

行业标准

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第 2 部分：钼含量的测定

硫氰酸盐分光光度法

编
制
说
明

湖南柿竹园有色金属有限责任公司

二〇二四年七月

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第 2 部分 钼含量的测定硫氰酸盐分光光度法

一、工作简况

1.1 任务来源

根据国家标准化管理委员会、工业和信息化部及中国有色金属工业协会下达的有关标准制修订计划的文件精神，2024 年 4 月 25 日全国有色金属标准化技术委员会在湖南长沙召开《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 1 部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》等 26 项国家及行业标准任务落实会，会议上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（有色协科字【2024】17 号）。《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 2 部分 钼含量的测定硫氰酸盐分光光度法》由湖南柿竹园有色金属有限责任公司负责起草。项目计划编号：2024-012-T/CNIA，项目周期 18 个月，项目计划完成时间为 2025 年。

1.2 立项目的和意义

钨、钼、铋、锡金属矿产属于国家战略性矿产，目前钨、钼、铋、锡金属的高品位矿源越来越少，低品位复杂共伴生矿的综合利用越来越受到国家的重视。《“十四五”原材料工业发展规划》明确指出“高效集约利用低品位矿，鼓励综合利用复杂共伴生矿”，有色金属行业要“推动低品位复杂矿石高效分选及预选”。我国钨钼铋锡共伴生矿有较多分布。湖南柿竹园钨钼铋锡矿床以钨、钼、铋为主矿种，钨、铋、萤石规模巨大；甘肃小柳沟钨钼矿区钼铋或钨钼铋相对富集；广西珊瑚钨锡矿属石英脉钨锡多金属矿床；广东云浮大金山矿区有 16 个以上钨锡工业矿体；云南个旧共伴生矿有 18 种有用矿产；云南都龙锡矿区除锡、铜、钨、铅、铟外，同时还伴生有 20 余种有用元素；在新疆沙琅、陕西镇安、新疆祖鲁洪等地亦有钨锡铋的重要矿床。目前湖南柿竹园有色金属有限责任公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、湖南省黄沙坪铅锌矿等企业已对钨钼铋锡多金属伴生矿展开大规模综合利用。

生产和贸易都需要准确测定钨钼铋锡多金属矿中的元素/化合物，用以金属平衡、质量监控或贸易结算。目前钨钼铋锡多金属矿的分析标准方法尚处于空白，也没有其他适用的标准方法，因此建立符合钨钼铋锡多金属矿特点的标准方法，在规范生产方、使用方和第三方检测机构的分析行为，促进技术进步，完善我国有色金属标准体系方面具有重大意义。相关标准的制定也符合《“十四五”原材料工业发展规划》的要求，其明确指出“推动钢铁、有色金属、建材等行业开展质量分级评价，加强与产品标准、计量、检测技术的有效衔接”。相关标准的制定还可配套国家重点研发项目《战略性矿产选冶分析测试技术和标准体系研究与应用》，符合《2023 年全国标准化工作要点》中“建立重大科技计划项目与标准化工作联动机制”的要求。

钨钼铋锡多金属矿综合利用可用来生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。钨含量是反映多金属矿价值的元素之一，在生产环节和贸易环节备受关注。钨钼铋锡多金属矿中钨矿物主要为白钨矿，其次为黑钨矿，微量辉钨矿。目前钨的检测方法主要有分光光度法、重量法、ICP-OES 法和 ICP-MS 法，结合多金属矿中钨矿物的矿物特点、钨的含量水平、共存元素等因素，钨钼铋锡多金属矿单一钨元素含量的测定采用分光光度法。本标准的研究和建立有助于提升生产工艺质量控制水平，减少因分析差异造成的贸易纠纷，

推动相关行业高质量发展。

1.3 主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

1.3.1 主要参加单位情况

本文件起草单位：湖南柿竹园有色金属有限责任公司、北矿检测技术股份有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、大冶有色设计研究院有限公司。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司是一个具有悠久历史的矿山企业，于1986年由原冶金部直管的东波有色金属与柿竹园有色多金属矿合并组建。是一家集采矿、选矿、资源综合利用、冶炼加工、铋系新型材料研发于一体的大型国有矿山企业。为世界五百强企业中国五矿集团股份有限公司核心骨干子企业，是中钨高新材料股份有限公司直管企业。公司大力开展科技创新，取得了一大批国内外领先的采矿、选矿技术成果。以“崩落法”采矿工艺和独创的“柿竹园选矿法”，极大地提升了采矿和选矿回收率及资源综合利用率。公司获得中国有色金属工业科学技术进步奖一等奖3次，国家科技进步奖二等奖2次，省部级科技成果43项。公司现有专利67项，其中发明专利32项，参与制定国家标准10项和行业标准21项。近年来，公司荣获了“全国五一劳动奖状”“全国有色金属行业先进集体”“国家级绿色矿山”“湖南省文明单位”等荣誉称号，被认定为“高新技术企业”“国家企业技术中心”“院士工作站”。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司在标准制定过程中，负责提出标准制定试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准讨论会、预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助有色标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

北矿检测技术股份有限公司、洛阳栾川钼业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、为一验单位。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、大冶有色设计研究院有限公司为二验单位。

1.3.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 本标准主要起草人及工作职责

起草人	工作职责
张碧兰、	负责标准起草的组织协调、试验方案的确定和开展试验，以及各类报告、文本、材料的撰写工作。
	参与标准试验一验的验证工作，对该方法的试验条件、加标回收、验证样品精密度等内容提供实验数据。
	参与标准试验二验的验证工作，提供该方法验证样品的精密度数据

1.4 主要工作过程

1.4.1 立项阶段

2022年10月，湖南柿竹园有色金属有限责任公司向全国有色金属标准化技术委员会重

金属分标委(SAC/TC243/SC1)提交了团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第2部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》标准制定的项目建议书、标准草案和立项报告等材料，经全体委员论证同意立项。随后由秘书处组织全体委员投票，投票通过后转报给工业和信息化部科技司，并挂网向社会公开征求意见。

1.4.2 起草阶段

全国有色标准化技术委员会于2024年4月25日在全国有色金属标准化技术委员会在湖南长沙召开《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第1部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》等26项国家及行业标准任务落实会，会议确定了一验单位和二验单位。

接到标准制定任务后，湖南柿竹园有色金属有限责任公司组织成立了有色金属协会标准起草小组。明确了标准的进度安排、任务分工、确定了编制标准的工作计划及技术路线。

2024年5月由主起草单位将样品和试验报告发给一验和二验单位，随即开展验证工作。

2024年7月，各验证单位陆续完成验证实验并返回验证报告及反馈意见。在验证过程中，各验证单位提出意见如下：

洛阳栾川钼业集团股份有限公司：

1. 碱熔法、碳酸钠-过氧化钠碱熔均可将试料分解完全，但溶解时间过长，样品浸取时底部会有长底现象，与起草单位沟通及结合本单位平时钼矿石熔样，更改为碳酸钠-过氧化钠碱熔法 700 度熔融 5min 溶解试料。

2. 建议起草单位在表格中增加标准偏差这一栏

赣州冶研所检测技术服务有限公司

1.5#样品测定值超过方法检测上限0.20%，建议可适当提高钼含量的检测上限。

2.熔融温度和时间以及所用的熔剂是否可与第一部分《钨含量的测定》保持一致。

昆明冶金研究院有限公司

1.当样品不含Pb或Pb含量低时熔剂不要选择 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{O}_2$ 混合熔剂具有很强的分解作用能将样品完全分解，但滤液中残余的碳酸根离子加入酸后产生大量的气泡，摇匀时容易引起液体飞溅。

2.经多次试验加入4mL50g/L的硫脲，溶液有沉淀析出；建议将硫脲浓度增加至100g/L或将加入量增至8mL。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司和大冶有色设计研究院有限公司无意见。

3. 征求意见阶段

4. 审查阶段

5. 报批阶段

二、标准编制原则

(一) 符合性

标准格式严格按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》等文件的要求编写，并按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测试方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行试验数据的统计及重复性线和再现性限的计算。

（二）适用性和先进性

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）主要试验和验证情况分析

1 实验条件的选择

1.1 溶样方式的选择

称取 1#和 2#试样 0.50g 分别采用酸溶、过氧化钠碱熔、碳酸钠-过氧化钠碱熔三种方式溶样，然后按试验方法进行分析。实验结果见表 2。

表 2 不同溶样方式样品的溶解情况

溶样方式	酸溶	过氧化钠碱熔	碳酸钠-过氧化钠碱熔
1#	试料溶解完全，试液略显浑浊不清亮	700℃熔融状态后约 15min 试料熔解完全	750℃熔融状态后约 10min 试料熔解完全
2#	试料溶解不完全有少量不溶渣	700℃熔融状态后约 15min 试料熔解完全	750℃熔融状态后约 10min 试料熔解完全

从表 2 可以看出酸溶法不能完全溶解试料，碱熔法可将试料分解完全，后期综合考虑采用碳酸钠-过氧化钠碱熔法溶解试料。

1.2 溶样坩埚的选择

称取 1#、2#、3#、4#和 5#试样及标准物质（CMA T61030 推荐值 M_0 为 0.079）0.50g 分别采用高铝坩埚和铁坩埚然后按试验方法进行分析。实验结果见表 3。

表 3 不同坩埚结果情况

试样编号	高铝坩埚	铁坩埚
1#	0.015	0.014
2#	0.050	0.050

3#	0.104	0.103
4#	0.159	0.161
5#	0.238	0.239
CMA T61030	0.080	0.079

从表 3 可以看出选用高铝坩埚或铁坩埚对结果完全没有影响。

1.3 方法空白试验及检出限和检测下限

分别用铁坩埚和高铝坩埚进行了 11 次空白试验,于坩埚中各加入 2g 无水碳酸钠、3g 过氧化钠,按分析步骤进行操作测定,以试剂空白为参比,按最大称样量计算其 SD,以 3 倍标准偏差作为本方法的检出限,5 倍标准偏差作为本方法的检测下限,结果见表 2。

表 2 方法空白试验

坩埚品种	吸光度	平均值/%	SD	检出限/%	测定下限/%
铁坩埚	0.017, 0.024, 0.022, 0.014, 0.019, 0.017, 0.020, 0.010, 0.019, 0.017, 0.019	0.0015	0.00055	0.00165	0.00275
高铝坩埚	0.010, 0.008, 0.005, 0.007, 0.006, 0.009, 0.007, 0.006, 0.005, 0.009, 0.008	0.00003	0.00024	0.00009	0.0012

从表 2 可看出,铁坩埚与高铝坩埚空白平均值均小于 0.0050%,5 倍 SD 均能满足方法检测下限 0.0050%,考虑铁坩埚的经济性及实用性,在方法中选用铁坩埚。

1.4 测定波长的选择

移取 2.00mL 钼标准溶液(10 μ g/mL)于一组 50mL 容量瓶中,按实验方法操作,在波长 440~480nm 范围内分别测定的其吸光度。结果见表 3。

表 3 不同波长下样品的吸光度

波长/nm	440	450	455	460	465	470	480
吸光度 A	0.134	0.144	0.146	0.148	0.145	0.136	0.122

由表 3 可以看出在波长 455~465nm 范围内吸光度较高较稳定,结合相关文献考虑本方法

选择 460nm 为测定波长。

1.5 试剂用量的选择

1.5.1 乙二胺四乙酸二钠盐加入量的影响

称取 2#试样 0.5g 分别加入 0g、0.5g、1g、1.5g、2g 乙二胺四乙酸二钠盐，进行测定，结果见表 4。

表 4 不同乙二胺四乙酸二钠盐用量下样品的吸光度

乙二胺四乙酸二钠盐 加入量/g	0	0.5	1	1.5	2
吸光度 A	0.306	0.373	0.264	0.261	0.263

从表 4 中可以看出，加入 1g 以上乙二胺四乙酸二钠盐，吸光度结果稳定，因此本方法选择加入 1g 乙二胺四乙酸二钠盐。

1.5.2 硫酸-硫酸铜用量的影响

移取 5.00mL 钼标准溶液 ($10\mu\text{g/mL}$) 于一组 50mL 容量瓶中，按实验方法操作，改变硫酸-硫酸铜溶液的用量，显色后测其吸光度，结果见表 5。

表 5 不同硫酸-硫酸铜用量下样品的吸光度

硫酸-硫酸铜溶液 加入量/mL	2.0	5.0	8.0	10.0	13.0	15.0
吸光度 A	0.301	0.342	0.364	0.366	0.363	0.364

表 5 的结果表明，硫酸-硫酸铜用量小于等于 5mL 时，络合物发色不完全；硫酸-硫酸铜用量大于 8mL 时，络合物显色完全，吸光度无显著变化。因此，本方法选择硫酸-硫酸铜溶液的加入量为 10mL 进行实验。

1.5.3 柠檬酸用量的影响

移取 5.00mL 钼标准溶液 ($10\mu\text{g/mL}$) 于一组 50mL 容量瓶中，按实验方法操作，改变柠檬酸溶液的用量，显色后测其吸光度，结果见表 6。

表 6 不同柠檬酸用量下样品的吸光度

柠檬酸溶液 加入量/mL	2.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
吸光度 A	0.397	0.370	0.366	0.363	0.364	0.365

表 6 的结果表明，柠檬酸用量小于 4mL 时，钨的干扰不能完全消除，吸光度变高；柠檬酸用量大于 5mL 时，吸光度无显著变化。因此，本方法选择柠檬酸溶液的加入量为 6mL 进行实验。

1.5.4 硫脲用量的影响

移取 5.00mL 钼标准溶液 ($10\mu\text{g/mL}$) 于一组 50mL 容量瓶中，按实验方法操作，改变硫脲溶液的用量，显色后测其吸光度，结果见表 7。

表 7 不同硫脲浓度下样品的吸光度

硫脲加入量/mL	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
吸光度 A	0.298	0.339	0.365	0.366	0.364	0.365

表 7 的结果表明, 硫脲加入量大于 3.0mL 时, 测量结果基本保持稳定, 因此我们选择加入 4.0mL 硫脲进行实验。

1.5.5 硫氰酸钾用量的影响

移取 5.00mL 钼标准溶液 ($10\mu\text{g/mL}$) 于一组 50mL 容量瓶中, 按实验方法操作, 改变硫氰酸钾溶液的用量, 显色后测其吸光度, 结果见表 8。

表 8 不同硫氰酸钾浓度下样品的吸光度

硫氰酸钾加入量/mL	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
吸光度 A	0.243	0.305	0.362	0.365	0.364	0.366

表 8 的结果表明, 吸光度随着硫氰酸钾加入量的增大而增大。当硫氰酸钾用量小于 1.5mL 时, 络合物发色不完全; 当硫氰酸钾用量为 2~3mL 时, 络合物发色完全, 且吸光度比较稳定, 因此我们选择加入 2.0mL 硫氰酸钾进行实验。

1.6 显色时间的选择

移取钼标准溶液 ($10\mu\text{g/mL}$) 5.00mL 于 50mL 容量瓶中, 按测定步骤进行操作, 以试剂空白作为参比, 吸光度结果见表 9。

表 9 显色时间试验

显色时间	5min	10min	15min	20min	30min	60min
吸光度	0.301	0.339	0.364	0.365	0.366	0.364

从表 9 可以看出, 显色时间 15min 后, 吸光度基本不变, 显色时间在 20 min ~60 min 之间时吸光度值平稳, 吸光度基本不变。因此, 本方法选择显色时间 20 min~60 min 之内。

2 共存离子的干扰

2.1 单一共存离子对钼测定的影响

移取 2.00mL 钼标准溶液 ($10\mu\text{g/mL}$) 于一组 50mL 容量瓶中, 在其中加入不同的杂质离子后, 按实验方法操作, 测定杂质离子存在时样品的吸光度, 结果见表 10。

表 10 共存离子的干扰

加入杂质	加入量/ μg	A	加入杂质	加入量/ μg	A
W	2400	0.150	Pb	50	0.148
Bi	50	0.151	Zn	50	0.149
Sn	1000	0.149	Cu	50	0.146
Fe	50	0.147	Sb	50	0.147
Mn	50	0.146	Ag	50	0.149

从表 10 可知, 对以上十种杂质分别单独存在的情况下, 在其含量不超过表内含量时均不会对钼的测定产生干扰。

2.2 多种离子共存时, 对钼量测定的影响

根据钨钼铋锡精矿的杂质元素的特点，按下表分别在高铝坩埚中加入杂质元素，浸取液中分别加入钼标准溶液（10 μg/mL）2.00mL、8.00mL，按分析步骤进行操作测定，以试剂空白为参比，测定结果见下表 11。

表 11 多元素共存干扰

编号	加入杂质元素量/μg	钼含量/μg	吸光度
1	无	20.00	0.147
2	Bi: 30, W: 2000, Sn: 10, Fe: 50, Mn:25, Sb、Pb、 Sn、Cu、Zn、Ag 各 50	20.00	0.151
3	无	80.00	0.579
4	Bi: 30, W: 2000, Sn: 10, Fe: 50, Mn:25, Sb、Pb、 Sn、Cu、Zn、Ag 各 50	80.00	0.583

表 11 说明，以上多种杂质共存对钼的测定没有明显干扰。

3 标准工作线的数据及曲线的绘制

在选定的最佳工作条件下，测定系列钼标准溶液（8.5）的吸光度，结果见表 12，图 1。

表 12 钼标准工作曲线数据表

钼含量/μg	0.00	20.00	40.00	60.00	80.00	100.00
吸光度	0	0.142	0.289	0.430	0.570	0.706

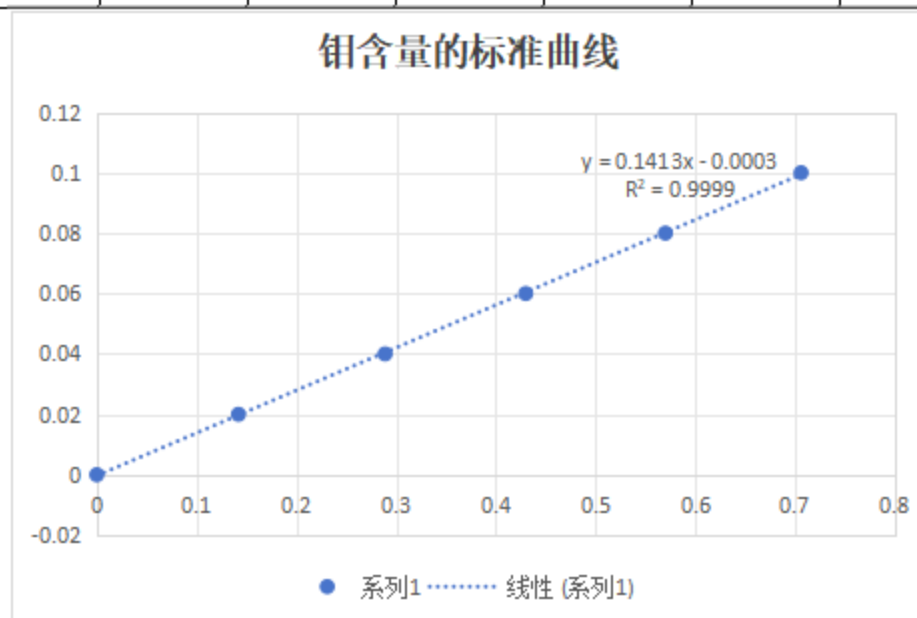


图 1 钼标准工作曲线图

上图表明在 0~100.00 μg 范围内吸光度与钼含量线性关系较好，满足方法要求。

4 加标回收试验

通过加标回收试验判断方法的准确度,按照分析步骤对试验样品采用加入钼标准溶液的方式进行加标回收实验。测定结果见表 13。

表 3 加标回收实验

样品编号	钼测得量/ μg	钼含量/ μg	钼加入量/ μg	回收率/%
1#	35.05	14.13	20.00	104.60
1#	20.56	10.67	10.00	98.90
4#	85.02	44.60	40.00	101.05
5#	62.51	33.17	30.00	97.80

结果表明,加入钼标准溶液,样品加标回收率在 97.80%~104.60 之间,方法准确度满足测定的要求。

(二) 精密度的确定依据

1. 起草单位精密度实验

按照选定的试验方法对 7 种试验样品中的钼含量进行 11 次独立测定,测定结果见表 7。

表 7 起草单位精密度实验结果

	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.016	0.051	0.103	0.164	0.244
2	0.015	0.051	0.106	0.162	0.237
3	0.015	0.053	0.103	0.166	0.247
4	0.014	0.050	0.100	0.162	0.227
5	0.013	0.049	0.103	0.169	0.240
6	0.013	0.049	0.101	0.169	0.233
7	0.014	0.05	0.105	0.164	0.247
8	0.012	0.046	0.103	0.160	0.233
9	0.015	0.05	0.104	0.162	0.242
10	0.013	0.046	0.104	0.156	0.238
11	0.015	0.049	0.101	0.158	0.237
平均值	0.014	0.049	0.103	0.163	0.239
标准偏差	0.0012	0.0021	0.0018	0.0041	0.0062
RSD/%	8.66	4.18	1.74	2.52	2.61

从表 7 结果可知,7 种试验样品精密度试验结果的 RSD 在 1.74%~8.66%之间,说明该方法精密度良好,能够满足分析要求。

采用格拉布斯 (Grubbs) 检验法对上述样品的精密度试验结果数据进行异常值检验,结果见表 8 所示。

样品编号	可疑值 $x_i/\%$	平均值 $\bar{x} / \%$	$s/\%$	$G = \frac{ x_i - \bar{x} }{s}$	$\lambda(0.05, n)$	检验结果
1#	0.012	0.014	0.0012	2.14		无离群值
2#	0.053	0.049	0.0021	1.42		无离群值
3#	0.100	0.103	0.0018	1.14		无离群值
4#	0.156	0.163	0.0041	1.62		无离群值
5#	0.227	0.239	0.0062	1.91		无离群值

从上表结果可以看出，在 95%置信概率下，5 种钨钼铋锡多金属矿样品的精密度试验结果中可疑值的 *Grubbs* 统计量均小于临界值 $\lambda(0.05, n)$ ，表明组内无异常值。

2. 各验证单位精密度试验

6 家验证单位按照既定的试验步骤开展精密度试验，即每家验证单位分别对每种样品在重复性条件下独立测定 11 次，结果见下表所示。

表 9 洛阳栾川钼业集团有限公司的精密度试验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.012	0.043	0.098	0.155	0.224
2	0.013	0.045	0.098	0.153	0.23
3	0.012	0.044	0.099	0.151	0.225
4	0.014	0.039	0.097	0.164	0.226
5	0.013	0.041	0.097	0.162	0.235
6	0.013	0.044	0.102	0.158	0.23
7	0.012	0.044	0.097	0.155	0.232
8	0.011	0.045	0.098	0.162	0.235
9	0.011	0.044	0.099	0.156	0.236
10	0.012	0.044	0.097	0.157	0.234
11	0.013	0.043	0.098	0.157	0.231
平均值	0.012	0.043	0.098	0.157	0.231
标准偏差	0.00092	0.0018	0.0015	0.004	0.0042
RSD/%	7.48	4.14	1.5	2.54	1.83
Gn	2.174	1.111	3.333	1.75	1.190
G1	1.087	2.222	0.667	1.5	1.429
$\lambda(0.05, n)$	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
$\lambda(0.01, n)$	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	无异常值	无异常值	岐离值	无异常值	无异常值

表 10 赣州有色冶金研究所检测技术服务有限公司的精密度试验结果

编号	钼的质量分数
----	--------

	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.014	0.053	0.101	0.17	0.25
2	0.014	0.051	0.105	0.172	0.234
3	0.013	0.05	0.104	0.168	0.236
4	0.015	0.051	0.106	0.165	0.237
5	0.016	0.052	0.108	0.165	0.243
6	0.014	0.052	0.102	0.166	0.247
7	0.013	0.049	0.103	0.163	0.241
8	0.015	0.048	0.101	0.167	0.236
9	0.012	0.049	0.105	0.165	0.232
10	0.014	0.053	0.106	0.166	0.232
11	0.016	0.054	0.104	0.167	0.236
平均值	0.014	0.051	0.104	0.167	0.239
标准偏差	0.0013	0.0019	0.0022	0.0025	0.0060
RSD/%	8.93	3.77	2.13	1.52	2.50
Gn	1.599	1.562	1.809	1.974	1.842
G1	1.599	1.562	1.357	1.579	1.172
λ (0.05,n)	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
λ (0.01,n)	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

表 11 北矿检测技术股份有限公司的精密度试验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.013	0.042	0.097	0.155	0.23
2	0.014	0.044	0.095	0.157	0.221
3	0.015	0.043	0.096	0.148	0.225
4	0.014	0.042	0.102	0.149	0.231
5	0.013	0.042	0.1	0.15	0.228
6	0.012	0.043	0.094	0.147	0.227
7	0.014	0.041	0.094	0.147	0.219
8	0.013	0.044	0.094	0.147	0.22
9	0.014	0.045	0.095	0.148	0.22
10	0.014	0.044	0.095	0.149	0.221
11	0.015	0.045	0.096	0.15	0.221
平均值	0.014	0.043	0.096	0.15	0.224
标准偏差	0.0009	0.0013	0.0026	0.0033	0.0044
RSD/%	6.46	3.09	2.71	2.21	1.97
Gn	1.106	1.506	2.307	2.109	0.906
G1	2.211	1.506	0.769	0.904	1.133
λ (0.05,n)	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234

$\lambda (0.01,n)$	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

表 12 昆明冶金研究院有限公司的精密度试验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.014	0.045	0.103	0.159	0.24
2	0.014	0.048	0.101	0.166	0.248
3	0.013	0.045	0.103	0.165	0.247
4	0.015	0.046	0.1	0.162	0.246
5	0.012	0.05	0.105	0.159	0.24
6	0.013	0.048	0.101	0.159	0.238
7	0.014	0.046	0.101	0.164	0.248
8	0.012	0.046	0.103	0.16	0.243
9	0.015	0.05	0.104	0.162	0.242
10	0.013	0.045	0.104	0.156	0.24
11	0.012	0.046	0.101	0.158	0.242
平均值	0.013	0.047	0.102	0.161	0.243
标准偏差	0.0011	0.0019	0.0016	0.0031	0.0036
RSD/%	8.38	4.03	1.59	1.95	1.48
Gn	1.786	1.589	1.841	1.590	1.393
G1	0.893	1.059	1.357	1.590	1.393
$\lambda (0.05,n)$	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
$\lambda (0.01,n)$	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

表 13 大冶有色设计研究院有限公司的精密度试验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.015	0.050	0.107	0.162	0.256
2	0.016	0.050	0.108	0.167	0.256
3	0.014	0.046	0.101	0.157	0.242
4	0.015	0.045	0.102	0.154	0.246
5	0.015	0.052	0.106	0.162	0.255
6	0.014	0.051	0.102	0.165	0.257
7	0.014	0.051	0.104	0.167	0.248
8	0.014	0.047	0.102	0.164	0.241
9	0.015	0.050	0.106	0.163	0.250
10	0.014	0.047	0.107	0.158	0.241
11	0.015	0.049	0.105	0.160	0.251

平均值	0.015	0.049	0.105	0.162	0.249
标准偏差	0.0008	0.0022	0.0025	0.0041	0.0062
RSD/%	5.28	4.50	2.35	2.56	2.50
Gn	1.137	1.180	1.217	1.205	1.283
G1	0.758	1.633	1.623	1.928	1.283
$\lambda (0.05,n)$	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
$\lambda (0.01,n)$	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

表 14 湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司

编号	钨的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
1	0.016	0.046	0.103	0.162	0.231
2	0.015	0.049	0.103	0.167	0.232
3	0.014	0.05	0.105	0.161	0.238
4	0.014	0.049	0.103	0.163	0.24
5	0.015	0.051	0.103	0.16	0.233
6	0.015	0.051	0.101	0.165	0.233
7	0.013	0.049	0.102	0.164	0.238
8	0.014	0.049	0.104	0.163	0.239
9	0.014	0.049	0.103	0.159	0.238
10	0.014	0.048	0.105	0.162	0.236
11	0.014	0.049	0.102	0.16	0.235
平均值	0.014	0.049	0.103	0.162	0.236
标准偏差	0.0008	0.0014	0.0012	0.0024	0.0031
RSD/%	8.38	4.03	1.59	1.95	1.48
Gn	2.472	1.429	1.667	2.083	1.290
G1	1.236	2.143	1.667	1.250	1.613
$\lambda (0.05,n)$	2.234	2.234	2.234	2.234	2.234
$\lambda (0.01,n)$	2.485	2.485	2.485	2.485	2.485
异常值判断	歧离值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

3. 方法的重复性和再现性

3.1 组间离群值检验

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

法对每个样品水平进行离群值检验，结果见下表所示。

表 15 组间格拉布斯 (Grubbs) 离群值检验结果

编号	钼的质量分数				
	1#	2#	3#	4#	5#
柿竹园	0.014	0.049	0.103	0.163	0.239
洛钼集团	0.012	0.043	0.098	0.157	0.231
赣州有色	0.014	0.051	0.104	0.167	0.239
北矿检测	0.014	0.043	0.096	0.15	0.224
昆明冶金	0.013	0.047	0.102	0.161	0.243
大冶有色	0.015	0.049	0.105	0.162	0.249
郴州钨	0.014	0.049	0.103	0.162	0.236
平均值	0.014	0.047	0.102	0.160	0.237
标准偏差	0.0010	0.0031	0.0033	0.0054	0.0081
RSD/%	6.94	6.66	3.26	3.37	3.41
Gn	1.352	1.180	1.036	1.242	1.447
G1	1.802	1.362	1.683	1.902	1.641
$\lambda(0.05, n)$	1.938	1.938	1.938	1.938	1.938
$\lambda(0.01, n)$	2.097	2.097	2.097	2.097	2.097
异常值判断	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值	无异常值

3.2 等精度检验

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

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

根据所取显著性水平 α 、数据组数 m 和重复测定次数 n ，查得 Cochran 临界值 $C(\alpha, m, n)$ 。当统计量 C_{\max} 小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，则判定为非异常值；当 C_{\max} 大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 下的临界值，且小于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为岐离值，此时该测量值若非技术错误导致，则仍可计入后续统计；当 C_{\max} 大于显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值时，则判定为离群值，应当剔除。

表 16 柯克伦检验

S 标准差	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
$S_{\max} =$	0.0016	0.0023	0.0026	0.0026	0.0062
$\sum S^2$	7.09091E-05	2.36909E-05	2.72364E-05	2.72364E-05	0.000173

$C=S_{\max}^2/\sum S^2$	0.2205	0.2233	0.2488	0.2483	0.2245
-------------------------	--------	--------	--------	--------	--------

表 16 柯克伦检验显示，所有实验室的结果均正确可接受。

3.3 重复性限和再现性限的计算

表 17 重复性、再现性计算结果

四、标准中涉及的专利情况

本标准不涉及专利问题。

五、标准预期达到的社会效益等情况

本标准在制定过程中，调研了国内多家选冶企业，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。本标准颁布执行后，将在国内形成钨钼铋锡多金属矿中钼含量化学成分的统一的分析测试标准，提高钨钼铋锡多金属矿分析方法的水平，有利于企业提高铋精矿生产工艺指导，也增加各实验室测数据之间的可靠性和可比性，助力我国综合回收利用的发展发挥着十分重要的作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准性质的建议说明

根据标准化法和有关文件规定，建议本标准性质为推荐性协会标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本标准适用性更强，本文件发布执行后，建议尽快推广使用。

十一、废止现行有关标准的建议

无

十二、其他应予说明的事项

无。