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处，使用空气－乙炔火焰，以水调零，测量试液及随同试料空白溶液的吸光度，从工作曲线上查出铋的质量浓度”，采纳。
11. 6.2.12.2标定中增加“随同标定做空白标定”，采纳。
12. 增加“6.3仪器 滴定管：量程10mL”,采纳。
13. 将注3中内容加至5.5.4.1步骤中，变成“升高温度蒸至冒浓烟待试样完全分解，（若试样锑含量大于1%～5%，取下稍冷，用少量水吹洗表皿及杯壁，加入10mL氢溴酸（6.2.5）,低温加热至开始冒白烟，取下稍冷；若试样锑含量大于5%，需要再次加入10mL氢溴酸（6.2.5）重复以上步骤。加入5mL硝酸（6.2.7），继续加热蒸至冒浓白烟。）取下稍冷 ”，采纳。

（2）试验报告部分：

1. 表15补充高锑含量对中浓度铋、高浓度铋试样的干扰及消除试验。
2. 表31-1 添加不同铜含量对曲线最高点10.00μg/mL的干扰试验测定结果，采纳。
3. 修改表32-1和32-2的表述方式，使数据更清晰明了，采纳。
4. 增加表32-3氢溴酸对铋测定的影响试验试验和内容，采纳。

**7. 标准发函征求意见**

2024年9月，本标准编制组通过发函、在中国有色金属标准质量信息网上公开和会议讨论等形式对《铅精矿化学分析方法 第6部分：铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》标准征求意见稿进行意见征询。共发送单位13个，回函有意见或建议的单位2份，未回函意见的单位：11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》。

# 二、标准编制原则

## （一）本标准起草过程中遵循以下原则：

### 1.规范性原则

本标准是根据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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的；并按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》进行数理统计分析，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。

### 2.先进性

标准采用氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法替代GB/T8152.8-1987《 二硫代二安替比林甲烷光度法，测定范围由0.03%～0.5%，和GB/T8152.6-1987 《铋含量的测定 极谱法》测定铅精矿中的铋含量，本标准方法在国内为首次制定，具有前瞻性和引领性。

### 3.合规性

充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

## （二)主要技术路线

铅精矿一般是由铅矿石经破碎、球磨、泡沫浮选等工艺，生产出来的，主要用来生产金属铅、铅合金、铅化合物等,是我国重要的进出口商品,近年来,其贸易额不断增加。随着我国铅行业的不断发展，人们对铅精矿的质量也越来越重视，我国的铅精矿质量标准也在不断完善。作为铅冶炼的重要原料，铅精矿中各种成分的准确、快速测定在工业生产中有着重要的指导作用。目前现行的国家标准有GB/T8152.6-1987 《铋含量的测定 极谱法》和 GB/T8152.8-1987《铋量的测定 二硫代二安替比林甲烷光度法》；极谱法的测定范围为0.50%～2.0%，分光光度法的测定范围为0.03%～0.5%。极谱法采用加入铁与铋共沉淀的方式与杂质元素进行分离，然后酸溶沉淀，除锑后，再用极谱法进行检测；分光光度法采用有机物萃取的方式与杂质进行分离，然后再用稀酸进行返萃取，进行比色测定，虽然这两种方法都适用于低含量铋的检测，但是由于检测步骤繁琐，检测周期长，而且使用了有机试剂，不仅对身体有伤害，而且对环境造成污染。GB/T 8152.17-2023《铅精矿化学分析方法 第17部分：铝、镁、铁、铜、锌、镉、砷、锑、铋、钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》适用于多元素同时测定，测定范围为0.03-5%。现行标准方法测定范围为0.03%~5.0%，而目前有些批次的铅精矿的铋含量高达10%，现行标准的检测范围与铅精矿实际产品中铋含量已不完全匹配，不满足使用需求。所以目前迫切需要对原1987版标准进行修订，扩大测定范围，修改并增加测定方法，以适应铅精矿贸易检测需求。随着前处理技术的不断更新和仪器的更新换代，建立氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法测定铅精矿中的铋元素含量具有很重要的现实性和必要性。本次制定了铅精矿中铋含量测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法，并确定方法的准确度及精密度，最终形成了国家标准。

# 三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

## （一）方法一 原子荧光光谱法

**1 锑的干扰消除**

**1.1锑的干扰试验**

针对Sb的干扰进行了细化实验，取浓度为10μg/L和100μg/L的Bi标准溶液，分别添加不同量的锑在与标准系列相同条件下测量荧光强度，结果如下：

表5 不同锑量对铋的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Sb的添加量（mg） | 10μg/L Bi测量浓度 | 100μg/L Bi测量浓度 |
| 0 | 9.95 | 98.62 |
| 0.02 | 9.85 | 98.02 |
| 0.1 | 9.81 | 97.06 |
| 0.2 | 9.71 | 96.36 |
| 0.4 | 9.63 | 96.05 |
| 0.5 | 9.60 | 95.94 |
| 0.6 | 9.40 | 95.84 |
| 0.8 | 9.33 | 95.24 |
| 1.0 | 9.21 | 93.45 |
| 1.5 | 3.56 | 82.54 |
| 2.0 | 3.33 | 73.45 |

从表中数据来看0.6mg以下的Sb对低浓度的Bi干扰不明显。按称样量0.2g换算，锑的量<0.3%时，锑对铋的干扰可以忽略。

**1.2锑干扰的消除**

在样品2#（铋含量为0.1%）、5#（铋含量为0.45%）以及铅精矿标准物质ZBK408（Bi:0.026%±0.002%）中加入20mg锑模拟高锑含量（10%）的样品，并通过加入氢溴酸消除锑的干扰，结果见表6：

**表6 锑对铋测定的影响及消除**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 锑加入量/mg | 挥锑方式 | 实验现象 | 铋测定值/% | 溶液残留锑量/mg |
| ZBK408 | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 0.014 | 20.01 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 0.020 | 4.25 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 0.025 | 0.31 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 0.025 | 0.15 |
| 2# | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 0.060 | 20.22 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 0.085 | 2.13 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 0.099 | 0.22 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 0.098 | 0.24 |
| 5# | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 0.33 | 19.99 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 0.40 | 2.15 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 0.44 | 0.18 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 0.45 | 0.21 |

铅精矿样品中锑含量最高为10%，由于锑极易发生水解，当锑含量较高时，试液浑浊，锑的水解产物会包裹铋，对铋含量的测定产生负干扰，导致铋的测定结果偏低。方法通过加入氢溴酸消除锑的干扰，试验表明，加入氢溴酸2次时，结果趋于稳定，ZBK408标准样品结果与标值一致。测定除了2次氢溴酸的试液中锑的含量，锑残余0.18~0.31mg<0.6mg，残余量低于干扰浓度，结合2.5.6.1，测定结果在±5%的误差允许范围内，试样锑含量小于0.3%时对铋的测定不干扰。如试样锑含量大于0.3%，可以通过加入5mL氢溴酸除锑1-2次消除其干扰。

### 2精密度及准确度试验

### 2.1 加标回收试验

选取试样，加入准确量的铋标准溶液，按分析步骤处理并测定，结果见表7。

表7 回收率试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试样质量/g | 样品含铋量/µg | 加标量/µg | 测得铋总量/µg | 回收率/% |
| 2#  3# | 0.2025 | 208.58 | 150 | 360.77 | 101.5 |
| 0.2039 | 210.02 | 300 | 503.42 | 97.8 |
| 0.2027 | 439.86 | 300 | 725.13 | 95.1 |

由表可以看出，加标回收率在95.1%-101.5%之间。

### 2.2 准确性试样

**表8 不同方法结果对照表**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 本法测定结果％ | 原子吸收法％ | ICP法％ |
| Bi 6# | 0.0145 | 0.0154 | 0.0147 |
| Bi 7# | 0.348 | 0.0358 | 0.0345 |
| Bi 5# | 0.451 | 0.456 | 0.448 |

### 2.3精密度试验

分别对不同含量的铅精矿样品进行了11次独立测定，样品编号，测定结果见表9，由表可见，数据相对标准偏差在1.32%~3.66%之间，精密度符合要求。

**表9 精密度结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 样品编号 | | | | |
| 6# | 2# | 3# | 7# | 5# |
| 样品测定结果/%(n=11) | 0.0142 | 0.0973 | 0.216 | 0.352 | 0.454 |
| 0.0153 | 0.104 | 0.219 | 0.336 | 0.441 |
| 0.0152 | 0.0973 | 0.217 | 0.343 | 0.444 |
| 0.0148 | 0.0960 | 0.219 | 0.344 | 0.448 |
| 0.0139 | 0.102 | 0.218 | 0.358 | 0.454 |
| 0.0150 | 0.0989 | 0.210 | 0.341 | 0.454 |
| 0.0144 | 0.103 | 0.220 | 0.336 | 0.446 |
| 0.0149 | 0.0998 | 0.218 | 0.358 | 0.439 |
| 0.0138 | 0.101 | 0.217 | 0.359 | 0.44 |
| 0.0141 | 0.0994 | 0.221 | 0.346 | 0.438 |
| 0.0142 | 0.0987 | 0.217 | 0.351 | 0.451 |
| 平均值，% | 0.0145 | 0.100 | 0.217 | 0.348 | 0.446 |
| SD，% | 0.00053 | 0.00252 | 0.00288 | 0.0085 | 0.00631 |
| RSD，% | 3.66 | 2.52 | 1.32 | 2.45 | 1.41 |

由表可见，数据相对标准偏差在1.32%~3.66%之间，精密度符合要求。

## （二）方法二 原子吸收光谱法

**1. 锑元素的干扰**

**1.1干扰情况**

考察不同锑量对铋测定的干扰情况。在浓度为1.00mg/L、3.00mg/L和10mg/L的铋溶液中，分别加入不同的锑量，按分析步骤进行了锑对铋测定的影响实验（不加氢溴酸），结果见表10：

表10不同含量锑对铋测定的回收量（单位:μg）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 锑加入的相当含量 | 0.50%Sb | 1.00%Sb | 2.00%Sb | 3.00%Sb | 4.00%Sb | 5.00%Sb |
| 50μg Bi | 50.02 | 49.98 | 1.09 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| 150μg Bi | 150.04 | 150.03 | 23.24 | 1.69 | 0.06 | 0.01 |
| 500μg Bi | 500.00 | 500.01 | 33.33 | 3.64 | 0.01 | 0.02 |

实验表明：锑对铋含量的测定产生负干扰，当锑大于1%，铋的测定结果超出±5%的误差允许范围，故锑大于1%时，需要加氢溴酸消除锑的干扰。

表11 锑的干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 锑加入量/% | 铋加入量及测定量/mg | |
| 加入4.00mg铋 | 加入20.00mg铋 |
| 0.50 | 4.03 | 19.91 |
| 1.00 | 3.88 | 19.22 |
| 2.00 | 2.68 | 17.84 |
| 3.00 | 1.90 | 16.75 |

实验表明：锑对铋含量的测定产生负干扰，当锑大于1%，铋的测定结果超出±5%的误差允许范围，故锑大于1%时，需要加氢溴酸消除锑的干扰。

**1.2锑干扰的消除试验**

在2mg（相当于样品铋含量1%）铋溶液中，分别加入不同锑含量，按标准溶样步骤进行试验，加入1-3次氢溴酸除锑，测定铋的回收量：结果见表12：

表12加入次数不同氢溴酸除锑后锑残留量（单位:mg）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 锑的含量（%） | 2.00%Sb  (4mg) | 5.00%Sb  (10mg) | 7.00%Sb  (14mg) | 10.00%Sb  (20mg) |
| 加氢溴酸1次 | 0.8 | 1.6 | 3.0 | 4.2 |
| 加氢溴酸2次 | / | 0.1 | 0.2 | 0.5 |
| 加氢溴酸3次 | / | / | / | 0.1 |

实验结果表明：锑含量1%~5%时，加入1次氢溴酸除锑后，锑残余量小于2mg；但当锑含量大于5%时，需要加2次氢溴酸除锑，才能使锑对铋的结果不干扰。

**1.3实际样品中锑元素干扰消除试验**

在样品8#、10#中加入20mg锑模拟高锑含量（10%）的样品，并通过加入5mL氢溴酸消除锑的干扰。结果见表13：

表13 锑对样品中铋测定的影响及消除

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 锑含量/% | 锑加入量/mg | 挥锑方式 | 实验现象 | 铋测定值/% | 溶液残留锑量/mg |
| 8# | 0.52 | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 0.47 | 20.03 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 0.51 | 4.65 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 0.56 | 0.82 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 0.55 | 0.02 |
| 10# | 0.03 | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 1.22 | 20.02 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 1.29 | 5.01 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 1.32 | 0.69 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 1.33 | 0.06 |

### 铅精矿样品中锑含量最高为10%，由于锑极易发生水解，当锑含量较高时，试液浑浊，锑的水解产物会包裹铋，对铋含量的测定产生负干扰，导致铋的测定结果偏低。方法通过加入氢溴酸消除锑的干扰，试验表明，加入氢溴酸2次时，结果趋于稳定，测定除2次氢溴酸的试液中锑的含量，大约残余0.69mg-0.82mg锑，相当于样品中含有0.41%锑对铋的测定不干扰，试样锑含量小于1.0%时，锑对铋的测定不干扰。因此如试样锑含量大于1.0%，可以通过加入5mL氢溴酸除锑1-2次消除其干扰。

### 2.方法准确性试验

### 按照本方法进行溶样，所得的溶液分别用火焰原子吸收光谱仪(AAS)与电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)进行测定，其结果见表14。

表14 本方法与ICP-AES法结果对比

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试样 | 本法结果平均值/% | ICP-AES法结果平均值/% |
| 6# | 0.0154 | 0.0147 |
| 7# | 0.358 | 0.345 |
| 12# | 1.974 | 1.952 |

### 根据表14对比可知，本法测定结果与ICP-AES法测定结果一致性好，说明本方法具有较好的准确性。

### 3.精密度试验

### 对6个铅精矿样品进行了11次独立测定，测定结果见表15，结果的相对标准偏差在1.48%~4.75%之间，精密度符合要求。

表15方法重复性数据（单位：%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 6# | 7# | 8# | 9# | 10# | 12# |
| 1 | 0.0162 | 0.363 | 0.556 | 1.025 | 1.382 | 1.953 |
| 2 | 0.0166 | 0.354 | 0.553 | 1.012 | 1.386 | 2.020 |
| 3 | 0.0161 | 0.365 | 0.534 | 1.001 | 1.373 | 1.928 |
| 4 | 0.0156 | 0.368 | 0.561 | 0.993 | 1.353 | 2.001 |
| 5 | 0.0153 | 0.366 | 0.568 | 1.008 | 1.378 | 1.943 |
| 6 | 0.0151 | 0.361 | 0.566 | 1.012 | 1.344 | 1.951 |
| 7 | 0.0142 | 0.353 | 0.557 | 0.973 | 1.341 | 1.990 |
| 8 | 0.0148 | 0.348 | 0.571 | 0.964 | 1.317 | 1.993 |
| 9 | 0.0157 | 0.351 | 0.573 | 0.992 | 1.333 | 1.975 |
| 10 | 0.0147 | 0.356 | 0.575 | 0.991 | 1.304 | 1.961 |
| 11 | 0.0149 | 0.357 | 0.571 | 0.989 | 1.363 | 2.004 |
| 平均值 | 0.0154 | 0.358 | 0.562 | 0.996 | 1.352 | 1.974 |
| SD | 0.0007 | 0.0066 | 0.0120 | 0.0178 | 0.0271 | 0.0293 |
| RSD | 4.75 | 1.85 | 2.13 | 1.79 | 2.01 | 1.48 |

### 4. 回收率试验

### 选取试样，加入一定量的铋标准溶液，按照本方法进行加标回收实验，分析结果见表16，加标回收率介于97.9%-104.0%之间，回收率结果符合要求。

表16 加标回收试验分析结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素及样品 | | 称样量/g | 元素含量/% | 样品含量/μg | 加入量/μg | 测得量/μg | 回收率/% |
| Bi | 7# | 0.2081 | 0.358 | 745 | 500 | 1258 | 102.6 |
| 0.2033 | 0.358 | 728 | 1000 | 1707 | 97.9 |
| 9# | 0.2050 | 0.996 | 2042 | 1500 | 3602 | 104.0 |
| 0.2001 | 0.996 | 1993 | 2500 | 4502 | 100.4 |

## （三）Na2EDTA滴定法

### **1锑干扰的消除**

### **1.1锑的干扰试验**

### 加入不同的锑量，按分析步骤进行了锑对4.00mg铋、20.00mg铋测定的影响实验（不加氢溴酸），结果见表17：

表17锑的干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 锑加入量/% | 铋加入量及测定量/mg | |
| 加入4.00mg铋 | 加入20.00mg铋 |
| 0.50 | 4.03 | 19.91 |
| 1.00 | 3.88 | 19.22 |
| 2.00 | 2.68 | 17.84 |
| 3.00 | 1.90 | 16.75 |

### 实验表明：锑对铋含量的测定产生负干扰，当锑大于1%，铋的测定结果超出±5%的误差允许范围，故锑大于1%时，需要加氢溴酸消除锑的干扰。

### **1.2锑干扰的消除试验**

### 加入不同的锑量，按分析步骤加10mL氢溴酸测定锑的残留量，结果见表18：

表18锑的消除试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 锑加入量/% | 锑残留量/mg | |
| 加氢溴酸1次 | 加氢溴酸2次 |
| 1.00 | 0.08 |  |
| 2.00 | 0.39 |  |
| 3.00 | 0.24 |  |
| 4.00 | 0.47 |  |
| 5.00 | 2.11 | 0.24 |
| 6.00 | 2.89 | 0.02 |
| 7.00 | 3.24 | 0.04 |
| 8.00 | 4.00 | 0.36 |
| 9.00 | 4.31 | 0.44 |
| 10.00 | 5.00 | 0.13 |

### 实验表明：通过加氢溴酸1-2次可以使锑的残留量小于2mg（相当于1%锑含量），从而消除锑的干扰，当锑大于5%时，需要加氢溴酸2次。

### **1.3氢溴酸对铋的测定影响试验**

### 移取20mL 1mg/L的铋标准溶液（相当于10%的铋含量），按分析步骤进行了氢溴酸对20.00mg铋测定的影响实验，结果见表19：

表19 氢溴酸对铋测定的影响试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加氢溴酸次数 | 不加氢溴酸 | 加氢溴酸1次 | 加氢溴酸2次 | 加氢溴酸3次 |
| 铋测定值/mg | 20.13 | 19.96 | 19.50 | 18.90 |

### 实验表明：加过量的氢溴酸也会使铋的测定值偏低，加2次氢溴酸铋的测定值在±5%的误差允许范围内。

### **1.4实际样品锑的干扰消除试验**

### 在样品15#、17#中加入20mg锑模拟高锑含量（10%）的样品，并通过加入10mL氢溴酸消除锑的干扰。结果见表20：

表20锑对铋测定的影响及消除

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 锑含量/% | 锑加入量/mg | 挥锑方式 | 实验现象 | 铋测定值/% | 溶液残留锑量/mg |
| 15# | 0.03 | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 3.71 | 20.04 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 4.62 | 3.51 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 5.66 | 0.32 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 5.64 | 0.11 |
| 17# | 0.03 | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 4.50 | 20.02 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 8.12 | 4.01 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 9.50 | 0.61 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 9.52 | 0.20 |

### 铅精矿样品中锑含量最高为10%，由于锑极易发生水解，当锑含量较高时，试液浑浊，锑的水解产物会包裹铋，对铋含量的测定产生负干扰，导致铋的测定结果偏低。方法通过加入氢溴酸消除锑的干扰，试验表明，加入氢溴酸2次时，结果趋于稳定，测定除了2次氢溴酸的试液中锑残余量，大约残余0.32mg-0.61mg锑，相当于样品中含有小于1%锑对铋的测干扰不明显，因此如试样锑含量大于1%，通过加入10mL氢溴酸1-2次消除锑的干扰。

### 2滴定条件的选择

### 2.1滴定pH值的确定

### 移取20mL 1mg/L的铋标准溶液，分别在pH为1.0、1.5、1.7、2.0、2.5的酸度条件下，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定铋的含量，试验结果见下表21：

### 表21 滴定酸度对铋测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH值 | 1.0 | 1.5 | 1.7 | 2.0 | 2.5 |
| 测得铋量/mg | 19.93 | 20.00 | 20.02 | 20.00 | 20.04 |
| 滴定现象 | 颜色变化不敏锐，终点突跃不明显 | 颜色变化很敏锐，终点突跃很明显 | 颜色变化很敏锐，终点突跃很明显 | 颜色变化敏锐，终点突跃较明显 | 颜色变化不太敏锐，终点突跃较明显 |

### 试验表明：pH值在1.0~2.5下铋的测定结果正常，但pH值在1.5~1.7时，滴定颜色变化最敏锐，终点突跃最明显，因此本方法选择调节溶液pH值1.5~1.7滴定铋。

### 2.2硫脲用量

### 硫脲不仅可以掩蔽铜，还与铋生成黄色络合物，防止铋水解，增加了溶液稳定性。移取20mL 1mg/L的铋标准溶液，加入20.00mg铜溶液，分别加入不同量的硫脲饱和溶液，按照实验方法测定铋量，结果见表22：

### 表22 硫脲用量对铋测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硫脲用量/mL | 实验现象 | 铋测定值/mg |
| 1 | 加入硫脲溶液浅黄色 | 19.95 |
| 3 | 加入硫脲溶液黄色稍微加深 | 20.02 |
| 5 | 加入硫脲溶液深黄色 | 20.02 |
| 7 | 加入硫脲溶液深黄色 | 20.04 |

### 试验表明：加1~7mL硫脲饱和溶液均能掩蔽铜的影响，但是根据实验现象硫脲饱和溶液加入量在大于5mL时，才能完全络合铋，因此本方法选择硫脲加入量为5mL。

### 2.3抗坏血酸用量

在Na2EDTA滴铋的酸性条件下，Na2EDTA与三价铁的络合常数是25.1，与二价铁的络合常数是14.32，而抗坏血酸能够将溶液中的三价铁还原为二价铁，避免三价铁与Na2EDTA的络合，从而消除三价铁对铋测定的影响。移取20mL 1mg/L的铋标准溶液，加入70.00mg铁溶液，按照实验方法进行测定，结果见表23：

表23 抗坏血酸用量对铋测定的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 抗坏血酸用量/g | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| 铋测定值/mg | 没有终点 | 20.07 | 20.01 | 20.07 |

### 试验表明：加入抗坏血酸量为0.2~0.4g时，均可消除铁对铋的测定的影响，本实验选定抗坏血酸加入量为0.2g。

### 2.4酒石酸溶液用量

### 溶液中的少量锑可以加酒石酸络合，防止锑的水解，从而消除锑对铋测定的影响。移取20mL 1mg/L的铋标准溶液，加入3.00mg锑溶液，按照实验方法进行测定，结果见表24：

表24 酒石酸用量对铋测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 酒石酸溶液加入量/mL | 2 | 5 | 10 |
| 铋测定量/mg | 20.00 | 20.01 | 19.99 |

### 试验表明：酒石酸的用量2~10mL时，铋的测定结果均能满足要求。本方法选择酒石酸加入量为5mL。

### 3准确度试验

### 考察方法准确度，准确称取0.2000g样品，分别加入不同量的铋，按拟定的分析方法对2个铅精矿样品进行了加标回收试验，结果见表25：

表25 加标回收率试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品含铋量/mg | 铋加入量/mg | 测得总铋量/mg | 回收率/% |
| 14# | 6.08 | 5.00 | 11.16 | 101.6 |
| 10.00 | 16.20 | 101.2 |
| 15# | 11.44 | 8.00 | 19.42 | 99.8 |

### 由表25可知，铋的加标回收率为 99.8%~101.6%，本方法加标回收率好，可以满足分析要求。

### **4精密度试验**

### 按拟定分析方法分别对6个铅精矿样品进行了11次平行测定，结果见表26：

### 表26 精密度实验数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 13# | 14# | 15# | 17# |
| 铋的测定结果/%，（n=11） | 2.184 | 3.054 | 5.723 | 9.655 |
| 2.211 | 3.115 | 5.638 | 9.451 |
| 2.252 | 3.115 | 5.696 | 9.545 |
| 2.165 | 3.119 | 5.801 | 9.494 |
| 2.176 | 3.077 | 5.712 | 9.565 |
| 2.198 | 3.051 | 5.657 | 9.504 |
| 2.219 | 3.038 | 5.722 | 9.466 |
| 2.180 | 3.086 | 5.723 | 9.460 |
| 2.201 | 3.075 | 5.735 | 9.523 |
| 2.162 | 3.000 | 5.700 | 9.467 |
| 2.211 | 3.020 | 5.645 | 9.477 |
| 平均值（%） | 2.196 | 3.068 | 5.705 | 9.510 |
| 相对标准偏差（%） | 1.21 | 1.29 | 0.81 | 0.64 |

### 经验证，从数据可以看出相对标准偏差在0.64%~1.29%之间，精密度符合要求。

## （四）精密度数据的确定

本标准方法一对5个水平、方法二6个水平、方法三4个水平的铅精矿样品中铋元素的测定数据计算重复性限和再现性限。精密度数据是在2024年由18家试验室进行共同试验确定的。实验室代码见表27。每个实验室对每个水平的铋含量均独立测定11次。测量的原始数据见附录A。

表27 实验室代码

| 代码 | 实验室名称 | 代码 | 实验室名称 |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 中国检验认证集团广西有限公司 |  | 株洲冶炼集团股份有限公司 |
|  | 深圳中金岭南有色金属股份有限公司 |  | 长沙矿冶院检测技术有限责任公司 |
|  | 河南豫光金铅股份有限公司 |  | 广西中检检测技术服务有限公司 |
|  | 紫金矿业集团股份有限公司 |  | 防城港市东途矿产检测有限公司 |
|  | 北矿检测技术股份有限公司 |  | 江西铜业铅锌金属有限公司 |
|  | 葫芦岛锌业股份有限公司 |  | 中国检验认证集团广东有限公司 |
|  | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |  | 国标(北京)检验认证有限公司 |
|  | 大冶有色设计研究院有限公司 |  | 山东中金岭南铜业有限责任公司 |
|  | 山西北方铜业有限公司 |  | 湖南白银股份有限公司 |

在对原始测定数据进行曼德尔-h，k检验、柯克伦检验及格拉布斯检验，剔除离群值后，进行精密度数据计算，从而确定重复性限和再现性限。对重复性限和再现性限进行综合评定，确定方法的重复性限和再现性限，分别见表28、表29。

表28 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法一 | *w*Bi/% | 0.015 | 0.10 | 0.22 | 0.35 | 0.45 |  |
| *r*/% | 0.001 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.03 |  |
| 方法二 | *w*Bi/% | 0.015 | 0.36 | 0.56 | 1.00 | 1.35 | 1.97 |
| *r*/% | 0.002 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.06 | 0.08 |
| 方法三 | *w*Bi/% | 2.19 | 3.06 | 5.70 | 9.53 |  |  |
| *r*/% | 0.10 | 0.12 | 0.15 | 0.19 |  |  |

表29 再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法一 | *w*Bi/% | 0.015 | 0.10 | 0.22 | 0.35 | 0.45 |  |
| *r*/% | 0.003 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |  |
| 方法二 | *w*Bi/% | 0.015 | 0.36 | 0.56 | 1.00 | 1.35 | 1.97 |
| *r*/% | 0.003 | 0.03 | 0.04 | 0.06 | 0.08 | 0.12 |
| 方法三 | *w*Bi/% | 2.19 | 3.06 | 5.70 | 9.53 |  |  |
| *r*/% | 0.15 | 0.17 | 0.20 | 0.25 |  |  |

# 四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利和知识产权问题。

# 五、预期达到的社会效益

## （一）项目的必要性

随着我国铅行业的不断发展，人们对铅精矿的质量也越来越重视，我国的铅精矿质量标准也在不断完善。作为铅冶炼的重要原料，铅精矿中各种成分的准确、快速测定在工业生产中有着重要的指导作用。铅精矿一般是由铅矿石经破碎、球磨、泡沫浮选等工艺，生产出来的，主要用来生产金属铅、铅合金、铅化合物等,是我国重要的进出口商品,近年来,其贸易额不断增加。随着我国铅行业的不断发展，人们对铅精矿的质量也越来越重视，我国的铅精矿质量标准也在不断完善。作为铅冶炼的重要原料，铅精矿中各种成分的准确、快速测定在工业生产中有着重要的指导作用。目前现行的国家标准有GB/T8152.6-1987 《铋含量的测定 极谱法》和 GB/T8152.8-1987《铋量的测定 二硫代二安替比林甲烷光度法》；极谱法的测定范围为0.50%～2.0%，分光光度法的测定范围为0.03%～0.5%。极谱法采用加入铁与铋共沉淀的方式与杂质元素进行分离，然后酸溶沉淀，除锑后，再用极谱法进行检测；分光光度法采用有机物萃取的方式与杂质进行分离，然后再用稀酸进行返萃取，进行比色测定，虽然这两种方法都适用于低含量铋的检测，但是由于检测步骤繁琐，检测周期长，而且使用了有机试剂，不仅对身体有伤害，而且对环境造成污染。GB/T 8152.17-2023《铅精矿化学分析方法 第17部分：铝、镁、铁、铜、锌、镉、砷、锑、铋、钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》适用于多元素同时测定，测定范围为0.03-5%。现行标准方法测定范围为0.03%~5.0%，而目前有些批次的铅精矿的铋含量高达10%，现行标准的检测范围与铅精矿实际产品中铋含量已不完全匹配，不满足使用需求。所以目前迫切需要对原1987版标准进行修订，扩大测定范围，修改并增加测定方法，以适应铅精矿贸易检测需求。因此建立氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法测定铅精矿中的铋元素含量具有很重要的现实性和必要性。

## 项目的可行性

中国检验认证集团广西有限公司是经中国国务院批准成立，国家质量监督检验检疫总局和国家认证认可监督管理委员会认可，以“检验、鉴定、认证、测试”为主业的第三方跨国检验认证机构。中检集团广西公司目前拥有检验门类齐全、覆盖面广的综合性实验室，技术能力涵盖矿产品、食品、农产品、化工品、煤炭、石油、林化产品、环境监测、油液监测等领域。拥有一支经验丰富的检验鉴定、实验室测试和认证审核队伍，以及约五百名训练有素的专业技术人员，2016年实验室凭借雄厚的技术实力和能力获得全球最大的有色金属交易所即伦敦金属交易所（LME）的认可，成为LME指定的全球十家、全国三家金属分析检测实验室之一，是目前全国首家通过英国石油公司（BP）二房评审的实验室，同时还是重金属精矿贸易国际仲裁机构之一，在国内有色金属分析领域具有权威地位。公司拥有多台原子荧光光谱仪、火焰原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪，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。

本标准在起草、调研中得到了株洲冶炼集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、等企业的积极响应。方法技术在分析检测领域的应用成熟、稳定。因此，建立氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法测定铅精矿中的铋元素含量的测试方法在技术上也是可行的。通过多家单位的验证能够保证建立的分析方法具有可操作性并易于推广应用。

## 要解决的主要问题。

目前国内尚无氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法铅精矿中铋的化学分析方法。铅精矿中铋含量在0.01-10%之间，目前方法操作繁琐，且现行标准方法测定范围为0.03%~5.0%，而目前有些批次的铅精矿的铋含量高达10%，现行标准的检测范围与铅精矿实际产品中铋含量已不完全匹配，不满足使用需求。因此建立氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法铅精矿中铋的化学分析方法，可为后续生产和市场交易提供依据。

## (四)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

经过资料搜索，均无氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法铅精矿中铋含量测定的相关的分析标准，验证单位一致认为:《铅精矿化学分析方法》系列标准的编写符合 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则》的编制要求。该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰，达到了国内先进水平。

# 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的关系

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

# 八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

# 九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性国家标准。

# 十、贯彻标准的要求和措施建议

无。

# 十一、废止现行有关标准的建议

本标准实施时废止GB/T8152.6-1987 《铋含量的测定 极谱法》和 GB/T8152.8-1987《铋量的测定 二硫代二安替比林甲烷光度法》两项标准。

# 十二、其它应予说明的事项

本标准规定了铅精矿中铋量的测定方法。本标准在制定过程中，调研了国内多家冶炼企业，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。本标准为铅精矿中铋量的测定提供依据，有利于企业提高对铅精矿的综合利用，实现资源循环利用及有价金属材料生产。

**编制组**

**2024年7月**

附件1 试验报告

**铅精矿化学分析方法 第6部分**：铋量的测定

氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

**试**

**验**

**报**

**告**

中国检验认证集团广西有限公司

2024年03月

**验证说明**

贵单位：

2023年9月26日，全国有色金属标准化技术委员会在重庆市召开了《铅精矿化学分析方法 第6部分：铋含量的测定》国家标准任务落实会会议。会议对铅精矿化学分析方法中第6部分的起草工作进展进行说明，并确定了验证单位，其中一验单位为6家，二验单位为11家。铅精矿中铋原有的测定标准是:GB/T8152.8-1987《 二硫代二安替比林甲烷光度法，测定范围由0.03%～0.5%，和GB/T8152.6-1987 《铋含量的测定 极谱法》测定为0.5%-2%。在样品普查过程中，铅精矿中铋含量范围在0.01-10%之间。标准项目建议书上当时提出是三个方法分别为：原子荧光的范围定在：0.010%～0.50%；原子吸收范围定在:0.50%～2.00%。容量法定在：2.00%～10.0%。

但在任务落实会议现场专家提出将原子吸收方法范围下移，修改成：原子吸收范围定在0.010%～2.00%。容量法定在：2.00%～10.0%。但由于目前未确定原子吸收法测定下限能否达到0.01%，为了不影响标准起草进度，经过和秘书处沟通，起草和验证过程需要三个方法同时做，方法1原子荧光光谱法测定范围是:0.010%～0.50%；方法2原子吸收范围是：0.01%～2.00%。方法3容量法测定范围是：2.00%～10.0%。其中方法1和方法2范围有交叉。

1. 如验证后确认方法2原子吸收分光光度法下限能达到0.01%，则删除方法1。则方法测定范围为：方法1（原子吸收光谱法）测定范围：0.010%～2.00%；方法2（Na2EDTA滴定法）测定范围：>2.00%～10.00%。
2. 如方法2下限未能达到0.01%，则保留方法1原子荧光光谱。则方法测定范围为：方法1（原子荧光光谱法）测定范围：0.010%～0.50%；方法2（原子吸收光谱法）测定范围：0.50%～2.00%；方法3（Na2EDTA滴定法）测定范围：>2.00%～10.00%。

各家验证单位只需提供方法一（5个样品）、方法二（6个样品）、方法三（5个样品）铋元素的11遍重复性数据，结果比标准要求多保留一位有效数字。并计划4月前完成样品收集工作和方法草案及实验报告的完成，6月15日之前收到验证报告，6月底预审，8月底审定。

**铅精矿化学分析方法 第6部分**：铋量的测定

氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法

**1.范围**

本文件规定了铅精矿中铋含量的测定方法。

本文件适用于铅精矿中铋含量的测定。

方法1测定范围：0.010%～0.50%；方法2测定范围：0.010%～2.00%；方法3测定范围：>2.00%～9.50%。

**2.方法1 氢化物发生-原子荧光光谱法**

**2.1 方法提要**

试料经盐酸、硝酸、氟化氢铵和高氯酸分解，在盐酸介质中，用硫脲-抗坏血酸进行预还原，在氢化物发生器中，铋被硼氢化钾还原成氢化物，用氩气导入石英炉原子化器中，于原子荧光光谱仪上测量其荧光强度。

**2.2 试剂**

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

2.2.1 氟化氢铵 。

2.2.2 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

2.2.3 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

2.2.4 氢溴酸（ρ= 1.49g/mL）。

2.2.5 高氯酸（ρ=1.67g/mL）。

2.2.6 硝酸（1+1）。

2.2.7 硝酸（4+96）。

2.2.8 盐酸（1+9）。

2.2.9 氢氧化钠溶液（5 g/L）。

2.2.10 硫脲-抗坏血酸混合溶液(50 g/L)：称取硫脲、抗坏血酸各5 g，用水溶解后，稀释至100 mL，混匀，现用现配。

2.2.11 硼氢化钾 （20 g/L）：称取20 g硼氢化钾溶于1000 mL氢氧化钠溶液（2.2.9）中，现用现配。

2.2.12 铋标准贮存溶液：称取0.100 0 g铋（*w*Bi ≥99.99％）于250 mL烧杯中，加入10 0mL硝酸（2.2.6），盖上表面皿，加热至完全溶解，微沸驱除氮的氧化物，冷却，移入1 000 mL容量瓶中，用硝酸（2.2.7）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100μg铋。或购买市售有证标准溶液。

2.2.13 铋标准溶液A：移取10.00 mL铋标准贮存溶液（2.2.12）于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（2.2.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含10 μg铋。

2.2.14 铋标准溶液B：移取10.00 mL铋标准贮存溶液（2.2.13）于100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（2.2.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 μg铋。

**2.3 仪器**

原子荧光光谱仪，附铋高强度空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标的原子荧光光谱仪均可使用：

——检出限：Bi不大于0.10 ng/mL。

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次荧光强度，其标准偏差应不超过平均荧光强度的3.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零”浓度标准溶液）测量10次荧光强度，其标准偏差不超过最高浓度标准溶液平均荧光强度的0.50%。

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分成5段，最高段的荧光强度差值与最低段的荧光强度差值之比，应不小于0.80。

**2.4 样品**

2.4.1 样品粒度应不大于100 μm。

2.4.2 样品应在105℃±5℃烘箱中烘干2h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

**2.5 试验步骤**

2.5.1 试料

称取0.20 g样品，精确至0.000 1 g。

2.5.2 平行试验

平行做两份试验。

2.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

2.5.4 测定

2.5.4.1 将试料（2.5.1）置于250 mL烧杯中，用少量水润湿。加入0.3 g氟化氢铵（2.2.1）、10 mL盐酸（2.2.2），摇匀，加盖表皿低温加热溶解，蒸发至5 mL，加入5 mL硝酸（2.2.3），继续加热溶解，蒸发至5 mL，加入3 mL高氯酸（2.2.5），升高温度至冒浓白烟待试料完全分解，（若试料中锑含量大于0.3%，取下稍冷，用少量水吹洗表皿及杯壁，加入5 mL氢溴酸（2.2.4）除锑1-2次，低温加热至冒白烟，冷却。用少量水吹洗表皿及杯壁，加入5 mL硝酸（2.2.6）。）继续加热蒸至近干，取下稍冷，加入5 mL硝酸（2.2.3），用硝酸（2.2.7）吹洗表皿及杯壁，低温加热至可溶性盐类溶解，取下至完全冷却，移入200 mL 容量瓶中，以硝酸（2.2.7）稀释至刻度，混匀。

2.5.4.2 按表1分取上述溶液（2.5.4.1），补加10 mL盐酸（2.2.2），保证待测溶液盐酸浓度为10%，加入10mL硫脲-抗坏血酸混合溶液（2.2.10），以水稀释至刻度，混匀。室温下放置30 min。.

表1 试样量及分取试液体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铋量/ % | 分取试液体积V1/ mL | 定容体积V2/ mL |
| 0.01-0.05 | 20.00 | 100.0 |
| >0.05 - 0.10 | 10.00 | 100.0 |
| >0.10 ~ 0.25 | 4.00 | 100.0 |
| >0.25-0.50 | 2.00 | 100.0 |

2.5.4.3 采用原子荧光光谱仪，按照仪器工作条件以盐酸（2.2.8）为载流、硼氢化钾溶液（2.2.11）为还原剂、氩气为屏蔽气和载气，测量铋的荧光强度，减去空白溶液的荧光强度，在工作曲线上查出铋的质量浓度。

2.5.5 铋标准曲线的绘制

2.5.5.1移取0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL铋标准溶液B(2.2.14)于一组100 mL容量瓶中，加入10mL盐酸（2.2.2）、加入10 mL硫脲-抗坏血酸混合溶液（2.2.10），用水稀释至刻度，混匀。

2..5.5.2在与待测试液（2.5.4.2）相同条件下，测量标准溶液的荧光强度，减去“零”浓度标准溶液的荧光强度，以铋质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制标准曲线。

2.5.6 试验数据处理

铋的含量以质量分数*w*Bi计，数值以%表示，按式（1）计算：

** …………………………(1)

式中：

**——自工作曲线上查得的测定试液中铋的质量浓度,单位为微克每升(μg/ L)；

——自工作曲线上查得的空白溶液中铋的质量浓度,单位为微克每升(μg/ L)；

*V0*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V1*——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V2*——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

m1——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示至小数点后二位。若质量分数小于0.10%时，表示至小数点后三位。

2.6 结果讨论

2.6.1仪器最佳工作条件选择试验

分别移取1.00mL、5.00mL、10.00mL铋标准溶液（2.2.14）于100mL容量瓶中，加入10mL盐酸（2.2.2）、10mL硫脲－抗坏血酸混合液(2.2.10)，用水稀释至刻度，混匀，放置30 min，此溶液浓度是10.00μg/L、50.00μg/L、100.0μg/L。在原子荧光光谱仪上，以氩气为载气和屏蔽气，硼氢化钾溶液为还原剂，按拟定的仪器工作条件，分别测量铋的荧光强度。同时进行空白试验。在不同的仪器参数条件下，测定铋标准溶液的荧光值，以确定仪器最佳的工作条件。

2.6.1.1负高压的影响

固定灯电流60mA、原子化器高度8mm、载气流量300mL/min、屏蔽气流量800mL/min，改变仪器的负高压，分别测量空白溶液、10μg/L、50μg/L、100μg/L铋标准溶液的荧光值，结果见表2。

**表2 仪器负高压的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 负高压（V) | 230 | 250 | 270 |
| 空白溶液荧光强度值 | 65.75 | 72.83 | 80.45 |
| 10μg/L铋荧光强度值 | 461.43 | 916.18 | 1673.71 |
| 50μg/L铋荧光强度值 | 2161.66 | 4327.80 | 7371.41 |
| 100μg/L铋荧光强度值 | 4301.73 | 8755.31 | 15684.13 |

结果表明，铋的荧光值随光电管负高压的增加而升高，但噪声也同时增加，且长时间使用较高的负高压，将加速光电倍增管的损耗，考虑到仪器信噪比与灵敏度能满足要求时，应尽可能采用较低的负高压。因此，本实验选择负高压为230V。

2.6.1.2 灯电流的影响

固定负高压230V、原子化器高度8mm、载气流量300mL/min、屏蔽气流量800mL/min，改变灯电流，分别测量空白溶液、10μg/L、50μg/L、100μg/L锑标准溶液的荧光值，结果见表3。

**表3 仪器灯电流的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 电流（mA) | 60 | 70 | 80 |
| 空白荧光强度值 | 65.75 | 94.71 | 101.97 |
| 10μg/L铋荧光强度值 | 461.43 | 574.93 | 697.69 |
| 50μg/L铋荧光强度值 | 2161.66 | 2607.52 | 3070.68 |
| 100μg/L铋荧光强度值 | 4301.73 | 5550.82 | 6690.74 |

实验结果表明，荧光强度随灯电流的增大而增大，但灯电流过大，会产生自吸现象，而且噪声也会增大，同时灯的使用寿命也会缩短。因此，本实验选择灯电流为60mA。

2.6.1.3 载气流量的影响

固定负高压230V、灯电流60mA、原子化器高度8mm、屏蔽气流量800mL/min，改变载气流量，分别测量10μg/L、50μg/L、100μg/L锑标准溶液的荧光值，结果见表4。

**表4 载气流量的影响**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 载气流量（mL/min） | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 |
| 10μg/L铋溶液荧光强度值 | 391.30 | 461.43 | 431.25 | 401.97 | 283.08 |
| 50μg/L铋溶液荧光强度值 | 1759.09 | 2161.66 | 2106.48 | 1823.32 | 1314.54 |
| 100μg/L铋溶液荧光强度值 | 3409.45 | 4301.73 | 4085.55 | 3568.75 | 2570.03 |

通常载气流量小，氩氢火焰不稳定，测量的重现性差；载气流量大，原子蒸汽被稀释，测量的荧光信号降低；过大的载气流量还可能导致氩氢火焰被冲断，无法形成氩氢火焰，使测量没有信号。因此，本实验选择载气流量为300 mL/min。

**2.6.1.4 屏蔽气流量的影响**

固定负高压230V、灯电流60mA、原子化器高度8mm、屏蔽气流量800mL/min，改变载气流量，分别测量10μg/L、50μg/L、100μg/L铋标准溶液的荧光值，结果见表5。

**表5 屏蔽气流量的影响**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 载气流量（mL/min） | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| 10μg/L铋溶液荧光强度值 | 294.17 | 331.61 | 461.43 | 448.46 | 361.68 |
| 50μg/L铋溶液荧光强度值 | 1365.9 | 1548.36 | 2161.66 | 2045.63 | 1795.86 |
| 100μg/L铋溶液荧光强度值 | 2774.49 | 3188.30 | 4301.73 | 4230.60 | 3469.60 |

通常屏蔽气流量小时，氩氢火焰肥大，信号不稳定；屏蔽气流量过大时，氩氢火焰细长，信号不稳定且灵敏度降低。试验表明，屏蔽气流量为800mL/min时，锑标液的荧光值最高，因此，本实验选择屏蔽气流量为800mL/min。

**2.6.1.5综合选择**

通过上述实验，确定铋的测定的最佳仪器条件，结果见表6。

**表6 仪器最佳工作条件**

|  |  |
| --- | --- |
| 参数 | Bi |
| 灯电流, mA | 60 |
| 负高压, V | 230 |
| 原子化器温度, °C | 200 |
| 原子化器高度, mm | 8 |
| 载气流量, mL/min | 300 |
| 屏蔽气流量, mL/min | 800 |
| 读数时间，s | 10 |
| 延迟时间，s | 1 |
| 测量方式 | 标准曲线法 |
| 读取方式 | 峰面积 |
| 重复次数 | 2 |

2.6.2. 工作曲线的绘制

移取0 mL、1.00mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL铋标准(2.2.14)于一组100 mL容量瓶中、加入10mL盐酸（2.2.2），10 mL硫脲-抗坏血酸混合溶液（2.2.10），用水稀释至刻度，混匀。在与待测试液（2.5.4.2）相同条件下，测量标准溶液的荧光强度，减去 “零”浓度标准溶液的荧光强度，以铋质量浓度为横坐标，荧光强度为纵坐标，绘制标准曲线，试验结果见下图：

图1 工作曲线图

**表7 曲线线性**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准系列μg/L | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | γ值 |
| Bi的荧光强度 | 0 | 461.43 | 901.88 | 1763.85 | 2553.80 | 3410.46 | 4301.73 | 0.9998 |
| 最高段的荧光值差值与最低段的荧光值差值之比 |  | | | | | | |  |

从图1及表7看出标准曲线线性满足要求，在设定工作条件下，铋的检出限为0.08μg/L。

2.6.3 样品溶解方法的选择

选取代表样品1#、3#，进行溶样方法试验，试验情况如结果见表8：

**表8溶样方式的选择**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 盐酸+硝酸 | 盐酸+硝酸+高氯酸 | 盐酸+硝酸+高氯酸+氟化氢铵 |
| 1# | 样品溶解不完全，有一些黑色残渣 | 没有黑色残渣，底部有一些不溶物 | 样品溶解更彻底，底部仅有少许不溶物 |
| 3# | 样品溶解不完全，有一些黑色残渣 | 没有黑色残渣，底部有一些不溶物 | 样品溶解更彻底，底部仅有少许不溶物 |
| 铋检测结果（%）1#/3# | 0.0147/0.214 | 0.0150/0.215 | 0.0148/0.220 |

试验表明根据对铅精矿中各元素含量的调查，铅精矿样品中存在碳、SiO2、锑等成分。样品溶解过程中通过加入高氯酸除碳，加入氟化氢铵溶解SiO2。含碳的样品需要加高氯酸，含有SiO2需要加入氟化氢铵，对于含锑量高的样品需要加氢溴酸除锑，否则出现锑的水解产物，造成结果偏低（见结果讨论2.6.5.2）。从上述现象及结果来看，溶样的现象有差别，虽然结果相差不大，但考虑到我们搜集到样品的局限性和未来市场上样品多样性，选择使用溶解更完全的溶样方式进行实验。故本方法采用盐酸+硝酸+高氯酸+氟化氢铵，锑含量高时加氢溴酸除锑的方式溶解样品。采用本法溶解底部仍存在少许不溶物，对不溶物进行过滤，灰化后碱溶，采用原子荧光进行测定，结果几乎不含铋，少许不溶物中铋的含量可忽略不计。

**表9不溶物碱熔后铋的测定值**

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | Bi(%) |
| 1# | 0.0001 |
| 3# | 0.0002 |

2.6.4 测量条件的选择

2.6.4.1 酸度的影响

试验了不同盐酸浓度对测定铋的影响，结果表明，盐酸浓度在5%～20%（v/v）范围内，

荧光强度趋于恒定（表10），本实验选择10%（v/v）盐酸为测定酸度。

**表10 盐酸酸度的影响**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 盐酸酸度（V/V），% | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 10μg/L铋溶液荧光强度 | 459.16 | 463.86 | 457.79 | 455.90 |

2.6.4.2 硫脲－抗坏血酸用量的影响

试验了硫脲-抗坏血酸混合液加入量对铋的影响，结果表明，硫脲－抗坏血酸混合液用量在2mL～20mL范围内结果稳定（表11）。考虑到硫脲－抗坏血酸具有同时还原铁及络合铜等干扰元素的作用，实验确定硫脲-抗坏血酸的用量为10mL。

**表11 硫脲－抗坏血酸混合液用量试验**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫脲-抗坏血酸用量（mL） | 2 | 4 | 8 | 10 | 15 | 20 |
| 10μg/L铋溶液荧光强度 | 464.94 | 468.72 | 470.59 | 473.21 | 462.33 | 465.37 |

2.6.4.3 还原时间的影响

加入还原剂后放置15min～90min对测定结果无影响（表12），本实验选择加入还原剂后放置30min。

**表12 还原时间的影响**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 放置时间（min） | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 45 | 60 | 90 |
| 10μg/L铋溶液荧光强度 | 446.56 | 451.51 | 453.73 | 455.26 | 453.27 | 454.36 | 452.98 | 451.87 |

2.6.4.4 硼氢化钾浓度的影响

试验了硼氢化钾浓度对铋的影响，结果表明，随着硼氢化钾溶液浓度的增大，溶液的荧光值呈先增大后减小的趋势（表13）；通过试验我们发现考虑到20g/L的硼氢化钾可大大降低锑对铋测定的干扰，因此我们选用硼氢化钾的浓度为20g/L。

**表13 硼氢化钾浓度的影响试验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硼氢化钾浓度（g/L） | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| 10μg/L铋溶液荧光强度 | 负值 | 424.75 | 475.04 | 448.04 | 380.86 |

2.6.5 干扰元素的影响

铅精矿中主要存在元素有Pb、Cu、Zn、Fe、Sb、Bi、As、Ca、Mg、K、Na、Al及少量的Ni、Co、Cd等元素。其中铅最高含量80%，铁最高含量35%，锌最高含量20%，铜最高含量10%，锑最高含量10%，其它元素含量均不超过2%。

2.6.5.1单元素干扰实验测定结果

通过在含有10μg/L、50μg/L、80μg/L的Bi标准溶液中加入一定量的基体元素进行干扰实验，考察了铅、铁、锌、铜、锑、铝、钙、镁、砷等单元素对10.00μg/L、50.00μg/L以及80.00μg/L铋的干扰情况，以普查样品时各干扰元素的最高含量和待测元素的最低含量为考虑根据，（铅最高80%、锌20%、铁35%、铜10%、锑10%、铝5%、钙2%、镁2%、砷2%，铋最低含量0.01%），浓度测定结果见表14。

**表14-1共存元素对Bi的干扰情况 20g/LKBH4**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | 10μg/L Bi 测定值 | 50μg/L Bi 测定值 | 80μg/L Bi 测定值 |
| 10mgPb | 10.43 | 52.04 | 78.88 |
| 2mgZn | 9.83 | 51.21 | 78.42 |
| 3.5mgFe | 9.82 | 53.05 | 80.63 |
| 1mgCu | 9.81 | 53.36 | 82.04 |
| 0.5mgAl | 9.87 | 50.31 | 76.78 |
| 0.2mgMg | 9.88 | 50.34 | 78.33 |
| 0.2mgCa | 10.03 | 50.79 | 76.66 |
| 1mgSb | 7.68 | 40.25 | 69.38 |
| 0.2mgAs | 9.53 | 47.92 | 76.46 |

结果表明，在硫脲-抗坏血酸存在下，测定结果在±5%的误差允许范围内，除了锑元素，其它元素不干扰铋的测定。

2.6.5.1.1 锑的干扰

（1）锑的干扰试验

针对Sb的干扰进行了细化实验，取浓度为10μg/L和100μg/L的Bi标准溶液，分别添加不同量的锑在与标准系列相同条件下测量荧光强度，结果如下：

表14-2 不同锑量对铋的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Sb的添加量（mg） | 10μg/L Bi测量浓度 | 100μg/L Bi测量浓度 |
| 0 | 9.95 | 98.62 |
| 0.02 | 9.85 | 98.02 |
| 0.1 | 9.81 | 97.06 |
| 0.2 | 9.71 | 96.36 |
| 0.4 | 9.63 | 96.05 |
| 0.5 | 9.60 | 95.94 |
| 0.6 | 9.40 | 95.84 |
| 0.8 | 9.33 | 95.24 |
| 1.0 | 9.21 | 93.45 |
| 1.5 | 3.56 | 82.54 |
| 2.0 | 3.33 | 73.45 |

从表中数据来看0.6mg以下的Sb对低浓度的Bi干扰不明显。按称样量0.2g换算，锑的量<0.3%时，锑对铋的干扰可以忽略。

（2） 锑干扰的消除

在样品2#（铋含量为0.1%）、5#（铋含量为0.45%）以及铅精矿标准物质ZBK408（Bi:0.026%±0.002%）中加入20mg锑模拟高锑含量（10%）的样品，并通过加入氢溴酸消除锑的干扰，结果见表15：

**表15 锑对铋测定的影响及消除**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 锑加入量/mg | 挥锑方式 | 实验现象 | 铋测定值/% | 溶液残留锑量/mg |
| ZBK408 | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 0.014 | 20.01 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 0.020 | 4.25 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 0.025 | 0.31 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 0.025 | 0.15 |
| 2# | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 0.060 | 20.22 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 0.085 | 2.13 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 0.099 | 0.22 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 0.098 | 0.24 |
| 5# | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 0.33 | 19.99 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 0.40 | 2.15 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 0.44 | 0.18 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 0.45 | 0.21 |

铅精矿样品中锑含量最高为10%，由于锑极易发生水解，当锑含量较高时，试液浑浊，锑的水解产物会包裹铋，对铋含量的测定产生负干扰，导致铋的测定结果偏低。方法通过加入氢溴酸消除锑的干扰，试验表明，加入氢溴酸2次时，结果趋于稳定，ZBK408标准样品结果与标值一致。测定除了2次氢溴酸的试液中锑的含量，锑残余0.18~0.31mg<0.6mg，残余量低于干扰浓度，结合2.5.6.1，测定结果在±5%的误差允许范围内，试样锑含量小于0.3%时对铋的测定不干扰。如试样锑含量大于0.3%，可以通过加入5mL氢溴酸除锑1-2次消除其干扰。

2.6.5.3 混合离子干扰实验

通过在含有10μg/L、50μg/L、80μg/L的Bi标准溶液中加入一定量的混合基体元素进行干扰实验，考察了铅、铁、锌、铜、锑、铝、钙、镁、砷等单元素对10.00μg/L、50.00μg/L以及80.00μg/L铋的干扰情况，结果见表16，测定结果在±5%的误差允许范围内，混合元素对铋的测定不产生干扰。

表16 混合离子干扰实验测定结果（单位μg/L）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | 10μg/L Bi测定值 | 50μg/L Bi 测定值 | 80μg/L Bi 测定值 |
| 10mgPb+2mgZn+3.5mgFe+1mgCu+0.5mgAl+0.2mgMg+0.2mgCa+0.5mgSb+0.2mgAs | 9.82 | 49.25 | 79.22 |

2.6.6.精密度及准确度试验

2.6.6.1 加标回收试验

选取2#、5#试样，加入准确量的铋标准溶液，按选取的最优条件进行加标回收试验，结果见表17，由表可以看出，加标回收率在95.1%-101.5%之间，标准回收率符合要求。

表17 回收率试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试样质量/g | 样品含铋量/µg | 加标量/µg | 测得铋总量/µg | 回收率/% |
| 2#  3# | 0.2025 | 208.58 | 150 | 360.77 | 101.5 |
| 0.2039 | 210.02 | 300 | 503.42 | 97.8 |
| 0.2027 | 439.86 | 300 | 725.13 | 95.1 |

2.6.6.2 准确性试验

选取2#、5#试样，采用不同方法进行测定，结果见表18，根据表知，三个方法测定结果一致。

**表18 不同方法结果对照表**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 本法测定结果％ | 原子吸收法％ | ICP法％ |
| Bi 6# | 0.0145 | 0.0154 | 0.0147 |
| Bi 7# | 0.0348 | 0.0358 | 0.0345 |
| Bi 5# | 0.451 | 0.456 | 0.448 |

2.6.6.3精密度试验

分别对不同含量的铅精矿样品进行了11次独立测定，样品编号，测定结果见表19，由表可见，数据相对标准偏差在1.32%~3.66%之间，精密度符合要求。

**表19 精密度结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 样品编号 | | | | |
| 6# | 2# | 3# | 7# | 5# |
| 样品测定结果/%(n=11) | 0.0142 | 0.0973 | 0.216 | 0.352 | 0.454 |
| 0.0153 | 0.104 | 0.219 | 0.336 | 0.441 |
| 0.0152 | 0.0973 | 0.217 | 0.343 | 0.444 |
| 0.0148 | 0.0960 | 0.219 | 0.344 | 0.448 |
| 0.0139 | 0.102 | 0.218 | 0.358 | 0.454 |
| 0.0150 | 0.0989 | 0.210 | 0.341 | 0.454 |
| 0.0144 | 0.103 | 0.220 | 0.336 | 0.446 |
| 0.0149 | 0.0998 | 0.218 | 0.358 | 0.439 |
| 0.0138 | 0.101 | 0.217 | 0.359 | 0.44 |
| 0.0141 | 0.0994 | 0.221 | 0.346 | 0.438 |
| 0.0142 | 0.0987 | 0.217 | 0.351 | 0.451 |
| 平均值，% | 0.0145 | 0.100 | 0.217 | 0.348 | 0.446 |
| SD，% | 0.00053 | 0.00252 | 0.00288 | 0.0085 | 0.00631 |
| RSD，% | 3.66 | 2.52 | 1.32 | 2.45 | 1.41 |

2.7 结论

通过试验，确定了用氢化物发生--原子荧光光谱法测定铅精矿中的铋含量。测定范围为Bi: 0.010%～0.50% 通过对样品分析及结果对照，表明本方法测定铅精矿中的铋含量是完全可行的，方法精密度好，准确度高，并具有干扰少，操作简便、快速等特点。

**3.**方法2 火焰原子吸收光谱法

3.1 方法提要

试料经盐酸、硝酸、氟化氢铵和高氯酸分解，在稀硝酸介质中，于原子吸收光谱仪波长223.1nm处，使用空气-乙炔火焰，测量铋的吸光度，计算铋量。

3.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.2.1 氟化氢铵 。

3.2.2 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

3.2.3 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

3.2.4 氢溴酸（ρ= 1.49g/mL）。

3.2.5 高氯酸（ρ=1.67g/mL）。

3.2.6 硝酸（1+1）。

3.2.7 硝酸（4+96）。

3.2.8 铋标准贮存溶液：称取0.100 0 g铋（*w*Bi ≥99.99％）于250 mL烧杯中，加入100 mL硝酸（3.2.6），盖上表面皿，加热至完全溶解，微沸驱除氮的氧化物，冷却，移入10 00 mL容量瓶中，用硝酸（3.2.7）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含100 μg铋。或购买市售有证标准溶液。

3.3仪器

原子吸收光谱仪，附铋空心阴极灯。

在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用：

——特征浓度：在与测量溶液基体相一致的溶液中，铋的特征浓度应不大于0.35 μg/mL；

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量10次吸光度，其标准偏差应不超过平均吸光度的1.0%，用最低浓度的标准溶液（不是“零”标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高浓度标准溶液平均吸光度的0.5%；

——工作曲线的线性：将工作曲线按浓度等分成5段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比应不小于0.80。

3.4 样品

3.4.1样品粒度应不大于100 μm。

3.4.2样品应在105℃±5℃烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

3.5 试验步骤

3.5.1 试料

称取0.20 g样品，精确至0.0001 g。

3.5.2平行试验

平行做两份试验。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 测定

3.5.4.1 将试料（3.5.1）置于250mL烧杯中，用少量水润湿。加入0.3g氟化氢铵（3.2.1）、10mL盐酸（3.2.2），加盖表皿，摇匀，低温加热溶解，蒸发至5mL，加入5mL硝酸（3.2.3），继续加热溶解，蒸发至5mL，加入3mL高氯酸（3.2.5），升高温度至冒浓白烟待试料完全分解，（若试样锑含量大于1%～5%，取下稍冷，用少量水吹洗表皿及杯壁，加入5mL氢溴酸（3.2.4）,低温加热至冒白烟，冷却；若试样锑含量大于5%，需要再次加入5mL氢溴酸（3.2.4）重复以上步骤。加入5mL硝酸（3.2.6）。）继续加热至近干，取下稍冷，加入5mL硝酸（3.2.3），用硝酸（3.2.7）吹洗表面皿及杯壁，低温加热至可溶性盐类溶解，取下至完全冷却，移入50 mL 容量瓶中，以硝酸（3.2.7）稀释至刻度，混匀。

3.5.4.2 根据表20分取试液，置于100mL容量瓶中，补加相应硝酸（3.2.6）体积，用硝酸（3.2.7）稀释至刻度，混匀。

表20 试液分取体积

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铋含量，% | 分取试液体积，mL | 加入硝酸（3.2.6）体积，mL |
| 0.01～0.25 | / | / |
| ＞0.25～1.00 | 20 | 10 |
| ＞1.00～2.00 | 10 | 12 |

3.5.4.3 将试液（3.5.4.2）于原子吸收光谱仪波长223.1 nm处，使用空气－乙炔火焰，以水调零，测量试液及随同试料空白溶液的吸光度，从工作曲线上查出铋的质量浓度。

3.5.5 工作曲线的绘制

3.5.5.1 移取0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL铋标准贮存溶液（3.2.8）于一组100 mL容量瓶中，加入5mL硝酸（3.2.3），以硝酸（3.2.7）稀释至刻度，混匀。

3.5.5.2使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪223.1 nm处，以水调零，测量系列标准溶液的吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度标准溶液的吸光度，以铋的浓度为橫坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

3.5.6 试验数据处理

铋量以质量分数*w*Bi计，数值以%表示，按式（2）计算：

 ……………………………（2）

式中：

**——自工作曲线上查得的测定试液中铋元素的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

**——自工作曲线上查得的空白溶液中铋元素的质量浓度，单位为微克每毫升（µg/mL）；

*V3*——试液总体积，单位为毫升（mL）；

*V4*——分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V5*——测定试液的体积，单位为毫升（mL）；

m2——试料的质量，单位为克（g）；

计算结果表示到小数点后两位，若质量分数小于0.10%时，表示到小数点后三位。。

**3.6 结果讨论**

3.6.1 仪器条件选择试验

3.6.1.1分析线的选择

固定燃烧器高度7.0mm、狭缝宽度0.2nm、乙炔流量1.2 L/min，选择不同的分析线，测量10.00 μg/mL铋标准溶液的吸光度，结果见表21。

表21 分析线的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分析线/nm | 223.1 | 306.8 | 227.7 |
| 吸光度 | 0.1749 | 0.0652 | 0.0138 |

根据表21可知，当以223.1nm作为分析线时，10.00μg/mL铋标准溶液的吸光度最大，此分析线为最灵敏线，也是铋元素的共振线，因此选择223.1nm作为分析线。

3.6.1.2 灯电流的选择

固定燃烧器高度7.0mm、狭缝宽度0.2nm、乙炔流量1.2 L/min，改变灯电流，测量0.50μg/mL、10.00 μg/mL铋标准溶液的吸光度，结果见表22。

表22 灯电流的选择

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 灯电流/mA | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 | 6.0 |
| 0.50μg/mL吸光度 | 0.0120 | 0.0116 | 0.0117 | 0.0095 | 0.0096 |
| 10.00 μg/mL吸光度 | 0.2017 | 0.1984 | 0.1976 | 0.1689 | 0.1646 |

灯电流过小，发射强度小，稳定性差、信噪比下降；灯电流过大时，光谱线变宽，甚至产生自吸，灵敏度下降，影响灯的寿命。可见，随着灯电流的增大，吸光度值逐渐减小。当灯电流为4.0 mA 时，能满足光源稳定且有足够光输出的要求。 最终试验选择灯电流4.0mA为试验灯电流。

3.6.1.3 燃烧器高度的选择

固定灯电流4.0mA、狭缝宽度0.2nm、乙炔流量1.2 L/min，改变燃烧器高度，测量10.00μg/mL铋标准溶液的吸光度，结果见表23。

表23 燃烧器高度的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 燃烧器高度/mm | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 |
| 0.50μg/mL吸光度 | 0.0086 | 0.0097 | 0.0112 | 0.0103 | 0.0096 | 0.0095 |
| 10.00 μg/mL吸光度 | 0.1644 | 0.1708 | 0.1978 | 0.1942 | 0.1806 | 0.1789 |

为了使空心阴极灯发射出的锐线光透过火焰中待测元素基态原子密度最大的区域，以得到最高的灵敏线和较低的检出限，对仪器的燃烧器高度进行调节。可见，当燃烧器高度为7mm时吸光度值最大，此时原子化效率最高，因此最终试验选择燃烧器高度为7mm。

3.6.1.4 狭缝宽度的选择

固定灯电流4.0mA、燃烧器高度7.0mm、乙炔流量1.2 L/min，改变狭缝宽度，测量10.00μg/mL铋标准溶液的吸光度，结果见表24。

表24 狭缝宽度的选择

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 狭缝宽度/nm | 0.2 | 0.5R | 0.5 | 1.0 |
| 0.50μg/mL吸光度 | 0.0111 | 0.0069 | 0.0080 | 0.0072 |
| 10.00 μg/mL吸光度 | 0.1973 | 0.1208 | 0.1314 | 0.1212 |

光谱通带是指单色器出射光谱所包含的波长范围。它由光栅线色散率的倒数（又称倒线色散率）和出射狭缝宽度所决定。调节出射狭缝的宽度可以影响光谱通带的范围。当狭缝宽度为0.2nm时，吸光度值最高，试验选择狭缝宽度为0.2nm。

3.6.1.5 乙炔流量的选择

固定灯电流4.0mA、狭缝宽度0.2 nm、燃烧器高度7mm，改变乙炔流量，测量10.00μg/mL铋标准溶液的吸光度，结果见表25。

表25 乙炔流量的选择

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 乙炔流量/L/min | 1.0 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 |
| 0.50μg/mL吸光度 | 0.0094 | 0.0100 | 0.0109 | 0.0108 | 0.0108 | 0.0098 |
| 10.00 μg/mL吸光度 | 0.1618 | 0.1735 | 0.1907 | 0.1899 | 0.1902 | 0.1881 |

燃助比影响火焰的性质，从而影响原子化， 本型号仪器其空气流量为固定值，可通过燃气流量变化选择燃助比。从表25可知：乙炔流量为1.2~1.4 L/min时，吸光度变化不大，本实验选择乙炔流量为1.2 L/min。

3.6.1.6最佳仪器条件

通过上述实验，确定铋测定的最佳仪器条件，结果见表26。

表26 最佳仪器条件

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长/nm | 乙炔流量/L/min | 燃烧器高度/mm | 灯电流/mA | 狭逢宽度/nm |
| 223.1 | 1.2 | 7 | 4 | 0.2 |

3.6.2 工作曲线

3.6.2.1工作曲线线性

在选定的最佳工作条件下，以铋浓度10.00µg/mL为最大浓度建立工作曲线。试验证实：在223.1nm波长下，铋量在0~10.00µg/mL的浓度范围内符合朗伯比尔定律，如图2所示。回归方程A=k1C+k0=0.0192C+0.0007，相关系数0.9999。将工作曲线按浓度等分分成五段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比为，即灵敏度和工作曲线线性都满足要求。

表27 工作曲线

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Bi浓度/µg/mL | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 |
| 吸光度值（AbS) | 0.0001 | 0.0103 | 0.0202 | 0.0402 | 0.0777 | 0.1158 | 0.1537 | 0.1937 |

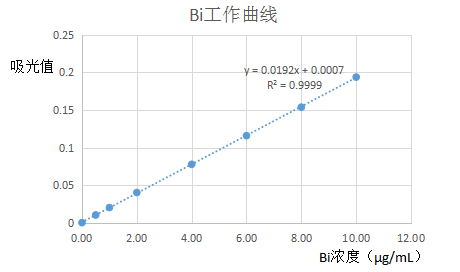


图2 工作曲线

3.6.2.2 工作曲线精密度

最高浓度与最低浓度标准溶液各测量11次，吸光度值见表28。其读数的标准偏差是最高浓度标准溶液吸光度平均值的0.32%和0.14%。（，

）。即10.00 µg/mL及0.50µg/mL标准溶液的吸光度值精密度满足最小精密度要求。

表28 精密度分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Bi浓度(µg/mL) | 吸光度 | 吸光度平均值 | 标准偏差 |
| 10.00 | 0.1971，0.1946，0.1950，0.1969，0.1963，0.1935  0.1949，0.1932，0.1953，0.1940，0.1941 | 0.1950 | 0.00131 |
| 0.50 | 0.0112，0.0105，0.0109，0.0106，0.0110，0.0102，  0.0102，0.0108，0.0105，0.0104， 0.0100 | 0.0104 | 0.00038 |

3.6.3 检出限和测定下限

测定11次试剂空白溶液，计算标准偏差，以3倍的标准偏差为检出限，10倍的标准偏差为测定下限，该方法检出限为0.062µg/mL，测定下限为0.21µg/mL,满足方法中的最低浓度要求。

3.6.4 样品溶解方法的选择

选取代表样品8#、10#，进行溶样方法试验，试验情况如结果见表29：

表29 溶样方式的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 盐酸+硝酸 | 盐酸+硝酸+高氯酸 | 盐酸+硝酸+高氯酸+氟化氢铵 |
| 8# | 样品溶解不完全，有一些黑色残渣 | 没有黑色残渣，底部有一些不溶物 | 样品溶解更彻底，底部仅有少许不溶物 |
| 10# | 样品溶解不完全，有较多黑色残渣 | 没有黑色残渣，底部有一些不溶物 | 样品溶解更彻底，底部仅有少许不溶物 |
| 铋测定结果（%）  8#/10# | 0.51/1.22 | 0.55/1.34 | 0.56/1.34 |

试验表明：根据对铅精矿中各元素含量的调查，铅精矿样品中存在碳、SiO2、锑等成分。样品溶解过程中通过加入高氯酸除碳，加入氟化氢铵溶解SiO2。对于含锑量高的样品需要加氢溴酸除锑，否则出现锑的水解产物，造成结果偏低（见结果讨论3.6.5.3），本实验8#和10#样品加入氟化氢铵和不加入氟化氢铵现象上有差异，加入氟化氢铵样品溶解更完全，虽然检测铋含量的结果数据基本上无差异，但考虑到样品的差异性和未来市场上样品多样性，选择使用溶解更完全的溶样方式进行实验。故本方法采用盐酸+硝酸+高氯酸+氟化氢铵，锑含量高时加氢溴酸除锑的方式溶解样品。采用本法溶解底部仍存在少许不溶物，对不溶物进行过滤，灰化后碱溶，酸化后采用原子荧光进行测定，结果几乎不含铋（表30），少许不溶物中铋的含量可忽略不计。

表30不溶物碱熔后铋的测定值

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | Bi(%) |
| 8# | 0.0011 |
| 10# | 0.0013 |

3.6.5 干扰试验

3.6.5.1 共存元素

铅精矿中主要存在元素有Pb、Cu、Zn、Fe、Sb、Bi、As、Ca、Mg、K、Na、Al及少量的Ni、Co、Cd等元素。其中铅最高含量80%，铁最高含量35%，锌最高含量20%，铜最高含量10%，锑最高含量10%，其它元素含量均不超过2%。

3.6.5.2 单元素干扰试验

通过在含有0.50μg/mL、2.00μg/mL 的Bi标准溶液中加入一定量的基体元素按照试验分析步骤进行干扰实验，考察了铅、铁、锌、铜、锑、铝、钙、镁、砷等单元素对0.50μg/mL、2.00μg/mL 铋的干扰情况，结果见表31：

表31 单元素干扰实验测定结果（单位:μg/mL）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | 160mg Pb | 70mg Fe | 40mg Zn | 20mg Cu | 20mg Sb | 4mg Mg | 4mg Al |
| 0.50 μg/mL Bi | 0.48 | 0.48 | 0.51 | 0.46 | 0.03 | 0.50 | 0.49 |
| 2.00 μg/mL Bi | 2.04 | 1.94 | 2.03 | 1.99 | 0.01 | 1.99 | 1.97 |

实验结果表明：测定结果在±5%的误差允许范围内，Pb、Fe、Zn、Mg、Al共存离子对铋的测定不干扰，Cu对低含量的铋存在一定干扰，回收率为92%，对高含量测定不干扰。Sb对铋的测定元素有负干扰。

3.6.5.2.1 铜元素干扰

针对铜对铋元素的干扰，考察不同铜含量对0.50 μg/mL 、1.00 μg/mL 、2.00 μg/mL 铋测定的干扰情况，结果见表31-1：

表31-1 不同铜含量的干扰试验测定结果（单位:μg/mL）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu元素加入量 | 20mg | 18mg | 16mg | 14mg | 12mg | 10mg | 5mg | 结论 |
| 0.50 μg/mL Bi | 0.46 | 0.47 | 0.48 | 0.49 | 0.49 | 0.50 | 0.50 | 测定结果在±5%的误差允许范围内，16mg（相当于样品中8%)以下的铜元素对0.50 μg/mL Bi测定不产生干扰。16mg以上的铜元素对0.50 μg/mL Bi测定产生负干扰，但测定结果在±10%的误差 范围内。 |
| 1.00 μg/mL Bi | 0.98 | 1.01 | 1.01 | 1.00 | 1.01 | 1.01 | 1.00 | 测定结果在±5%的误差允许范围内，20mg（相当于样品中10%)以下铜元素对1.00 μg/mL Bi测定不产生干扰 |
| 2.00 μg/mL Bi | 2.02 | 2.01 | 2.00 | 1.99 | 1.99 | 2.01 | 1.98 | 测定结果在±5%的误差允许范围内，20mg（相当于样品中10%)以下铜元素对2.00 μg/mL Bi测定不产生干扰 |
| 10.00μg/mL Bi | 10.02 | 10.03 | 9.98 | 10.01 | 10.00 | 9.97 | 10.01 | 测定结果在±5%的误差允许范围内，20mg（相当于样品中10%)以下铜元素对10.00 μg/mL Bi测定不产生干扰 |

实验结果表明：当铜含量大于16mg （相当于样品中含8%的铜） 对0.50 μg/mL Bi测定产生负干扰，但测定结果在±10%的误差范围内，满足化学分析方法对准确度的要求。

3.6.5.2.2 锑元素的干扰

（1）干扰情况

考察不同锑量对铋测定的干扰情况。在1.00μg/mL、3.00μg/mL、10.00μg/mL的Bi标准溶液中，分别加入不同的锑量，按分析步骤进行了锑对铋测定的影响实验（不加氢溴酸），结果见表32-1：

表32-1锑的干扰试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 锑加入量/% | 铋含量及测定量/μg/mL | | |
| 含1.00μg/mL铋 | 含3.00μg/mL铋 | 含10.00μg/mL铋 |
| 0.50 | 1.00 | 3.00 | 10.00 |
| 1.00 | 1.00 | 3.00 | 10.00 |
| 2.00 | 0.02 | 0.46 | 0.67 |
| 3.00 | 0.00 | 0.03 | 0.07 |

实验表明：锑对铋含量的测定产生负干扰，当锑大于1%，铋的测定结果超出±5%的误差允许范围，故锑大于1%时，需要加氢溴酸消除锑的干扰。

（2）锑干扰的消除试验

在2mg（相当于样品铋含量1%）铋溶液中，分别加入不同锑含量，按标准溶样步骤进行试验，加入1-3次氢溴酸除锑，测定锑的残留量：结果见表32-2：

表32-2 锑的消除试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 锑加入量/% | 锑残留量/mg | | |
| 加氢溴酸1次 | 加氢溴酸2次 | 加氢溴酸3次 |
| 1.00 | 0.06 |  |  |
| 2.00 | 0.76 |  |  |
| 3.00 | 0.82 |  |  |
| 5.00 | 1.63 | 0.08 |  |
| 7.00 | 3.02 | 0.23 |  |
| 10.00 | 4.21 | 0.54 | 0.06 |

实验结果表明：锑含量1%~5%时，加入1次氢溴酸除锑后，锑残余量小于2mg（相当于样品中1%锑含量）；但当锑含量大于5%时，需要加2次氢溴酸除锑，才能使锑残余量小于2mg，从而消除锑的干扰。

（3）氢溴酸对铋的测定影响试验

按分析步骤进行了氢溴酸对4mg（相当于样品铋含2%）铋测定的影响实验，结果见表32-3：

表32-3 氢溴酸对铋测定的影响试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加氢溴酸次数 | 不加氢溴酸 | 加氢溴酸1次 | 加氢溴酸2次 | 加氢溴酸3次 |
| 铋测定值/mg | 4.01 | 4.00 | 3.89 | 2.65 |

实验表明：加过量的氢溴酸也会使铋的测定值偏低，加2次氢溴酸铋的测定值在±5%的误差允许范围内。

（4）实际样品中锑元素干扰消除试验

在样品8#、10#中加入20mg锑模拟高锑含量（10%）的样品，并通过加入5mL氢溴酸消除锑的干扰。结果见表32-4：

表32-4 锑对样品中铋测定的影响及消除

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 锑含量/% | 锑加入量/mg | 挥锑方式 | 实验现象 | 铋测定值/% | 溶液残留锑量/mg |
| 8# | 0.52 | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 0.47 | 20.03 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 0.51 | 4.65 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 0.56 | 0.82 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 0.55 | 0.02 |
| 10# | 0.03 | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 1.22 | 20.02 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 1.29 | 5.01 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 1.32 | 0.69 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 1.33 | 0.06 |

铅精矿样品中锑含量最高为10%，由于锑极易发生水解，当锑含量较高时，试液浑浊，锑的水解产物会包裹铋，对铋含量的测定产生负干扰，导致铋的测定结果偏低。方法通过加入氢溴酸消除锑的干扰，试验表明，加入氢溴酸2次时，结果趋于稳定，测定除2次氢溴酸的试液中锑的含量，大约残余0.69mg-0.82mg锑，相当于样品中含有0.41%锑对铋的测定不干扰，结合表32-1、表32-2和表32-3的结论可知，试样锑含量小于1.0%时，锑对铋的测定不干扰。因此如试样锑含量大于1.0%，可以通过加入5mL氢溴酸除锑1-2次消除其干扰。

3.6.5.4混合离子干扰实验

通过在含有0.50μg/mL、2.00μg/mL 的Bi标准溶液中加入一定量的混合元素按照试验分析步骤进行干扰实验，结果见表33：

表33 混合离子干扰实验测定结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 待测元素 | 共存离子 | 测定值 （μg/mL） |
| 0.50 μg/mL Bi | 120mg Pb+50mg Fe+30mg Zn+15mg Cu + 2mg Sb + 2mg Al + 2mg Mg+ 1mgCa + 1mg K+1mg Na+1mg As | 0.48 |
| 2.00 μg/mL Bi | 2.01 |

实验结果表明：在±5%的误差允许范围内，上述离子加入量的条件下，共存离子对待测元素基本无干扰。

3.6.6 介质和酸度的影响

试验了不同浓度的盐酸和硝酸对1.00µg/mL铋标准溶液吸光度值的影响，见表34。

表34 介质和酸度的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 介质 | φ(HCl)= 2% | φ(HCl)=5% | φ(HCl)=10% | φ(HNO3)= 2% | φ(HNO3)=5% | φ(HNO3)=10% |
| Abs | 0.0202 | 0.0201 | 0.0205 | 0.0203 | 0.206 | 0.202 |

实验证实：10%（v/v）以内盐酸和硝酸基本不影响铋的测定，但铅精矿铅在稀盐酸不溶解易生成沉淀，且铅精矿含银较高，在稀盐酸介质溶液会有白色浑浊，综合考虑，试验选择对标准溶液和试液均保持10%的硝酸酸度。

3.6.7方法准确性试验

按照本方法进行溶样，所得的溶液分别用火焰原子吸收光谱仪(AAS)与电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)进行测定，其结果见表35。

表35 本方法与ICP-AES法结果对比

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试样 | 本法结果平均值/% | ICP-AES法结果平均值/% |
| 6# | 0.0154 | 0.0147 |
| 7# | 0.358 | 0.345 |
| 12# | 1.974 | 1.952 |

根据表35对比可知，本法测定结果与ICP-AES法测定结果一致性好，说明本方法具有较好的准确性。

3.6.8 回收率试验

选取7#，9#试样，加入一定量的铋标准溶液，按照选取的最优条件进行加标回收实验，分析结果见表37，加标回收率介于97.9%-104.0%之间，回收率结果符合要求。

表37 加标回收试验分析结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素及样品 | | 称样量/g | 元素含量/% | 样品含量/μg | 加入量/μg | 测得量/μg | 回收率/% |
| Bi | 7# | 0.2081 | 0.358 | 745 | 500 | 1258 | 102.6 |
| 0.2033 | 0.358 | 728 | 1000 | 1707 | 97.9 |
| 9# | 0.2050 | 0.996 | 2042 | 1500 | 3602 | 104.0 |
| 0.2001 | 0.996 | 1993 | 2500 | 4502 | 100.4 |

3.6.8 精密度试验

对6个铅精矿样品进行了11次独立测定，测定结果见表36，结果的相对标准偏差在1.48%~4.75%之间，精密度符合要求。

表36方法重复性数据（单位：%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 6# | 7# | 8# | 9# | 10# | 12# |
| 1 | 0.0162 | 0.363 | 0.556 | 1.025 | 1.382 | 1.953 |
| 2 | 0.0166 | 0.354 | 0.553 | 1.012 | 1.386 | 2.020 |
| 3 | 0.0161 | 0.365 | 0.534 | 1.001 | 1.373 | 1.928 |
| 4 | 0.0156 | 0.368 | 0.561 | 0.993 | 1.353 | 2.001 |
| 5 | 0.0153 | 0.366 | 0.568 | 1.008 | 1.378 | 1.943 |
| 6 | 0.0151 | 0.361 | 0.566 | 1.012 | 1.344 | 1.951 |
| 7 | 0.0142 | 0.353 | 0.557 | 0.973 | 1.341 | 1.990 |
| 8 | 0.0148 | 0.348 | 0.571 | 0.964 | 1.317 | 1.993 |
| 9 | 0.0157 | 0.351 | 0.573 | 0.992 | 1.333 | 1.975 |
| 10 | 0.0147 | 0.356 | 0.575 | 0.991 | 1.304 | 1.961 |
| 11 | 0.0149 | 0.357 | 0.571 | 0.989 | 1.363 | 2.004 |
| 平均值 | 0.0154 | 0.358 | 0.562 | 0.996 | 1.352 | 1.974 |
| SD | 0.0007 | 0.0066 | 0.0120 | 0.0178 | 0.0271 | 0.0293 |
| RSD | 4.75 | 1.85 | 2.13 | 1.79 | 2.01 | 1.48 |

**3.7 结论**

通过条件试验，建立的原子吸收光谱法测定铅精矿中铋量，测定范围为0.01％～2.0％，方法精密度相对标准偏差为1.48%~4.75%之间，加标回收率在97.9%-104.0%之间，方法精密度高、准确度好，简便可靠，建议将本方法采纳为新的行业标准分析方法。

**4.**方法3 Na2EDTA滴定法

4.1 方法提要

试料经盐酸、硝酸、氟化氢铵和高氯酸分解，以硫脲掩蔽铜，用抗坏血酸还原铁(Ⅲ)和酒石酸络合残留的锑，在pH1.5～1.7的酸性溶液中，以Na2EDTA标准滴定溶液滴定，测其铋量。

**4.2试剂**

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.2.1抗坏血酸。

4.2.2氟化氢铵。

4.2.3 盐酸（ρ=1.19 g/mL）。

4.2.4 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

4.2.5 氢溴酸（ρ=1.49 g/mL）。

4.2.6 高氯酸（ρ=1.67 g/mL）。

4.2.7 硝酸（1+1）。

4.2.8 硝酸（4+96）。

4.2.9乙酸钠饱和溶液。

4.2.10 硫脲饱和溶液。

4.2.11 酒石酸溶液（100 g/L）。

4.2.12 乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA）标准滴定溶液（0.01mol/L）。

4.2.12.1配制：称取3.8g Na2EDTA置于300 mL烧杯中，加水微热溶解，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。放置三天后标定。

4.2.12.2 标定：移取20.00mL铋标准溶液(4.2.13)三份，分别置于250mL三角烧杯中，加入约100 mL水，加入0. 2g抗坏血酸（4.2.1）、5mL硫脲饱和溶液（4.2.10）、5mL酒石酸溶液（4.2.11），摇匀，用乙酸钠饱和溶液（4.2.9）调节pH为1.5~1.7（用pH计测量），加2~3滴二甲酚橙指示剂（4.2.14），用Na2EDTA标准滴定溶液（4.2.12）滴定至红色变为亮黄色为终点。随同标定做空白标定。

按公式（3）计算Na2EDTA标准滴定溶液的浓度：

 …………………………………………… (3)

式中：

C ——Na2EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

**——铋标准溶液的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

*V7*——移取铋标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

208.98——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

*V8*——滴定标准溶液时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V6*——滴定空白时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

取三次标定结果的平均值作为标准滴定溶液的浓度，保留四位有效数字。三次标定结果的极差值应不大于5×10-5mol/L，否则重新标定。

4.2.13铋标准溶液：称取0.5000g金属铋（*w*Bi≥99.99%）置于250mL烧杯中，加入60mL硝酸(4.2.7），盖上表皿，低温加热溶解至完全，取下冷却至室温，用硝酸（4.2.8）吹洗杯壁及表皿，移入500mL容量瓶中，并用硝酸（4.2.8）稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含1mg铋。

4.2.14 二甲酚橙指示剂（5 g/L）。

**4.3仪器**

分析天平：精度0.1mg。

滴定管：量程10mL。

**4.4 样品**

4.4.1 粒度应不大于100 μm。

4.4.2 样品应在105 ℃±5 ℃烘箱中烘干2 h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

**4.5试验步骤**

4.5.1 试料

称取0.20g样品，精确至0.0001g。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1将试料（4.5.1）置于250mL烧杯中，用少量水润湿。加入0.3g氟化氢铵（4.2.2）、10mL盐酸（4.2.3），摇匀，加盖表皿低温加热溶解，蒸发至5mL，加入5mL硝酸（4.2.4），继续加热溶解，蒸发至5mL，加入3mL高氯酸（4.2.6），升高温度蒸至冒浓烟待试样完全分解，（若试样锑含量大于1%～5%，取下稍冷，用少量水吹洗表皿及杯壁，加入10mL氢溴酸（4.2.5）,低温加热至开始冒白烟，取下稍冷；若试样锑含量大于5%，需要再次加入10mL氢溴酸（4.2.5）重复以上步骤。加入5mL硝酸（4.2.7），继续加热蒸至冒浓白烟。）取下稍冷，加5mL硝酸（4.2.4），用硝酸（4.2.9）吹洗表皿及杯壁，加热煮沸使可溶性盐类溶解，取下，冷却至室温。

4.5.4.2加入约100 mL水，加入0. 2g抗坏血酸（4.2.1）、5mL硫脲饱和溶液（4.2.10）、5mL酒石酸溶液（4.2.11），搅匀，用乙酸钠饱和溶液（4.2.9）调节pH为1.5~1.7（用pH计测量），加2~3滴二甲酚橙指示剂（4.2.14），用Na2EDTA标准滴定溶液（4.2.12）滴定至红色变为亮黄色为终点。

4.5.5 试验数据处理

铋含量以铋的质量分数*w*Bi计，按公式（4）计算：

………………………………… (4)

式中：

c ——Na2EDTA标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V10*——滴定试样溶液时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V9* ——滴定空白溶液时所消耗的Na2EDTA标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

208.98——铋的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

m3 ——试样的质量，单位为克（g）；

计算结果表示到小数点后2位。

**4.6结果讨论**

4.6.1溶样方法选择

选取代表样品13#、15#，进行溶样方法试验，试验情况如下表38：

表38溶样方式的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 盐酸+硝酸 | 盐酸+硝酸+高氯酸 | 盐酸+硝酸+高氯酸+氟化氢铵 |
| 13# | 样品溶解不完全，有一些黑色残渣 | 没有黑色残渣，底部有一些不溶物 | 样品溶解更彻底，底部仅有少许不溶物 |
| 15# | 样品溶解不完全，有较多黑色残渣 | 没有黑色残渣，底部有一些不溶物 | 样品溶解更彻底，底部仅有少许不溶物 |

试验表明：含碳的样品需要加高氯酸，否则溶解不完全，根据对铅精矿中各元素含量的调查，铅精矿中含有一定量的SiO2，需要加入氟化氢铵，否则样品中的硅及其化合物不能被溶解，含锑量高的样品需要加氢溴酸除锑，否则出现锑的水解产物，造成结果偏低（见结果讨论4.6.3.2）。故本方法采用盐酸+硝酸+高氯酸+氟化氢铵，锑含量高时加氢溴酸除锑的方式溶解样品，采用本法溶解底部仍存在少许不溶物，对不溶物进行过滤，灰化后碱溶，采用原子吸收进行测定，结果几乎不含铋(结果见下表39），少许不溶物中铋的含量可忽略不计。

表39不溶物碱熔后铋的测定值

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | Bi(%) |
| 13# | 0.0002 |
| 15# | 0.0006 |

4.6.2 称样量

选取代表样品13#、17#，分别称取不同含量的试样，试验情况如下表40：

表40 称样量对铋测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量（g） | 实验现象 | 测定结果Bi（%） |
| 13# | 0.2 | 溶液清亮，仅有少许沉淀，滴定终点敏锐 | 2.20 |
| 0.5 | 溶液稍微浑浊，有较多沉淀，滴定终点较敏锐 | 2.18 |
| 17# | 0.2 | 溶液清亮，仅有少许沉淀，滴定终点敏锐 | 9.55 |
| 0.5 | 溶液稍微浑浊，有较多沉淀，滴定终点较敏锐 | 9.55 |

试验表明：两种不同称样量铋的测定结果基本一致，但是增大称样量，其他元素的含量增大，产生较多沉淀会影响终点颜色判断，故本方法选择称样量0.2g。

4.6.3 共存元素的干扰

4.6.3.1主要成分

铅精矿中主要存在元素有Pb、Cu、Zn、Fe、Sb、Bi、As、Ca、Mg、K、Na、Al及少量的Ni、Co、Cd等元素。其中铅最高含量80%，铁最高含量35%，锌最高含量20%，铜最高含量10%，锑最高含量10%，其它元素含量均不超过2%。

4.6.3.2锑干扰的消除

（1）锑的干扰试验

分别移取4mL和20mL铋标准溶液（4.2.14）（相当于2%和10%的铋含量），加入不同的锑量，按分析步骤进行了锑对4.00mg铋、20.00mg铋测定的影响实验（不加氢溴酸），结果见表41-1：

表41-1 锑的干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 锑加入量/% | 铋加入量及测定量/mg | |
| 加入4.00mg铋 | 加入20.00mg铋 |
| 0.50 | 4.03 | 19.91 |
| 1.00 | 3.88 | 19.22 |
| 2.00 | 2.68 | 17.84 |
| 3.00 | 1.90 | 16.75 |

实验表明：锑对铋含量的测定产生负干扰，当锑大于1%，铋的测定结果超出±5%的误差允许范围，故锑大于1%时，需要加氢溴酸消除锑的干扰。

（2）锑干扰的消除试验

移取20mL铋标准溶液（4.2.14）（相当于10%的铋含量），加入不同的锑量，按分析步骤加10mL氢溴酸测定锑的残留量，结果见表41-2：

表41-2 锑的消除试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 锑加入量/% | 锑残留量/mg | |
| 加氢溴酸1次 | 加氢溴酸2次 |
| 1.00 | 0.08 |  |
| 2.00 | 0.39 |  |
| 3.00 | 0.24 |  |
| 4.00 | 0.47 |  |
| 5.00 | 2.11 | 0.24 |
| 6.00 | 2.89 | 0.02 |
| 7.00 | 3.24 | 0.04 |
| 8.00 | 4.00 | 0.36 |
| 9.00 | 4.31 | 0.44 |
| 10.00 | 5.00 | 0.13 |

实验表明：通过加氢溴酸1-2次可以使锑的残留量小于2mg（相当于1%锑含量），从而消除锑的干扰，当锑大于5%时，需要加氢溴酸2次。

（3）氢溴酸对铋的测定影响试验

移取20mL铋标准溶液（4.2.14）（相当于10%的铋含量），按分析步骤进行了氢溴酸对20.00mg铋测定的影响实验，结果见表41-3：

表41-3 氢溴酸对铋测定的影响试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加氢溴酸次数 | 不加氢溴酸 | 加氢溴酸1次 | 加氢溴酸2次 | 加氢溴酸3次 |
| 铋测定值/mg | 20.13 | 19.96 | 19.50 | 18.90 |

实验表明：加过量的氢溴酸也会使铋的测定值偏低，加2次氢溴酸铋的测定值在±5%的误差允许范围内。

（4）实际样品锑的干扰消除试验

在样品15#、17#中加入20mg锑模拟高锑含量（10%）的样品，并通过加入10mL氢溴酸消除锑的干扰。结果见表41：

表41-4 锑对铋测定的影响及消除

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 锑含量/% | 锑加入量/mg | 挥锑方式 | 实验现象 | 铋测定值/% | 溶液残留锑量/mg |
| 15# | 0.03 | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 3.71 | 20.04 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 4.62 | 3.51 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 5.66 | 0.32 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 5.64 | 0.11 |
| 17# | 0.03 | 20 | 不加氢溴酸除锑 | 溶液很浑浊 | 4.50 | 20.02 |
| 氢溴酸挥发一次 | 溶液浑浊 | 8.12 | 4.01 |
| 氢溴酸挥发两次 | 溶液清亮 | 9.50 | 0.61 |
| 氢溴酸挥发三次 | 溶液清亮 | 9.52 | 0.20 |

铅精矿样品中锑含量最高为10%，由于锑极易发生水解，当锑含量较高时，试液浑浊，锑的水解产物会包裹铋，对铋含量的测定产生负干扰，导致铋的测定结果偏低。方法通过加入氢溴酸消除锑的干扰，试验表明，加入氢溴酸2次时，结果趋于稳定，测定除了2次氢溴酸的试液中锑残余量，大约残余0.32mg-0.61mg锑，相当于样品中含有小于1%锑对铋的测干扰不明显，因此如试样锑含量大于1%，通过加入10mL氢溴酸1-2次消除锑的干扰。

4.6.3.3其它共存单元素对铋测定的影响

滴定时，采用硫脲掩蔽铜，抗坏血酸还原铁，酒石酸络合残留锑，按分析步骤进行了共存元素对5.00mg铋、20.00mg铋测定的影响实验，结果见表42：

表42 共存单元素对铋测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素及加入量 | | 铋加入量及测定量/mg | |
| 共存元素 | 加入量/mg | 加入5.00mg铋 | 加入20.00mg铋 |
| Pb | 160 | 5.02 | 19.92 |
| Zn | 40 | 5.02 | 19.97 |
| Cu | 20 | 5.04 | 20.01 |
| Fe | 70 | 5.13 | 20.07 |
| Ca | 7 | 5.10 | 19.94 |
| Mg | 4 | 4.99 | 19.97 |
| As | 4 | 5.00 | 20.01 |
| Al | 5 | 5.06 | 19.99 |
| Sb | 2 | 4.99 | 20.00 |

试验表明：上述单元素对铋的测定基本没有影响。

4.6.3.4 混合共存元素的影响

本实验也进行了混合共存元素对5.00mg铋、20.00mg铋测定的影响，结果见表43：

表43 混合干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 铋标准值/mg | 共存元素加入量 | 铋测定值/mg |
| 5.00 | 160mg Pb+40mg Zn+20mg Cu+70mg Fe+7mg C+4mg Mg+4mg As+5mg Al+2mg Sb | 5.01 |
| 20.00 | 160mg Pb+40mg Zn+20mg Cu+70mg Fe+7mg C+4mg Mg+4mg As+5mg Al+2mg Sb | 20.09 |

试验表明：上述混合共存元素对铋的测定基本没有影响。

4.6.4滴定条件的选择

4.6.4.1滴定pH值的确定

移取20mL铋标准溶液（4.2.14），分别在pH为1.0、1.5、1.7、2.0、2.5的酸度条件下，用Na2EDTA标准滴定溶液滴定铋的含量，试验结果见下表44：

表44 滴定酸度对铋测定的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| pH值 | 1.0 | 1.5 | 1.7 | 2.0 | 2.5 |
| 测得铋量/mg | 19.93 | 20.00 | 20.02 | 20.00 | 20.04 |
| 滴定现象 | 颜色变化不敏锐，终点突跃不明显 | 颜色变化很敏锐，终点突跃很明显 | 颜色变化很敏锐，终点突跃很明显 | 颜色变化敏锐，终点突跃较明显 | 颜色变化不太敏锐，终点突跃较明显 |

试验表明：pH值在1.0~2.5下铋的测定结果正常，但pH值在1.5~1.7时，滴定颜色变化最敏锐，终点突跃最明显，因此本方法选择调节溶液pH值1.5~1.7滴定铋。

4.6.4.2硫脲用量

硫脲不仅可以掩蔽铜，还与铋生成黄色络合物，防止铋水解，增加了溶液稳定性。移取20mL铋标准溶液（4.2.14），加入20.00mg铜溶液，分别加入不同量的硫脲饱和溶液，按照实验方法测定铋量，结果见表45：

表45 硫脲用量对铋测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硫脲用量/mL | 实验现象 | 铋测定值/mg |
| 1 | 加入硫脲溶液浅黄色 | 19.95 |
| 3 | 加入硫脲溶液黄色稍微加深 | 20.02 |
| 5 | 加入硫脲溶液深黄色 | 20.02 |
| 7 | 加入硫脲溶液深黄色 | 20.04 |

试验表明：加1~7mL硫脲饱和溶液均能掩蔽铜的影响，但是根据实验现象硫脲饱和溶液加入量在大于5mL时，才能完全络合铋，因此本方法选择硫脲加入量为5mL。

4.6.4.3抗坏血酸用量

在Na2EDTA滴铋的酸性条件下，Na2EDTA与三价铁的络合常数是25.1，与二价铁的络合常数是14.32，而抗坏血酸能够将溶液中的三价铁还原为二价铁，避免三价铁与Na2EDTA的络合，从而消除三价铁对铋测定的影响。移取20mL铋标准溶液（4.2.14），加入70.00mg铁溶液，按照实验方法进行测定，结果见表46：

表46 抗坏血酸用量对铋测定的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 抗坏血酸用量/g | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| 铋测定值/mg | 没有终点 | 20.07 | 20.01 | 20.07 |

试验表明：加入抗坏血酸量为0.2~0.4g时，均可消除铁对铋的测定的影响，本实验选定抗坏血酸加入量为0.2g。

4.6.4.4酒石酸溶液用量

溶液中的少量锑可以加酒石酸络合，防止锑的水解，从而消除锑对铋测定的影响。移取20mL铋标准溶液（4.2.14），加入3.00mg锑溶液，按照实验方法进行测定，结果见表47：

表47 酒石酸用量对铋测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 酒石酸溶液加入量/mL | 2 | 5 | 10 |
| 铋测定量/mg | 20.00 | 20.01 | 19.99 |

试验表明：酒石酸的用量2~10mL时，铋的测定结果均能满足要求。本方法选择酒石酸加入量为5mL。

4.6.5准确度试验

考察方法准确度，准确称取0.2000g样品，分别加入不同量的铋，按拟定的分析方法对2个铅精矿样品进行了加标回收试验，结果见表48：

表48 加标回收率试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品含铋量/mg | 铋加入量/mg | 测得总铋量/mg | 回收率/% |
| 14# | 6.08 | 5.00 | 11.16 | 101.6 |
| 10.00 | 16.20 | 101.2 |
| 15# | 11.44 | 8.00 | 19.42 | 99.8 |

由表48可知，铋的加标回收率为 99.8%~101.6%，本方法加标回收率好，可以满足分析要求。

4.6.6精密度试验

按拟定分析方法分别对6个铅精矿样品进行了11次平行测定，结果见表11：

表11 精密度实验数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 13# | 14# | 15# | 17# |
| 铋的测定结果/%，（n=11） | 2.184 | 3.054 | 5.723 | 9.655 |
| 2.211 | 3.115 | 5.638 | 9.451 |
| 2.252 | 3.115 | 5.696 | 9.545 |
| 2.165 | 3.119 | 5.801 | 9.494 |
| 2.176 | 3.077 | 5.712 | 9.565 |
| 2.198 | 3.051 | 5.657 | 9.504 |
| 2.219 | 3.038 | 5.722 | 9.466 |
| 2.180 | 3.086 | 5.723 | 9.460 |
| 2.201 | 3.075 | 5.735 | 9.523 |
| 2.162 | 3.000 | 5.700 | 9.467 |
| 2.211 | 3.020 | 5.645 | 9.477 |
| 平均值（%） | 2.196 | 3.068 | 5.705 | 9.510 |
| 相对标准偏差（%） | 1.21 | 1.29 | 0.81 | 0.64 |

经验证，从数据可以看出相对标准偏差在0.64%~1.29%之间，精密度符合要求。

**4.7结论**

试验结果表明：本方法测定铅精矿中铋的含量，精密度高，测定结果准确、可靠，适用于铅精矿中2.00%~10.00%铋含量的测定，可作为行业标准进行推广应用。

附件2 数据处理

**铅精矿化学分析方法 第6部分**：铋量的测定

**实验数据及数据处理**

# 一、背景

为了确定《铅精矿化学分析方法 第6部分：铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》测定方法的重复性与再现性，18个实验室对原子吸收光谱法的6个水平的铅精矿样品进行了协同试验。根据国家标准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（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

# 实验室编号（共18家）

本标准方法一对5个水平、方法二6个水平、方法三4个水平的铅精矿样品中铋元素的测定数据计算重复性限和再现性限。精密度数据是在2024年由18家试验室进行共同试验确定的。实验室代码见表2-1。每个实验室对每个水平的铋含量均独立测定11次。

表2-1 实验室代码

| 代码 | 实验室名称 | 代码 | 实验室名称 |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 中国检验认证集团广西有限公司 |  | 株洲冶炼集团股份有限公司 |
|  | 深圳中金岭南有色金属股份有限公司 |  | 长沙矿冶院检测技术有限责任公司 |
|  | 河南豫光金铅股份有限公司 |  | 广西中检检测技术服务有限公司 |
|  | 紫金矿业集团股份有限公司 |  | 防城港市东途矿产检测有限公司 |
|  | 北矿检测技术股份有限公司 |  | 江西铜业铅锌金属有限公司 |
|  | 葫芦岛锌业股份有限公司 |  | 中国检验认证集团广东有限公司 |
|  | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |  | 国标(北京)检验认证有限公司 |
|  | 大冶有色设计研究院有限公司 |  | 山东中金岭南铜业有限责任公司 |
|  | 山西北方铜业有限公司 |  | 湖南白银股份有限公司 |

# 数据及统计结果实验数据（方法一 原子荧光光谱法）

## 表2-2 数据及统计结果（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 6# | 2# | 3# | 7# | 5# |
| CCIC(1) | 0.0138 | 0.0960 | 0.212\* | 0.336 | 0.438 |
| 0.0139 | 0.0973 | 0.216 | 0.336 | 0.439 |
| 0.0141 | 0.0973 | 0.217 | 0.341 | 0.440 |
| 0.0142 | 0.0987 | 0.217 | 0.343 | 0.441 |
| 0.0142 | 0.0989 | 0.217 | 0.344 | 0.444 |
| 0.0144 | 0.0994 | 0.218 | 0.346 | 0.446 |
| 0.0148 | 0.0998 | 0.218 | 0.351 | 0.448 |
| 0.0149 | 0.101 | 0.219 | 0.352 | 0.451 |
| 0.0150 | 0.102 | 0.219 | 0.358 | 0.454 |
| 0.0152 | 0.103 | 0.220 | 0.358 | 0.454 |
| 0.0153 | 0.104 | 0.221 | 0.359 | 0.454 |
| 株洲冶炼集团股份有限公司（2） | 0.0129 | 0.0981 | 0.210 | 0.337 | 0.435 |
| 0.0130 | 0.0985 | 0.213 | 0.339 | 0.437 |
| 0.0133 | 0.0987 | 0.214 | 0.339 | 0.440 |
| 0.0134 | 0.0989 | 0.215 | 0.345 | 0.444 |
| 0.0134 | 0.0995 | 0.216 | 0.345 | 0.447 |
| 0.0135 | 0.0996 | 0.217 | 0.346 | 0.448 |
| 0.0136 | 0.0996 | 0.218 | 0.349 | 0.449 |
| 0.0137 | 0.101 | 0.218 | 0.352 | 0.451 |
| 0.0138 | 0.101 | 0.218 | 0.357 | 0.452 |
| 0.0138 | 0.102 | 0.220 | 0.358 | 0.455 |
| 0.0139 | 0.103 | 0.221 | 0.359 | 0.460 |
| 深圳中金岭南有色金属股份有限公司（3） | 0.0143 | 0.0955\*\* | 0.208 | 0.349\* | 0.455\*\* |
| 0.0144 | 0.0990\*\* | 0.209 | 0.352\* | 0.459\*\* |
| 0.0147 | 0.0998\*\* | 0.210 | 0.358\* | 0.468\*\* |
| 0.0148 | 0.101\*\* | 0.213 | 0.359\* | 0.471\*\* |
| 0.0149 | 0.102\*\* | 0.218 | 0.362\* | 0.479\*\* |
| 0.0150 | 0.103\*\* | 0.219 | 0.369\* | 0.483\*\* |
| 0.0152 | 0.104\*\* | 0.219 | 0.369\* | 0.486\*\* |
| 0.0153 | 0.107\*\* | 0.220 | 0.371\* | 0.489\*\* |
| 0.0155 | 0.108\*\* | 0.222 | 0.375\* | 0.494\*\* |
| 0.0156 | 0.110\*\* | 0.223 | 0.375\* | 0.498\*\* |
| 0.0160 | 0.110\*\* | 0.233 | 0.383\* | 0.506\*\* |
| 长沙矿冶院检测技术有限责任公司（4） | 0.0133 | 0.0931 | 0.218\* | 0.361\* | 0.483\*\* |
| 0.0134 | 0.0932 | 0.218\* | 0.362\* | 0.485\*\* |
| 0.0136 | 0.0976 | 0.220\* | 0.362\* | 0.487\*\* |
| 0.0136 | 0.0992 | 0.230\* | 0.378\* | 0.487\*\* |
| 0.0137 | 0.0992 | 0.231\* | 0.381\* | 0.501\*\* |
| 0.0137 | 0.100 | 0.233\* | 0.381\* | 0.502\*\* |
| 0.0138 | 0.100 | 0.234\* | 0.383\* | 0.506\*\* |
| 0.0139 | 0.101 | 0.237\* | 0.384\* | 0.512\*\* |
| 0.0140 | 0.103 | 0.237\* | 0.384\* | 0.512\*\* |
| 0.0140 | 0.104 | 0.239\* | 0.387\* | 0.513\*\* |
| 0.0141 | 0.106 | 0.240\* | 0.387\* | 0.515\*\* |
| 河南豫光金铅股份有限公司（5） | 0.0141 | 0.0995 | 0.215 | 0.353 | 0.449 |
| 0.0142 | 0.100 | 0.217 | 0.356 | 0.452 |
| 0.0143 | 0.101 | 0.219 | 0.360 | 0.453 |
| 0.0144 | 0.102 | 0.219 | 0.364 | 0.453 |
| 0.0145 | 0.103 | 0.220 | 0.364 | 0.456 |
| 0.0146 | 0.103 | 0.221 | 0.366 | 0.456 |
| 0.0146 | 0.103 | 0.221 | 0.367 | 0.456 |
| 0.0148 | 0.104 | 0.223 | 0.369 | 0.457 |
| 0.0151 | 0.104 | 0.224 | 0.370 | 0.459 |
| 0.0151 | 0.105 | 0.225 | 0.370 | 0.461 |
| 0.0154 | 0.107 | 0.231\*\* | 0.372 | 0.461 |
| 广西中检检测技术服务有限公司(6) | 0.0147 | 0.101 | 0.215 | 0.341 | 0.445 |
| 0.0147 | 0.102 | 0.216 | 0.342 | 0.449 |
| 0.0148 | 0.102 | 0.217 | 0.345 | 0.449 |
| 0.0149 | 0.102 | 0.219 | 0.348 | 0.450 |
| 0.0149 | 0.103 | 0.220 | 0.349 | 0.451 |
| 0.0149 | 0.103 | 0.221 | 0.352 | 0.451 |
| 0.0149 | 0.104 | 0.221 | 0.352 | 0.454 |
| 0.0151 | 0.105 | 0.223 | 0.352 | 0.457 |
| 0.0151 | 0.106 | 0.224 | 0.354 | 0.460 |
| 0.0153 | 0.107 | 0.226 | 0.356 | 0.461 |
| 0.0153 | 0.108 | 0.227 | 0.363 | 0.464 |
| 紫金矿业集团股份有限公司（7） | 0.0130 | 0.094 | 0.226 | 0.362 | 0.484\*\* |
| 0.0134 | 0.095 | 0.227 | 0.365 | 0.489\*\* |
| 0.0135 | 0.095 | 0.227 | 0.366 | 0.490\*\* |
| 0.0135 | 0.095 | 0.227 | 0.366 | 0.492\*\* |
| 0.0135 | 0.095 | 0.227 | 0.366 | 0.492\*\* |
| 0.0136 | 0.096 | 0.227 | 0.368 | 0.492\*\* |
| 0.0136 | 0.097 | 0.228 | 0.368 | 0.492\*\* |
| 0.0137 | 0.098 | 0.229 | 0.370 | 0.493\*\* |
| 0.0143 | 0.099 | 0.229 | 0.371 | 0.493\*\* |
| 0.0144 | 0.100 | 0.229 | 0.376 | 0.495\*\* |
| 0.0145 | 0.101 | 0.229 | 0.377 | 0.495\*\* |
| 防城港市东途矿产检测有限公司(8) | 0.0140 | 0.0950 | 0.200\*\* | 0.330 | 0.440 |
| 0.0140 | 0.0960 | 0.210\*\* | 0.340 | 0.440 |
| 0.0140 | 0.0970 | 0.210\*\* | 0.350 | 0.440 |
| 0.0140 | 0.0990 | 0.210\*\* | 0.350 | 0.440 |
| 0.0140 | 0.0990 | 0.210\*\* | 0.350 | 0.450 |
| 0.0150 | 0.100 | 0.210\*\* | 0.360 | 0.450 |
| 0.0150 | 0.101 | 0.210\*\* | 0.360 | 0.450 |
| 0.0150 | 0.102 | 0.220\*\* | 0.360 | 0.460 |
| 0.0150 | 0.104 | 0.220\*\* | 0.360 | 0.460 |
| 0.0150 | 0.105 | 0.230\*\* | 0.360 | 0.460 |
| 0.0160 | 0.106 | 0.240\*\* | 0.360 | 0.460 |
| 北矿检测技术股份有限公司(9) | 0.0132\*\* | 0.0952\* | 0.216 | 0.339 | 0.433 |
| 0.0138\*\* | 0.0959\* | 0.219 | 0.343 | 0.441 |
| 0.0139\*\* | 0.0965\* | 0.219 | 0.347 | 0.443 |
| 0.0142\*\* | 0.0986\* | 0.219 | 0.348 | 0.446 |
| 0.0147\*\* | 0.101\* | 0.223 | 0.349 | 0.447 |
| 0.0149\*\* | 0.103\* | 0.225 | 0.355 | 0.447 |
| 0.0152\*\* | 0.105\* | 0.225 | 0.356 | 0.449 |
| 0.0155\*\* | 0.105\* | 0.227 | 0.358 | 0.454 |
| 0.0158\*\* | 0.106\* | 0.228 | 0.358 | 0.454 |
| 0.0159\*\* | 0.106\* | 0.228 | 0.359 | 0.456 |
| 0.0162\*\* | 0.107\* | 0.232 | 0.362 | 0.462 |
| 江西铜业铅锌金属有限公司(10) | 0.0145 | 0.0970\* | 0.219 | 0.353 | 0.440 |
| 0.0149 | 0.0990\* | 0.219 | 0.356 | 0.442 |
| 0.0151 | 0.103\* | 0.221 | 0.358 | 0.445 |
| 0.0152 | 0.105\* | 0.221 | 0.359 | 0.446 |
| 0.0152 | 0.105\* | 0.223 | 0.361 | 0.446 |
| 0.0152 | 0.105\* | 0.224 | 0.362 | 0.447 |
| 0.0154 | 0.105\* | 0.224 | 0.365 | 0.447 |
| 0.0155 | 0.106\* | 0.225 | 0.365 | 0.448 |
| 0.0155 | 0.108\* | 0.225 | 0.366 | 0.450 |
| 0.0156 | 0.109\* | 0.227 | 0.367 | 0.453 |
| 0.0159 | 0.112\* | 0.235\* | 0.369 | 0.454 |
| 葫芦岛锌业股份有限公司(11) | 0.0136 | 0.0960 | 0.208 | 0.329 | 0.432 |
| 0.0138 | 0.0968 | 0.214 | 0.336 | 0.437 |
| 0.0140 | 0.0976 | 0.215 | 0.336 | 0.440 |
| 0.0141 | 0.0982 | 0.216 | 0.338 | 0.441 |
| 0.0142 | 0.100 | 0.217 | 0.341 | 0.443 |
| 0.0142 | 0.101 | 0.219 | 0.344 | 0.446 |
| 0.0144 | 0.102 | 0.223 | 0.345 | 0.452 |
| 0.0147 | 0.103 | 0.224 | 0.347 | 0.456 |
| 0.0149 | 0.104 | 0.225 | 0.348 | 0.458 |
| 0.0150 | 0.105 | 0.226 | 0.351 | 0.459 |
| 0.0153 | 0.106 | 0.227 | 0.359 | 0.461 |
| 中国检验认证集团广东有限公司(12) | 0.0130\*\* | 0.0983 | 0.206 | 0.341 | 0.451 |
| 0.0137\*\* | 0.0987 | 0.207 | 0.346 | 0.452 |
| 0.0143\*\* | 0.0990 | 0.209 | 0.347 | 0.456 |
| 0.0155\*\* | 0.0995 | 0.209 | 0.349 | 0.457 |
| 0.0156\*\* | 0.0997 | 0.210 | 0.350 | 0.457 |
| 0.0158\*\* | 0.0997 | 0.210 | 0.350 | 0.458 |
| 0.0159\*\* | 0.100 | 0.213 | 0.351 | 0.459 |
| 0.0159\*\* | 0.100 | 0.214 | 0.352 | 0.459 |
| 0.0159\*\* | 0.100 | 0.215 | 0.355 | 0.462 |
| 0.0160\*\* | 0.100 | 0.216 | 0.356 | 0.462 |
| 0.0161\*\* | 0.101 | 0.219 | 0.358 | 0.463 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司(13) | 0.0128 | 0.102 | 0.208 | 0.348 | 0.438 |
| 0.0128 | 0.104 | 0.210 | 0.348 | 0.439 |
| 0.0132 | 0.105 | 0.211 | 0.350 | 0.444 |
| 0.0134 | 0.105 | 0.213 | 0.351 | 0.448 |
| 0.0134 | 0.105 | 0.217 | 0.351 | 0.449 |
| 0.0135 | 0.107 | 0.217 | 0.351 | 0.451 |
| 0.0135 | 0.108 | 0.218 | 0.353 | 0.452 |
| 0.0135 | 0.110 | 0.218 | 0.354 | 0.452 |
| 0.0135 | 0.110 | 0.218 | 0.354 | 0.452 |
| 0.0138 | 0.110 | 0.223 | 0.355 | 0.456 |
| 0.0140 | 0.112 | 0.224 | 0.356 | 0.458 |
| 国标(北京)检验认证有限公司(14) | 0.0141 | 0.0972 | 0.210 | 0.343 | 0.439 |
| 0.0141 | 0.0983 | 0.210 | 0.346 | 0.441 |
| 0.0143 | 0.0984 | 0.210 | 0.346 | 0.441 |
| 0.0146 | 0.0987 | 0.212 | 0.349 | 0.441 |
| 0.0146 | 0.0989 | 0.215 | 0.349 | 0.443 |
| 0.0146 | 0.0998 | 0.216 | 0.349 | 0.447 |
| 0.0148 | 0.100 | 0.216 | 0.353 | 0.449 |
| 0.0148 | 0.100 | 0.217 | 0.355 | 0.449 |
| 0.0149 | 0.101 | 0.218 | 0.355 | 0.450 |
| 0.0151 | 0.102 | 0.220 | 0.357 | 0.451 |
| 0.0159 | 0.104 | 0.220 | 0.358 | 0.454 |
| 大冶有色设计研究院有限公司(15) | 0.0158 | 0.0984 | 0.214 | 0.328 | 0.434 |
| 0.0159 | 0.0985 | 0.215 | 0.333 | 0.444 |
| 0.0160 | 0.0993 | 0.216 | 0.338 | 0.444 |
| 0.0162 | 0.0998 | 0.216 | 0.346 | 0.445 |
| 0.0163 | 0.100 | 0.217 | 0.349 | 0.446 |
| 0.0164 | 0.101 | 0.217 | 0.349 | 0.446 |
| 0.0165 | 0.101 | 0.218 | 0.350 | 0.447 |
| 0.0166 | 0.102 | 0.220 | 0.351 | 0.448 |
| 0.0167 | 0.102 | 0.222 | 0.354 | 0.448 |
| 0.0167 | 0.102 | 0.222 | 0.355 | 0.452 |
| 0.0172 | 0.102 | 0.225 | 0.360 | 0.458 |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司(16) | 0.0132 | 0.0935 | 0.195\* | 0.328 | 0.432 |
| 0.0133 | 0.0936 | 0.198\* | 0.330 | 0.434 |
| 0.0134 | 0.0939 | 0.199\* | 0.330 | 0.436 |
| 0.0135 | 0.0941 | 0.200\* | 0.331 | 0.438 |
| 0.0135 | 0.0942 | 0.203\* | 0.337 | 0.440 |
| 0.0140 | 0.0955 | 0.204\* | 0.338 | 0.442 |
| 0.0142 | 0.0972 | 0.205\* | 0.342 | 0.442 |
| 0.0142 | 0.0987 | 0.208\* | 0.344 | 0.445 |
| 0.0143 | 0.0989 | 0.210\* | 0.349 | 0.448 |
| 0.0144 | 0.0989 | 0.218\* | 0.352 | 0.450 |
| 0.0145 | 0.104 | 0.219\* | 0.355 | 0.465\* |
| 山西北方铜业有限公司(17) | 0.0155 | 0.0990 | 0.218 | 0.343 | 0.438 |
| 0.0157 | 0.100 | 0.219 | 0.344 | 0.441 |
| 0.0158 | 0.102 | 0.221 | 0.348 | 0.446 |
| 0.0159 | 0.103 | 0.222 | 0.350 | 0.449 |
| 0.0160 | 0.103 | 0.223 | 0.351 | 0.451 |
| 0.0163 | 0.105 | 0.225 | 0.352 | 0.452 |
| 0.0163 | 0.106 | 0.227 | 0.353 | 0.453 |
| 0.0164 | 0.106 | 0.228 | 0.355 | 0.455 |
| 0.0166 | 0.107 | 0.229 | 0.356 | 0.456 |
| 0.0170 | 0.109 | 0.230 | 0.359 | 0.459 |
| 0.0172 | 0.111 | 0.233 | 0.362 | 0.460 |
| 湖南白银股份有限公司(18) | 0.0137 | 0.0972 | 0.207 | 0.330 | 0.434 |
| 0.0137 | 0.0973 | 0.208 | 0.336 | 0.438 |
| 0.0138 | 0.0979 | 0.210 | 0.339 | 0.441 |
| 0.0138 | 0.0989 | 0.210 | 0.339 | 0.441 |
| 0.0139 | 0.0991 | 0.211 | 0.339 | 0.445 |
| 0.0140 | 0.0995 | 0.213 | 0.341 | 0.446 |
| 0.0141 | 0.0995 | 0.215 | 0.342 | 0.452 |
| 0.0145 | 0.100 | 0.215 | 0.345 | 0.453 |
| 0.0149 | 0.100 | 0.217 | 0.347 | 0.456 |
| 0.0149 | 0.103 | 0.218 | 0.352 | 0.461 |
| 0.0149 | 0.104 | 0.219 | 0.356 | 0.468 |

## （二）一致性和离群值的检查

## 1.异常值判定

**（1） 对各实验室数据进行格拉布斯检验**

分别对每一家的每一个水平样进行格拉布斯检验，查表，n=11，a=0.05时临界值为2.355，a=0.01时舍临界值为2.564；根据国家标准GB/T6379.2-2004规定，检验统计量大于5%临界值时，为统计歧离值，仍参与后续计算，不需要舍弃，歧离值在表中用“\*”标出；检验统计量大于1%临界值时，为统计离群值，需要舍弃，异常值在表中用“\*\*”标出。

表2-3 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 格拉布斯检验最大值与最小值 | | 试样编号 | | | | | | | | | | | | |
| 6# | | 2# | | | 3# | | | 7# | | 5# | |
| Gmin | Gmax | Gmin | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | Gmax |
| 实验室 |  | 1.369 | 1.455 | 1.496 | 1.684 | 2.370 | | 1.233 | 1.365 | | 1.333 | 1.311 | 1.225 |
|  | 1.790 | 1.287 | 1.212 | 1.929 | 1.987 | | 1.448 | 1.370 | | 1.416 | 1.586 | 1.694 |
|  | 1.474 | 1.807 | 1.706 | 1.358 | 1.311 | | 2.090 | 1.582 | | 1.651 | 1.593 | 1.565 |
|  | 1.718 | 1.431 | 1.626 | 1.583 | 1.523 | | 1.128 | 1.572 | | 0.939 | 1.377 | 1.174 |
|  | 0.691 | 2.455 | 0.978 | 2.444 | 0.888 | | 2.796 | 1.385 | | 1.737 | 1.212 | 1.970 |
|  | 1.249 | 1.594 | 1.265 | 1.779 | 1.475 | | 1.567 | 1.469 | | 1.982 | 1.458 | 1.716 |
|  | 1.550 | 1.647 | 1.090 | 1.841 | 1.565 | | 1.153 | 1.446 | | 1.823 | 2.452 | 1.122 |
|  | 0.944 | 2.023 | 1.473 | 1.548 | 1.370 | | 2.176 | 2.252 | | 0.721 | 1.118 | 1.118 |
|  | 1.684 | 1.386 | 1.458 | 1.170 | 1.557 | | 1.667 | 1.785 | | 1.329 | 1.926 | 1.709 |
|  | 2.064 | 1.675 | 1.870 | 1.676 | 1.095 | | 2.474 | 1.779 | | 1.416 | 1.695 | 1.652 |
|  | 1.468 | 1.724 | 1.419 | 1.493 | 1.902 | | 1.253 | 1.698 | | 1.917 | 1.582 | 1.335 |
|  | 2.102 | 0.800 | 1.778 | 1.719 | 1.389 | | 1.815 | 1.951 | | 1.557 | 1.763 | 1.340 |
|  | 1.651 | 1.651 | 1.619 | 1.561 | 1.584 | | 1.548 | 1.448 | | 1.515 | 1.722 | 1.409 |
|  | 1.202 | 2.350 | 1.376 | 2.161 | 1.272 | | 1.319 | 1.592 | | 1.427 | 1.363 | 1.596 |
|  | 1.438 | 1.969 | 1.515 | 1.027 | 1.267 | | 1.927 | 1.909 | | 1.369 | 2.156 | 1.968 |
|  | 1.364 | 1.308 | 0.935 | 2.242 | 1.324 | | 1.742 | 1.222 | | 1.614 | 1.184 | 2.398 |
|  | 1.392 | 1.783 | 1.537 | 1.735 | 1.453 | | 1.661 | 1.557 | | 1.697 | 1.846 | 1.300 |
|  | 0.996 | 1.394 | 1.164 | 2.001 | 1.464 | | 1.464 | 1.688 | | 1.862 | 1.411 | 1.866 |
| G临界值：n=11，a=0.05时临界值为2.355，a=0.01时舍临界值为2.564 | | | | | | | | | | | | | |

结果表明，实验室1的水平3的最小值、实验室10的水平3的最大值、实验室16的水平5的最大值的数据，为歧离值，仍参与后续计算，不需要舍弃，在表中用“\*”标出；实验室5的水平3的最大值的数据，为统计离群值，需要舍弃，在表中用“\*\*”标出，对剩下数据进行格拉布斯检验，符合要求。

**（2）曼德尔 h-k 检验**

对各实验室提供的数据进行曼德尔 h、k 检验，检验结果分别见表 1-2、表 1-3。各实验室提供的精密度数据重复次数为11次，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=10时的C临界值，因此h，k统计量的临界值采用n-10，p=18。

表2-4 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 原子荧光光谱法的单元离散度（曼德尔检验h值） | | | | |
| w/% | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | -0.121 | -0.536 | -0.190 | -0.601 | -0.589 |
| 2 | -1.358 | -0.454 | -0.400 | -0.583 | -0.540 |
| 3 | 0.513 | 0.838 | -0.190 | 1.195 | 1.472 |
| 4 | -1.057 | -0.582 | 1.957 | 2.356 | 2.641 |
| 5 | 0.019 | 0.582 | 0.267 | 1.095 | -0.024 |
| 6 | 0.395 | 0.960 | 0.336 | -0.329 | -0.144 |
| 7 | -1.068 | -1.609 | 1.476 | 1.494 | 2.119 |
| 8 | 0.008 | -0.320 | -0.550 | -0.093 | -0.366 |
| 9 | 0.255 | 0.179 | 0.816 | -0.148 | -0.464 |
| 10 | 0.761 | 1.320 | 0.846 | 0.823 | -0.540 |
| 11 | -0.293 | -0.136 | 0.111 | -1.055 | -0.502 |
| 12 | 0.728 | -0.569 | -1.180 | -0.320 | 0.101 |
| 13 | -1.455 | 2.108 | -0.445 | -0.175 | -0.426 |
| 14 | 0.094 | -0.507 | -0.640 | -0.275 | -0.611 |
| 15 | 2.084 | -0.254 | -0.070 | -0.701 | -0.573 |
| 16 | -0.907 | -1.681 | -2.216 | -1.400 | -0.791 |
| 17 | 1.912 | 1.222 | 1.026 | -0.157 | -0.312 |
| 18 | -0.509 | -0.559 | -0.955 | -1.128 | -0.448 |
| h临界值：n-10，p=18，显著性水平为 1%时 h=2.36，显著性水平 5%时，h=1.88 | | | | | |

从表 2 可看出实验室 4（长沙矿冶）的水平3、4、实验室 7(紫金矿业)的水平5、实验室13(铜陵有色)的水平2、实验室15(大冶有色)的水平1、实验室17(北方铜业)的水平1测定结果为岐离值(用单星号\*标出)，予以保留。

表2-5曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 原子荧光光谱法的单元离散度（曼德尔检验k值） | | | | |
| w/% | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.964 | 0.816 | 0.433 | 1.126 | 0.775 |
| 2 | 0.590 | 0.506 | 0.582 | 1.043 | 0.936 |
| 3 | 0.941 | 1.536 | 1.337 | 1.390 | 1.984 |
| 4 | 0.461 | 1.304 | 1.509 | 1.368 | 1.542 |
| 5 | 0.750 | 0.711 | 0.564 | 0.804 | 0.463 |
| 6 | 0.383 | 0.747 | 0.718 | 0.842 | 0.735 |
| 7 | 0.852 | 0.742 | 0.201 | 0.606 | 0.378 |
| 8 | 1.224 | 1.182 | 2.052 | 1.333 | 1.099 |
| 9 | 1.774 | 1.457 | 0.903 | 0.976 | 0.980 |
| 10 | 0.680 | 1.373 | 0.815 | 0.662 | 0.514 |
| 11 | 0.967 | 1.114 | 1.096 | 1.097 | 1.221 |
| 12 | 1.939 | 0.251 | 0.738 | 0.640 | 0.475 |
| 13 | 0.659 | 1.021 | 0.929 | 0.357 | 0.785 |
| 14 | 0.920 | 0.624 | 0.702 | 0.657 | 0.623 |
| 15 | 0.746 | 0.460 | 0.626 | 1.290 | 0.715 |
| 16 | 0.883 | 1.073 | 1.424 | 1.258 | 1.132 |
| 17 | 0.972 | 1.190 | 0.876 | 0.771 | 0.859 |
| 18 | 0.911 | 0.697 | 0.746 | 0.968 | 1.275 |
| k临界值：  n-10，p=18、17、16时，显著性水平为 1%时 k=1.52，显著性水平 5%时，k=1.36 | | | | | |

结果表明：实验室3（中金岭南）的水平4、实验室4（长沙矿冶）的水平3、4、实验室9（北矿检测）、实验室10（江西铜业）的水平2、实验室16（山东中金岭南）的水平3为岐离值(用单星号\*标出)，予以保留;实验室3(中金岭南)的水平2、5、实验室8(防城港东途)的水平3、实验室9(北矿检测)的水平1、实验室12(中检黄埔)的水平1为离群值(用双星号\*\*标出)，予以舍弃。

**（3） 柯克伦检验**

各实验室提供的精密度数据重复次数为11次，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，因此C临界值采用n=6的临界值，经检验，所有数据均满足要求。

表 2-6 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 | 0.000531 | 0.00252 | 0.00238 | 0.00852 | 0.00631 |
| 2 | 0.000325 | 0.001560 | 0.00320 | 0.00790 | 0.00762 |
| 3 | 0.000518 |  | 0.00735 | 0.01052 |  |
| 4 | 0.000254 | 0.00402 | 0.00830 | 0.01035 | 0.01255 |
| 5 | 0.000413 | 0.00219 | 0.00310 | 0.00609 | 0.00377 |
| 6 | 0.000229 | 0.00228 | 0.00395 | 0.00970 | 0.00611 |
| 7 | 0.000469 | 0.00229 | 0.00110 | 0.00459 | 0.00308 |
| 8 | 0.000674 | 0.00364 |  | 0.01009 | 0.00894 |
| 9 |  | 0.00449 | 0.00496 | 0.00739 | 0.00798 |
| 10 | 0.000374 | 0.00423 | 0.00448 | 0.00501 | 0.00418 |
| 11 | 0.000533 | 0.00343 | 0.00602 | 0.00830 | 0.00994 |
| 12 |  | 0.00077 | 0.00406 | 0.00484 | 0.00387 |
| 13 | 0.000363 | 0.00314 | 0.00511 | 0.00270 | 0.00639 |
| 14 | 0.000507 | 0.00192 | 0.00386 | 0.00497 | 0.00507 |
| 15 | 0.000411 | 0.00142 | 0.00344 | 0.00976 | 0.00582 |
| 16 | 0.000486 | 0.00330 | 0.00783 | 0.00952 | 0.00921 |
| 17 | 0.000535 | 0.00367 | 0.00482 | 0.00584 | 0.00699 |
| 18 | 0.000502 | 0.00215 | 0.00410 | 0.00732 | 0.01038 |
| 标准偏差最大值smax | | 0.000674 | 0.00449 | 0.00830 | 0.010519 | 0.01255 |
| 标准偏差最大值实验室编号 | | 8 | 9 | 4 | 3 | 4 |
| 实验室数P | | 16 | 17 | 17 | 18 | 17 |
| 各实验室偏差平方和 ∑s2 | | 3.38E-06 | 1.48E-04 | 4.17E-04 | 1.08E-03 | 9.33E-04 |
| 统计量C | | 0.135 | 0.136 | 0.165 | 0.102 | 0.169 |
| 歧离值（Y/N） | | N | N | N | N | Y |
| 离群值（Y/N） | | N | N | N | N | N |
| 临界值C:  n=6，p=18，此时柯克伦检验 5%临界值为0.223，1%临界值为 0.189；  n=6，p=17，此时柯克伦检验 5%临界值为0.234，1%临界值为 0.198；  n=6，p=16，此时柯克伦检验 5%临界值为0.246，1%临界值为 0.208； | | | | | | |

## **（4） 实验室间格拉布斯检验**

## 将格拉布斯检验应用于单元平均值，表 2-7、表 2-8为相应检验结果。一个离群观测值检验结果各实验室结果，其中实验室4（长沙矿冶）的水平5为岐离值(用单星号\*标出)，予以保留;两个离群观测值检验，实验室4(长沙矿冶)、实验室7(紫金矿业)的水平5为离群值(用双星号\*\*标出)，予以舍弃，对剩下数据进行两个离群值观测情形的格拉布斯检验，符合要求。

表2-7 格拉布斯检验（一个离群值观测情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.0146 | 0.101 | 0.219 | 0.354 | 0.455 |
| 均值标准偏差S | 0.00088 | 0.0028 | 0.0062 | 0.010 | 0.016 |
| 均值最大值max | 0.0164 | 0.107 | 0.231 | 0.377 | 0.500 |
| 均值最大值min | 0.0134 | 0.097 | 0.205 | 0.340 | 0.443 |
| Gmax | 2.055 | 2.140 | 1.885 | 2.356 | 2.845 |
| Gmin | 0.764 | 0.876 | 0.864 | 0.874 | 0.853 |
| 实验室数P | 16 | 17 | 17 | 18 | 17 |
| 临界值G:  p=18，此时格拉布斯检验 5%临界值为2.932，1%临界值为 2.651；  p=17，此时格拉布斯检验 5%临界值为2.894，1%临界值为 2.620；  p=16，此时格拉布斯检验 5%临界值为2.852，1%临界值为2.585； | | | | | |

表2-8 格拉布斯检验（两个离群值观测情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Sp-1,p2 | 4.74152E-06 | 6.83455E-05 | 0.000372 | 0.000832 | 0.000219 |
| S1,22 | 8.71714E-06 | 8.04999E-05 | 0.000343 | 0.00134 | 0.00387 |
| S02 | 1.1675E-05 | 0.000124852 | 0.000612 | 0.00171 | 0.00411 |
| Gp-1,p | 0.406 | 0.547 | 0.608 | 0.487 | 0.053 |
| G1,2 | 0.747 | 0.645 | 0.561 | 0.786 | 0.941 |
| 临界值G:  p=18，此时格拉布斯检验 5%临界值为0.402，1%临界值为 0.320；  p=17，此时格拉布斯检验 5%临界值为0.382，1%临界值为 0.299；  p=16，此时格拉布斯检验 5%临界值为0.360，1%临界值为0.276。 | | | | | |

## （三） 精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表2-9。

## 表2-9 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 平均值 | 0.0146 | 0.1011 | 0.2190 | 0.354 | 0.449 |
| T1 | 2.566 | 18.908 | 40.729 | 70.025 | 74.115 |
| T2 | 0.0375 | 1.913 | 8.925 | 24.784 | 33.294 |
| T3 | 176 | 187 | 186 | 198 | 165 |
| T4 | 1936 | 2057 | 2036 | 2178 | 1815 |
| T5 | 3.37E-05 | 1.49E-03 | 4.16E-03 | 1.03E-02 | 7.65E-03 |
| sr2 | 2.13E-07 | 8.79E-06 | 2.47E-05 | 5.73E-05 | 5.20E-05 |
| sL2 | 7.56E-07 | 6.95E-06 | 3.60E-05 | 9.52E-05 | 9.91E-06 |
| sR2 | 9.70E-07 | 1.57E-05 | 6.08E-05 | 1.52E-04 | 6.19E-05 |
| sr | 0.000462 | 0.00296 | 0.00497 | 0.00757 | 0.00721 |
| sR | 0.000985 | 0.00397 | 0.00780 | 0.01235 | 0.00787 |
| r | 0.0013 | 0.0084 | 0.014 | 0.021 | 0.020 |
| R | 0.0028 | 0.0112 | 0.0221 | 0.0349 | 0.0223 |

# 数据及统计结果实验数据（方法二 原子吸收光谱法）

**（一）各实验室实验数据**

## 表2-10 数据及统计结果（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 6# | 7# | 8# | 9# | 10# | 12# |
| CCIC(1) | 0.0142 | 0.348 | 0.544 | 0.964 | 1.304 | 1.928 |
| 0.0147 | 0.351 | 0.553 | 0.973 | 1.317 | 1.943 |
| 0.0148 | 0.353 | 0.556 | 0.989 | 1.333 | 1.951 |
| 0.0149 | 0.354 | 0.557 | 0.991 | 1.341 | 1.953 |
| 0.0151 | 0.356 | 0.561 | 0.992 | 1.344 | 1.961 |
| 0.0153 | 0.357 | 0.566 | 0.993 | 1.353 | 1.975 |
| 0.0156 | 0.361 | 0.568 | 1.001 | 1.363 | 1.990 |
| 0.0157 | 0.363 | 0.571 | 1.008 | 1.373 | 1.993 |
| 0.0161 | 0.365 | 0.571 | 1.012 | 1.378 | 2.001 |
| 0.0162 | 0.366 | 0.573 | 1.012 | 1.382 | 2.004 |
| 0.0166 | 0.368 | 0.575 | 1.025 | 1.386 | 2.020 |
| 株洲冶炼集团股份有限公司（2） | 0.0151 | 0.347 | 0.534 | 0.964 | 1.306 | 1.926 |
| 0.0152 | 0.347 | 0.543 | 0.973 | 1.320 | 1.931 |
| 0.0155 | 0.353 | 0.552 | 0.983 | 1.325 | 1.931 |
| 0.0155 | 0.354 | 0.553 | 0.986 | 1.330 | 1.939 |
| 0.0160 | 0.355 | 0.557 | 0.994 | 1.330 | 1.939 |
| 0.0160 | 0.358 | 0.558 | 1.001 | 1.330 | 1.963 |
| 0.0161 | 0.359 | 0.559 | 1.008 | 1.333 | 1.966 |
| 0.0165 | 0.360 | 0.559 | 1.013 | 1.339 | 1.980 |
| 0.0165 | 0.368 | 0.563 | 1.018 | 1.349 | 1.989 |
| 0.0171 | 0.371 | 0.566 | 1.018 | 1.366 | 1.997 |
| 0.0172 | 0.371 | 0.570 | 1.034 | 1.383 | 2.013 |
| 深圳中金岭南有色金属股份有限公司（3） | 0.0140 | 0.329 | 0.561\*\* | 0.987 | 1.280\*\* | 1.850\*\* |
| 0.0142 | 0.338 | 0.569\*\* | 0.995 | 1.290\*\* | 1.860\*\* |
| 0.0143 | 0.339 | 0.570\*\* | 0.996 | 1.30\*\* | 1.870\*\* |
| 0.0144 | 0.341 | 0.575\*\* | 0.998 | 1.320\*\* | 1.90\*\* |
| 0.0145 | 0.347 | 0.581\*\* | 1.000 | 1.340\*\* | 1.920\*\* |
| 0.0146 | 0.349 | 0.583\*\* | 1.000 | 1.350\*\* | 1.930\*\* |
| 0.0147 | 0.352 | 0.585\*\* | 1.010 | 1.360\*\* | 1.940\*\* |
| 0.0148 | 0.356 | 0.587\*\* | 1.020 | 1.370\*\* | 1.950\*\* |
| 0.0149 | 0.359 | 0.588\*\* | 1.030 | 1.380\*\* | 1.980\*\* |
| 0.0151 | 0.360 | 0.590\*\* | 1.040 | 1.380\*\* | 1.990\*\* |
| 0.0152 | 0.367 | 0.591\*\* | 1.050 | 1.40\*\* | 2.00\*\* |
| 长沙矿冶院检测技术有限责任公司（4） | 0.0146 | 0.349 | 0.544 | 0.981 | 1.324 | 1.933 |
| 0.0147 | 0.353 | 0.553 | 0.985 | 1.334 | 1.963 |
| 0.0150 | 0.355 | 0.558 | 0.986 | 1.342 | 1.975 |
| 0.0153 | 0.358 | 0.561 | 0.995 | 1.351 | 1.983 |
| 0.0153 | 0.359 | 0.561 | 0.996 | 1.354 | 1.984 |
| 0.0155 | 0.361 | 0.562 | 1.003 | 1.368 | 1.986 |
| 0.0158 | 0.362 | 0.562 | 1.006 | 1.369 | 1.994 |
| 0.0160 | 0.362 | 0.564 | 1.011 | 1.371 | 1.996 |
| 0.0162 | 0.363 | 0.569 | 1.013 | 1.376 | 2.012 |
| 0.0166 | 0.364 | 0.572 | 1.014 | 1.382 | 2.014 |
| 0.0168 | 0.366 | 0.575 | 1.022 | 1.386 | 2.034 |
| 河南豫光金铅股份有限公司（5） | 0.0151\* | 0.347 | 0.544 | 0.988 | 1.310 | 1.937 |
| 0.0154\* | 0.355 | 0.559 | 0.989 | 1.316 | 1.951 |
| 0.0157\* | 0.356 | 0.562 | 0.990 | 1.334 | 1.951 |
| 0.0161\* | 0.356 | 0.563 | 0.994 | 1.335 | 1.963 |
| 0.0162\* | 0.359 | 0.563 | 0.996 | 1.341 | 1.963 |
| 0.0164\* | 0.360 | 0.564 | 0.998 | 1.351 | 1.965 |
| 0.0170\* | 0.361 | 0.567 | 0.998 | 1.354 | 1.980 |
| 0.0172\* | 0.363 | 0.568 | 1.001 | 1.363 | 1.980 |
| 0.0172\* | 0.365 | 0.571 | 1.001 | 1.365 | 1.995 |
| 0.0175\* | 0.367 | 0.573 | 1.003 | 1.373 | 2.003 |
| 0.0177\* | 0.368 | 0.574 | 1.005 | 1.386 | 2.005 |
| 广西中检检测技术服务有限公司(6) | 0.0148 | 0.353 | 0.546 | 0.973 | 1.307 | 1.944 |
| 0.0149 | 0.353 | 0.555 | 0.986 | 1.312 | 1.946 |
| 0.0149 | 0.354 | 0.558 | 0.987 | 1.337 | 1.965 |
| 0.0151 | 0.355 | 0.558 | 0.988 | 1.339 | 1.975 |
| 0.0152 | 0.355 | 0.564 | 0.997 | 1.342 | 1.981 |
| 0.0153 | 0.358 | 0.566 | 0.999 | 1.352 | 1.989 |
| 0.0155 | 0.362 | 0.568 | 1.003 | 1.362 | 1.996 |
| 0.0155 | 0.362 | 0.572 | 1.006 | 1.365 | 1.998 |
| 0.0162 | 0.366 | 0.576 | 1.011 | 1.368 | 2.005 |
| 0.0162 | 0.369 | 0.576 | 1.012 | 1.371 | 2.013 |
| 0.0167 | 0.371 | 0.577 | 1.035 | 1.378 | 2.015 |
| 紫金矿业集团股份有限公司（7） | 0.0142 | 0.356 | 0.535\*\* | 0.951 | 1.322 | 1.941 |
| 0.0144 | 0.359 | 0.558 | 0.959 | 1.329 | 1.944 |
| 0.0147 | 0.362 | 0.558 | 0.980 | 1.331 | 1.951 |
| 0.0151 | 0.362 | 0.559 | 0.982 | 1.340 | 1.960 |
| 0.0152 | 0.363 | 0.562 | 0.983 | 1.344 | 1.961 |
| 0.0152 | 0.363 | 0.565 | 0.985 | 1.346 | 1.962 |
| 0.0153 | 0.363 | 0.565 | 0.986 | 1.355 | 1.965 |
| 0.0158 | 0.363 | 0.566 | 0.989 | 1.356 | 1.965 |
| 0.0159 | 0.364 | 0.566 | 1.002 | 1.357 | 1.970 |
| 0.0160 | 0.367 | 0.567 | 1.006 | 1.364 | 1.971 |
| 0.0169 | 0.368 | 0.567 | 1.008 | 1.364 | 1.983 |
| 防城港市东途矿产检测有限公司(8) | 0.0150 | 0.350 | 0.540 | 0.980 | 1.320 | 1.930 |
| 0.0150 | 0.350 | 0.540 | 0.980 | 1.320 | 1.940 |
| 0.0150 | 0.350 | 0.540 | 0.990 | 1.330 | 1.940 |
| 0.0150 | 0.350 | 0.540 | 0.990 | 1.330 | 1.940 |
| 0.0150 | 0.360 | 0.550 | 0.990 | 1.340 | 1.940 |
| 0.0150 | 0.360 | 0.550 | 1.000 | 1.340 | 1.960 |
| 0.0150 | 0.360 | 0.550 | 1.000 | 1.340 | 1.960 |
| 0.0160 | 0.360 | 0.550 | 1.010 | 1.350 | 1.970 |
| 0.0160 | 0.360 | 0.570 | 1.010 | 1.360 | 1.970 |
| 0.0160 | 0.360 | 0.570 | 1.010 | 1.360 | 1.970 |
| 0.0160 | 0.360 | 0.570 | 1.010 | 1.380 | 1.980 |
| 北矿检测技术股份有限公司(9) | 0.0144\* | 0.346 | 0.553 | 0.987 | 1.359 | 1.976 |
| 0.0152 | 0.347 | 0.557 | 0.989 | 1.360 | 1.983 |
| 0.0158 | 0.348 | 0.557 | 0.998 | 1.365 | 1.983 |
| 0.0158 | 0.353 | 0.557 | 1.001 | 1.366 | 1.985 |
| 0.0159 | 0.354 | 0.561 | 1.003 | 1.368 | 1.991 |
| 0.0160 | 0.355 | 0.562 | 1.005 | 1.368 | 1.995 |
| 0.0162 | 0.356 | 0.563 | 1.010 | 1.371 | 1.997 |
| 0.0163 | 0.358 | 0.566 | 1.018 | 1.375 | 1.998 |
| 0.0164 | 0.359 | 0.568 | 1.020 | 1.379 | 2.001 |
| 0.0165 | 0.360 | 0.568 | 1.022 | 1.381 | 2.004 |
| 0.0167 | 0.365 | 0.571 | 1.024 | 1.382 | 2.008 |
| 江西铜业铅锌金属有限公司(10) | 0.0137\* | 0.366 | 0.562\* | 1.026 | 1.355 | 1.974 |
| 0.0138\* | 0.366 | 0.568\* | 1.029 | 1.364 | 1.988 |
| 0.0139\* | 0.366 | 0.570\* | 1.030 | 1.372 | 1.989 |
| 0.0139\* | 0.367 | 0.572\* | 1.031 | 1.374 | 1.993 |
| 0.0140\* | 0.367 | 0.573\* | 1.032 | 1.374 | 1.999 |
| 0.0140\* | 0.367 | 0.574\* | 1.033 | 1.376 | 2.001 |
| 0.0140\* | 0.367 | 0.575\* | 1.034 | 1.376 | 2.009 |
| 0.0141\* | 0.368 | 0.575\* | 1.034 | 1.378 | 2.012 |
| 0.0141\* | 0.368 | 0.576\* | 1.034 | 1.381 | 2.014 |
| 0.0141\* | 0.369 | 0.577\* | 1.035 | 1.382 | 2.024 |
| 0.0142\* | 0.369 | 0.583\*\* | 1.036 | 1.388 | 2.039 |
| 葫芦岛锌业股份有限公司(11) | 0.0138 | 0.336 | 0.540 | 0.973 | 1.263\* | 1.878 |
| 0.0139 | 0.341 | 0.546 | 0.980 | 1.287\* | 1.879 |
| 0.0141 | 0.342 | 0.549 | 0.988 | 1.289\* | 1.889 |
| 0.0142 | 0.344 | 0.551 | 0.992 | 1.304\* | 1.897 |
| 0.0142 | 0.346 | 0.552 | 0.996 | 1.315\* | 1.900 |
| 0.0144 | 0.348 | 0.553 | 0.998 | 1.326\* | 1.912 |
| 0.0145 | 0.351 | 0.557 | 1.008 | 1.327\* | 1.923 |
| 0.0148 | 0.352 | 0.562 | 1.012 | 1.338\* | 1.940 |
| 0.0151 | 0.358 | 0.566 | 1.018 | 1.341\* | 1.946 |
| 0.0152 | 0.359 | 0.571 | 1.027 | 1.347\* | 1.962 |
| 0.0153 | 0.360 | 0.575 | 1.043 | 1.385\* | 1.975 |
| 中国检验认证集团广东有限公司(12) | 0.0147\*\* | 0.361 | 0.568 | 1.014\*\* | 1.268\*\* | 1.848\*\* |
| 0.0152\*\* | 0.362 | 0.570 | 1.026\*\* | 1.279\*\* | 1.849\*\* |
| 0.0153\*\* | 0.363 | 0.571 | 1.040\*\* | 1.287\*\* | 1.862\*\* |
| 0.0155\*\* | 0.364 | 0.572 | 1.040\*\* | 1.289\*\* | 1.869\*\* |
| 0.0156\*\* | 0.371 | 0.574 | 1.043\*\* | 1.290\*\* | 1.877\*\* |
| 0.0156\*\* | 0.373 | 0.575 | 1.044\*\* | 1.292\*\* | 1.880\*\* |
| 0.0162\*\* | 0.373 | 0.577 | 1.048\*\* | 1.294\*\* | 1.881\*\* |
| 0.0165\*\* | 0.374 | 0.578 | 1.058\*\* | 1.295\*\* | 1.885\*\* |
| 0.0171\*\* | 0.380 | 0.578 | 1.060\*\* | 1.308\*\* | 1.905\*\* |
| 0.0174\*\* | 0.382 | 0.579 | 1.060\*\* | 1.315\*\* | 1.911\*\* |
| 0.0178\*\* | 0.386 | 0.580 | 1.062\*\* | 1.320\*\* | 1.920\*\* |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司(13) | 0.0134\* | 0.350 | 0.548 | 0.998 | 1.319 | 1.959 |
| 0.0135\* | 0.351 | 0.552 | 0.998 | 1.323 | 1.965 |
| 0.0136\* | 0.351 | 0.557 | 1.008 | 1.324 | 1.969 |
| 0.0136\* | 0.354 | 0.558 | 1.008 | 1.329 | 1.974 |
| 0.0136\* | 0.354 | 0.565 | 1.011 | 1.333 | 1.978 |
| 0.0138\* | 0.358 | 0.566 | 1.011 | 1.347 | 1.978 |
| 0.0138\* | 0.358 | 0.567 | 1.012 | 1.365 | 1.983 |
| 0.0140\* | 0.360 | 0.568 | 1.018 | 1.369 | 1.985 |
| 0.0143\* | 0.360 | 0.568 | 1.022 | 1.369 | 1.987 |
| 0.0148\* | 0.361 | 0.570 | 1.026 | 1.380 | 1.988 |
| 0.015\* | 0.365 | 0.571 | 1.028 | 1.382 | 1.991 |
| 国标(北京)检验认证有限公司(14) | 0.0151 | 0.351 | 0.522\*\* | 0.969 | 1.304 | 1.931 |
| 0.0153 | 0.353 | 0.523\*\* | 0.970 | 1.333 | 1.941 |
| 0.0154 | 0.359 | 0.532\*\* | 0.972 | 1.341 | 1.944 |
| 0.0155 | 0.359 | 0.534\*\* | 0.978 | 1.343 | 1.963 |
| 0.0157 | 0.359 | 0.542\*\* | 0.982 | 1.345 | 1.973 |
| 0.0157 | 0.359 | 0.543\*\* | 0.999 | 1.363 | 1.979 |
| 0.0159 | 0.360 | 0.556\*\* | 1.001 | 1.371 | 1.983 |
| 0.0161 | 0.363 | 0.560\*\* | 1.001 | 1.373 | 1.989 |
| 0.0162 | 0.366 | 0.562\*\* | 1.003 | 1.378 | 1.991 |
| 0.0162 | 0.367 | 0.567\*\* | 1.005 | 1.382 | 2.001 |
| 0.0162 | 0.369 | 0.572\*\* | 1.010 | 1.385 | 2.004 |
| 大冶有色设计研究院有限公司(15) | 0.0146 | 0.349 | 0.526\*\* | 0.973 | 1.321 | 1.938 |
| 0.0148 | 0.349 | 0.536\*\* | 0.979 | 1.338 | 1.954 |
| 0.0149 | 0.353 | 0.548\*\* | 0.986 | 1.339 | 1.963 |
| 0.0152 | 0.357 | 0.550\*\* | 0.996 | 1.342 | 1.968 |
| 0.0153 | 0.357 | 0.558\*\* | 0.996 | 1.354 | 1.971 |
| 0.0154 | 0.358 | 0.562\*\* | 0.999 | 1.356 | 1.972 |
| 0.0155 | 0.358 | 0.563\*\* | 1.006 | 1.358 | 1.981 |
| 0.0158 | 0.360 | 0.568\*\* | 1.008 | 1.365 | 1.984 |
| 0.0159 | 0.361 | 0.573\*\* | 1.020 | 1.366 | 1.987 |
| 0.0162 | 0.361 | 0.574\*\* | 1.021 | 1.374 | 2.006 |
| 0.0163 | 0.368 | 0.574\*\* | 1.038 | 1.392 | 2.012 |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司(16) | 0.0145 | 0.344 | 0.536 | 0.975 | 1.311 | 1.912 |
| 0.0148 | 0.348 | 0.541 | 0.979 | 1.325 | 1.955 |
| 0.0149 | 0.349 | 0.547 | 0.980 | 1.341 | 1.984 |
| 0.0150 | 0.355 | 0.549 | 0.985 | 1.332 | 1.967 |
| 0.0150 | 0.357 | 0.552 | 0.987 | 1.331 | 1.945 |
| 0.0156 | 0.360 | 0.554 | 0.989 | 1.339 | 1.933 |
| 0.0158 | 0.361 | 0.556 | 0.989 | 1.341 | 1.955 |
| 0.0160 | 0.365 | 0.556 | 0.990 | 1.342 | 1.945 |
| 0.0164 | 0.365 | 0.562 | 0.992 | 1.345 | 1.977 |
| 0.0165 | 0.368 | 0.564 | 0.995 | 1.335 | 1.965 |
| 0.0166 | 0.369 | 0.566 | 0.999 | 1.344 | 1.959 |
| 山西北方铜业有限公司(17) | 0.0144 | 0.362 | 0.541 | 0.961 | 1.305 | 1.919 |
| 0.0149 | 0.362 | 0.549 | 0.968 | 1.309 | 1.925 |
| 0.0150 | 0.367 | 0.558 | 0.976 | 1.314 | 1.932 |
| 0.0151 | 0.368 | 0.559 | 0.981 | 1.319 | 1.935 |
| 0.0156 | 0.369 | 0.559 | 0.987 | 1.320 | 1.944 |
| 0.0156 | 0.370 | 0.562 | 0.992 | 1.322 | 1.954 |
| 0.0157 | 0.371 | 0.562 | 0.995 | 1.324 | 1.956 |
| 0.0160 | 0.372 | 0.563 | 0.998 | 1.325 | 1.959 |
| 0.0160 | 0.374 | 0.564 | 1.008 | 1.346 | 1.962 |
| 0.0161 | 0.381 | 0.566 | 1.011 | 1.352 | 1.969 |
| 0.0165 | 0.384 | 0.572 | 1.016 | 1.367 | 1.987 |
| 湖南白银股份有限公司(18) | 0.0142 | 0.338\*\* | 0.541 | 0.967 | 1.287\* | 1.934\* |
| 0.0143 | 0.338\*\* | 0.541 | 0.968 | 1.321\* | 1.945\* |
| 0.0147 | 0.34\*\* | 0.542 | 0.979 | 1.325\* | 1.947\* |
| 0.0147 | 0.347\*\* | 0.549 | 0.980 | 1.341\* | 1.947\* |
| 0.0148 | 0.350\*\* | 0.549 | 0.982 | 1.356\* | 1.952\* |
| 0.0148 | 0.351\*\* | 0.552 | 0.989 | 1.364\* | 1.972\* |
| 0.0151 | 0.352\*\* | 0.553 | 0.990 | 1.364\* | 1.980\* |
| 0.0153 | 0.356\*\* | 0.563 | 0.992 | 1.368\* | 2.012\* |
| 0.0153 | 0.361\*\* | 0.567 | 1.008 | 1.394\* | 2.028\* |
| 0.0155 | 0.367\*\* | 0.569 | 1.028 | 1.398\* | 2.036\* |
| 0.0155 | 0.368\*\* | 0.571 | 1.031 | 1.402\* | 2.037\* |

## （二）一致性和离群值的检查

## 1.异常值判定

**（1） 对各实验室数据进行格拉布斯检验**

分别对每一家的每一个水平样进行格拉布斯检验，查表，n=11，a=0.05时临界值为2.355，a=0.01时舍临界值为2.564；根据国家标准GB/T6379.2-2004规定，检验统计量大于5%临界值时，为统计歧离值，仍参与后续计算，不需要舍弃，歧离值在表中用“\*”标出；检验统计量大于1%临界值时，为统计离群值，需要舍弃，异常值在表中用“\*\*”标出。

表2-11 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 格拉布斯检验最大值与最小值 | | 试样编号 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6# | | | 7# | | | 8# | | | 9# | | | 10# | | 12# | |
| Gmin | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | Gmax |
| 实验室 |  | 1.618 | 1.668 | 1.561 | | 1.452 | 2.364 | | 1.064 | 1.817 | | 1.608 | 1.775 | | 1.246 | 1.586 | 1.555 |
|  | 1.354 | 1.597 | 1.338 | | 1.466 | 2.134 | | 1.387 | 1.649 | | 1.623 | 1.453 | | 2.114 | 1.165 | 1.709 |
|  | 1.625 | 1.572 | 1.744 | | 1.600 | 1.923 | | 1.113 | 1.183 | | 1.865 | 1.558 | | 1.422 | 1.463 | 1.410 |
|  | 1.391 | 1.615 | 1.999 | | 1.309 | 2.075 | | 1.517 | 1.487 | | 1.548 | 1.766 | | 1.298 | 2.052 | 1.679 |
|  | 1.007 | 1.949 | 1.518 | | 1.915 | 1.968 | | 1.658 | 0.911 | | 2.019 | 1.041 | | 2.197 | 0.962 | 2.071 |
|  | 1.089 | 1.947 | 1.035 | | 1.698 | 1.904 | | 1.188 | 1.602 | | 2.115 | 1.761 | | 1.255 | 1.630 | 1.244 |
|  | 1.457 | 2.004 | 2.045 | | 1.603 | 2.787 | | 0.680 | 1.897 | | 1.318 | 1.677 | | 1.236 | 1.655 | 1.789 |
|  | 0.721 | 1.261 | 1.261 | | 0.721 | 0.945 | | 1.454 | 1.450 | | 1.069 | 1.229 | | 2.016 | 1.448 | 1.502 |
|  | 2.339 | 1.184 | 1.463 | | 1.755 | 1.590 | | 1.558 | 1.546 | | 1.314 | 1.420 | | 1.454 | 1.672 | 1.509 |
|  | 1.916 | 1.483 | 1.153 | | 1.565 | 2.078 | | 1.824 | 2.088 | | 1.290 | 2.192 | | 1.509 | 1.629 | 1.922 |
|  | 1.328 | 1.517 | 1.613 | | 1.407 | 1.527 | | 1.703 | 1.446 | | 1.908 | 1.695 | | 1.921 | 1.201 | 1.692 |
|  | 1.381 | 1.717 | 1.254 | | 1.668 | 1.670 | | 1.309 | 2.047 | | 1.122 | 1.729 | | 1.693 | 1.373 | 1.657 |
|  | 1.019 | 1.969 | 1.345 | | 1.738 | 1.904 | | 1.070 | 1.467 | | 1.521 | 1.232 | | 1.347 | 1.845 | 1.277 |
|  | 1.653 | 1.125 | 1.707 | | 1.543 | 1.392 | | 1.433 | 1.331 | | 1.267 | 2.077 | | 1.147 | 1.674 | 1.261 |
|  | 1.507 | 1.523 | 1.511 | | 1.921 | 1.971 | | 1.037 | 1.500 | | 1.862 | 1.737 | | 1.890 | 1.770 | 1.677 |
|  | 1.398 | 1.386 | 1.684 | | 1.266 | 1.816 | | 1.389 | 1.718 | | 1.642 | 2.387 | | 0.883 | 2.085 | 0.233 |
|  | 1.823 | 1.546 | 1.298 | | 1.908 | 2.219 | | 1.490 | 1.651 | | 1.451 | 1.170 | | 2.048 | 1.482 | 1.847 |
|  | 1.617 | 1.274 | 1.276 | | 1.531 | 1.164 | | 1.467 | 1.162 | | 1.791 | 1.941 | | 1.277 | 1.170 | 1.399 |
| G临界值：n=11，a=0.05时临界值为2.355，a=0.01时舍临界值为2.564 | | | | | | | | | | | | | | | | | |

结果表明，实验室9的水平1的最小值的数据，为歧离值，仍参与后续计算，不需要舍弃，在表中用“\*”标出；实验室7的水平3的最小值的数据，为统计离群值，需要舍弃，在表中用“\*\*”标出，对剩下数据进行格拉布斯检验，符合要求。

**（2）曼德尔 h-k 检验**

对各实验室提供的数据进行曼德尔 h、k 检验，检验结果分别见表 2-12、表 2-13。各实验室提供的精密度数据重复次数为11次，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=10时的C临界值，因此h，k统计量的临界值采用n-10，p=18。

表2-12 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 原子吸收光谱法的单元离散度（曼德尔检验h值） | | | | | |
| w/% | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1 | 0.068 | -0.093 | 0.209 | -0.413 | 0.370 | 0.393 |
| 2 | 1.043 | -0.079 | -0.668 | -0.223 | -0.430 | -0.049 |
| 3 | -1.034 | -1.595 | 2.212 | 0.574 | -0.141 | -1.219 |
| 4 | 0.406 | 0.050 | 0.058 | -0.104 | 0.777 | 0.865 |
| 5 | 1.666 | 0.122 | 0.350 | -0.395 | 0.144 | 0.313 |
| 6 | 0.211 | 0.136 | 0.436 | -0.193 | 0.168 | 0.721 |
| 7 | 0.004 | 0.593 | 0.223 | -1.180 | 0.046 | -0.052 |
| 8 | 0.042 | -0.408 | -1.144 | -0.354 | -0.141 | -0.274 |
| 9 | 0.848 | -0.679 | 0.079 | 0.282 | 1.351 | 1.008 |
| 10 | -1.932 | 1.309 | 1.400 | 1.929 | 1.577 | 1.376 |
| 11 | -1.191 | -1.595 | -0.581 | 0.033 | -1.357 | -1.490 |
| 12 | 1.069 | 2.009 | 1.584 | 2.767 | -2.756 | -2.751 |
| 13 | -1.984 | -0.379 | 0.155 | 0.657 | 0.203 | 0.508 |
| 14 | 0.601 | 0.236 | -1.761 | -0.829 | 0.585 | 0.332 |
| 15 | 0.159 | -0.250 | -0.473 | -0.045 | 0.522 | 0.444 |
| 16 | 0.315 | -0.107 | -1.003 | -1.008 | -0.553 | -0.284 |
| 17 | 0.289 | 1.881 | -0.224 | -0.812 | -0.960 | -0.451 |
| 18 | -0.581 | -1.151 | -0.852 | -0.687 | 0.595 | 0.609 |
| h临界值：n-10，p=18，显著性水平为 1%时 h=2.36，显著性水平 5%时，h=1.88 | | | | | | |

从表 2 可看出实验室 10（江西铜业）、实验室 13(铜陵有色)的水平1、实验室3(中金岭南)的水平3测定结果为岐离值(用单星号\*标出)，予以保留;实验室12(中检黄埔)的水平4、5、6为离群值(用双星号\*\*标出)，予以舍弃。

表2-13曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 原子吸收光谱法的单元离散度（曼德尔检验k值） | | | | | |
| w/% | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1 | 1.140 | 0.949 | 0.972 | 1.117 | 1.146 | 1.104 |
| 2 | 1.111 | 1.224 | 1.016 | 1.342 | 0.912 | 1.141 |
| 3 | 0.586 | 1.625 | 0.982 | 1.296 | 1.701 | 1.968 |
| 4 | 1.142 | 0.735 | 0.858 | 0.847 | 0.855 | 1.021 |
| 5 | 1.373 | 0.875 | 0.822 | 0.364 | 0.991 | 0.845 |
| 6 | 0.977 | 0.941 | 0.996 | 1.046 | 0.994 | 0.931 |
| 7 | 1.217 | 0.470 | 0.369 | 1.112 | 0.609 | 0.460 |
| 8 | 0.787 | 0.721 | 1.243 | 0.747 | 0.781 | 0.639 |
| 9 | 1.019 | 0.844 | 0.568 | 0.811 | 0.338 | 0.379 |
| 10 | 0.230 | 0.158 | 0.535 | 0.186 | 0.376 | 0.690 |
| 11 | 0.823 | 1.136 | 1.077 | 1.309 | 1.425 | 1.264 |
| 12 | 1.562 | 1.223 | 0.400 |  |  |  |
| 13 | 0.836 | 0.696 | 0.769 | 0.630 | 1.032 | 0.386 |
| 14 | 0.618 | 0.792 | 1.760 | 0.989 | 1.061 | 0.938 |
| 15 | 0.876 | 0.792 | 1.586 | 1.213 | 0.827 | 0.809 |
| 16 | 1.177 | 1.212 | 0.930 | 0.448 | 0.426 | 0.764 |
| 17 | 0.973 | 0.981 | 0.831 | 1.112 | 0.814 | 0.770 |
| 18 | 0.702 | 1.528 | 1.133 | 1.359 | 1.509 | 1.511 |
| k临界值：n-10，p=18，显著性水平为 1%时 k=1.52，显著性水平 5%时，k=1.36 | | | | | | |

结果表明：实验室5（河南豫光）的水平1、实验室11（葫芦岛锌业）的水平5、实验室18（湖南白银）的水平5、6为岐离值(用单星号\*标出)，予以保留;实验室3(中金岭南)的水平3、5、6、实验室12(中检黄埔)的水平1、实验室18(湖南白银)的水平2、实验室14(国标)、实验室15(大冶有色)的水平3为离群值(用双星号\*\*标出)，予以舍弃。

**（3） 柯克伦检验**

各实验室提供的精密度数据重复次数为11次，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，因此C临界值采用n=6的临界值。经过检验所有数据均符合要求。

表 2-14 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 | 水平6 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1 | 0.000731 | 0.006637 | 0.011959 | 0.017812 | 0.027147 | 0.029286 |
| 2 | 0.000712 | 0.008560 | 0.010226 | 0.021397 | 0.021588 | 0.030276 |
| 3 | 0.000375 | 0.011365 |  | 0.020666 |  |  |
| 4 | 0.000732 | 0.005140 | 0.008631 | 0.013509 | 0.020234 | 0.027072 |
| 5 | 0.000880 | 0.006117 | 0.008274 | 0.005801 | 0.023473 | 0.022416 |
| 6 | 0.000980 | 0.006671 | 0.009683 | 0.015316 | 0.024594 | 0.023740 |
| 7 | 0.000780 | 0.003289 | 0.009712 | 0.017733 | 0.014421 | 0.012197 |
| 8 | 0.000505 | 0.005045 | 0.012505 | 0.011909 | 0.018488 | 0.016949 |
| 9 | 0.000653 | 0.005904 | 0.005718 | 0.012938 | 0.008003 | 0.010058 |
| 10 | 0.000147 | 0.001104 | 0.005382 | 0.002960 | 0.008915 | 0.018302 |
| 11 | 0.000527 | 0.007948 | 0.010838 | 0.020870 | 0.033740 | 0.033526 |
| 12 |  | 0.008557 | 0.004027 |  |  |  |
| 13 | 0.000535 | 0.004865 | 0.007734 | 0.010041 | 0.024427 | 0.010251 |
| 14 | 0.000396 | 0.005538 |  | 0.015780 | 0.025123 | 0.024877 |
| 15 | 0.000561 | 0.005537 |  | 0.019339 | 0.019575 | 0.021466 |
| 16 | 0.000754 | 0.008475 | 0.009359 | 0.007143 | 0.010094 | 0.020279 |
| 17 | 0.000623 | 0.006862 | 0.008359 | 0.017732 | 0.019263 | 0.020426 |
| 18 | 0.000450 |  | 0.011403 | 0.021679 | 0.035730 | 0.040089 |
| 标准偏差最大值smax | | 0.000980 | 0.0114 | 0.0125 | 0.0217 | 0.0357 | 0.040 |
| 标准偏差最大值实验室编号 | | 6 | 3 | 8 | 18 | 18 | 18 |
| 实验室数P | | 17 | 17 | 15 | 17 | 16 | 16 |
| 各实验室偏差平方和 ∑s2 | | 6.95803E-06 | 0.000767 | 0.00128 | 0.00428 | 0.00796 | 0.00919 |
| 统计量C | | 0.138 | 0.168 | 0.122 | 0.110 | 0.160 | 0.175 |
| 歧离值（Y/N） | | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | | N | N | N | N | N | N |
| 临界值C:  n=16，p=17，此时柯克伦检验 5%临界值为0.234，1%临界值为 0.198；  n=16，p=16，此时柯克伦检验 5%临界值为0.246，1%临界值为 0.208；  n=16，p=15，此时柯克伦检验 5%临界值为0.259，1%临界值为 0.220。 | | | | | | | |

## **（4） 实验室间格拉布斯检验**

## 将格拉布斯检验应用于单元平均值，表 2-15、表 2-16为相应检验结果。一个离群观测值检验结果各实验室结果，其中实验室10（江西铜业）的水平3为岐离值(用单星号\*标出)，予以保留;

## 两个离群观测值检验结果个实验室单元标准偏差无异常值。

表2-15 格拉布斯检验（一个离群值观测情形）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均值 | 0.0153 | 0.359 | 0.561 | 1.000 | 1.349 | 1.970 |
| 均值标准偏差S | 0.00070 | 0.0063 | 0.0067 | 0.011 | 0.014 | 0.020 |
| 均值最大值max | 0.0165 | 0.372 | 0.575 | 1.032 | 1.375 | 2.004 |
| 均值最大值min | 0.0139 | 0.349 | 0.552 | 0.985 | 1.320 | 1.918 |
| Gmax | 1.740 | 1.966 | 1.998 | 2.806 | 1.816 | 1.656 |
| Gmin | 0.803 | 0.921 | 0.949 | 0.943 | 0.950 | 0.947 |
| 实验室数P | 17 | 17 | 15 | 17 | 16 | 16 |
| 临界值G:  p=17，此时格拉布斯检验 5%临界值为2.894，1%临界值为 2.620；  p=16，此时格拉布斯检验 5%临界值为2.852，1%临界值为2.585；  p=15，此时格拉布斯检验 5%临界值为2.806，1%临界值为 2.549。 | | | | | | |

表2-16 格拉布斯检验（两个离群值观测情形）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Sp-1,p2 | 5.41E-06 | 0.000296 | 0.000237 | 0.000766 | 0.00237 | 0.00433 |
| S1,22 | 3.75E-06 | 0.000369 | 0.000454 | 0.00175 | 0.00168 | 0.00234 |
| S02 | 7.74E-06 | 0.000621 | 0.000636 | 0.00223 | 0.00313 | 0.00577 |
| Gp-1,p | 0.699 | 0.477 | 0.373 | 0.343 | 0.758 | 0.750 |
| G1,2 | 0.485 | 0.595 | 0.714 | 0.783 | 0.538 | 0.406 |
| 临界值G:  p=17，此时格拉布斯检验 5%临界值为0.382，1%临界值为 0.299；  p=16，此时格拉布斯检验 5%临界值为0.360，1%临界值为0.276；  p=15，此时格拉布斯检验 5%临界值为0.336，1%临界值为 0.253。 | | | | | | |

## （三） 精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表2-17。

## 表2-17 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 平均值 | 0.0153 | 0.359 | 0.561 | 1.000 | 1.349 | 1.970 |
| T1 | 2.859 | 67.205 | 92.074 | 187.036 | 237.369 | 346.745 |
| T2 | 0.044 | 24.159 | 51.700 | 187.095 | 320.170 | 683.205 |
| T3 | 187 | 187 | 164 | 187 | 176 | 176 |
| T4 | 2057 | 2178 | 1794 | 2057 | 1936 | 1936 |
| T5 | 0.0000639 | 0.00766 | 0.0115 | 0.0432 | 0.0791 | 0.0924 |
| sr2 | 3.78E-07 | 4.53E-05 | 7.91E-05 | 2.56E-04 | 5.01E-04 | 5.85E-04 |
| sL2 | 4.47E-07 | 3.51E-05 | 3.57E-05 | 1.05E-04 | 1.51E-04 | 3.53E-04 |
| sR2 | 8.25E-07 | 8.05E-05 | 1.15E-04 | 3.61E-04 | 6.52E-04 | 9.38E-04 |
| sr | 0.000615 | 0.00673 | 0.00889 | 0.0160 | 0.0224 | 0.0242 |
| sR | 0.00091 | 0.00897 | 0.011 | 0.019 | 0.026 | 0.031 |
| r | 0.0017 | 0.019 | 0.025 | 0.045 | 0.063 | 0.068 |
| R | 0.0026 | 0.025 | 0.030 | 0.054 | 0.072 | 0.087 |

# 数据及统计结果实验数据（方法三 Na2EDTA 滴定法）

## 表2-18 数据及统计结果（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 13# | 14# | 15# | 17# |
| CCIC(1) | 2.184 | 3.000 | 5.638 | 9.451 |
| 2.211 | 3.020 | 5.645 | 9.460 |
| 2.252 | 3.038 | 5.657 | 9.466 |
| 2.165 | 3.051 | 5.696 | 9.467 |
| 2.176 | 3.054 | 5.700 | 9.477 |
| 2.198 | 3.075 | 5.712 | 9.494 |
| 2.219 | 3.077 | 5.722 | 9.504 |
| 2.180 | 3.086 | 5.723 | 9.523 |
| 2.201 | 3.115 | 5.723 | 9.545 |
| 2.162 | 3.115 | 5.735 | 9.565 |
| 2.211 | 3.119 | 5.801 | 9.595 |
| 株洲冶炼集团股份有限公司（2） | 2.148 | 3.032 | 5.637 | 9.448 |
| 2.148 | 3.032 | 5.640 | 9.460 |
| 2.158 | 3.086 | 5.643 | 9.465 |
| 2.166 | 3.089 | 5.683 | 9.468 |
| 2.168 | 3.092 | 5.686 | 9.478 |
| 2.183 | 3.101 | 5.718 | 9.511 |
| 2.185 | 3.109 | 5.744 | 9.520 |
| 2.213 | 3.110 | 5.793 | 9.526 |
| 2.217 | 3.112 | 5.793 | 9.534 |
| 2.248 | 3.112 | 5.795 | 9.540 |
| 2.249 | 3.122 | 5.798 | 9.602 |
| 深圳中金岭南有色金属股份有限公司（3） | 2.080 | 3.050 | 5.630 | 9.480 |
| 2.100 | 3.050 | 5.690 | 9.490 |
| 2.110 | 3.060 | 5.690 | 9.500 |
| 2.120 | 3.060 | 5.700 | 9.500 |
| 2.120 | 3.070 | 5.720 | 9.520 |
| 2.140 | 3.080 | 5.730 | 9.530 |
| 2.150 | 3.080 | 5.740 | 9.550 |
| 2.160 | 3.090 | 5.750 | 9.560 |
| 2.170 | 3.110 | 5.770 | 9.600 |
| 2.180 | 3.120 | 5.790 | 9.610 |
| 2.190 | 3.150 | 5.800 | 9.650 |
| 长沙矿冶院检测技术有限责任公司（4） | 2.119\* | 3.012 | 5.649 | 9.453 |
| 2.163 | 3.033 | 5.685 | 9.479 |
| 2.176 | 3.045 | 5.687 | 9.486 |
| 2.185 | 3.064 | 5.698 | 9.495 |
| 2.188 | 3.072 | 5.699 | 9.501 |
| 2.195 | 3.076 | 5.701 | 9.503 |
| 2.198 | 3.083 | 5.712 | 9.505 |
| 2.198 | 3.089 | 5.736 | 9.513 |
| 2.203 | 3.096 | 5.753 | 9.517 |
| 2.205 | 3.103 | 5.776 | 9.526 |
| 2.215 | 3.105 | 5.806 | 9.534 |
| 河南豫光金铅股份有限公司（5） | 2.098\*\* | 3.000\*\* | 5.565 | 9.398 |
| 2.108\*\* | 3.002\*\* | 5.650 | 9.446 |
| 2.144\*\* | 3.013\*\* | 5.670 | 9.456 |
| 2.156\*\* | 3.023\*\* | 5.674 | 9.486 |
| 2.198\*\* | 3.039\*\* | 5.698 | 9.492 |
| 2.203\*\* | 3.056\*\* | 5.700 | 9.513 |
| 2.221\*\* | 3.098\*\* | 5.703 | 9.523 |
| 2.221\*\* | 3.132\*\* | 5.717 | 9.563 |
| 2.236\*\* | 3.134\*\* | 5.735 | 9.565 |
| 2.237\*\* | 3.146\*\* | 5.743 | 9.570 |
| 2.256\*\* | 3.170\*\* | 5.802 | 9.651\* |
| 广西中检检测技术服务有限公司(6) | 2.138 | 3.045 | 5.634 | 9.478 |
| 2.159 | 3.050 | 5.674 | 9.486 |
| 2.159 | 3.052 | 5.688 | 9.488 |
| 2.163 | 3.054 | 5.700 | 9.497 |
| 2.166 | 3.066 | 5.706 | 9.498 |
| 2.168 | 3.068 | 5.731 | 9.512 |
| 2.168 | 3.068 | 5.731 | 9.536 |
| 2.180 | 3.090 | 5.748 | 9.555 |
| 2.183 | 3.112 | 5.752 | 9.557 |
| 2.183 | 3.114 | 5.756 | 9.582 |
| 2.186 | 3.118 | 5.760 | 9.608 |
| 紫金矿业集团股份有限公司（7） | 2.178 | 3.001 | 5.715 | 9.505 |
| 2.187 | 3.008 | 5.766 | 9.531 |
| 2.216 | 3.009 | 5.767 | 9.549 |
| 2.217 | 3.012 | 5.784 | 9.577 |
| 2.227 | 3.053 | 5.787 | 9.578 |
| 2.234 | 3.056 | 5.797 | 9.578 |
| 2.234 | 3.060 | 5.798 | 9.585 |
| 2.244 | 3.069 | 5.821 | 9.635 |
| 2.257 | 3.079 | 5.862 | 9.638 |
| 2.263 | 3.084 | 5.870 | 9.639 |
| 2.264 | 3.112 | 5.887 | 9.642 |
| 防城港市东途矿产检测有限公司(8) | 2.160 | 2.980 | 5.570 | 9.470 |
| 2.170 | 2.990 | 5.570 | 9.480 |
| 2.180 | 3.000 | 5.610 | 9.490 |
| 2.190 | 3.030 | 5.630 | 9.530 |
| 2.190 | 3.040 | 5.650 | 9.550 |
| 2.200 | 3.060 | 5.650 | 9.560 |
| 2.210 | 3.070 | 5.660 | 9.590 |
| 2.210 | 3.075 | 5.680 | 9.610 |
| 2.230 | 3.080 | 5.680 | 9.630 |
| 2.230 | 3.090 | 5.700 | 9.660 |
| 2.250 | 3.090 | 5.730 | 9.660 |
| 北矿检测技术股份有限公司(9) | 2.111 | 3.017 | 5.637 | 9.352 |
| 2.149 | 3.033 | 5.656 | 9.401 |
| 2.155 | 3.059 | 5.684 | 9.439 |
| 2.169 | 3.069 | 5.691 | 9.462 |
| 2.175 | 3.072 | 5.721 | 9.489 |
| 2.184 | 3.093 | 5.723 | 9.511 |
| 2.191 | 3.093 | 5.724 | 9.517 |
| 2.197 | 3.100 | 5.739 | 9.523 |
| 2.221 | 3.101 | 5.744 | 9.561 |
| 2.223 | 3.104 | 5.748 | 9.603 |
| 2.237 | 3.116 | 5.757 | 9.635 |
| 江西铜业铅锌金属有限公司(10) | 2.172 | 3.001 | 5.661 | 9.454 |
| 2.189 | 3.010 | 5.697 | 9.506 |
| 2.198 | 3.019 | 5.699 | 9.516 |
| 2.199 | 3.024 | 5.714 | 9.539 |
| 2.204 | 3.046 | 5.719 | 9.542 |
| 2.209 | 3.054 | 5.723 | 9.551 |
| 2.210 | 3.059 | 5.728 | 9.557 |
| 2.217 | 3.068 | 5.735 | 9.569 |
| 2.221 | 3.078 | 5.746 | 9.587 |
| 2.245 | 3.104 | 5.765 | 9.600 |
| 2.266 | 3.116 | 5.799 | 9.602 |
| 葫芦岛锌业股份有限公司(11) | 2.180 | 3.080 | 5.660 | 9.460 |
| 2.180 | 3.080 | 5.680 | 9.510 |
| 2.200 | 3.100 | 5.700 | 9.510 |
| 2.200 | 3.100 | 5.700 | 9.570 |
| 2.200 | 3.100 | 5.730 | 9.570 |
| 2.200 | 3.100 | 5.730 | 9.570 |
| 2.200 | 3.120 | 5.730 | 9.620 |
| 2.240 | 3.120 | 5.740 | 9.620 |
| 2.240 | 3.140 | 5.780 | 9.620 |
| 2.240 | 3.140 | 5.780 | 9.620 |
| 2.260 | 3.150 | 5.780 | 9.670 |
| 中国检验认证集团广东有限公司(12) | 2.283\*\* | 2.885 | 5.713\*\* | 9.475\*\* |
| 2.285\*\* | 2.888 | 5.732\*\* | 9.537\*\* |
| 2.304\*\* | 2.890 | 5.746\*\* | 9.581\*\* |
| 2.305\*\* | 2.901 | 5.754\*\* | 9.581\*\* |
| 2.326\*\* | 2.923 | 5.759\*\* | 9.593\*\* |
| 2.327\*\* | 2.940 | 5.778\*\* | 9.618\*\* |
| 2.329\*\* | 2.940 | 5.789\*\* | 9.644\*\* |
| 2.329\*\* | 2.940 | 5.801\*\* | 9.644\*\* |
| 2.365\*\* | 2.953 | 5.822\*\* | 9.678\*\* |
| 2.388\*\* | 2.974 | 5.826\*\* | 9.683\*\* |
| 2.393\*\* | 3.008 | 5.833\*\* | 9.710\*\* |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司(13) | 2.168 | 3.054 | 5.688 | 9.501 |
| 2.118 | 3.023 | 5.643 | 9.459 |
| 2.164 | 3.039 | 5.648 | 9.474 |
| 2.187 | 3.047 | 5.678 | 9.483 |
| 2.189 | 3.080 | 5.696 | 9.492 |
| 2.195 | 3.089 | 5.700 | 9.507 |
| 2.201 | 3.096 | 5.710 | 9.518 |
| 2.204 | 3.100 | 5.719 | 9.557 |
| 2.229 | 3.110 | 5.723 | 9.576 |
| 2.244 | 3.112 | 5.723 | 9.577 |
| 2.247 | 3.113 | 5.759 | 9.581 |
| 国标(北京)检验认证有限公司(14) | 2.162 | 2.999 | 5.638 | 9.467 |
| 2.169 | 3.006 | 5.642 | 9.492 |
| 2.172 | 3.010 | 5.657 | 9.494 |
| 2.176 | 3.010 | 5.658 | 9.495 |
| 2.179 | 3.011 | 5.659 | 9.499 |
| 2.182 | 3.014 | 5.696 | 9.502 |
| 2.186 | 3.016 | 5.712 | 9.544 |
| 2.192 | 3.021 | 5.722 | 9.545 |
| 2.194 | 3.036 | 5.735 | 9.559 |
| 2.219 | 3.051 | 5.743 | 9.561 |
| 2.231 | 3.075 | 5.744 | 9.594 |
| 大冶有色设计研究院有限公司(15) | 2.129 | 2.919\*\* | 5.608 | 9.453 |
| 2.133 | 3.012\*\* | 5.610 | 9.457 |
| 2.138 | 3.042\*\* | 5.626 | 9.527 |
| 2.143 | 3.047\*\* | 5.627 | 9.553 |
| 2.145 | 3.050\*\* | 5.651 | 9.587 |
| 2.164 | 3.058\*\* | 5.673 | 9.611 |
| 2.167 | 3.094\*\* | 5.679 | 9.611 |
| 2.182 | 3.103\*\* | 5.702 | 9.612 |
| 2.204 | 3.116\*\* | 5.747 | 9.621 |
| 2.207 | 3.145\*\* | 5.752 | 9.635 |
| 2.213 | 3.198\*\* | 5.778 | 9.643 |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司(16) | 2.146 | 3.033 | 5.604\*\* | 9.417\* |
| 2.152 | 3.051 | 5.609\*\* | 9.441\* |
| 2.176 | 3.054 | 5.611\*\* | 9.509\* |
| 2.184 | 3.071 | 5.616\*\* | 9.513\* |
| 2.188 | 3.077 | 5.639\*\* | 9.514\* |
| 2.204 | 3.081 | 5.682\*\* | 9.586\* |
| 2.214 | 3.095 | 5.710\*\* | 9.595\* |
| 2.217 | 3.104 | 5.741\*\* | 9.602\* |
| 2.237 | 3.108 | 5.754\*\* | 9.625\* |
| 2.249 | 3.112 | 5.824\*\* | 9.647\* |
| 2.301 | 3.201\* | 5.972\*\* | 9.683\* |
| 山西北方铜业有限公司(17) | 2.094 | 2.959\* | 5.499 | 9.408 |
| 2.104 | 2.977\* | 5.545 | 9.412 |
| 2.109 | 2.985\* | 5.552 | 9.426 |
| 2.113 | 2.990\* | 5.569 | 9.473 |
| 2.119 | 2.998\* | 5.571 | 9.489 |
| 2.120 | 3.004\* | 5.580 | 9.510 |
| 2.143 | 3.050\* | 5.630 | 9.532 |
| 2.162 | 3.050\* | 5.645 | 9.545 |
| 2.176 | 3.092\* | 5.645 | 9.545 |
| 2.206 | 3.107\* | 5.662 | 9.587 |
| 2.206 | 3.115\* | 5.710 | 9.603 |
| 湖南白银股份有限公司(18) | 2.104\*\* | 3.052 | 5.525 | 9.386 |
| 2.118\*\* | 3.095 | 5.590 | 9.395 |
| 2.134\*\* | 3.113 | 5.612 | 9.413 |
| 2.135\*\* | 3.124 | 5.613 | 9.423 |
| 2.136\*\* | 3.126 | 5.620 | 9.433 |
| 2.148\*\* | 3.146 | 5.638 | 9.490 |
| 2.202\*\* | 3.164 | 5.671 | 9.497 |
| 2.225\*\* | 3.165 | 5.672 | 9.554 |
| 2.226\*\* | 3.172 | 5.674 | 9.558 |
| 2.271\*\* | 3.189 | 5.713 | 9.593 |
| 2.279\*\* | 3.194 | 5.715 | 9.599 |

## （二）一致性和离群值的检查

## 1.异常值判定

**（1） 对各实验室数据进行格拉布斯检验**

分别对每一家的每一个水平样进行格拉布斯检验，查表，n=11，a=0.05时临界值为2.355，a=0.01时舍临界值为2.564；根据国家标准GB/T6379.2-2004规定，检验统计量大于5%临界值时，为统计歧离值，仍参与后续计算，不需要舍弃，歧离值在表中用“\*”标出；检验统计量大于1%临界值时，为统计离群值，需要舍弃，异常值在表中用“\*\*”标出。

表2-19 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 格拉布斯检验最大值与最小值 | | 试样编号 | | | | | | | | | | |
| 6# | | | 7# | | | 8# | | | 9# | |
| Gmin | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | | Gmax | Gmin | | Gmax |
| 实验室 |  | 0.462 | 0.554 | 1.716 | | 1.279 | 1.436 | | 2.071 | 0.971 | | 1.916 |
|  | 1.114 | 1.606 | 1.891 | | 1.011 | 1.255 | | 1.153 | 1.234 | | 2.115 |
|  | 1.655 | 1.474 | 1.061 | | 2.093 | 1.973 | | 1.443 | 1.165 | | 1.904 |
|  | 2.532 | 1.101 | 1.963 | | 1.146 | 1.530 | | 1.933 | 2.112 | | 1.446 |
|  | 1.167 | 1.753 | 0.520 | | 2.153 | 1.681 | | 2.274 | 1.070 | | 2.519 |
|  | 2.150 | 1.239 | 1.126 | | 1.518 | 2.063 | | 1.093 | 1.127 | | 1.862 |
|  | 1.796 | 1.222 | 1.310 | | 1.696 | 1.750 | | 1.598 | 1.740 | | 1.167 |
|  | 1.521 | 1.752 | 1.621 | | 1.084 | 1.546 | | 1.618 | 1.387 | | 1.348 |
|  | 1.950 | 1.466 | 1.945 | | 1.216 | 1.893 | | 1.165 | 1.755 | | 1.616 |
|  | 1.540 | 2.096 | 1.377 | | 1.690 | 1.780 | | 1.999 | 2.123 | | 1.236 |
|  | 1.202 | 1.736 | 1.325 | | 1.590 | 1.665 | | 1.266 | 1.867 | | 1.502 |
|  | 1.261 | 1.667 | 1.186 | | 1.978 | 1.603 | | 1.377 | 1.998 | | 1.402 |
|  | 0.722 | 1.383 | 0.758 | | 1.070 | 0.318 | | 1.768 | 0.435 | | 1.354 |
|  | 1.211 | 2.072 | 1.043 | | 2.310 | 1.283 | | 1.261 | 1.423 | | 1.809 |
|  | 1.179 | 1.504 | 2.076 | | 1.728 | 1.153 | | 1.665 | 1.778 | | 1.022 |
|  | 1.337 | 2.107 | 1.268 | | 2.487 | 0.891 | | 2.334 | 1.655 | | 1.479 |
|  | 1.162 | 1.601 | 1.271 | | 1.532 | 1.637 | | 1.758 | 1.400 | | 1.482 |
|  | 1.207 | 1.580 | 2.044 | | 1.255 | 2.046 | | 1.326 | 1.239 | | 1.412 |
| G临界值：n=11，a=0.05时临界值为2.355，a=0.01时舍临界值为2.564 | | | | | | | | | | | | |

结果表明，实验室4的水平1的最小值的数据、实验室5的水平4的最大值、实验室16的水平2的最大值的数据为歧离值，仍参与后续计算，不需要舍弃，在表中用“\*”标出。

**（2）曼德尔 h-k 检验**

对各实验室提供的数据进行曼德尔 h、k 检验，检验结果分别见表 2-20、表 2-21。各实验室提供的精密度数据重复次数为11次，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=10时的C临界值，因此h，k统计量的临界值采用n-10，p=18。

表2-20 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | Na2EDTA滴定法的单元离散度（曼德尔检验h值） | | | |
| w/% | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
|  | 0.029 | 0.082 | -0.012 | -0.877 |
|  | -0.140 | 0.601 | 0.336 | -0.864 |
|  | -1.389 | 0.439 | 0.493 | 0.234 |
|  | -0.224 | 0.140 | 0.281 | -0.965 |
|  | -0.151 | 0.215 | -0.198 | -0.586 |
|  | -0.650 | 0.264 | 0.238 | -0.250 |
|  | 0.832 | -0.354 | 2.144 | 1.406 |
|  | 0.164 | -0.433 | -1.229 | 0.837 |
|  | -0.297 | 0.306 | 0.129 | -1.013 |
|  | 0.409 | -0.278 | 0.446 | 0.317 |
|  | 0.431 | 1.091 | 0.493 | 1.113 |
|  | 3.302 | -3.088 | 1.555 | 2.126 |
|  | 0.00025 | 0.319 | -0.139 | -0.430 |
|  | -0.186 | -0.972 | -0.298 | -0.363 |
|  | -0.712 | 0.153 | -0.597 | 1.037 |
|  | 0.271 | 0.580 | 0.007 | 0.591 |
|  | -1.318 | -0.808 | -2.250 | -0.920 |
|  | -0.373 | 1.742 | -1.399 | -1.394 |
| h临界值：n-10，p=18，显著性水平为 1%时 h=2.36，显著性水平 5%时，h=1.88 | | | | |

从表 2-20 可看出：实验室 12（中检黄埔）水平1、实验室2、水平4测定结果为离群值(用双星号\*\*标出)，予以舍弃。

表2-21曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | Na2EDTA滴定法的单元离散度（曼德尔检验h值） | | | |
| w/% | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
|  | 0.761 | 0.988 | 0.846 | 0.813 |
|  | 1.064 | 0.771 | 1.217 | 0.789 |
|  | 1.007 | 0.788 | 0.906 | 0.950 |
|  | 0.757 | 0.744 | 0.825 | 0.391 |
|  | 1.550 | 1.581 | 1.091 | 1.210 |
|  | 0.406 | 0.687 | 0.727 | 0.747 |
|  | 0.816 | 0.918 | 0.935 | 0.809 |
|  | 0.788 | 1.011 | 0.921 | 1.192 |
|  | 1.057 | 0.779 | 0.714 | 1.441 |
|  | 0.741 | 0.932 | 0.665 | 0.756 |
|  | 0.780 | 0.597 | 0.745 | 1.070 |
|  |  | 0.967 |  |  |
|  | 1.076 | 0.803 | 0.620 | 0.767 |
|  | 0.602 | 0.564 | 0.758 | 0.674 |
|  | 0.897 | 1.824 | 1.098 | 1.164 |
|  | 1.289 | 1.113 | 2.078 | 1.457 |
|  | 1.161 | 1.384 | 1.131 | 1.162 |
|  | 1.799 | 1.070 | 1.026 | 1.379 |
| k临界值：  n-10，p=18，显著性水平为 1%时 k=1.52，显著性水平 5%时，k=1.36  n-10，p=17，显著性水平为 1%时 k=1.52，显著性水平 5%时，k=1.36 | | | | |

结果表明：实验室17（北方铜业）的水平2、实验室16（山东中金岭南）的水平4为岐离值(用单星号\*标出)，予以保留;实验室5(河南豫光）的水平1、2、实验室15(大冶有色)的水平2、实验室16(山东中金岭南)的水平3、实验室18(湖南白银)水平1为离群值(用双星号\*\*标出)，予以舍弃。

**（3） 柯克伦检验**

各实验室提供的精密度数据重复次数为11次，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，因此C临界值采用n=6的临界值，过检验所有数据均符合要求。

表 2-22 柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 各实验室测定结果标准偏差 | 1 | 0.00071 | 0.00158 | 0.00216 | 0.00224 |
| 2 | 0.00138 | 0.000962 | 0.00447 | 0.00211 |
| 3 | 0.00124 | 0.00101 | 0.00248 | 0.00307 |
| 4 | 0.00070 | 0.00089 | 0.00206 | 0.00052 |
| 5 |  |  | 0.00359 | 0.00497 |
| 6 | 0.00020 | 0.00076 | 0.00192 | 0.00283 |
| 7 | 0.00081 | 0.00136 | 0.00264 | 0.00222 |
| 8 | 0.00076 | 0.00165 | 0.00256 | 0.00483 |
| 9 | 0.00136 | 0.00098 | 0.00154 | 0.00705 |
| 10 | 0.00067 | 0.00141 | 0.00133 | 0.00194 |
| 11 | 0.00074 | 0.00058 | 0.00168 | 0.00389 |
| 12 |  | 0.00151 |  |  |
| 13 | 0.00141 | 0.00104 | 0.00116 | 0.00200 |
| 14 | 0.00044 | 0.00051 | 0.00174 | 0.00154 |
| 15 | 0.00098 |  | 0.00364 | 0.00460 |
| 16 | 0.00202 | 0.00200 |  | 0.00721 |
| 17 | 0.00164 | 0.00310 | 0.00386 | 0.00458 |
| 18 |  | 0.00185 | 0.00317 | 0.00645 |
| 标准偏差最大值smax | | 0.00202 | 0.00310 | 0.00447 | 0.00721 |
| 标准偏差最大值实验室编号 | | 16 | 17 | 2 | 16 |
| 实验室数P | | 15 | 16 | 16 | 17 |
| 各实验室偏差平方和 ∑s2 | | 0.0151 | 0.0212 | 0.0400 | 0.0621 |
| 统计量C | | 0.134 | 0.146 | 0.112 | 0.116 |
| 歧离值（Y/N） | | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | | N | N | N | N |
| 临界值C:  n=16，p=17，此时柯克伦检验 5%临界值为0.234，1%临界值为 0.198；  n=16，p=16，此时柯克伦检验 5%临界值为0.246，1%临界值为 0.208；  n=16，p=15，此时柯克伦检验 5%临界值为0.259，1%临界值为 0.220。 | | | | | |

## **（4） 实验室间格拉布斯检验**

## 将格拉布斯检验应用于单元平均值，表 2-23、表 2-24为相应检验结果。一个离群观测值检验结果各实验室结果，无结果异常；两个离群观测值检验结果，实验室单元标准偏差无异常值。

表2-23 格拉布斯检验（一个离群值观测情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 总平均值 | 2.187 | 3.064 | 5.701 | 9.532 |
| 均值标准偏差S | 0.0255 | 0.0459 | 0.0456 | 0.0321 |
| 均值最大值max | 2.229 | 3.140 | 5.805 | 9.587 |
| 均值最大值min | 2.138 | 2.931 | 5.601 | 9.486 |
| Gmax | 1.636 | 1.662 | 2.286 | 1.753 |
| Gmin | 0.948 | 0.919 | 0.957 | 0.986 |
| 实验室数P | 15 | 16 | 16 | 17 |
| 临界值G:  p=17，此时格拉布斯检验 5%临界值为2.894，1%临界值为 2.620；  p=16，此时格拉布斯检验 5%临界值为2.852，1%临界值为2.585；  p=15，此时格拉布斯检验 5%临界值为2.806，1%临界值为 2.549。 | | | | |

表2-24 格拉布斯检验（两个离群值观测情形）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| Sp-1,p2 | 0.00949 | 0.0224 | 0.0183 | 0.0103 |
| S1,22 | 0.00381 | 0.0102 | 0.0157 | 0.0125 |
| S02 | 0.00910 | 0.0316 | 0.0311 | 0.0160 |
| Gp-1,p | 1.044 | 0.708 | 0.588 | 0.641 |
| G1,2 | 0.419 | 0.324 | 0.502 | 0.778 |
| 临界值G:  p=17，此时格拉布斯检验 5%临界值为0.382，1%临界值为 0.299；  p=16，此时格拉布斯检验 5%临界值为0.360，1%临界值为0.276；  p=15，此时格拉布斯检验 5%临界值为0.336，1%临界值为 0.253。 | | | | |

## （三） 精密度计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表2-25。

## 表2-25 精密度计算

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 平均值 | 2.187 | 3.064 | 5.701 | 9.532 |
| T1 | 360.94 | 539.20 | 1003.33 | 1782.39 |
| T2 | 789.64 | 1652.29 | 5720.09 | 16989.10 |
| T3 | 165 | 176 | 176 | 187 |
| T4 | 1815 | 1936 | 1936 | 2057 |
| T5 | 0.151 | 0.212 | 0.397 | 0.611 |
| sr2 | 0.00100 | 0.00132 | 0.00248 | 0.00359 |
| sL2 | 0.00056 | 0.00199 | 0.00184 | 0.00068 |
| sR2 | 0.00156 | 0.00331 | 0.00432 | 0.00427 |
| sr | 0.0317 | 0.0363 | 0.0498 | 0.0600 |
| sR | 0.040 | 0.058 | 0.066 | 0.065 |
| r | 0.10 | 0.12 | 0.16 | 0.17 |
| R | 0.15 | 0.17 | 0.20 | 0.19 |

1. **重复性和和再现性调整**

表2-28 重复性调整

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法一 | wBi/% | | 0.015 | 0.10 | 0.22 | 0.35 | 0.45 |  |
| r/% | 调整前 | 0.0013 | 0.008 | 0.014 | 0.021 | 0.020 |  |
| 调整后 | 0.001 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.03 |  |
| 方法二 | wBi/% | | 0.015 | 0.36 | 0.56 | 1.00 | 1.35 | 1.97 |
| r/% | 调整前 | 0.0017 | 0.019 | 0.025 | 0.045 | 0.063 | 0.068 |
|  | 调整后 | 0.002 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.06 | 0.08 |
| 方法三 | wBi/% | | 2.19 | 3.06 | 5.70 | 9.53 |  |  |
| r/% | 调整前 | 0.089 | 0.10 | 0.14 | 0.17 |  |  |
|  | 调整后 | 0.10 | 0.12 | 0.15 | 0.19 |  |  |

表2-29 再现性调整

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方法一 | wBi/% | | 0.015 | 0.10 | 0.22 | 0.35 | 0.45 |  |
| R/% | 调整前 | 0.0028 | 0.011 | 0.022 | 0.035 | 0.022 |  |
| 调整后 | 0.003 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |  |
| 方法二 | wBi/% | | 0.015 | 0.36 | 0.56 | 1.00 | 1.35 | 1.97 |
| R% | 调整前 | 0.0026 | 0.025 | 0.030 | 0.054 | 0.072 | 0.087 |
|  | 调整后 | 0.003 | 0.03 | 0.04 | 0.06 | 0.08 | 0.12 |
| 方法三 | wBi/% | | 2.19 | 3.06 | 5.70 | 9.53 |  |  |
| R/% | 调整前 | 0.15 | 0.17 | 0.20 | 0.19 |  |  |
|  | 调整后 | 0.15 | 0.17 | 0.20 | 0.25 |  |  |