**铜精矿化学分析方法**

**第16部分 二氧化硅含量的测定**

**氟硅酸钾滴定法和重量法**

**编制说明**

**（审定稿）**

**广东省科学院工业分析检测中心**

**2025年1月**

铜精矿化学分析方法

第16部分：二氧化硅含量的测定

氟硅酸钾滴定法和重量法

一、工作简况

1 任务来源

根据2023年12月28日国家标准化管理委员会发布的《2023年第四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]63号）的要求，国家标准《铜精矿化学分析方法 第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由广东省科学院工业分析检测中心负责起草，项目计划编号为20232203-T-610，项目周期为18个月，完成时间为2025年4月。

2 项目的必要性简述

铜精矿是将低品位的含铜原矿石经过粉碎球磨后，用药剂浮选分离捕集含铜矿物，使铜含量提高到一定质量指标的精矿，可直接作为铜冶炼的原料。目前中国已发展成为全球最大的铜消费国、铜加工制造业基地、铜基础产品输出国，实现了中国铜工业的持续快速发展，并在世界铜行业内充当了重要角色。随着铜量需求不断地增加，铜精矿产量也在不断增加，铜产业的发展前景十分开阔。

铜渣精矿是在铜冶炼过程中熔炼和吹炼所产生的炉渣，经浮选方法得到供冶炼铜用的铜渣精矿，属有色金属渣的一种。铜渣中含有大量的可利用的资源。现代炼铜工艺侧重于提高生产效率，渣中的残余铜含量增加，回收这部分铜资源是现阶段处理铜冶炼渣的主要目的，同时，渣中的大部分贵金属是与铜共生的，回收铜的同时也能回收大部分的贵金属。在有色金属冶炼过程中产生的废渣数量大、品种多。有色金属冶炼废渣的成份复杂，往往会对周围环境造成不同程度的污染。而且不少冶炼废渣中还含有可以利用的重金属成份，这些废渣弃之有害，用之则变宝。

现行国行标相关方法标准的现状：《铜精矿化学分析方法》自2013年起施行以来，已应用了超过10年；而《铜渣精矿化学分析方法》自2015年10月起施行以来，也已应用了超过10年。多年来，随着来源物料的变化，样品性质也发生了很大变化，面临成分复杂程度增大，试验分析需考虑的干扰元素增加等情况，现行的铜精矿及铜渣精矿化学分析方法未能很好符合目前生产厂家、市场交易双方、检测机构的要求，故标准修订整合是生产厂家、市场交易双方、检测机构共同的需求。

3 主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

3.1 主要参加单位情况

广东省科学院工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖30项。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准300余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

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

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 人员 | 分工 |
| 1 | 广东省科学院工业分析检测中心 |  | 负责调研、负责全过程的标准编制、标准起草、协调工作 |
| 2 | 江西铜业股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 3 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 4 | 紫金矿业集团股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 5 | 云锡文山锌铟冶炼有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 6 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 7 | 昆明冶金研究院有限公司 |  | 提供样品、参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 8 | 山西北方铜业有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 9 | 大冶有色设计研究院有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 10 | 北矿检测技术股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 11 | 株洲冶炼集团股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 12 | 金川集团股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 13 | 山东中金岭南铜业责任有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 14 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 15 | 阳谷祥光铜业有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 16 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 17 | 中国检验认证集团广西有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 18 | 江西铜业铅锌金属有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 19 | 广东先导稀材股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |

3.3 主要工作过程

3.3.1 预研阶段

原《铜精矿化学分析方法》及《铜渣精矿化学分析方法》实施超过10年以来，已不能很好符合目前生产厂家、市场交易双方、检测机构的要求。面对这种情况，广东省科学院工业分析检测中心联合大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司等检测机构，一起开展铜精矿及铜渣精矿修订的预研工作。其中，大冶有色设计研究院有限公司、铜陵有色股份有限公司、江西铜业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、阳新弘盛铜业有限公司、云锡文山锌铟冶炼有限公司等提供样品。

3.3.2 立项阶段

2022年4月，广东省科学院工业分析检测中心向全国有色金属标准化技术委员会提交了《铜精矿化学分析方法 第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法》标准制订的项目建议书、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网络投票，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。

2023年12月28日，国家标准化管理委员会发布的《2023年第四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]63号），正式下达该标准的制订任务，标准名称为《铜精矿化学分析方法 第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法》，项目计划编号为 20232203-T-610，项目周期为18个月，完成时间为2024年12月。技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

3.3.3 任务落实及起草阶段

2024年3月，有色金属标准工作会议对标准计划《铜精矿化学分析方法 第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法》进行任务落实。会议确定了标准制定的起草单位和验证单位，落实了标准制定项目的进度安排和分工。样品由大冶有色设计研究院有限公司、江西铜业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、阳新弘盛铜业有限公司、云锡文山锌铟冶炼有限公司等单位提供。由广东省科学院工业分析检测中心负责制备、准备，氟硅酸钾滴定法提供了5个水平试验样品，重量法提供了6个水平试验样品。

江西铜业股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、云锡文山锌铟冶炼有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、昆明冶金研究院有限公司、山西北方铜业有限公司是方法的一验单位，按照起草单位试验报告对主要参数进行验证并给出结论；并协助起草单位完成标准报批稿的校核工作。

大冶有色设计研究院有限公司、北矿检测技术股份有限公司、株洲冶炼集团股份有限公司、金川集团股份有限公司、山东中金岭南铜业责任有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、阳谷建发铜业股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、广东先导稀材股份有限公司是方法的二验单位，负责校核国家标准文本；对样品进行测定。

广东省科学院工业分析检测中心在接到任务后立即组织技术人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。在拟制定分析方法开展了多方调研、资料收集后进行试验工作，并对标准中的关键参数进行了实验验证，形成了标准文本、试验报告和编制说明的讨论稿。2024年8月将完成的试验报告发至各验证单位，各单位开始验证工作，在此期间起草单位根据各单位反馈情况，不断优化试验，确定了最终试验报告和方法文本。

3.3.4 征求意见阶段

2024年9月26-28日全国有色金属标准化技术委员会在柳州召开预审会。来自全国有色金属标准化技术委员会、广东省科学院工业分析检测中心、大冶有色设计研究院有限公司、北矿检测技术股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、江西铜业股份有限公司、阳新弘盛铜业有限公司、山西北方铜业有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、葫芦岛锌业股份有限公司、云南铜业股份有限公司、金川集团股份有限公司、山东中金岭南铜业有限责任公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、上海有色金属工业技术监测中心有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、河南中原黄金冶炼厂有限责任公司、中国检验认证集团广西有限公司、昆明冶金研究院有限公司、阳谷建发铜业有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、广西南国铜业有限责任公司等25家单位参加了会议。项目负责单位广东省科学院工业分析检测中心对负责的GB/T 3884.16标准项目进行了试验研究过程详细汇报，与会代表对试验方案的合理性、元素测定方法和测定范围、样品分析、实验数据处理、补充实验、重复性限和再现性限的确定以及标准文本的书写进行了细致认真的讨论，除了除编辑性修改外文字性并形成如下会议纪要：

1.标准名称统一修改为“铜精矿及铜渣精矿化学分析方法”，所有标准文本按照牵头单位的版本格式编制“前言”和“引言”，确保系列标准统一。

2.滴定法确认是否能够增加甲基红-次甲基蓝混合指示剂（称取0.12g甲基红和0.10g次甲基蓝溶于100mL无水乙醇中）做为终点指示剂。

3.重量法确认是否能够增加在过滤原硅酸沉淀时通过在滤纸上投放细碎的滤纸片吸附原硅酸而不需第二次冒烟回收过程的方法。

4.尚未提交验证报告的单位需尽快提交验证报告，为召开审定后打好基础。

3.3.5 审定阶段

3.3.6 报批阶段

二、编制原则

本标准严格按照 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和分析，以及重复性限和再现性限的计算。

先进性：本文件在保证方法检测准确度和精密度的前提下，将标准的适用范围拓展至铜渣精矿，考虑了更多干扰元素的影响，使整合后的标准更加严谨，满足企业和市场发展多元化需求。

适用性：本标准以满足我国铜精矿及铜渣精矿产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求，对铜精矿及铜渣精矿生产企业的技术进步产生积极的促进作用。

合规性：充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容的确定依据

本文件对GB/T 3884.16《铜精矿化学分析方法 第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法》进行修订。本次修订的主要内容为：1. 标准适用范围增加：由“铜精矿”更改为“铜精矿及铜渣精矿”。修订后氟硅酸钾滴定法和重量法适用于铜精矿及铜渣精矿。2.方法1中测定方法进行调整：调整了称样量；指示剂酚酞调整为溴百里香酚蓝-酚红混合指示剂，终点变化更加敏锐；滴定液直接中和溶解样品过程中带入的酸调整为洗涤除去带入的酸，结果更加准确；样品分解由氢氧化钾和过氧化钠，改为仅使用氢氧化钾；滴定过程中酒石酸钾钠溶液调整为沸腾的中性水；沉淀剂改为直接加入HF。3. 方法2中测定方法进行调整：调整了称样量；修改了熔样方法，在熔样前对试料进行焙烧除硫；增加了络合F的步骤，动物胶脱水调整为高氯酸脱水，并增加一次脱水回收过程，增加除B过程。

在标准的制定过程中主要对以下几个方面进行了确认：

3.1方法一：氟硅酸钾滴定法

3.1.1样品溶解方法

原标准采用氢氧化钾和氢氧化钠熔融试样。铜精矿及铜渣精矿样品中可能含有高含量的硫（1%~42%），未经焙烧处理直接用氢氧化钾和氢氧化钠熔融样品时，样品中如含有高含量的硫时在熔解过程中硫会漂浮于熔融液表面，需经多次摇动和长时间熔融才能去除。

由于K2SiF6的溶解度远远小于Na2SiF6的溶解度，我们在实验过程中尽量不引入Na离子，避免生成Na2SiF6，故修订采用KOH熔解试样。选取1#和5#样品及GBW(E)070209 ZBK338C标准样品依据（试验报告中4.4.4）进行实验，其结果见表2。

表2 采用（4.4.4.1）熔样方式进行实验所得样品结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 标称值/ % | 氟硅酸钾滴定法/ % | 重量法/ % |
| 1# | - | 0.55 | 0.54 |
| 5# | - | 32.19 | 32.20 |
| GBW(E)070209 ZBK338C | 5.78 | 5.82 | 5.83 |

由表2可知，所得结果符合标准样品值，且和重量法结果一致，本方法熔样方式采用焙烧后氢氧化钾熔融的方式。

3.1.2沉淀剂的选择

原标准采用氟化钾（200 g/L）作为沉淀剂，修订采用氢氟酸作为沉淀剂。采用GBW(E)070209 ZBK338C标准样品依据（试验报告中4.4.4）进行实验。其结果见表3。

表3 沉淀剂的择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 标称值/ % | 氟化钾（200 g/L）作为沉淀剂 / % | 氢氟酸作为沉淀剂/ % |
| GBW(E)070209 ZBK338C | 5.78 | 5.82 | 5.82 |

由表3可知，二者结果一致。本方法选择氢氟酸作为沉淀剂。

3.1.3过滤方式的选择

原标准采用中速滤纸过滤，修订采用滤纸浆过滤。过滤所需时间大大缩短。采用GBW(E)070209 ZBK338C标准样品依据（试验报告中4.4.4）进行实验。其结果见表4。

表4 过滤方式的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 标称值/ % | 中速滤纸过滤 / % | 滤纸浆过滤/ % |
| GBW(E)070209 ZBK338C | 5.78 | 5.77 | 5.82 |

由表4可知，二者结果一致。本方法选择滤纸浆过滤。

3.1.4过滤后的沉淀到中性的方法选择

原标准采用直接用氢氧化钠小心中和游离酸，虽然快捷，但对操作要求高，在工厂的一般日常检测中可行。修订后的方法采用氯化钾-乙醇洗涤液洗涤游离酸至中性，使标准更加严谨。采用GBW(E)070209 ZBK338C标准样品依据（试验报告中4.4.4）进行实验。其结果见表5。

表5 过滤后的沉淀到中性的方法选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 标称值/ % | 氢氧化钠中和游离酸 / % | 氯化钾-乙醇洗涤液洗涤游离酸/ % |
| GBW(E)070209 ZBK338C | 5.78 | 5.79 | 5.82 |
| 5.70 | 5.80 |
| 5.67 | 5.77 |
| 5.69 | 5.78 |
| 5.65 | 5.77 |
| 平均值 | - | 5.70 | 5.79 |
| 标准偏差 | - | 0.054 | 0.022 |

由表5可知，采用氯化钾-乙醇洗涤液洗涤游离酸至中性所得结果的重现性更佳。本方法选择采用氯化钾-乙醇洗涤液洗涤游离酸至中性。

3.1.5溶解沉淀的溶剂选择

原标准采用150 mL煮沸的酒石酸钾钠溶液溶解K2SiF6沉淀，修订后采用煮沸的中性水溶解K2SiF6沉淀。采用GBW(E)070209 ZBK338C标准样品依据（试验报告中4.4.4）进行实验。其结果见表6。

表6溶解沉淀的溶剂选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 标称值/ % | 酒石酸钾钠溶液溶解沉淀/ % | 中性水溶解沉淀  / % |
| GBW(E)070209 ZBK338C | 5.78 | 5.84 | 5.82 |

由表6可知，二者所得结果一致。采用中性水溶解沉淀可以节约试剂，操作更加方便。本方法选择采用煮沸的中性水溶解K2SiF6沉淀。

3.1.6指示剂的选择

原标准采用酚酞做为指示剂，指示滴定终点为刚出现粉红色。修订后采用混合指示剂指示滴定终点。采用GBW(E)070209 ZBK338C标准样品依据（4.4.4）进行实验。其结果见表7。

表7 指示剂的选择

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 标称值  / % | 酚酞指示剂  / % | 溴百里香酚蓝-酚红混合指示剂 / % |
| GBW(E)070209 ZBK338C | 5.78 | 5.80 | 5.82 |

由表7可知，二者所得结果一致。采用溴百里香酚蓝-酚红混合指示剂指示滴定终点更加敏锐。本方法选择采用溴百里香酚蓝-酚红混合指示剂指示滴定终点。

3.1.7共存离子对测定的影响

通过对GB/T 3884《铜精矿化学分析方法》、YS/T 1046－2015《铜渣精矿化学分析方法》、YS/T 318－2023《铜精矿》、GB/T 27682-2011《铜渣精矿》等相关标准中对铜精矿及铜渣精矿产品进行查对，共存元素最大量见表8。

表8 共存元素

|  |  |
| --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素最大量/ % |
| MgO | 6 |
| Pb | 13 |
| Al2O3 | 5 |
| Zn | 13 |
| Ca | 6 |
| Co | 1 |
| Cd | 0.5 |
| Ni | 1 |
| As | 4.5 |
| Bi | 0.8 |
| Sb | 0.7 |
| Cu | 50 |
| Fe | 40 |

移取一定量的二氧化硅标准溶液，加入20%氢氧化钾溶液20 mL，分次加入20 mL盐酸（试验报告中4.2.3），10mL硝酸（试验报告中4.2.4），加入各共存元素最大量，控制溶液体积不超过60mL，冷却至室温。以下按4.4.4.3~4.4.4.5进行测定，其结果见表9。

表9 共存离子对测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 二氧化硅的量 /mg | 共存元素加入量 | 测定值 /mg |
| 2.50 | 20 mg Mg，65 mg Pb，15 mg Al，65 mg Zn，30 mg Ca，5 mg Co，5 mg Cd，5 mg Ni，25 mg As，5 mg Bi，5 mg Sb，250 mg Cu，200 mg Fe | 2.62 |
| 2.66 |
| 2.47 |
| 60.00 | 60.23 |
| 60.07 |
| 60.11 |

由表9可知，共存元素不干扰测定。

3.1.8方法准确性

采用拟定的分析方法对试样进行5次独立地测定。测定结果见表10。

表10 试验结果

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 二氧化硅测定结果/% |
| 1# | 0.55，0.54，0.55，0.56，0.56 |
| 2# | 6.15；6.10；6.10；6.13；6.08 |
| 3# | 14.80；14.91；14.92；14.88；14.88 |
| 4# | 26.45；26.38；26.39；26.44；26.32 |
| 5# | 32.19；32.15；32.10；32.10；32.20 |

3.1.9回收率试验

分别称取0.5000 g 2#试样和0.2000 g 3#试样，依据（试验报告中4.4.4）进行实验。用盐酸（试验报告中4.2.6）洗净表皿，洗出坩埚后加入不同量的二氧化硅标准溶液，冷却至室温。以下按试验报告中4.4.4.3~4.4.4.5进行测定，其结果见表11。

表11 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量  /g | 样品含二氧化硅量  / mg | 加入二氧化硅量/ mg | 测得二氧化硅量  / mg | 回收率  /% |
| 2# | 0.5000 | 30.55 | 20.00 | 51.06 | 102.6 |
| 0.5000 | 30.00 | 60.81 | 100.9 |
| 0.5000 | 40.00 | 69.84 | 98.2 |
| 3# | 0.2000 | 29.76 | 20.00 | 50.11 | 101.8 |
| 0.2000 | 30.00 | 58.92 | 97.2 |
| 0.2000 | 40.00 | 71.11 | 103.4 |

二氧化硅含量0.50 %~32.00 %的样品，本方法的相对标准偏差为0.15%~1.52%，回收率在97.2%~103.4%之间，该法测定结果准确、可行。

3.2方法二：重量法

3.2.1样品溶解试验

铜精矿及铜渣精矿样品中可能含有高含量的硫（1%~42%），未经焙烧处理，直接用过氧化钠熔融样品，样品容易在溶样过程中燃烧飞溅，造成样品损失。因此，需要在熔样前对试料进行焙烧除硫，具体方法为将试料（5.4.1）置于30 mL镍坩埚中，于700℃高温炉内不关闭炉门焙烧5min，取出，冷却。加入4 g氢氧化钾（4.2.1），混匀，于电炉板上或高温炉中（约400℃）加热至流动，其间轻轻摇动，使样品均匀散开。移入700 ℃高温炉中熔融10 min~15 min，中间取出摇动若干次。取出，冷却至室温。

3.2.2称样量的确定

原标准中，二氧化硅质量分数为>1%~40.00%时，称样量为0.50g，且试验方案仅采用一次过滤。试验数据表明，当二氧化硅质量分数为>20%~40.00%时，0.50g的称样量太大，同时滤液不回收，容易导致二氧化硅的测定结果偏低。试验数据见表13:

表12 称样量对比试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 0.5g称样量的二氧化硅测定结果/% | 0.25g称样量的二氧化硅测定结果/% |
| 4# | 26.02 | 26.38 |
| 5# | 31.79 | 32.20 |
| 6# | 36.85 | 37.73 |

以上试验数据表明，样品中二氧化硅质量分数为>1%~40.00%时，将称样量再进行分段，当二氧化硅质量分数为>20%~40.00%时，称样量改为0.25g，可使结果更稳定及准确，同时也可减少称样量。

3.2.3灰化过程除硼

铜精矿中可能含有氟离子（0.010%~0.50%）,当氟离子存在的时候，氟和硅生成四氟化硅，高温加热冒烟的过程，会导致四氟化硅挥发，使二氧化硅测定结果偏低，所以我们加入硼酸硼酸消除氟离子的影响。但多余的硼酸，在高温灼烧过程（试验报告中5.4.7）会生成三氧化二硼，加HF挥发过程，BF3也会被挥发，导致二氧化硅的测定结果偏高。因此，在试验报告中5.4.4.2 中， 坩埚浸出时加入了1mL饱和硼酸溶液（试验报告中5.2.9）消除氟离子的影响。而在灰化过程，加入甲醇进行除硼（见试验报告中5.4.6），消除硼对二氧化硅测定的干扰。

3.2.4滤液的回收试验

原标准中，采用一次过滤，硅酸过滤后的洗液及滤液被弃去，经过试验，把滤液用ICP进行测定，试验数据如表，由表15可知，样品中二氧化硅含量越高，则滤液中的二氧化硅含量越高，滤液如被弃去，会导致测定结果偏低，试验数据见表14：

表13 滤液中二氧化硅含量测定试验

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 滤液中的二氧化硅含量/% |
| 1# | 0.010 |
| 2# | 0.10 |
| 3# | 0.15 |
| 4# | 0.23 |
| 5# | 0.32 |
| 6# | 0.65 |

以上试验数据表明，样品中二氧化硅的含量越高，则滤液中的二氧化硅含量越高，如果不回收滤液，会导致测定结果偏低，因此将滤液进行回收再次用高氯酸进行重复蒸发，冒烟，过滤，洗涤，所得沉淀按（试验报告中5.4.4）步骤进行。

3.2.5共存元素干扰试验

通过对GB/T 3884《铜精矿化学分析方法》、YS/T 1046－2015《铜渣精矿化学分析方法》、YS/T 318－2023《铜精矿》、GB/T 27682-2011《铜渣精矿》等相关标准中对铜精矿及铜渣精矿产品进行查对，共存元素最大量见表15。

表14共存元素

|  |  |
| --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素最大量/ % |
| MgO | 6 |
| Pb | 13 |
| Al2O3 | 5 |
| Zn | 13 |
| Ca | 6 |
| Co | 1 |
| Cd | 0.5 |
| Ni | 1 |
| As | 4.5 |
| Bi | 0.8 |
| Sb | 0.7 |
| Cu | 50 |
| Fe | 40 |

取二氧化硅粉末或硅标准溶液，按试验报告中5.4.4.1及5.4.4.2进行，即洗出坩埚后，然后按表2加入所示的共存元素最大量加入各元素，接着按5.4.4.3进行余下试验步骤，测得结果与样品中二氧化硅含量基本一致，证明相应干扰元素对二氧化硅的测定无影响，试验结果见表16。

表15 共存元素干扰实验测定结果

|  |  |
| --- | --- |
| 二氧化硅质量/mg | 测定值/ mg |
| 5.00 | 4.96 |
| 20.00 | 20.13 |
| 100.00 | 99.54 |

从表15可以看出，共存元素对二氧化硅的测定无干扰。

3.2.6准确度试验

3.2.6.1加标回收试验

对1# 、3# 和5# 样品，按照试验步骤分别对其二氧化硅含量进行加标回收试验，结果见表17。

表16 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品量/g | 本底值/mg | 加入量/mg | 测得值/mg | 回收率/% |
| 1# | 1.0023 | 5.4124 | 5.00 | 10.3635 | 99.53 |
| 4# | 0.2510 | 66.2640 | 65.00 | 132.1035 | 100.64 |
| 5# | 0.2528 | 81.6038 | 80.00 | 160.3096 | 99.20 |

以上试验数据表明，加标回收率在 99.20 %～100.64%之间，能够满足分析的要求。

3.2.6.2标样比对试验

采用标准样品做标样比对试验，比对结果见表18。

表17 标样比对试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | SiO2 标准值(%) | 本法测定值(%) |
| GBW(E)070209 ZBK338C | 5.78 | 5.83 |

结果表明，该方法测得的结果准确可靠。

3.3各参编单位精密度实验

3.3.1方法一精密度

3.3.1.1 各单位精密度数据汇总

按照工作安排，在完成相关条件试验后，各实验室按照拟定的分析方法，对水平1、水平2、水平3、水平4、水平5样品为研究对象，编制组19家单位按照试验步骤进行精密度实验，每家单位分别对每个样品在重复性条件下独立测定不少于5次，结果见表18-1所示。

表18-1 方法一各验证单位精密度数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 验证单位 | | 二氧化硅的质量分数（%） | | | | | | | 平均值 |
| 江西铜业股份有限公司 | 1 | 0.66 | 0.69 | 0.55 | 0.66 | 0.59 | / | / | 0.63 |
| 2 | 5.85 | 5.97 | 6.08 | 5.85 | 5.78 | / | / | 5.91 |
| 3 | 14.82 | 14.95 | 14.91 | 15.05 | 14.87 | / | / | 14.92 |
| 4 | 26.40 | 26.32 | 26.44 | 26.53 | 26.30 | / | / | 26.40 |
| 5 | 32.13 | 32.26 | 32.31 | 32.17 | 32.44 | / | / | 32.26 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 1 | 0.55 | 0.56 | 0.57 | 0.55 | 0.56 | / | / | 0.56 |
| 2 | 5.99 | 6.03 | 6.07 | 6.10 | 6.02 | / | / | 6.04 |
| 3 | 14.81 | 14.84 | 14.91 | 14.85 | 14.88 | / | / | 14.86 |
| 4 | 26.42 | 26.40 | 26.35 | 26.37 | 26.30 | / | / | 26.37 |
| 5 | 32.25 | 32.05 | 32.09 | 32.16 | 32.21 | / | / | 32.15 |
| 紫金矿业集团股份有限公司 | 1 | 0.71 | 0.75 | 0.71 | 0.74 | 0.71 | / | / | 0.73 |
| 2 | 6.14 | 6.04 | 6.06 | 5.98 | 6.00 | / | / | 6.02 |
| 3 | 14.89 | 14.90 | 14.86 | 14.94 | 14.79 | / | / | 14.87 |
| 4 | 26.39 | 26.41 | 26.44 | 27.14 | 26.40 | / | / | 26.60 |
| 5 | 32.29 | 32.31 | 32.26 | 32.25 | 32.31 | / | / | 32.28 |
| 云锡文山锌铟冶炼有限公司 | 1 | 0.58 | 0.58 | 0.60 | 0.59 | 0.57 | 0.57 | 0.59 | 0.58 |
| 2 | 6.03 | 6.05 | 5.97 | 5.96 | 6.03 | 6.02 | 5.99 | 6.01 |
| 3 | 14.90 | 14.77 | 14.91 | 14.86 | 14.94 | 14.87 | 14.90 | 14.88 |
| 4 | 26.49 | 26.45 | 26.72 | 26.50 | 26.55 | 26.57 | 26.66 | 26.56 |
| 5 | 32.21 | 32.31 | 32.34 | 32.38 | 32.41 | 32.27 | 32.34 | 32.32 |
| 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 1 | 0.53 | 0.57 | 0.56 | 0.54 | 0.56 | / | / | 0.55 |
| 2 | 6.12 | 6.11 | 6.10 | 6.13 | 6.11 | / | / | 6.11 |
| 3 | 14.86 | 14.90 | 14.91 | 14.89 | 14.88 | / | / | 14.89 |
| 4 | 26.46 | 26.38 | 26.38 | 26.44 | 26.32 | / | / | 26.40 |
| 5 | 32.20 | 32.15 | 32.10 | 32.10 | 32.21 | / | / | 32.15 |
| 昆明冶金研究院有限公司 | 1 | 0.53 | 0.54 | 0.61 | 0.60 | 0.56 | 0.54 | 0.57 | 0.57 |
| 2 | 6.00 | 6.12 | 5.94 | 6.06 | 6.13 | 6.09 | 6.10 | 6.06 |
| 3 | 14.99 | 14.91 | 14.91 | 14.90 | 14.89 | 14.96 | 14.93 | 14.93 |
| 4 | 26.38 | 26.44 | 26.40 | 26.36 | 26.31 | 26.39 | 26.43 | 26.39 |
| 5 | 32.32 | 32.44 | 32.36 | 32.20 | 32.26 | 32.30 | 32.34 | 32.32 |
| 山西北方铜业有限公司 | 1 | 0.66 | 0.62 | 0.62 | 0.63 | 0.64 | / | / | 0.63 |
| 2 | 5.71 | 5.76 | 5.77 | 5.84 | 5.79 | / | / | 5.77 |
| 3 | 14.53 | 14.62 | 14.57 | 14.64 | 15.64 | / | / | 14.60 |
| 4 | 26.26 | 26.31 | 26.44 | 26.29 | 26.4 | / | / | 26.34 |
| 5 | 32.35 | 32.32 | 32.28 | 32.16 | 32.13 | / | / | 32.25 |
| 大冶有色设计研究院有限公司 | 1 | 0.61 | 0.52 | 0.57 | 0.54 | 0.59 | / | / | 0.57 |
| 2 | 5.98 | 5.58 | 5.67 | 5.73 | 5.85 | / | / | 5.76 |
| 3 | 14.65 | 14.86 | 14.91 | 14.84 | 14.75 | / | / | 14.80 |
| 4 | 26.16 | 26.27 | 26.45 | 26.37 | 26.38 | / | / | 26.33 |
| 5 | 31.92 | 31.87 | 31.83 | 31.95 | 31.79 | / | / | 31.87 |
| 北矿检测技术股份有限公司 | 1 | 0.61 | 0.58 | 0.62 | 0.61 | 0.60 | / | / | 0.60 |
| 2 | 5.98 | 6.05 | 5.99 | 6.10 | 6.02 | / | / | 6.03 |
| 3 | 14.87 | 14.90 | 15.01 | 14.82 | 15.04 | / | / | 14.93 |
| 4 | 26.50 | 26.42 | 26.35 | 26.52 | 26.42 | / | / | 26.44 |
| 5 | 32.12 | 32.32 | 32.16 | 32.20 | 32.09 | / | / | 32.18 |
| 株洲冶炼集团股份有限公司 | 1 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 | 0.59 |
| 2 | 5.93 | 5.93 | 5.93 | 5.93 | 5.93 | 5.93 | 5.93 | 5.93 |
| 3 | 14.87 | 14.87 | 14.87 | 14.87 | 14.87 | 14.87 | 14.87 | 14.87 |
| 4 | 26.53 | 26.53 | 26.53 | 26.53 | 26.53 | 26.53 | 26.53 | 26.53 |
| 5 | 32.05 | 32.05 | 32.05 | 32.05 | 32.05 | 32.05 | 32.05 | 32.05 |
| 金川集团股份有限公司 | 1 | 0.58 | 0.61 | 0.60 | 0.63 | 0.58 | / | / | 0.60 |
| 2 | 6.04 | 6.06 | 6.10 | 6.08 | 6.05 | / | / | 6.07 |
| 3 | 14.83 | 14.88 | 14.76 | 14.87 | 14.89 | / | / | 14.85 |
| 4 | 26.11 | 26.22 | 26.11 | 26.20 | 26.23 | / | / | 26.17 |
| 5 | 32.34 | 32.29 | 32.32 | 32.02 | 32.28 | / | / | 32.25 |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 1 | 0.55 | 0.56 | 0.54 | 0.60 | 0.58 | / | / | 0.57 |
| 2 | 5.89 | 5.99 | 6.05 | 6.02 | 6.04 | / | / | 5.96 |
| 3 | 14.97 | 15.04 | 15.10 | 15.01 | 14.99 | / | / | 14.90 |
| 4 | 26.26 | 26.44 | 26.33 | 26.42 | 26.39 | / | / | 26.38 |
| 5 | 32.18 | 32.15 | 32.33 | 32.29 | 32.31 | / | / | 32.33 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 1 | 0.57 | 0.59 | 0.56 | 0.52 | 0.54 | / | / | 0.56 |
| 2 | 6.02 | 6.21 | 6.18 | 6.20 | 6.12 | / | / | 6.15 |
| 3 | 14.91 | 14.92 | 14.97 | 14.96 | 14.97 | 14.83 | 15.01 | 14.94 |
| 4 | 26.34 | 26.33 | 26.45 | 26.62 | 26.66 | 26.63 | 26.60 | 26.52 |
| 5 | 32.17 | 32.00 | 32.14 | 31.97 | 32.02 | 31.95 | 32.24 | 32.07 |
| 阳谷祥光铜业有限公司 | 1 | 0.53 | 0.55 | 0.54 | 0.56 | 0.57 | / | / | 0.55 |
| 2 | 6.01 | 6.08 | 6.06 | 5.98 | 6.04 | / | / | 6.03 |
| 3 | 14.88 | 14.84 | 14.76 | 14.73 | 14.82 | / | / | 14.81 |
| 4 | 26.38 | 26.41 | 26.20 | 26.28 | 26.25 | / | / | 26.30 |
| 5 | 31.88 | 32.08 | 31.95 | 32.17 | 32.05 | / | / | 32.03 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 1 | 0.55 | 0.64 | 0.55 | 0.57 | 0.61 | / | / | 0.58 |
| 2 | 6.00 | 5.89 | 5.89 | 5.98 | 5.95 | / | / | 5.94 |
| 3 | 14.73 | 14.63 | 14.79 | 14.82 | 14.67 | / | / | 14.73 |
| 4 | 26.54 | 26.43 | 26.33 | 26.50 | 26.48 | / | / | 26.46 |
| 5 | 32.15 | 32.31 | 32.27 | 32.09 | 32.16 | / | / | 32.20 |
| 中国检验认证集团广西有限公司 | 1 | 0.56 | 0.56 | 0.61 | 0.60 | 0.59 | 0.57 | 0.58 | 0.58 |
| 2 | 6.08 | 5.98 | 6.07 | 6.04 | 5.99 | 6.07 | 6.14 | 6.05 |
| 3 | 14.82 | 14.95 | 14.82 | 14.91 | 14.77 | 15.01 | 14.80 | 14.87 |
| 4 | 26.44 | 26.35 | 26.42 | 26.39 | 26.21 | 26.27 | 26.34 | 26.35 |
| 5 | 32.25 | 32.22 | 32.35 | 32.24 | 32.45 | 32.17 | 32.42 | 32.30 |
| 江西铜业铅锌金属有限公司 | 1 | 0.59 | 0.58 | 0.58 | 0.57 | 0.61 | 0.56 |  | 0.58 |
| 2 | 6.12 | 6.08 | 6.06 | 6.11 | 6.07 | 6.08 |  | 6.09 |
| 3 | 14.78 | 14.86 | 14.89 | 14.87 | 14.76 | 14.76 |  | 14.76 |
| 4 | 26.45 | 26.41 | 26.38 | 26.39 | 26.52 | 26.52 |  | 26.45 |
| 5 | 32.28 | 32.21 | 32.24 | 32.25 | 32.22 | 32.22 |  | 32.24 |
| 广东先导稀材股份有限公司 | 1 | 0.60 | 0.62 | 0.65 | 0.64 | 0.66 | / | / | 0.63 |
| 2 | 5.84 | 5.69 | 5.83 | 5.79 | 5.65 | / | / | 5.76 |
| 3 | 14.77 | 14.76 | 14.81 | 14.73 | 14.96 | / | / | 14.81 |
| 4 | 26.11 | 26.41 | 26.26 | 26.32 | 26.41 | / | / | 26.30 |
| 5 | 31.81 | 31.87 | 31.79 | 31.88 | 31.51 | / | / | 31.77 |

表18-2 方法一各验证单位单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氟硅酸钾滴定法的单元平均值 | | | | |
| *w*/% | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1、广东省科学院工业分析检测中心 | 0.55 | 6.11 | 14.88 | 26.40 | 32.15 |
| 2、江西铜业股份有限公司 | 0.63 | 5.91 | 14.92 | 26.40 | 32.26 |
| 3、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 0.56 | 6.04 | 14.86 | 26.37 | 32.15 |
| 4、紫金矿业集团股份有限公司 | 0.73 | 6.02 | 14.87 | 26.60 | 32.28 |
| 5、云锡文山锌铟冶炼有限公司 | 0.58 | 6.01 | 14.88 | 26.56 | 32.32 |
| 6、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 0.55 | 6.11 | 14.89 | 26.40 | 32.15 |
| 7、昆明冶金研究院有限公司 | 0.57 | 6.06 | 14.93 | 26.39 | 32.32 |
| 8、山西北方铜业有限公司 | 0.63 | 5.77 | 14.60 | 26.34 | 32.25 |
| 9、大冶有色设计研究院有限公司 | 0.57 | 5.76 | 14.80 | 26.33 | 31.87 |
| 10、北矿检测技术股份有限公司 | 0.60 | 6.03 | 14.93 | 26.44 | 32.18 |
| 11、株洲冶炼集团股份有限公司 | 0.59 | 5.93 | 14.87 | 26.53 | 32.05 |
| 12、金川集团股份有限公司 | 0.60 | 6.07 | 14.85 | 26.17 | 32.25 |
| 13、山东中金岭南铜业有限责任公司 | 0.57 | 5.96 | 14.90 | 26.38 | 32.33 |
| 14、铜陵有色金属集团控股有限公司 | 0.56 | 6.15 | 14.94 | 26.52 | 32.07 |
| 15、阳谷祥光铜业有限公司 | 0.55 | 6.03 | 14.81 | 26.30 | 32.03 |
| 16、山东恒邦冶炼股份有限公司 | 0.58 | 5.94 | 14.73 | 26.46 | 32.20 |
| 17、中国检验认证集团广西有限公司 | 0.58 | 6.05 | 14.87 | 25.35 | 32.30 |
| 18、江西铜业铅锌金属有限公司 | 0.58 | 6.09 | 14.76 | 26.45 | 32.24 |
| 19、广东先导稀材股份有限公司 | 0.63 | 5.76 | 14.81 | 26.30 | 31.77 |
| 总平均值 |  |  |  |  |  |

3.3.1.2单元离散度检测（曼德尔检测）

表18-3 方法一曼德尔检验h值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氟硅酸钾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 | 水平5 |
| 1 | -0.94749 | 1.09057 | 0.25271 | 0.08257 | -0.00492 |
| 2 | 1.02180 | 0.78721 | 0.74706 | 0.10708 | 0.01011 |
| 3 | -0.79600 | 0.45249 | 0.01730 | -0.26062 | -0.00439 |
| 4 | 3.39504\*\* | 0.47072 | 0.22917 | -0.57929 | 0.01301 |
| 5 | -0.16843 | 0.13475 | 0.25943 | 2.12769\* | 0.01813 |
| 6 | -0.94749 | 1.10880 | 0.37041 | 0.08257 | -0.00439 |
| 7 | 0.63009 | 0.63871 | 0.81936 | 0.03474 | 0.01728 |
| 8 | 1.12279 | 1.99044\* | 3.01940\*\* | 0.60380 | 0.00826 |
| 9 | 0.57383 | 2.09436\* | 0.66066 | 0.76314 | 0.04143 |
| 10 | 0.36537 | 0.32487 | 0.84122 | 0.64638 | -0.00096 |
| 11 | -0.24056 | -0.67782 | 0.39395 | 1.75999 | -0.01727 |
| 12 | 0.26438 | 0.67126 | -0.12394 | -2.63841\*\* | 0.00853 |
| 13 | 0.60124 | 0.04360 | 2.04178\* | 0.20108 | 0.01097 |
| 14 | 0.84650 | 1.40050 | 0.82552 | 1.41855 | 0.01520 |
| 15 | -0.99798 | 0.37957 | -0.59811 | -1.04154 | -0.02104 |
| 16 | -0.13957 | -0.45905 | -1.51282 | 0.81797 | 0.00141 |
| 17 | -0.20450 | 0.55146 | 0.14173 | -0.53376 | 0.01512 |
| 18 | 0.19849 | 0.85965 | 0.42996 | 0.68315 | 0.00677 |
| 19 | 1.12279 | 2.11806\* | 0.59475 | 1.06956 | / |

曼德尔检验h值，当P=19，n=7时，曼德尔1%的显著性水平为2.37，5%的显著性水平为1.88，根据上表数值检测出5个歧离值（\*标注）和3个离群值（\*\*标注）。

表18-4 方法一曼德尔检验k值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氟硅酸钾滴定法的单元离散度（曼德尔检验k值） | | | | |
| w/% | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 0.32117 | 0.35227 | 0.67134 | 0.63542 | 0.61895 |
| 2 | 2.22184\*\* | 1.50903\* | 1.24215 | 1.13563 | 1.58949\* |
| 3 | 0.32117 | 0.54897 | 0.54629 | 0.56651 | 1.07285 |
| 4 | 0.74831 | 0.79076 | 0.79715 | 0.61652 | 0.36282 |
| 5 | 0.42714 | 0.43184 | 0.77794 | 1.17848 | 0.87377 |
| 6 | 0.63077 | 0.14474 | 0.27407 | 0.67493 | 0.68373 |
| 7 | 1.21065 | 0.88636 | 0.52664 | 0.56507 | 0.97401 |
| 8 | 0.64235 | 0.59949 | 0.69072 | 0.93016 | 1.27087 |
| 9 | 1.40191 | 2.00254\*\* | 1.45581\* | 1.36014 | 0.86540 |
| 10 | 0.58218 | 0.61802 | 1.33434 | 0.83551 | 1.16341 |
| 11 | 1.28960 | 2.42866\*\* | 1.27840 | 0.76823 | 0.82065 |
| 12 | 0.81432 | 0.30485 | 0.75799 | 0.72255 | 0.77185 |
| 13 | 0.76317 | 0.71706 | 1.38144 | 0.73545 | 0.78563 |
| 14 | 1.03717 | 0.99798 | 0.76819 | 1.83430\*\* | 1.18900 |
| 15 | 0.60696 | 0.50461 | 0.86435 | 1.07612 | 1.47150 |
| 16 | 1.52588\* | 0.64357 | 1.13273 | 0.98274 | 1.18212 |
| 17 | 0.74925 | 0.70191 | 1.26758 | 1.00003 | 1.39112 |
| 18 | 0.66119 | 0.29682 | 0.85015 | 0.76433 | 0.33543 |
| 19 | 0.92449 | 1.08465 | 1.29261 | 1.51749\* | / |

曼德尔检验k值，当P=19，n=7时，曼德尔1%的显著性水平为1.64，5%的显著性水平为1.43，根据上表数值没检测出5个歧离值（\*标注）和4个离群值（\*\*标注）。

3.3.1.3科克伦检验

通过曼德尔检验去除离群值后，对剩下的数据进行科克伦检验，当P=19，n=6（n最大值为6）科克伦检验5%临界值为0.181，1%临界值为0.214，统计数据如下：

表18-5-1 方法一科克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| smax | P16，  0.03975 | P2，  0.11887 | P9，  0.10217 | P19，  0.12478 | P2，  0.12235 |
| ∑s2 | 0.00916 | 0.05641 | 0.09124 | 0.10219 | 0.11258 |
| 统计量C | 0.17242 | 0.25047 | 0.11442 | 0.15237 | 0.13297 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | Y | N | N | N |

通过科克伦检验统计，检测出1个离群值。

去除离群值后，对剩下的数据再进行科克伦检验，当P=19，n=6（n最大值为6）科克伦检验5%临界值为0.181，1%临界值为0.214，统计数据如下：

表18-5-2 方法一科克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| smax | P16，  0.03975 | P19，  0.08544 | P9，  0.10217 | P19，  0.12478 | P15，0.16557 | P2，  0.12235 |
| ∑s2 | 0.00916 | 0.04228 | 0.09124 | 0.10219 | 0.11258 | 0.00916 |
| 统计量C | 0.17242 | 0.17265 | 0.11442 | 0.15237 | 0.13297 | 0.17242 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | Y |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |

通过科克伦检验统计，没检测出离群值和歧离值。

3.3.1.4格拉布斯检验

当P=19时，格拉布斯检验5%的临界值为2.681，1%的临界值为2.968，统计数据如下：

表18-6 方法一格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 均值平均值 | 0.576 | 6.034 | 14.875 | 26.401 | 32.185 |
| 均值标准差 | 0.02619 | 0.10913 | 0.06650 | 0.07360 | 0.11908 |
| 最大均值 | 0.63 | 6.15 | 15.03 | 26.56 | 32.32 |
| 最小均值 | 0.55 | 5.76 | 14.73 | 26.30 | 31.87 |
| Gmax | 2.22198 | 1.02733 | 2.33705 | 2.19989 | 1.86880 |
| Gmin | 0.98582 | 2.50958 | 2.20448 | 1.34420 | 2.63938 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |

通过格拉布斯检验统计，既没有歧离值，也没有离群值。

3.3.1.5重复性限与再现性限统计

通过曼德尔检验、科克伦检验和格拉布斯检验去掉离群值后，进行统计。

表18-7 方法一重复性限与再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 铜精矿 | | | 铜渣精矿 | |
| Wcu/% | 0.58 | 6.02 | 14.87 | 26.40 | 32.18 |
| r/% | 0.07 | 0.15 | 0.20 | 0.19 | 0.20 |
| R/% | 0.09 | 0.19 | 0.26 | 0.27 | 0.38 |

3.3.2方法二精密度

3.3.2.1 各单位精密度数据汇总

按照工作安排，在完成相关条件试验后，各实验室按照拟定的分析方法，对水平1、水平2、水平3、水平4、水平5、水平6样品为研究对象，编制组18家单位按照试验步骤进行精密度实验，每家单位分别对每个样品在重复性条件下独立测定不少于5次，结果见表19所示。

表19-1 方法二各验证单位精密度数据汇总

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 验证单位 | | 二氧化硅的质量分数（%） | | | | | | | 平均值 |
| 广东省科学院工业分析检测中心 | 1 | 0.57 | 0.56 | 0.55 | 0.54 | 0.56 | 0.55 | 0.56 | 0.56 |
| 2 | 6.05 | 6.00 | 6.06 | 5.98 | 5.96 | 6.01 | 5.95 | 6.00 |
| 3 | 14.8 | 14.81 | 14.85 | 14.92 | 14.88 | 14.97 | 14.9 | 14.88 |
| 4 | 26.45 | 26.42 | 26.38 | 26.36 | 26.37 | 26.45 | 26.4 | 26.40 |
| 5 | 32.14 | 32.04 | 32.24 | 32.21 | 32.11 | 32.07 | 32.17 | 32.14 |
| 6 | 38.65 | 38.45 | 38.75 | 38.51 | 38.63 | 38. 56 | 38.61 | 38.60 |
| 江西铜业股份有限公司 | 1 | 0.60 | 0.58 | 0.63 | 0.55 | 0.67 | / | / | 0.61 |
| 2 | 5.82 | 5.89 | 5.70 | 5.76 | 5.93 | / | / | 5.82 |
| 3 | 15.03 | 14.82 | 15.07 | 14.94 | 14.75 | / | / | 14.92 |
| 4 | 26.50 | 26.63 | 26.45 | 26.34 | 26.41 | / | / | 26.47 |
| 5 | 32.01 | 31.95 | 32.07 | 32.10 | 32.28 | / | / | 32.08 |
| 6 | 38.63 | 38.94 | 38.72 | 38.81 | 38.60 | / | / | 38.74 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 1 | 0.57 | 0.56 | 0.55 | 0.54 | 0.56 | 0.55 | 0.56 | 0.57 |
| 2 | 6.05 | 6.000 | 6.06 | 5.98 | 5.96 | 6.01 | 5.95 | 6.01 |
| 3 | 14.80 | 14.81 | 14.85 | 14.92 | 14.88 | 14.97 | 14.9 | 14.88 |
| 4 | 26.45 | 26.42 | 26.38 | 26.36 | 26.37 | 26.45 | 26.40 | 26.42 |
| 5 | 32.14 | 32.04 | 32.24 | 32.21 | 32.11 | 32.07 | 32.17 | 32.14 |
| 6 | 38.65 | 38.45 | 38.75 | 38.51 | 38.63 | 38. 56 | 38.61 | 38.59 |
| 紫金矿业集团股份有限公司 | 1 | 0.58 | 0.54 | 0.56 | 0.56 | 0.60 | 0.54 | 0.56 | 0.5 |
| 2 | 6.01 | 5.99 | 6.01 | 5.95 | 5.96 | 5.98 | 5.98 | 5.98 |
| 3 | 14.96 | 14.87 | 14.87 | 14.91 | 14.85 | 14.88 | 14.90 | 14.89 |
| 4 | 26.42 | 26.62 | 26.43 | 26.45 | 26.74 | 26.45 | 26.51 | 26.52 |
| 5 | 32.39 | 32.29 | 32.31 | 32.11 | 32.13 | 32.18 | 32.24 | 32.24 |
| 6 | 37.67 | 37.67 | 37.61 | 37.56 | 37.68 | 37.72 | 37.66 | 37.65 |
| 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 1 | 0.53 | 0.54 | 0.56 | 0.55 | 0.56 | 0.54 | 0.55 | 0.55 |
| 2 | 6.09 | 6.04 | 6.08 | 6.07 | 6.06 | 6.10 | 6.10 | 6.08 |
| 3 | 14.94 | 14.88 | 15.00 | 14.92 | 14.85 | 14.98 | 15.01 | 14.94 |
| 4 | 26.42 | 26.38 | 26.45 | 26.36 | 26.37 | 26.54 | 26.47 | 26.43 |
| 5 | 32.26 | 32.28 | 32.12 | 32.23 | 32.26 | 32.20 | 32.22 | 32.23 |
| 6 | 37.55 | 37.69 | 37.81 | 37.59 | 37.89 | 37.74 | 37.78 | 37.72 |
| 昆明冶金研究院有限公司 | 1 | 0.55 | 0.57 | 0.53 | 0.57 | 0.54 | 0.55 | 0.56 | 0.55 |
| 2 | 6.12 | 6.15 | 6.10 | 6.11 | 6.13 | 6.09 | 6.16 | 6.12 |
| 3 | 14.99 | 15.05 | 15.00 | 14.96 | 15.03 | 14.94 | 14.93 | 14.99 |
| 4 | 26.42 | 26.36 | 26.50 | 26.33 | 26.46 | 26.40 | 26.49 | 26.42 |
| 5 | 32.31 | 32.39 | 32.26 | 32.29 | 32.36 | 32.19 | 32.32 | 32.30 |
| 6 | 37.90 | 37.83 | 37.86 | 37.96 | 37.78 | 37.87 | 37.89 | 37.87 |
| 山西北方铜业有限公司 | 1 | 0.62 | 0.63 | 0.66 | 0.63 | 0.64 | 0.63 | 0.64 | 0.64 |
| 2 | 5.78 | 5.82 | 5.77 | 5.81 | 5.67 | 5.66 | 5.66 | 5.74 |
| 3 | 14.56 | 14.51 | 14.7 | 14.62 | 14.52 | 14.56 | 14.61 | 14.58 |
| 4 | 26.25 | 26.33 | 26.48 | 26.35 | 26.45 | 26.37 | 26.36 | 26.37 |
| 5 | 32.15 | 32.25 | 32.27 | 32.18 | 32.37 | 32.37 | 32.24 | 32.26 |
| 6 | 38.68 | 38.63 | 38.74 | 38.52 | 38.73 | 38.58 | 38.53 | 38.63 |
| 大冶有色设计研究院有限公司 | 1 | 0.57 | 0.58 | 0.59 | 0.59 | 0.58 | / | / | 0.58 |
| 2 | 5.90 | 5.98 | 6.11 | 5.97 | 6.05 | / | / | 6.00 |
| 3 | 14.73 | 14.86 | 14.94 | 14.74 | 14.89 | / | / | 14.83 |
| 4 | 26.28 | 26.33 | 26.40 | 26.45 | 26.44 | / | / | 26.38 |
| 5 | 31.85 | 31.95 | 32.01 | 31.94 | 31.97 | / | / | 31.94 |
| 6 | 38.76 | 38.88 | 38.94 | 38.91 | 39.01 | / | / | 38.90 |
| 北矿检测技术股份有限公司 | 1 | 0.59 | 0.54 | 0.60 | 0.58 | 0.56 | 0.61 | 0.60 | 0.58 |
| 2 | 5.99 | 6.00 | 6.10 | 5.96 | 6.05 | 6.11 | 5.93 | 6.02 |
| 3 | 14.93 | 14.99 | 15.10 | 15.02 | 15.12 | 14.90 | 14.92 | 15.00 |
| 4 | 26.48 | 26.36 | 26.42 | 26.30 | 26.52 | 26.54 | 26.39 | 26.43 |
| 5 | 32.32 | 32.16 | 32.12 | 32.25 | 32.20 | 32.37 | 32.09 | 32.22 |
| 6 | 37.62 | 37.82 | 37.90 | 37.86 | 37.72 | 37.68 | 37.85 | 37.78 |
| 株洲冶炼集团股份有限公司 | 1 | 0.47 | 0.52 | 0.55 | 0.49 | 0.49 | 0.50 | 0.56 | 0.51 |
| 2 | 5.65 | 5.88 | 5.93 | 6.02 | 5.94 | 5.85 | 5.97 | 5.89 |
| 3 | 14.58 | 14.58 | 14.71 | 14.66 | 14.82 | 14.75 | 14.88 | 14.71 |
| 4 | 25.86 | 25.95 | 26.18 | 26.25 | 26.21 | 26.19 | 26.30 | 26.13 |
| 5 | 31.60 | 31.78 | 31.97 | 32.06 | 31.91 | 32.02 | 31.99 | 31.90 |
| 6 | 37.08 | 37.46 | 37.53 | 37.59 | 37.49 | 37.63 | 37.56 | 37.48 |
| 金川集团股份有限公司 | 1 | 0.59 | 0.60 | 0.61 | 0.58 | 0.62 | / | / | 0.60 |
| 2 | 6.20 | 6.18 | 6.19 | 6.14 | 6.07 | / | / | 6.16 |
| 3 | 14.74 | 14.70 | 14.72 | 14.76 | 14.83 | / | / | 14.75 |
| 4 | 26.48 | 26.18 | 26.30 | 26.36 | 26.36 | / | / | 26.34 |
| 5 | 31.92 | 32.14 | 32.02 | 31.98 | 31.97 | / | / | 32.01 |
| 6 | 37.68 | 37.64 | 37.88 | 37.59 | 37.58 | / | / | 37.67 |
| 山东中金岭南铜业有限责任公司 | 1 | 0.54 | 0.56 | 0.57 | 0.56 | 0.55 | 0.55 | 0.57 | 0.56 |
| 2 | 5.88 | 6.05 | 6.02 | 5.99 | 6.00 | 5.95 | 6.02 | 5.99 |
| 3 | 15.08 | 14.99 | 15.02 | 14.99 | 14.89 | 14.97 | 15.08 | 15.00 |
| 4 | 26.48 | 26.50 | 26.52 | 26.59 | 26.40 | 26.48 | 26.44 | 26.49 |
| 5 | 32.11 | 32.10 | 32.15 | 32.01 | 32.24 | 32.14 | 32.18 | 32.13 |
| 6 | 37.70 | 37.65 | 37.60 | 37.80 | 37.67 | 37.69 | 37.71 | 37.69 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司 | 1 | 0.54 | 0.56 | 0.57 | 0.56 | 0.55 | 0.55 | 0.57 | 0.58 |
| 2 | 6.12 | 6.08 | 6.17 | 6.23 | 6.21 | / | / | 6.16 |
| 3 | 14.87 | 14.79 | 14.94 | 14.92 | 14.78 | 15.01 | 14.85 | 14.88 |
| 4 | 26.44 | 26.65 | 26.52 | 26.57 | 26.48 | 26.63 | 26.49 | 26.54 |
| 5 | 31.93 | 32.01 | 32.13 | 32.27 | 32.09 | 31.98 | 32.17 | 32.08 |
| 6 | 37.92 | 38.02 | 37.80 | 37.85 | 37.96 | 37.86 | 37.94 | 37.91 |
| 阳谷祥光铜业有限公司 | 1 | 0.54 | 0.56 | 0.57 | 0.60 | 0.58 | / | / | 0.57 |
| 2 | 5.97 | 6.02 | 6.12 | 6.07 | 6.14 | / | / | 6.06 |
| 3 | 14.78 | 14.81 | 14.93 | 14.97 | 14.86 | / | / | 14.87 |
| 4 | 26.34 | 26.43 | 26.53 | 26.42 | 26.50 | / | / | 26.44 |
| 5 | 32.35 | 32.17 | 32.41 | 32.24 | 32.29 | / | / | 32.29 |
| 6 | 37.79 | 37.96 | 37.71 | 37.84 | 37.99 | / | / | 37.86 |
| 山东恒邦冶炼股份有限公司 | 1 | 0.50 | 0.58 | 0.54 | 0.51 | 0.52 | 0.52 | 0.50 | 0.52 |
| 2 | 6.02 | 5.95 | 5.89 | 5.94 | 5.97 | 5.88 | 5.89 | 5.93 |
| 3 | 14.73 | 14.77 | 14.82 | 14.95 | 14.81 | 14.74 | 14.85 | 14.81 |
| 4 | 26.45 | 26.63 | 26.34 | 26.25 | 26.51 | 26.51 | 26.59 | 26.47 |
| 5 | 32.27 | 32.31 | 31.97 | 32.06 | 31.95 | 31.95 | 32.27 | 32.11 |
| 6 | 37.51 | 37.59 | 37.66 | 37.89 | 37.58 | 37.62 | 37.78 | 37.66 |
| 中国检验认证集团广西有限公司 | 1 | 0.54 | 0.56 | 0.57 | 0.53 | 0.59 | 0.57 | 0.54 | 0.56 |
| 2 | 6.10 | 6.02 | 6.07 | 6.04 | 6.13 | 6.14 | 6.08 | 6.08 |
| 3 | 14.96 | 14.82 | 14.95 | 14.87 | 15.04 | 14.79 | 14.82 | 14.89 |
| 4 | 26.35 | 26.44 | 26.48 | 26.34 | 26.25 | 26.30 | 26.25 | 26.34 |
| 5 | 32.40 | 32.20 | 32.35 | 32.24 | 32.22 | 32.19 | 32.42 | 32.29 |
| 6 | 38.14 | 37..82 | 37.88 | 37.78 | 37.95 | 37.86 | 37.99 | 37.92 |
| 江西铜业铅锌金属有限公司 | 1 | 0.51 | 0.56 | 0.52 | 0.53 | 0.50 | 0.52 | 0.51 | 0.52 |
| 2 | 5.98 | 5.95 | 6.00 | 5.99 | 5.97 | 6.01 | 5.96 | 5.98 |
| 3 | 14.81 | 14.89 | 14.86 | 14.87 | 14.82 | 14.91 | 14.92 | 14.87 |
| 4 | 26.38 | 26.42 | 26.37 | 26.45 | 26.47 | 26.39 | 26.39 | 26.41 |
| 5 | 32.21 | 32.12 | 32.16 | 32.18 | 32.18 | 32.21 | 32.14 | 32.17 |
| 6 | 37.69 | 37.71 | 37.65 | 37.68 | 37.64 | 37.62 | 37.68 | 37.67 |
| 广东先导稀材股份有限公司 | 1 | 0.57 | 0.60 | 0.56 | 0.59 | 0.63 | 0.57 | 0.62 | 0.59 |
| 2 | 6.01 | 5.87 | 5.92 | 5.89 | 5.76 | 5.84 | 5.96 | 5.89 |
| 3 | 15.01 | 14.96 | 14.91 | 15.12 | 14.90 | 14.75 | 14.87 | 14.93 |
| 4 | 26.53 | 26.49 | 26.38 | 26.20 | 26.57 | 26.31 | 26.48 | 26.42 |
| 5 | 32.00 | 31.61 | 31.89 | 31.78 | 31.74 | 31.67 | 31.66 | 31.76 |
| 6 | / | / | / | / | / | / | / | / |

表19-2 方法二各验证单位单元平均值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 重量法的单元平均值 | | | | | |
| *w*/% | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1、广东省科学院工业分析检测中心 | 0.56 | 6.00 | 14.88 | 26.40 | 32.14 | 38.60 |
| 2、江西铜业股份有限公司 | 0.61 | 5.82 | 14.92 | 26.47 | 32.08 | 38.74 |
| 3、深圳市中金岭南股份有限公司 | 0.57 | 6.01 | 14.88 | 26.42 | 32.14 | 38.59 |
| 4、紫金矿业集团股份有限公司 | 0.56 | 5.98 | 14.89 | 26.52 | 32.24 | 37.65 |
| 5、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 0.55 | 6.08 | 14.94 | 26.43 | 32.23 | 37.72 |
| 6、昆明冶金研究院有限公司 | 0.55 | 6.12 | 14.98 | 26.42 | 32.30 | 37.87 |
| 7、山西北方铜业股份有限公司 | 0.64 | 5.74 | 14.58 | 26.37 | 32.26 | 38.63 |
| 8、大冶有色设计研究院有限公司 | 0.58 | 6.00 | 14.83 | 26.38 | 31.94 | 38.90 |
| 9、北矿检测技术股份有限公司 | 0.58 | 6.02 | 15.00 | 26.43 | 32.22 | 37.78 |
| 10、株洲冶炼集团股份有限公司 | 0.51 | 5.89 | 14.71 | 26.13 | 31.90 | 37.48 |
| 11、金川集团股份有限公司 | 0.60 | 6.16 | 14.75 | 26.34 | 32.01 | 37.67 |
| 12、山东中金岭南铜业有限责任公司 | 0.56 | 5.99 | 15.00 | 26.49 | 32.13 | 37.69 |
| 13、铜陵有色金属集团控股有限公司 | 0.58 | 6.16 | 14.88 | 26.54 | 32.08 | 37.91 |
| 14、阳谷祥光铜业有限公司 | 0.57 | 6.06 | 14.87 | 26.44 | 32.29 | 37.86 |
| 15、山东恒邦冶炼股份有限公司 | 0.52 | 5.93 | 14.82 | 26.46 | 32.11 | 37.67 |
| 16、中国检验认证集团广西有限公司 | 0.557 | 6.083 | 14.893 | 26.34 | 32.29 | 37.93 |
| 17、江西铜业铅锌金属有限公司 | 0.521 | 5.980 | 14.869 | 26.41 | 32.17 | 37.67 |
| 18、广东先导稀材股份有限公司 | 0.591 | 5.893 | 14.931 | 26.42 | 31.76 | \ |
| 总平均值 | 0.57 | 6.00 | 14.87 | 26.41 | 32.13 | 38.02 |

3.3.2.2单元离散度检测（曼德尔检测）

表19-3 方法二曼德尔检验h值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 重量法的单元离散度（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 | -0.39036 | 0.04818 | 0.07342 | -0.08874 | 0.08712 | 0.06083 |
| 2 | 1.31391 | 1.60934 | 0.51954 | 0.62416 | 0.32332 | 0.07554 |
| 3 | -0.07565 | 0.12648 | 0.07342 | 0.05978 | 0.08712 | 0.06023 |
| 4 | -0.16547 | -0.10301 | 0.21136 | 1.23243 | 0.76421 | -0.03882 |
| 5 | -0.65181 | 0.75556 | 0.69992 | 0.16209 | 0.69066 | -0.03137 |
| 6 | -0.44846 | 1.15232 | 1.12263 | 0.11754 | 1.22344 | -0.01617 |
| 7 | 2.33067\* | 2.35326\* | 2.74928\*\* | 0.48480 | 0.94644 | 0.06398 |
| 8 | 0.54796 | 0.07350 | 0.33636 | 0.36466 | 1.29990 | 0.09229 |
| 9 | 0.52956 | 0.21784 | 1.24380 | 0.20830 | 0.62293 | 0.02549 |
| 10 | -1.89128\* | -0.95677 | -1.51004 | -3.20766\*\* | -1.58095 | -0.05716 |
| 11 | 1.11056 | 1.46033 | -1.13828 | -0.87755 | -0.86115 | -0.03648 |
| 12 | -0.34194 | -0.08234 | 1.29888 | 0.86839 | 0.03658 | -0.03495 |
| 13 | 0.56829 | 1.51514 | 0.11472 | 1.47897 | 0.31726 | 0.01198 |
| 14 | 0.09381 | 0.61982 | 0.01834 | 0.37002 | 1.16278 | 0.01714 |
| 15 | -1.45553 | -0.56523 | -0.49571 | 0.58052 | -0.11507 | -0.03690 |
| 16 | -0.34194 | 0.79210 | 0.23865 | -0.78184 | 1.13852 | -0.00923 |
| 17 | -1.55237 | -0.14759 | 0.00457 | -0.02273 | 0.30953 | -0.03720 |
| 18 | 0.82006 | 0.94372 | 0.61042 | 0.12579 | 2.57168\* | / |

曼德尔检验h值，当P=18，n=7时，曼德尔1%的显著性水平为2.36，5%的显著性水平为1.88，根据上表数值检测出3个歧离值（\*标注）和2个离群值（\*\*标注）。

表19-4 方法二曼德尔检验k值

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 重量法的单元离散度（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 | 0.43408 | 0.66408 | 0.75497 | 0.39332 | 0.71481 | 0.99441 |
| 2 | 2.05284\*\* | 1.47198\* | 1.68789\*\* | 1.15922 | 1.22904 | 1.29675 |
| 3 | 0.31452 | 0.68592 | 0.75497 | 0.36773 | 0.71481 | 0.91870 |
| 4 | 1.06164 | 0.37917 | 0.46558 | 1.42060 | 1.09562 | 0.54334 |
| 5 | 0.44480 | 0.34469 | 0.76448 | 0.70466 | 0.52338 | 1.11315 |
| 6 | 0.58954 | 1.02087 | 1.00781 | 1.00038 | 1.00537 | 0.99588 |
| 7 | 0.67457 | 1.13993 | 0.81981 | 0.81401 | 0.83660 | 0.84635 |
| 8 | 0.33817 | 1.27552 | 1.14986 | 0.76743 | 0.59012 | 0.86570 |
| 9 | 1.11094 | 1.08263 | 1.08915 | 0.93523 | 1.01863 | 0.98385 |
| 10 | 1.48479\* | 1.89145\*\* | 1.42408 | 1.74571\*\* | 1.59518\* | 1.72314\*\* |
| 11 | 0.70329 | 0.83713 | 0.62099 | 1.16167 | 0.81699 | 1.14010 |
| 12 | 0.49493 | 1.01612 | 0.82294 | 0.64159 | 0.70505 | 0.57470 |
| 13 | 1.20179 | 0.97893 | 1.02916 | 0.84371 | 1.16642 | 0.70090 |
| 14 | 0.99461 | 1.10489 | 0.98969 | 0.79257 | 0.91977 | 1.09276 |
| 15 | 1.25434 | 0.80678 | 0.93767 | 1.43576\* | 1.63084\* | 1.22270 |
| 16 | 0.95102 | 0.69616 | 1.14664 | 0.94701 | 0.96913 | 1.16686 |
| 17 | 0.86816 | 0.33994 | 0.52413 | 0.40350 | 0.33367 | 0.29415 |
| 18 | 1.18878 | 1.28393 | 1.44024\* | 1.41087 | 1.36819 | / |

曼德尔检验k值，当P=18，n=7时，曼德尔1%的显著性水平为1.64，5%的显著性水平为1.43，根据上表数值检测出6个歧离值（\*标注）和5个离群值（\*\*标注）。

3.3.2.3科克伦检验

通过曼德尔检验去除离群值后，对剩下的数据进行科克伦检验，当P=18，n=6（n最大值为6）科克伦检验5%临界值为0.189，1%临界值为0.223，统计数据如下：

表19-5 方法二科克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| smax | P10，  0.03338 | P2，  0.09354 | P10，  0.11596 | P15，  0.13471 | P15，0.16557 | P2，  0.13874 |
| ∑s2 | 0.00697 | 0.05824 | 0.09387 | 0.13163 | 0.18554 | 0.16062 |
| 统计量C | 0.160 | 0.150 | 0.143 | 0.138 | 0.148 | 0.120 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |

通过科克伦检验统计，没检测出歧离值和离群值。

3.3.2.4格拉布斯检验

当P=18时，格拉布斯检验5%的临界值为2.651，1%的临界值为2.932，统计数据如下：

表19-6 方法二格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 水平 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 均值平均值 | 0.565 | 6.002 | 14.883 | 26.428 | 32.128 | 38.055 |
| 均值标准差 | 0.03068 | 0.11194 | 0.08084 | 0.05551 | 0.14687 | 0.45746 |
| 最大均值 | P7:0.64 | P23:6.16 | P9:15.00 | P13:26.54 | P6,32.30 | P8,38.90 |
| 最小均值 | P10:0.51 | P7,5.74 | P10:14.71 | P16:26.34 | P18:31.76 | P4:37.65 |
| Gmax | 2.31576 | 1.42655 | 1.48812 | 2.01214 | 1.17709 | 1.84556 |
| Gmin | 1.74454 | 2.35618 | 2.11684 | 1.66275 | 2.47427 | 0.88176 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |

通过格拉布斯检验统计，既没有歧离值，也没有离群值。

3.3.1.5重复性限与再现性限统计

通过曼德尔检验、科克伦检验和格拉布斯检验去掉离群值后进行统计。

表19-7 方法二重复性限与再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 铜精矿 | | | 渣精矿 | | |
| Wcu/% | 0.57 | 6.00 | 14.88 | 26.43 | 32.13 | 38.06 |
| r/% | 0.06 | 0.16 | 0.22 | 0.25 | 0.29 | 0.28 |
| R/% | 0.10 | 0.34 | 0.30 | 0.28 | 0.49 | 0.60 |

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、标准预期的经济效益、社会效益和生态效益

本标准建立在大量的市场调研与交流的基础上，通过大量试验研究和验证而建立，能很好满足目前国内外生产企业、市场交易双方、检测机构的实际情况。本标准的测定范围覆盖了目前行业内常规生产和应用的铜精矿及铜渣精矿中二氧化硅元素的含量水平，规定了统一的测定方法和分析步骤，并且给出了该标准方法的精密度水平，具有较高的适用性、先进性和可操作性，为行业内开展铜精矿及铜渣精矿中二氧化硅含量的测定提供了一个统一、可靠的标尺，对于优化企业生产流程、提高不同实验室间分析检测结果的可靠性和可比性，消除供应商和客户之间因分析差异造成的纠纷起到了重要的支撑作用，能进一步推动铜精矿及铜渣精矿产业的高质量发展，增强铜精矿及铜渣精矿及其下游产品在相关领域的应用，将产生巨大的社会效益和经济效益。

六、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

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

无。

八、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准在起草过程中充分考虑到了国内外铜精矿及铜渣精矿相关产品标准的技术内容以及分析方法的测定上、下限，修订后铜元素的测定范围覆盖了目前各种铜精矿及铜渣精矿中二氧化硅元素的含量水平，能够与国内外现行的铜精矿及铜渣精矿产品标准配套使用。本标准内容全面、条款详细、格式规范，符合 GB/T1.1-2020 的相关要求。

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

九、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无。

十、涉及专利的情况说明

本标准不涉及专利问题。

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

本标准建议作为推荐性国家标准发布。

——组织措施：无。

——技术措施：无。

——过渡办法：发布六个月后实施。

十二、贯彻标准的要求和措施建议

建议向铜精矿及铜渣精矿产品研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

十三、废止现行有关标准的建议

本标准实施之日起，代替GB/T 3884.16-2014《铜精矿化学分析方法 第16部分：二氧化硅含量的测定 氟硅酸钾滴定法和重量法》和YS/T 1046.5-2015《铜渣精矿化学分析方法 第5部分：二氧化硅量的测定 氟硅酸钾滴定法》。

十四、其他应当说明的事项。

无。

广东省科学院工业分析检测中心

2025年1月