

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法
第 6 部分：铁含量的测定
重铬酸钾滴定法

编制说明
(审定稿)

北矿检测技术股份有限公司

2025.03

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第 6 部分：铁含量的测定

重铬酸钾滴定法

编制说明

一、工作简况

(一) 任务来源

根据 2023 年 11 月 2 日全国有色金属标准化技术委员会《关于下达 2024 年第一批协会团体标准制修订计划的通知》（中色协科字【2024】17 号）的要求，团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第 6 部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目计划编号：中色协科字[2024]17 号 2024-013-T/CNIA，由北矿检测技术股份有限公司负责。

(二) 项目背景

钨、钼、铋、锡等金属矿产属于国家战略性矿产（《全国矿产资源规划》战略性矿产目录），目前单一钨、钼、铋、锡等金属矿石可采的高品位矿源越来越少，低品位复杂共生伴生矿的综合利用越来越受重视。钨钼铋锡多金属矿是指主组分为钨、钼、铋、锡等多金属的矿石原料，它可以作为冶炼/回收钨、钼、铋、铁、硫、萤石等产品的重要原料之一。

我国钨钼铋锡多金属矿分布广泛。湖南柿竹园以钨、钼、铋为主矿种，钨、铋、萤石规模之巨大，世界第一；甘肃小柳沟钼铋或钨钼铋相对富集，小柳沟钨、贵山钨钼、祁宝铜钨、世纪铜钨，储量居亚洲第三；广西珊瑚钨锡矿是我国重要的钨锡矿区；广东云浮大金山钨锡 8 万吨以上储量；云南个旧共生、伴生有 18 种有用矿产，其中铜、铅、锌、钨、银、萤石、硫、砷均有大型矿床分布；云南都龙矿区除锡、铜、钨、铅、银外，同时还伴生有银、镓、锗、钼、金、铁、硫、砷等 20 余种元素。此外在新疆沙琅、陕西镇安、新疆祖鲁洪等地亦有钨锡铋的重要矿床。其他一些多金属矿，如内蒙古白音查干多金属矿，存在相当部分的萤石化和电气石化。

钨钼铋锡多金属矿成分复杂，矿物共生关系紧密，铁可能以不同的形态存在，如硫化物、氧化物或硅酸盐等物相，因此样品的消解是难点之一。另外样品中长伴生铜、硫等元素，会干扰铁的测定。不同矿区的多金属矿中铁的含量存在着一定的差异，根据收集的样品测定结果来看，湖南柿竹园有色金属、湖南省黄沙坪铅锌矿的某些混合钨原矿和尾矿中铁含量主要集中在~5%、~7%、~13%、~18%。故此标准方法的测定范围选择定为：5%~20%。

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。目前铁检测方法主要为分光光度法、原子吸收法、ICP-OES法、滴定法等。GB/T 14352.19-2021《钨矿石、钼矿石化学分析方法 第19部分：铋、镉、钴、铜、铁、锂、镍、磷、铅、锑、钒和锌量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》，GB/T 5195.10-2006《萤石 铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法》所适用的样品与钨钼铋锡多金属矿差异较大。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。

（三）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

本文件起草单位：北矿检测技术股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、赣州冶研所检测技术服务有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司。

其中北矿检测技术股份有限公司主要负责试验方案制定，试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理、标准文本、试验报告和编制说明撰写等工作；昆明冶金研究院有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司担任试验验证的一验工作，主要负责对试验方案的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，以及对方法提出意见；赣州冶研所检测技术服务有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司担任试验验证的二验工作，主要负责提供精密度实验数据，并对标准文本提出修改意见和建议。

标准牵头单位北矿检测技术股份有限公司源于1956年成立的北京矿冶研究总院分析研究室，是国务院国资委下属的中央企业二级控股子公司，证券代码为873694。公司主要从事有色金属矿产资源检验检测、检测技术及仪器研发与服务，承担国际国内仲裁检验检测、国际标准及国家和行业标准研制等工作。公司为国家重有色金属质量检验检测中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位，在国际上享有一定声誉。公司是国家高新技术企业、中关村高新技术企业、科技型中小企业、国家专精特新“小巨人”企业、北京市专精特新“小巨人”企业、创建世界一流专业领军示范企业、第一批“双百行动”试点单位。公司拥有4个国家级平台和1个北京市重点实验室，发布国家和行业标准600余项、牵头和参与制定国际标准10余项。公司牵头承担了“十三五”国家重大科学仪器设备开发专项，牵头承担国家十四五“关键矿产资源开发利用”国家重点研发计划等多项项目。标准起草单位北矿检测技术股份有限公司在标准的编制过程中，收集国内外相关技术标准，积极与钨钼铋锡多金属矿相关企业进行沟通，确定钨钼铋锡多金属矿化学分析方法标准相关指标的需求、检测难点及应用情况，并收集相关试验代表样品，通过相关试验统计数据编写试验报告草案和标准文本草案。

本标准统一验证样品共计5个梯度钨钼铋锡多金属矿，由北矿检测技术股份有限公司、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提供。

2.主要工作成员所负责的工作情况

各起草人在本标准制定过程中的工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

编号	单位	起草人	工作职责
1	北矿检测技术股份有限公司	苗晓焕、刘春峰	负责样品收集、试验方案的确定、条件试验实施、样品测试，标准技术内容审核、实验进度组织协调、标准文件和编制说明编写等。
2	昆明冶金研究院有限公司（一验）	孔凡丽 李继婷	参与标准起草，提供相关的验证数据
3	长沙矿冶院检测技术有限责任公司（一验）	李紫欣	参与标准起草，提供相关的验证数据
4	湖南柿竹园有色金属有限公司郴州钨制品分公司（一验）	侯贵琼、张元霞	参与标准起草，提供相关的验证数据
5	赣州冶研所检测技术服务有限公司（二验）	胡夏燮、邱淑华	精密度验证，对标准文本提出修改意见和建议
6	中国有色桂林矿产地址研究院有限公司（二验）	胡贞贞	精密度验证，对标准文本提出修改意见和建议
7	湖南柿竹园有色金属有限责任公司（二验）	张碧兰，郭辉	精密度验证，对标准文本提出修改意见和建议

（四）主要工作过程

北矿检测技术股份有限公司在接到标准制定任务后，成立标准编制组，召开标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行部署和分工，主要工作过程分以下几个阶段：

1 预研阶段

2021年10月~2023年10月，北矿检测技术股份有限公司以网络和现场调研等方式，分别对湖南柿竹园、陕西镇安、甘肃小柳沟、新疆沙珑、新疆祖鲁洪、内蒙古白音查干等地调研钨钼铋锡多金属矿当前和预期的检测需求，并同长沙矿院等同行实验室就铁含量的测定方法进行技术探讨和试验方案设计。

2 立项阶段

北矿检测技术股份有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委全体委员会提交了团体标准《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》立项申请，全体委员会议论证结论为同意团体标准申报。

2024年2月5日，中国有色金属工业协会发布了《关于下达2024年第一批协会团体标准制修订计划的通知》（中色协科字〔2024〕17号），正式下达该标准的起草任务，标准名称为《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》，团体标准的制定任务由北矿检测技术股份有限公司负责起草，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）。项目计划编号为2024-013-T/CNIA，项目周期18个月，项目计划完成年限2025年。

3 起草阶段

3.1 任务落实

2024年4月全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委会组织会议对《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》系列中国有色金属协会标准进行了任务落实。会议确定了各方法的负责起草及一验、二验单位。《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》起草单位：北矿检测技术股份有限公司；一验单位：昆明冶金研究院有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司；二验单位：赣州冶研所检测技术服务有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司。

3.2 样品收集及试验研究

北矿检测技术股份有限公司联合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等企业根据钨钼铋锡多金属矿的使用和应用情况，开展试验样品的成分设计、选材和制备，充分考虑了试验样品的代表性，制备5个水平梯度的样品。

2024年4月~6月北矿检测技术股份有限公司组织技术人员成立了标准编制组，制定了该标准方法的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。开展试验研究工作，试验内容主要包括样品溶解方法的选择、碱熔温度的选择、碱熔时间的选择、钼和铜对测定结果的干扰、硫磷混酸的用量等影响因素的讨论，以及方法相关精密度和准确度验证。形成《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》的试验报告以及标准文本讨论稿。

3.3 讨论稿和编制说明

2024年5月底，北矿检测技术股份有限公司将标准文本讨论稿、试验报告和样品同步分发至各验证单位，各单位开展验证工作。

2024年7月，北矿检测技术股份有限公司将验证单位返回的数据、验证报告进行收集整理、汇总和统计，并根据各验证单位反馈情况，优化了试验，确定了讨论版的试验报告和标准文本。

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省大同市召开《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》讨论会。会议对标准讨论稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并安排了标准研究的后续工作。

参会专家对该项团体标准正文和试验报告进行讨论，主要提出3类修改意见：（1）修改文中部分文字表述，（2）补充干扰元素钼、铜对铁含量测定的影响，（3）补充加标回收试验。

4 预审阶段

2024年8月-10月编制组结合讨论会各位专家的意见和建议，展开试验条件补充与标

准文本格式修改的工作，主要有（1）修改文本中部分表述，将 7.4.4 中“铜含量较高”改为“当铜含量大于 1mg”；（2）将计算公式中铁的摩尔质量 M 替换为 55.85；（3）补充干扰元素钼对高含量铁、低含量铁测定的影响；（4）补充 0.9 mg 铜含量对测定结果的影响（5）补充干扰元素铜对高含量铁、低含量铁测定的影响；（6）补充 1.5 倍加标量的加标回收试验；（7）补充样品中高含量铁的加标回收试验。

2024 年在 10 月中旬将试验报告发送至验证单位再次进行验证，10 月-11 月收集验证信息、意见和建议，汇总试验数据，撰写编制报告，形成预审稿。11 月中旬收集 10 家非验证单位意见，形成征求意见汇总表。

2024 年 11 月 20 日~23 日，在海口市召开标准工作会议，入会专家对该项团体标准进行预审，提出 3 条修改意见，主要有：（1）完善编制说明中项目背景介绍、增加各家验证单位的验证结论与建议；（2）有一家验证单位试验有 7 组与其他家 5 组不一致，建议保持一致。

2024 年 12 月~2025 年 1 月，按照预审会的建议，对预审稿、编制说明进一步修改和完善，形成审定稿。12 月中旬再次收集 10 家非验证单位意见，形成征求意见汇总表。

5 审定阶段

.....

6.报批阶段

.....

二、标准的编制原则

（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 20001.4-201《标准编写规则 第 4 部分:试验方法标准》和 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编写的。

（二）适用性和先进性

本标准为首次制定，起草时考虑了最新钨钼铋锡多金属矿标准和市场行业需求，适应多金属矿原料产业的发展，对国内钨钼铋锡多金属矿相关行业的技术进步产生积极的促进作用。本标准以满足我国钨钼铋锡多金属矿实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。标准方法为经典的化学分析方法，具有良好的操作性和适用性。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

1. 测定方法

试样用过氧化钠熔融，用水浸出冷却的不溶物，过滤，沉淀用氢氧化钠溶液洗涤后，用盐酸溶解沉淀。氯化亚锡还原大部分铁，以钨酸钠为指示剂，剩余的铁由三氯化钛还原。用稀重铬酸钾氧化过剩的还原剂，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用重铬酸钾标准滴定溶液滴定铁。

2. 测定范围

根据钨钼铋锡多金属矿含量分布情况结合方法的实际应用，确定了铁含量测定范围：5.00%~20.00%。

（二）主要试验和验证情况分析

1. 溶样方法的选择

分别用过氧化钠碱熔和混合酸（盐酸-硝酸-硫酸）两种方法溶解样品，试验结果和现象见表 2。

方法 1：过氧化钠碱熔：称取 0.3 g 试样置于已加入 2 g 过氧化钠的 25 mL 高型刚玉坩埚中，用细玻璃棒搅匀，用小毛刷扫净细玻璃棒，再覆盖 2 g 过氧化钠，将坩埚移入已升温至 400℃左右的高温炉中，继续升温至 700℃，熔融 20 min，取出，冷却。

方法 2：混合酸溶：称取 0.3 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加入 2 mL 氟化铵溶液，10 mL 盐酸，10 mL 硝酸，2 mL 硫酸，盖上表面皿，在电热板上加热至试样分解完全，继续加热至冒硫酸烟，移开表面皿蒸发至近干，取下，冷却。用水冲洗表面皿和烧杯壁，加入 10 mL 盐酸，在电热板上低温加热至溶液清亮。

表 2 溶样方法的选择

样品编号	过氧化钠碱熔		混合酸溶	
	1#	5.05	5.04	4.98
2#	9.87	9.92	9.69	9.78
3#	14.85	14.89	14.77	14.72
试验现象	溶液澄清，无不溶物		溶液澄清，无不溶物	

由表 2 可得，混合酸溶与过氧化钠碱熔相比系统性偏低，可能是酸溶过程中产生的高价铁化合物容易挥发。并且对于钨钼铋锡多金属矿，钼含量高时会干扰测定，使铁的测定结果偏高，酸溶方法不能分离钼，采用过氧化钠碱熔后可水浸过滤，钼生成钼酸钠留在溶液中，达到分离的目的。因此本方法选择过氧化钠碱熔。

经过三家一验单位昆明冶金研究院有限公司（表 3）、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（表 4）、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（表 5）验证，试验表明选择过氧化钠碱熔的方法可使结果稳定可靠，与起草单位结论一致。

表 3 溶样方法的选择（昆明冶金院一验）

样品编号	过氧化钠碱熔		混合酸溶	
	1#	4.96	5.00	4.94
2#	10.02	9.90	9.80	9.76

3#	14.75	14.86	14.70	14.67
试验现象	溶液澄清，无不溶物		溶液澄清，无不溶物	

表 4 溶样方法的选择（长矿院一验）

样品编号	过氧化钠碱熔		混合酸溶	
1#	5.09	5.12	4.96	4.98
2#	9.79	9.85	9.68	9.74
3#	14.84	14.79	14.69	14.64
试验现象	溶液澄清，无不溶物		溶液澄清，无不溶物	

表 5 溶样方法的选择（湖南柿竹园郴州一验）

样品编号	过氧化钠碱熔		混合酸溶	
1#	5.06	5.16	4.98	4.94
2#	10.03	9.91	9.58	9.40
3#	14.92	14.89	14.62	14.50
试验现象	溶液澄清，无不溶物		溶液澄清，无不溶物	

2. 碱熔温度的选择

称取 0.3 g 试样分别置于预先放有 2 g 过氧化钠的 25 mL 高型刚玉坩埚中，覆盖 2 g 过氧化钠，置于马弗炉中，由室温逐渐升温至 550° C、650° C、700° C、750° C。分别在此温度熔融 20 min 后取出，进行后续测定。结果见表 6。

表 6 不同碱熔温度对测定结果的影响

碱熔温度	测定结果 (%)		
	1#	2#	3#
550° C	4.21	8.89	12.82
650° C	4.73	9.00	14.68
700° C	5.12	9.89	14.87
750° C	4.98	9.78	14.80

由表 6 结果可得，550° C 时结果明显偏低，这是由于该温度下样品溶解不充分，坩埚内有未熔开的固体。当碱熔温度为 750° C 时，坩埚腐蚀较严重，且样品在高温下容易喷溅，导致坩埚外壁有熔融物，造成测定结果偏低。当碱熔温度为 650° C 时，熔融状态下为暗红色，难以判断样品溶解是否完全，选择熔融温度为 700° C，可使样品溶解完全，熔融状态下为桃红色。

经过三家一验单位昆明冶金研究院有限公司（表 7）、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（表 8）、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（表 9）验证试验表明，选择熔融温度为 700° C，可使样品溶解完全，与起草单位结论一致。

表 7 不同碱熔温度对测定结果的影响（昆明冶金院一验）

碱熔温度	测定结果 (%)
------	----------

	1 [#]	2 [#]	3 [#]
550° C	4.19	8.86	12.77
650° C	4.69	8.99	14.66
700° C	5.09	9.93	14.85
750° C	4.94	9.69	14.77

表 8 不同碱熔温度对测定结果的影响（长矿院一验）

碱熔温度	测定结果（%）		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
550° C	4.18	8.93	12.96
650° C	4.81	9.11	14.52
700° C	5.11	9.82	14.80
750° C	5.10	9.83	14.77

表 9 不同碱熔温度对测定结果的影响（湖南柿竹园郴州一验）

碱熔温度	测定结果（%）		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
550° C	4.23	8.99	12.89
650° C	4.97	9.77	14.40
700° C	5.14	9.89	14.66
750° C	5.11	9.91	14.79

3. 碱熔时间

称取 0.3 g 试样分别置于预先放有 2 g 过氧化钠的 25 mL 高型刚玉坩埚中，覆盖 2 g 过氧化钠，置于马弗炉中，由低温逐渐升温至 700° C，分别熔融 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min 后取出，并进行后续测定。结果见表 10。

表 10 不同碱熔时间对测定结果的影响

碱熔时间	测定结果（%）		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
5 min	3.27	6.86	10.33
10 min	4.01	8.73	13.58
15 min	5.11	9.88	14.88
20 min	5.13	9.95	14.84
30 min	5.06	9.91	14.89

由表 10 可得，碱熔 5 min~10 min，测定结果明显偏低，5 min 时坩埚内样品呈半熔融状态。碱熔 10 min 时坩埚内存在少量固体没有完全溶解。当碱熔时间为 15min 时，样品已完全溶解，继续延长碱熔时间至 30 min，测定结果基本不变。因此为保证样品溶解完全，选择碱熔时间为 15 min~20 min。

经过三家一验单位昆明冶金研究院有限公司（表 11）、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（表 12）、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（表 13）验证试验表明，选择碱熔时间为 15 min~20 min 可使样品溶解完全，与起草单位结论一致。

表 11 不同碱熔时间对测定结果的影响（昆明冶金院一验）

碱熔时间	测定结果（%）		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
5 min	3.26	6.80	10.35
10 min	4.01	8.77	13.59
15 min	5.10	9.87	14.85
20 min	5.09	9.94	14.84
30 min	5.08	9.90	14.83

表 12 不同碱熔时间对测定结果的影响（长矿院一验）

碱熔时间	测定结果（%）		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
5 min	2.86	6.54	10.15
10 min	3.98	7.95	12.56
15 min	5.10	9.85	14.79
20 min	5.05	9.88	14.82
30 min	5.12	9.86	14.76

表 13 不同碱熔时间对测定结果的影响（湖南柿竹园郴州一验）

碱熔时间	测定结果（%）	
	4 [#]	BY
5 min	17.45	5.53
10 min	18.26	6.96
15 min	19.26	7.40
20 min	19.42	7.45
30 min	19.56	7.47

4. 钼含量对测定结果的影响

钼可被三氯化钛还原使溶液呈现紫色且消耗重铬酸钾而造成测定结果偏高，样品经过碱熔水浸取后过滤，钼生成钼酸钠留在滤液中，可与铁达到分离的目的。

分别移取 7.5 mL、20 mL、30 mL 铁标准溶液，加入不同量的钼标准溶液，加入 10mL 盐酸后加水至 50 mL，加热至微沸后用氯化亚锡还原至浅黄色，冷却后滴定。探究样品中钼含量对试验结果的影响，结果见表 14。

表 14 钼含量对试验结果的影响

加钼量/mg	测定铁含量/mg	试验现象
--------	----------	------

0	15.01	39.98	59.99	三氯化钛将试液还原为浅蓝色，稀重铬酸钾溶液可将溶液褪至无色
0.1	14.98	40.01	60.02	
0.2	15.03	39.99	60.00	
0.5	15.01	40.00	59.97	三氯化钛将试液还原为浅蓝紫色，稀重铬酸钾将试液蓝色褪去后溶液呈浅紫色
0.7	15.02	40.00	59.99	
1	15.05	40.10	60.14	
2	15.31	40.40	60.41	三氯化钛将试液还原为蓝紫色，稀重铬酸钾将试液蓝色褪去后溶液呈深紫色

由表 14 可得，当样品中钼含量介于 0.5 mg 和 1 mg 之间时，稀重铬酸钾将试液蓝色褪去后溶液呈浅紫色，但测定结果不受影响；钼含量为 1 mg 时结果略微偏高；含量 >1 mg 时，滴定前稀重铬酸钾溶液无法将试液的蓝色褪至无色，溶液呈深紫色，影响对蓝色是否褪去的判断，且钼消耗重铬酸钾，使测定结果明显偏高。

经过三家一验单位昆明冶金研究院有限公司（表 15）、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（表 16）、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（表 17）验证试验表明，钼含量 <1 mg 不影响测定结果，钼 >1 mg 时测定结果开始偏高，与起草单位结论一致。

表 15 钼含量对试验结果的影响（昆明冶金院一验）

加钼量/mg	测定铁含量/mg			试验现象
0	15.03	39.97	59.98	三氯化钛将试液还原为浅蓝色，稀重铬酸钾溶液可将溶液褪至无色
0.1	14.98	40.02	60.01	
0.2	15.01	39.98	60.01	
0.5	14.99	40.01	59.99	三氯化钛将试液还原为浅蓝紫色，稀重铬酸钾将试液蓝色褪去后溶液呈浅紫色
0.7	15.02	40.00	59.98	
1	15.04	40.08	60.16	
2	15.30	40.42	60.43	三氯化钛将试液还原为蓝紫色，稀重铬酸钾将试液蓝色褪去后溶液呈深紫色

表 16 钼含量对试验结果的影响（长矿院一验）

加钼量/mg	测定铁含量/mg			试验现象
0	15.02	40.01	60.03	三氯化钛将试液还原为浅蓝色，稀重铬酸钾溶液可将溶液褪至无色
0.1	14.99	39.97	60.10	
0.3	14.98	40.03	60.02	
0.5	14.97	40.02	60.05	
0.7	15.01	39.99	59.97	三氯化钛将试液还原为浅蓝紫色，稀重铬酸钾将试液蓝色褪去后溶液呈浅紫色
1	15.02	40.06	59.98	

1.5	15.02	40.02	60.03	三氯化钛将试液还原为蓝紫色，稀重铬酸钾将试液蓝色褪去后溶液呈深紫色
2	15.08	40.06	60.15	
2.5	15.22	40.12	60.37	

表 17 钼含量对试验结果的影响（湖南柿竹园郴州一验）

加钼量/mg	测定铁含量/mg			试验现象
0	14.98	39.91	59.94	三氯化钛将试液还原为浅蓝色，稀重铬酸钾溶液可将溶液褪至无色
0.1	15.03	40.01	59.98	
0.2	15.02	40.10	59.96	
0.5	15.04	40.10	59.96	三氯化钛将试液还原为浅蓝紫色，稀重铬酸钾将试液蓝色褪去后溶液呈浅紫色
0.7	15.03	40.00	59.97	
1	15.08	40.10	59.99	
2	15.22	40.20	60.32	三氯化钛将试液还原为蓝紫色，稀重铬酸钾将试液蓝色褪去后溶液呈深紫色

5. 铜含量对测定结果的影响

样品中的铜能被氯化亚锡还原为一价铜，而后被重铬酸钾氧化，从而使重铬酸钾的消耗量增大，造成测定结果偏高。分别移取 7.5 mL、20 mL、30 mL 铁标准溶液，加入不同量的铜标准溶液，加入 10 mL 盐酸后加水至 50 mL，加热至微沸后用氯化亚锡还原至浅黄色，冷却后滴定。探究样品中铜含量对试验结果的影响，结果见表 18。

表 18 铜含量对测定结果的影响

加铜量/mg	测定铁含量/mg			试验现象
0	15.03	40.00	59.98	加入三氯化钛还原至溶液浅黄色消失后，再继续滴加三氯化钛溶液呈稳定的浅蓝色
0.1	14.98	39.96	60.03	
0.2	14.99	39.98	60.01	
0.5	15.03	40.02	59.97	
0.9	15.05	40.08	60.04	
1	15.18	40.20	60.17	加入三氯化钛还原至溶液浅黄色消失后，再继续滴加三氯化钛“钨蓝”不断褪去，溶液不能呈稳定的蓝色，且铜含量越高，蓝色褪去越快
2	15.55	40.62	60.62	
5	17.25	43.00	63.47	

由表 18 可得，当样品中铜含量大于 1 mg 时“钨蓝”会褪色，且铜含量越高“钨蓝”褪色越快。铜能被氯化亚锡还原，又能被重铬酸钾氧化，造成结果偏高，因此当铜含量大于 1 mg 时需要用氨水分离。

经过三家一验单位昆明冶金研究院有限公司（表 19）、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（表 20）、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（表 21）验证试验表

明，铜含量>1 mg时测定结果偏高，需要用氨水除去，与起草单位结论一致。

表 19 铜含量对测定结果的影响（昆明冶金院一验）

加铜量/mg	测定铁含量/mg			试验现象
0	14.99	39.99	59.99	加入三氯化钛还原至溶液浅黄色消失后,再继续滴加三氯化钛溶液呈稳定的浅蓝色
0.1	15.01	39.96	60.02	
0.2	15.03	39.98	60.05	
0.5	15.02	40.02	60.05	
0.9	15.04	40.03	60.08	
1	15.15	40.16	60.20	加入三氯化钛还原至溶液浅黄色消失后,再继续滴加三氯化钛“钨蓝”不断褪去,溶液不能呈稳定的蓝色,且铜含量越高,蓝色褪去越快
2	15.35	40.70	60.52	
5	17.00	42.96	63.30	

表 20 铜含量对测定结果的影响（长矿院一验）

加铜量/mg	测定铁含量/mg			试验现象
0	15.02	40.05	59.99	加入三氯化钛还原至溶液浅黄色消失后,再继续滴加三氯化钛溶液呈稳定的浅蓝色
0.1	14.99	39.92	59.97	
0.2	14.98	39.95	60.03	
0.5	15.06	40.04	60.02	
0.9	15.03	40.06	59.97	
1	15.12	40.15	60.15	加入三氯化钛还原至溶液浅黄色消失后,再继续滴加三氯化钛“钨蓝”不断褪去,溶液不能呈稳定的蓝色,且铜含量越高,蓝色褪去越快
2	15.26	40.59	60.35	
5	15.98	42.98	62.52	

表 21 铜含量对测定结果的影响（湖南柿竹园郴州一验）

加铜量/mg	测定铁含量/mg			试验现象
0	15.06	40.00	60.04	加入三氯化钛还原至溶液浅黄色消失后,再继续滴加三氯化钛溶液呈稳定的浅蓝色
0.1	14.99	39.98	60.06	
0.2	15.02	40.10	60.04	
0.5	15.04	40.10	60.06	
0.9	15.06	40.25	60.10	
1	15.10	40.30	60.18	加入三氯化钛还原至溶液浅黄色消失后,再继续滴加三氯化钛“钨蓝”不断褪去,溶液不能呈稳定的蓝色,且铜含量越高,蓝色褪去越快
2	15.48	41.11	60.54	
5	16.98	43.12	63.32	

6. 对照试验

准确称取三份 0.0710g 预先烘干冷却的三氧化二铁基准试剂，置于已加入 2 g 过氧化钠的 25 mL 高型刚玉坩锅中，用细玻璃棒搅匀，用小毛刷扫净细玻璃棒，再覆盖 2 g 过氧化钠，

将坩埚移入已升温至 400℃左右的高温炉中，继续升温至 700℃，熔融 20 min，取出，冷却。

将坩埚移入 250 mL 烧杯中，加水 50 mL 使熔块溶解，待反应平稳后，依据表 22 向烧杯中加入一定量的铜标和钼标，将烧杯置于电炉上加热至溶液中无细密的小气泡，溶液微沸，取下，冷却。按照试验步骤进行。

表 22 对照试验

烧杯编号	对照试验	直接滴定 Fe 含量/mg	分离除去干扰后 Fe 含量/mg
1#	不添加钼、铜	49.57	--
2#	添加钼 2 mg 和铜 5 mg	--	49.59
3#	添加钼 2 mg 和铜 5 mg	--	--

将 3#烧杯中已除去钼和铜的沉淀用盐酸溶解于 250 mL 容量瓶中，用水和盐酸交替洗至滤纸无黄色，用水稀释至刻线，混匀。用 ICP-AES 测定溶液中的钼含量和铜含量。结果见表 23。

表 23 ICP-AES 测定结果

编号	沉淀中铜含量/mg	沉淀中钼含量/mg
3#	0.008	0.01

由表 22 和表 23 的结果可知，过滤除去样品中的钼和铜的测定结果与不添加钼铜直接滴定的结果一致，沉淀中残留的极少量的钼和铜含量对测定结果没有影响，本方法可以除去钼和铜的干扰。

经过三家一验单位昆明冶金研究院有限公司（表 24）、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（表 25）、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（表 26）验证试验表明，沉淀中残留的极少量的钼和铜含量对测定结果没有影响，本方法可以除去钼和铜的干扰，与起草单位结论一致。

表 24 ICP-AES 测定结果（昆明冶金院一验）

编号	沉淀中铜含量/mg	沉淀中钼含量/mg
3#	0.010	0.01

表 25 ICP-AES 测定结果（长矿院一验）

编号	沉淀中铜含量/mg	沉淀中钼含量/mg
3#	0.012	0.015

表 26 ICP-AES 测定结果（湖南柿竹园郴州一验）

编号	沉淀中铜含量/mg	沉淀中钼含量/mg
3#	0.010	0.010

7. 硫磷混酸的用量

滴定前加入硫磷混酸一方面是保持溶液强酸性，以确保重铬酸根的强氧化性。另一方面利用磷酸根具有强的配位能力，加入 H_3PO_4 使终点更加敏锐。移取铁标准溶液 20 mL（铁含量为 40 mg）5 份，分别置于 250 mL 烧杯中，按照试验方法进行测定，比较不同硫磷混

酸的加入量对终点的影响，结果见表 27。

表 27 硫磷混酸的加入量

加入硫磷混酸量/mL	测定铁量/mg	试验现象
0	40.30	看不到终点变化，溶液显深黄色
5	40.25	终点突跃不敏锐，溶液呈浅紫色
10	40.11	可以明显看到终点突跃，溶液呈偏红紫色
15	40.01	终点突跃敏锐，溶液呈稳定的紫色
20	39.99	终点突跃敏锐，溶液呈稳定的紫色

由结果可知，硫磷混酸的加入量影响终点的判断和终点溶液颜色。磷酸的加入与 Fe^{3+} 生成可溶性无色配离子，降低 Fe^{3+} 浓度，使 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的电位降低，化学计量点附近的突跃范围增大，终点误差减小，同时降低了 Fe^{3+} 的黄色，更有利于终点的观察，提高测定结果的准确度。本方法选择加入硫磷混酸 15 mL~20 mL 可使终点敏锐，保证测定结果的准确。

经过三家一验单位昆明冶金研究院有限公司（表 28）、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（表 29）、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（表 30）验证试验表明，加入硫磷混酸 15 mL~20 mL 可使终点敏锐，保证测定结果的准确，与起草单位结论一致。

表 28 硫磷混酸的加入量（昆明冶金院一验）

加入硫磷混酸量/mL	测定铁量/mg	试验现象
0	40.35	看不到终点变化，溶液显深黄色
5	40.28	终点突跃不敏锐，溶液呈浅紫色
10	40.12	可以明显看到终点突跃，溶液呈偏红紫色
15	40.03	终点突跃敏锐，溶液呈稳定的紫色
20	39.97	终点突跃敏锐，溶液呈稳定的紫色

表 29 硫磷混酸的加入量（长矿院一验）

加入硫磷混酸量/mL	测定铁量/mg	试验现象
0	40.25	看不到终点变化，溶液显深黄色
5	40.18	终点突跃不敏锐，溶液呈浅紫色
10	40.10	可以明显看到终点突跃，溶液呈偏红紫色
15	40.04	终点突跃敏锐，溶液呈稳定的紫褐色
20	40.02	终点突跃敏锐，溶液呈稳定的紫褐色

表30 硫磷混酸的加入量（湖南柿竹园郴州一验）

加入硫磷混酸量/mL	测定铁量/mg	试验现象
0	40.51	看不到终点变化，溶液显深黄色
5	40.21	终点突跃不敏锐，溶液呈浅紫色

10	40.00	可以明显看到终点突跃，溶液呈偏红紫色
15	40.07	终点突跃敏锐，溶液呈稳定的紫色
20	39.91	终点突跃敏锐，溶液呈稳定的紫色

(三) 准确度试验

对 1[#]、3[#]和 4[#]样品分别称取 0.3 g，加入三氧化二铁基准试剂，进行加标回收试验，试验结果见表 31。加标回收率为 99.70%~101.02%。

表 31 加标回收试验 (%)

样品名称	样品中铁量/mg	加入铁量/mg	测得铁含量/mg	回收率/%
1 [#]	15.51	7.80	23.35	100.51
	15.30	15.04	30.40	100.40
	15.28	30.01	45.20	99.70
3 [#]	45.14	25.04	70.19	100.04
	44.49	50.01	95.01	101.02
	44.91	67.99	112.83 (超管)	99.90
4 [#]	58.23	29.10	87.31	99.93
	58.16	50.01	108.19 (超管)	100.04
	58.31	84.98	143.18 (超管)	99.87

三家一验单位的回收率试验结果如下：昆明冶金研究院有限公司（表 32）、长沙矿冶院检测技术有限责任公司（表 33）、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（表 34）。由表 32、表 33、表 34 可知，三家一验单位钨钼铋锡多金属矿中铁的加标回收率为 98.72%~100.96%，方法准确可靠，与起草单位结果一致。

表 32 加标回收试验 (%) (昆明冶金院一验)

样品名称	样品中铁量/mg	加入铁量/mg	测得铁含量/mg	回收率/%
1 [#]	12.60	6.40	18.94	99.68
	12.63	12.54	25.10	99.72
	12.68	25.03	37.80	100.24
3 [#]	36.98	20.01	56.93	99.89
	37.15	35.05	72.30	100.14

	37.02	55.50	92.46 (超管)	99.94
4#	48.66	24.50	73.10	99.92
	48.50	50.01	98.41 (超管)	99.90
	48.56	72.10	120.40 (超管)	99.78

表 33 加标回收试验 (%) (长冶院一验)

样品名称	样品中铁量/mg	加入铁量/mg	测得铁含量/mg	回收率/%
1#	15.10	7.91	23.02	100.13
	15.21	15.00	30.17	99.87
	15.33	30.05	45.39	100.02
3#	45.20	25.12	70.30	99.97
	45.06	49.95	94.98	99.97
	44.96	68.23	113.15	99.94
4#	58.36	30.05	88.56	100.50
	58.12	49.85	107.87	99.80
	58.19	86.52	144.52	99.78

表 34 加标回收试验 (%) (湖南柿竹园郴州一验)

样品名称	样品中铁量/mg	加入铁量/mg	测得铁含量/mg	回收率/%
1#	16.42	7.80	24.12	98.72
	16.44	14.64	31.22	100.96
	16.40	30.01	29.96	99.83
3#	44.62	18.65	18.55	99.46
	44.56	40.01	40.11	100.02
	44.56	60.02	104.42	99.73
4#	58.41	30.01	88.12	99.00
	58.41	40.01	98.78	100.90
	58.41	60.02	118.18	99.58

(四) 精密度试验

按试验方法对 5 个梯度的钨钼铋锡多金属矿进行 7 次独立的测定, 结果见表 35, 试样的相对标准偏差在 0.25%~0.87%, 该方法的精密度较好。

表 35 精密度试验

	测定次数	样品编号				
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	BY
铁含量 %	1	5.02	9.82	14.83	19.38	7.54
	2	5.05	9.90	14.80	19.47	7.60
	3	5.15	9.89	14.82	19.37	7.45
	4	5.12	9.93	14.83	19.32	7.46
	5	5.06	9.94	14.75	19.35	7.59
	6	5.07	9.94	14.88	19.41	7.46
	7	5.09	9.95	14.89	19.38	7.48
	平均值%	5.08	9.91	14.83	19.38	7.51
	相对标准偏差%	0.87	0.46	0.32	0.25	0.79

三家一验单位的精密度试验结果如下: 昆明冶金研究院有限公司(表 36)、长沙矿冶院检测技术有限责任公司(表 37)、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司(表 38), 两家二验单位的精密度试验结果: 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司(表 39、表 40)。由表 36、表 37、表 38、表 39 可知, 四家验证单位钨钼铋锡多金属矿中铁的相对标准偏差为 0.24%~0.95%, 方法精密度良好, 与起草单位结果一致。

表 36 精密度试验(昆明冶金院一验)

	测定次数	样品编号				
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	BY
铁含量%	1	5.01	9.93	14.84	19.53	7.49
	2	5.09	9.87	14.85	19.51	7.47
	3	4.99	9.90	14.77	19.48	7.46
	4	5.07	9.94	14.86	19.41	7.51
	5	5.06	9.91	14.75	19.47	7.53
	6	5.03	9.89	14.77	19.42	7.55
	7	5.08	9.85	14.71	19.51	7.46
	平均值%	5.05	9.90	14.79	19.48	7.50
	相对标准偏差%	0.75	0.32	0.39	0.24	0.48

表 37 精密度试验(长冶院一验)

	测定次数	样品编号				
		1#	2#	3#	4#	BY
铁含量%	1	5.12	9.84	14.82	19.22	7.31
	2	5.06	9.70	14.63	19.35	7.22
	3	5.09	9.86	14.52	19.33	7.32
	4	5.08	9.77	14.77	19.28	7.39
	5	5.11	9.75	14.65	19.21	7.59
	6	5.05	9.82	14.68	19.36	7.35
	7	5.08	9.81	14.72	19.30	7.42
	平均值%	5.09	9.79	14.68	19.29	7.35
	相对标准偏差%	0.45	0.57	0.67	0.31	0.95

表 38 精密度试验（湖南柿竹园郴州一验）

试样名称	测定结果（%）	平均值（%）	标准偏差	相对标准偏差（%）
1	5.16、5.25、5.14、5.11、5.11、5.16、5.16	5.16	0.0472	0.92
2	10.05、10.03、9.93、9.99、9.91、10.05、10.05	10.00	0.0598	0.60
3	14.92、14.86、14.90、14.99、14.88、14.86、14.85	14.89	0.0489	0.33
4	19.44、19.42、19.51、19.42、19.45、19.50、19.52	19.47	0.0432	0.22
BY	7.53、7.59、7.58、7.47、7.52、7.55、7.56	7.54	0.0407	0.54

表 39 精密度试验（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司二验）

	测定次数	样品编号				
		1#	2#	3#	4#	BY
铁含量%	1	5.00	9.87	14.86	19.38	7.62
	2	5.03	9.74	14.74	19.34	7.57
	3	5.06	9.89	14.93	19.45	7.54
	4	5.11	9.80	14.89	19.32	7.58
	5	5.08	9.91	14.91	19.42	7.49
	6	5.14	9.93	14.85	19.36	7.56
	7	5.10	9.88	14.80	19.34	7.44
	平均值%	5.07	9.86	14.85	19.37	7.54

	相对标准偏差%	0.95	0.68	0.44	0.24	0.80
--	---------	------	------	------	------	------

表 40 精密度试验（赣州冶研所检测技术有限公司 二验）

		样品名称				
		1#	2#	3#	4#	BY#
测定次数	1	5.03	9.81	14.87	19.25	7.42
	2	5.00	9.80	14.85	19.23	7.53
	3	5.03	9.87	14.73	19.20	7.50
	4	5.07	9.80	14.87	19.40	7.60
	5	5.15	9.86	14.81	19.32	7.60
	6	5.04	9.82	14.86	19.43	7.48
	7	5.06	9.92	14.84	19.32	7.51
平均值/%		5.05	9.84	14.83	19.31	7.52
SD/%		0.048	0.045	0.050	0.086	0.065
RSD/%		0.95	0.46	0.34	0.45	0.86

表 41 精密度试验（湖南柿竹园有色金属有限责任公司二验）

	测定次数	样品编号				
		1#	2#	3#	4#	BY
铁含量%	1	5.20	9.91	14.81	19.38	7.55
	2	5.12	9.86	14.76	19.26	7.50
	3	5.08	9.84	14.79	19.25	7.62
	4	5.09	9.82	14.86	19.36	7.49
	5	5.13	9.77	14.85	19.41	7.56
	6	5.14	9.96	14.83	19.45	7.51
	7	5.19	9.93	14.77	19.27	7.54
平均值%		5.14	9.87	14.81	19.34	7.54
标准偏差		0.0458	0.0668	0.0387	0.08	0.0445
相对标准偏差%		0.89	0.67	0.26	0.41	0.59

（五）数据的分析

钨钼铋锡多金属矿中铁含量的测定原始数据及原始数据统计检验过程见附件 A 精密度试验数据处理。共有 7 个实验室（表 42）对 5 个水平的钨钼铋锡样品中铁含量的测定进行了精密度试验，依据 GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）对精密度试验数据进行了处理，得出重复性和再现性见表 43。

表 42 参加协同试验的实验室

编号	实验室名称
----	-------

1	北矿检测技术股份有限公司
2	昆明冶金研究院有限公司（一验）
3	长沙矿冶院检测技术有限责任公司（一验）
4	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（一验）
5	赣州冶研所检测技术服务有限公司（二验）
6	湖南柿竹园有色金属有限责任公司（二验）
7	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司（二验）

表 43 重复性限

$W_{Fe}/\%$	5.09	7.53	9.89	14.84	19.38
$r/\%$	0.12	0.15	0.16	0.17	0.18
$R/\%$	0.13	0.17	0.18	0.24	0.26

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

本标准制定过程中，由起草单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，制定的方法更能紧密联系实际检测工作，分析方法，提高了标准适用性，有效拓宽了检测方法的测定范围，具有检测方法经典、测定结果精密度好、结果准确的优点，可进一步填补钨钼铋锡多金属矿化学分析方法的标准体系，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨钼铋锡多金属矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准和强制性国家标准无冲突。本标准与

现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

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

本标准方法标准，不是通用性的安全规范或标准，仅是在涉及到的内容上引用相关的安全规范或标准作为本标准的规定，不属安全性标准。根据标准化法和有关规定，建议本标准的性质为团体标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议相关生产和应用单位积极组织本标准的培训和宣贯，可向企业、公司和科研院校推荐本标准。

十一、废止现行相关标准的建议

无。

十二、其他应予说明的事项

无。

北矿检测技术股份有限公司

2024.12

附件 A 精密度试验数据处理

3.2.1 实验室编号

表 3-1 起草、验证单位名称

编号	实验室名称
1	北矿检测技术股份有限公司
2	昆明冶金研究院有限公司（一验）
3	长沙矿冶院检测技术有限责任公司（一验）
4	湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司（一验）
5	赣州冶研所检测技术服务有限公司（二验）
6	湖南柿竹园有色金属有限责任公司（二验）
7	中国有色桂林矿产地质研究院有限公司（二验）

3.2.2 各实验室原始数据及实验室内检验

表 3-2 各实验室原始数据

实验室	样品编号	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1	测定结果 /%	5.02	9.82	14.83	19.38	7.54
		5.05	9.90	14.80	19.47	7.60
		5.15	9.89	14.82	19.37	7.45
		5.12	9.93	14.83	19.32	7.46
		5.06	9.94	14.75	19.35	7.59
		5.07	9.94	14.88	19.41	7.46
		5.09	9.95	14.89	19.38	7.48
2	测定结果 /%	5.01	9.93	14.84	19.53	7.49
		5.09	9.87	14.85	19.51	7.47
		4.99	9.90	14.77	19.48	7.46
		5.07	9.94	14.86	19.41	7.51
		5.06	9.91	14.75	19.47	7.53
		5.03	9.89	14.77	19.42	7.55
		5.08	9.85	14.71	19.51	7.46
3	测定结果 /%	5.12	9.84	14.82	19.22	7.31
		5.06	9.70	14.63	19.35	7.22
		5.09	9.86	14.52	19.33	7.32
		5.08	9.77	14.77	19.28	7.39
		5.11	9.75	14.65	19.21	7.59
		5.05	9.82	14.68	19.36	7.35
		5.08	9.81	14.72	19.30	7.42

4	测定结果 /%	5.16	10.05	14.92	19.44	7.53
		5.25	10.03	14.86	19.42	7.59
		5.14	9.93	14.90	19.51	7.58
		5.11	9.99	14.99	19.42	7.47
		5.11	9.91	14.88	19.45	7.52
		5.16	10.05	14.86	19.50	7.55
		5.16	10.05	14.85	19.52	7.56
5	测定结果 /%	5.00	9.87	14.86	19.38	7.62
		5.03	9.74	14.74	19.34	7.57
		5.06	9.89	14.93	19.45	7.54
		5.11	9.80	14.89	19.32	7.58
		5.08	9.91	14.91	19.42	7.49
		5.14	9.93	14.85	19.36	7.56
		5.10	9.88	14.80	19.34	7.44
6	测定结果 /%	5.03	9.81	14.87	19.25	7.42
		5.00	9.80	14.85	19.23	7.53
		5.03	9.87	14.73*	19.20	7.50
		5.07	9.80	14.87	19.40	7.60
		5.15*	9.86	14.81	19.32	7.60
		5.04	9.82	14.86	19.43	7.48
		5.06	9.92	14.84	19.32	7.51
7	测定结果 /%	5.20	9.91	14.81	19.38	7.55
		5.12	9.86	14.76	19.26	7.50
		5.08	9.84	14.79	19.25	7.62
		5.09	9.82	14.86	19.36	7.49
		5.13	9.77	14.85	19.41	7.56
		5.14	9.96	14.83	19.45	7.51
		5.19	9.93	14.77	19.27	7.54

对实验室原始数据采用格拉布斯检验。查表，当 $n=7$ ， α 为 0.05 时临界值为 1.938， α 为 0.01 时临界值为 2.097。当检验统计量大于 5% 临界值，但小于 1% 临界值，为歧离值，在表 3-2 中用“*”标出；当检验统计量大于 1% 临界值，为离群值，在表 3-2 中用“***”标出，予以舍弃。经统计分析发现，实验室 6 水平 1 和水平 3 各有一歧离值，其余数据均无异常，所有数据参与后续统计分析。

3.2.3 h-k 检验

对数据应用 h 检验，结果见表 3-3。根据 GB/T 6379.2-2004 规定，当实验室数 $p=7$ ，显著性水平为 1% 时 h 为 1.98，显著性水平 5% 时 $h=1.71$ 。从表 3-3 h 检验结果可看出，实验室 3 的水平 5 为离群值（用“***”标出），予以舍弃。实验室 3 的水平 3 和实验室 4 的水平 2 为歧离值，予以保留。再次检验后其余数据均无异常，可参与后续统计分析。

表 3-3 h 检验结果

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1.北矿检测技术股份有限公司	-0.183	0.431	0.183	0.085	0.134
2.昆明冶金院	-0.941	0.256	-0.351	1.377	-0.124
3.长沙矿冶院	-0.084	-1.361	-1.975*	-1.167	-2.169**
4.湖南柿竹园郴州	1.565	1.829*	1.166	1.238	0.651
5.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	-0.315	-0.334	0.568	-0.054	0.651
6.赣州冶研所检测技术服务有限公司	-1.145	-0.640	0.504	-0.968	0.275
7.湖南柿竹园有色金属有限责任公司	1.103	-0.181	-0.095	-0.511	0.581

对数据应用 k 检验，结果见表 3-3。各实验室提供的精密度数据重复次数多数为 7 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，因此取实验室数 p=7，重复测定次数 n=7。当显著性水平为 1%时，k 临界值为 1.58；当显著性水平为 5%，k 临界值为 1.43。从表 3-4 k 检验结果可看出，实验室 3 的水平 3 和水平 5 为离群值，予以舍弃。再次检验后其余数据均无异常，参与后续统计分析。

表 3-4 k 检验结果

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1.北矿检测技术股份有限公司	1.097	0.835	0.809	0.781	0.980
2.昆明冶金院	0.941	0.585	0.979	0.758	0.541
3.长沙矿冶院	0.625	1.026	1.681**	0.985	1.761**
4.湖南柿竹园郴州	1.177	1.099	0.836	0.709	0.620
5.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	1.203	1.227	1.128	0.775	0.916
6.赣州冶研所检测技术服务有限公司	0.619	0.828	0.389	1.419	0.982
7.湖南柿竹园有色金属有限责任公司	1.142	1.227	0.661	1.315	0.677

3.2.4 柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据重复次数多数为 7 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，p=7，此时柯克伦检验 5%临界值为 0.466，1%临界值为 0.397。经柯克伦检验，所有数值均无异常，参与后续统计分析。

表 3-5 柯克伦检验结果（各实验室标准差）

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1.北矿检测技术股份有限公司	0.0440	0.0455	0.0474	0.0475	0.0644
2.昆明冶金院	0.0377	0.0318	0.0574	0.0461	0.0355
3.长沙矿冶院	0.0251	0.0559		0.0599	
4.湖南柿竹园郴州	0.0472	0.0598	0.0489	0.0431	0.0407
5.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	0.0483	0.0668	0.0660	0.0472	0.0602
6.赣州冶研所检测技术服务有限公司	0.0248	0.0451	0.0228	0.0864	0.0645

7.湖南柿竹园有色金属有限责任公司	0.0458	0.0668	0.0387	0.0800	0.0445
S _{max}	0.0483	0.0668	0.0660	0.0864	0.0645
C	0.207	0.215	0.305	0.288	0.247

3.2.5 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 3-7、表 3-8 为相应检验结果。一个离群观测值检验结果和两个离群值检验结果均无异常，参与后续统计分析。。

表 3-6 格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

实验室	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
1.北矿检测技术股份有限公司	5.080	9.910	14.829	19.383	7.511
2.昆明冶金院	5.047	9.899	14.793	19.476	7.496
3.长沙矿冶院	5.084	9.793		19.293	
4.湖南柿竹园郴州	5.156	10.001	14.894	19.466	7.543
5.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司	5.074	9.860	14.854	19.373	7.543
6.赣州冶研所检测技术服务有限公司	5.038	9.840	14.850	19.307	7.520
7.湖南柿竹园有色金属有限责任公司	5.136	9.870	14.810	19.340	7.539
Max/%	5.156	10.001	14.894	19.476	7.543
Min/%	5.038	9.793	14.793	19.293	7.496
G _{max}	1.565	1.829	1.553	1.377	0.907
G _{min}	1.145	1.361	1.263	1.167	1.519

实验室数 p=7 时,显著性水平为 1%时 G 临界值为 2.139;显著性水平为 5%时 G 临界值为 2.020。

表 3-7 格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

统计量	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
S _{6,7} ²	0.0017	0.0062	0.0018	0.0062	0.0013
S _{1,2} ²	0.0055	0.0126	0.0036	0.0144	0.0005
G _{6,7}	0.1521	0.2416	0.2790	0.2005	0.6758
G _{1,2}	0.4890	0.4899	0.5489	0.4648	0.2518

实验室数 p=7 时,显著性水平为 1%时 G 临界值为 0.0308;显著性水平为 5%时 G 临界值为 0.0708。

3.2.6 精密度计算

综合考虑 3.2.3~3.2.5，剔除离群值后，测定结果重复性、再现性计算结果见表 3-8。

表 3-8 重复性和再现性结果计算

统计量	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
T ₁	244.27	484.21	608.36	949.46	316.06
T ₂	1243.156188	4785.063786	9026.920629	18397.65149	2378.439971
T ₃	48	49	41	49	42
T ₄	330	343	281	343	294
T ₅	0.0669	0.1245	0.0854	0.1555	0.1010

S_r^2	0.0016	0.0030	0.0024	0.0037	0.0028
S_L^2	0.0016	0.0039	0.0010	0.0046	0.0000
S_R^2	0.0033	0.0068	0.0034	0.0083	0.0028
S_r	0.0404	0.0544	0.0494	0.0608	0.0530
S_R	0.0570	0.0826	0.0584	0.0913	0.0528
总平均值	5.09	9.88	14.84	19.38	7.53
r	0.11	0.15	0.14	0.17	0.15
R	0.16	0.23	0.17	0.26	0.15

表 3-9 重复性和再现性结果调整建议

总平均值	5.09	7.53	9.89	14.84	19.38
r	0.12	0.15	0.16	0.17	0.18
R	0.16	0.17	0.18	0.20	0.26