**编 制 说 明**

**粗锌化学分析方法**

**第10部分：铟量的测定**

**火焰原子吸收光谱法**

**(送审稿)**

**国标（北京）检验认证有限公司**

**2017-6-19**

**1工作简况**

**1.1立项的目的和意义**

锌是我国有色金属四大品种之一，其独特的功能是其他材料无可代替的。锌矿是不可再生的稀缺资源，目前世界上已探明的锌矿储量非常有限。粗锌是锌制品回收到工厂然后通过一定的工艺再次进行提料重熔的锌锭。引导粗锌产品再利用，对于促进保护环境和资源的综合利用具有重要的意义。粗锌产品中铟量关系到粗锌产品中的品位及其应用。而我国现行的GB/T12689.X-2004锌及锌合金化学分析方法，以及GB/T8151.X-2012锌精矿化学分析方法中均没有铟量的测定方法，因此建立粗锌中铟量的分析方法显的尤为重要。本部分标准旨在建立粗锌中铟含量的分析方法。

**1.2任务来源**

2016年7月12日～14日全国有色金属标准化技术委员会在陕西省宝鸡市组织召开了《粗锌化学分析方法》等95项有色金属标准项目会议，会议确定了《粗锌化学分析方法第10部分 铟量的测定 火焰原子吸收光谱法》由北京有色金属研究总院国标（北京）检验认证有限公司负责起草，昆明冶金研究院、广东省工业分析检测中心、湖南有色金属研究院、广西冶金产品质量检验站、北矿检测技术有限公司、有研亿金新材料股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂协助起草。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。鉴于粗锌中铟含量范围通常在0.0050~0.50%，决定采取应用范围较广的火焰原子吸收光谱法。项目计划编号：工信厅科[2017]40号2017-0140T-YS，计划完成年限2019年。

**1.3 起草单位**

国标（北京）检验认证有限公司是中国权威的第三方检验认证服务机构，隶属于北京有色金属研究总院，管理并运营着国家有色金属及电子材料分析测试中心（1983年由原国家科委批准建立）与国家有色金属质量监督检验中心（1985年由国家质量技术监督局批准建立）。中心于1992年通过计量认证(CMA)，2001年通过中国合格评定国家认可委员会（CNAS）认可，是我国金属及电子材料的权威检测机构，同时是我国有色金属行业分析测试标准的主要起草单位之一。

公司拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，其中教授级高工15名，高级工程师39名，工程师26名。建立了以分析化学、材料力学与表面性能、显微组织结构、无损检测为核心的分析测试服务平台，具备了对产品开展多参数、多尺度、高精度、全成分范围检验评价的能力。拥有辉光放电质谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、电感耦合等离子体光谱仪、原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪、超高压电子显微镜、大景深激光共聚焦显微镜、波长色散X射线荧光光谱仪等国内外先进仪器，仪器设备在国内实验室处于领先水平。

**1.4主要工作过程**

2016年7月12日～14日全国有色金属标准化技术委员会在陕西省宝鸡市组织召开了《粗锌化学分析方法》等95项有色金属标准项目会议，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。会议上确定：粗锌中铟量的测定标准方法选定为火焰原子吸收分光光度法，测定范围为0.005%-0.5%。

接受任务后，公司成立了《粗锌化学分析方法 铜量的测定》标准研究小组，负责完成火焰原子吸收法测定粗锌中铟量的实验方案及水平样品的测定。2016年12月底收到韶关冶炼厂提供的相关粗锌4个水平的样品进行实验。

2017年2月公司完成实验方案的研究工作及相关样品的数据测定，并撰写研究报告和4个样品分别寄给7个验证单位。各验证单位收到样品后也积极投入到相关实验流程的验证及数据测定工作中，并及时与我单位沟通。截止2017年5月15日， 7份验证报告全部收到。

2017年5月18日~5月20日全国有色金属标准化技术委员会在广东省韶关市召开了《粗锌化学分析方法（共11部分）》行业标准预审会议。会议对11个分标准预审稿、实验报告及验证报告进行了详细分析和讨论，与会代表对《粗锌化学分析方法 第10部分 铟量的测定》也提出了意见和建议，并对该部分接下来需要进一步完善的工作进行了安排。

2018年3月13日~3月15日在云南曲靖市召开有色重金属标准工作会议，会议完成《粗锌化学分析方法（共11部分）》的审定工作。

**2.编写原则依据**

本部分是依据生产厂家对产品的要求进行编写的。遵循以下原则：

(1)普遍适用性原则，根据国内粗锌生产和使用企业的具体情况起草铟量的测定方法，试验流程易于掌握，检测范围应满足企业需求；

(2)先进性和科学性原则，实验室结果具有可靠性，不同实验室之间的检测结果应具有一致性；

(3)规范性原则，本标准是根据GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。

**3.标准主要内容**

**3.1标准题目的确定**

本标准是初次制定，之前没有粗锌中铟量化学分析方法的相关标准。本部分的工作内容是建立粗锌中铟量测定的化学方法，为粗锌的生产、贸易发挥作用。

**3.2 标准适用范围**

经过项目落实会议上与会单位的讨论，鉴于粗锌中铟含量范围通常在0.0050%~0.50%，决定采用应用范围较广的火焰原子吸收光谱法。粗锌的成分更加复杂，且一些元素含量比较高（包括铅、铁、铜、镉、砷、锑、锡、锗、铟等元素），因此需要各起草单位对条件实验进行充分探索，对制定出来的分析方法进行充分论证。

**3.3标准主要技术内容**

**3.3.1试剂**

除另有说明外，本部分所用试剂均为分析纯试剂，用水为二级或相当纯度的水。

3.3.1.1 硝酸，*ρ*=1.42g/mL。

3.3.1.2 盐酸，*ρ*=1.19g/mL。

3.3.1.3 酒石酸溶液。称取25g酒石酸置于250mL的烧杯中加入纯水搅拌至溶解完全，移至250mL容量瓶中，用水稀释至刻度线，摇匀备用。

3.3.1.4铟标准贮存溶液：铟标准贮存溶液：称取1.0000 g金属铟*w*In >99.99%），置于250mL烧杯中，加入30mL硝酸（3.3.1.1），低温加热驱除氮的氧化物，取下冷却，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg铟。

3.3.1.5 铟标准溶液：移取10.00mL铟标准溶液（3.3.1.4）于100mL容量瓶中，加入5mL硝酸，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含100μg铟。

**3.3.2仪器**

原子吸收光谱仪，附铟空心阴极灯。

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：在与测量溶液的基体相一致的溶液中，铟的特征质量浓度不大于0.5µg/mL。

——精密度：用最高浓度标准溶液测量10次，其吸光度的标准偏差应不超过其平均吸光度的1.0%；用最低浓度的标准溶液（不是“零浓度”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%。

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分为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0.7。

仪器参考工作条件：灯电流4mA, 火焰类型：空气-乙炔贫燃火焰。

**3.3.3分析步骤**

3.3.3.1 将试样剪碎至4mm以下，用磁铁除去加工时带入的铁屑，然后过0.44mm筛，按四分法取样，备用。

3.3.3.2测定次数

独立地进行两次测定，测定值在实验室内允许差之内，取其平均值。

3.3.3.3按表1称取试料量，精确至0.0001g。

表1称取试料量及定容体积

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铟含量  /% | 称样量/g | 总体积/mL | 分取体积/mL | 测定体积/mL | 补加酸体积  /mL |
| 0.005~0.05 | 1.00 | 100 | - | - | - |
| >0.05~0.5 | 1.00 | 100 | 20 | 100 | 4 mL酒石酸溶液（3.3.1.3），  4mL硝酸（3.3.1.1） |

3.3.3.4空白实验

随同试料做空白试验。

3.3.3.5试料溶解

根据铟含量，按表1所示称取试料，置于100mL烧杯中，依次加入5 mL酒石酸溶液（3.3.1.3），5mL硝酸（3.3.1.1），待试料剧烈反应后，低温加热至溶解完全，冷却后转入100mL容量瓶中用水稀释至刻度线，摇匀。

3.3.3.6工作曲线的绘制

分别移取0、0.50、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL铟标准溶液（3.3.1.5）于一组100mL容量瓶中，依次加入约5 mL酒石酸溶液（3.3.1.3），5mL硝酸（3.3.1.1），以水稀释至刻度，混匀。该系列标准溶液所对应的铟的浓度为0、0.50、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00μg /mL。

**3.3.4测定**

利用原子吸收光谱仪，使用空气-乙炔火焰，于波长303.9nm处依次测定标准曲线、空白溶液和样品溶液中铟的吸光度。

**3.3.5结果的计算**

铟含量铟的质量分数*w*In 计，数值以%表示，按下式计算铟的质量分数，



式中：—从校准曲线上查得试料溶液中铟的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；



—从校准曲线上查得空白溶液中铟的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；



1—试液总体积，单位为毫升（mL）；



2—试液分取体积，单位为毫升（mL）；



3—试液测定体积，单位为毫升（mL）；



—试料量，单位为克（g）。



**3.3.6 结果与讨论**

3.3.6.1仪器性能考察

原子吸收光谱仪，经调到最佳状态后，应满足下列性能要求，才适合工作。

3.3.6.2特征浓度考察

在与测量溶液的基体相一致的溶液中，铟的特征质量浓度不大于 0.5µg/mL。测量数据见表2。

表2 特征浓度实验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试液名称 | 吸光度 | 特征浓度(µg/mL) | 说明 |
| 铟标准空白 | 0.0004 | （C×0.0044）÷A | 特征浓度符合要求 |
| 标准溶液  0.5µg/mL | 0.0049 | （0.5 ×0.0044）÷ 0.0045=0.49 |

3.3.6.3精密度考察

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”浓度标准溶液）测量10次吸光度，其标准偏差应不超过最高标准溶液平均吸光度的0.5%。测定数据见表3。

表3 精密度实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试液名称 | 吸光度 | 平均值 | 标准偏差 | 性能  要求值 | 说明 |
| 最低浓度铟标液0.5µg/mL | 0.0044，0.0050，0.0047，0.0050，0.0047，0.0054，0.0045，0.0047，0.0044，0.0055 | 0.0049 | 0.0005 | 0.0005 | 精密度符合要求 |
| 最高浓度铟标液  10.0µg/mL | 0.0901，0.0896，0.0904，0.0906，0.0902，0.0897，0.0893，0.0892，0.0893，0.0904 | 0.0899 | 0.0005 | 0.0009 |

3.3.6.4工作曲线线性考察

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不小于0.7。测定数据见表4。 工作曲线见图1。

表4 工作曲线实验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 铟标（ug/ml） | 0 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 |
| 吸光度（A） | 0.0003 | 0.0186 | 0.0370 | 0.0557 | 0.0744 | 0.0899 |
| 工作曲线线性 | y=0.0091x+0.00005, R2=0.9995 | | | | | |
| 说明 | (0.0899-0.0744) / (0.0186-0.0003) =0.85，工作曲线符合要求 | | | | | |



图1 工作曲线

3.3.6.5检出限

配制空白溶液及质量浓度为0.50µg/mL铟标准溶液，连续测定11次，按以下公式计算检出限，见表5。



式中*ρ*L－被测元素的检出限（μg/mL）；

*S*B－空白溶液吸光度的标准偏差(n=11)；

*ρ*A－被测元素标准溶液的质量浓度（μg/mL）；

*x*A－被测元素标准溶液吸光度的平均值(n=11)与空白溶液吸光度的平均值(n=11)的差值。

表5检出限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试液名称 | 吸光度 | 平均值 | 检出限 | 性能  要求值 |
| 空白溶液 | 0.0005，0.0003，0.0005，0.0004，0.0002，0.0003，0.0003，0.0004，0.0002，0.0003，0.0004 | 0.0003 | 0.033 | 符合要求 |
| 铟标液0.5µg/mL | 0.0044，0.0050，0.0047，0.0050，0.0047，0.0054，0.0045，0.0047，0.0044，0.0055，0.0050 | 0.0049 |

3.6.6.6 锌基体对铟测定的影响

样品测定时分别含有2.0mg/mL、10.0mg/mL的锌基体，因此以标准系列比较含有0mg/mL、2.0mg/mL、10.0mg/mL的锌基体对0.50、2.00、10.00μg/mL铟标准溶液的测定浓度，考察锌基体对铟含量测定结果的影响。试验结果见表6。

表6 锌基体的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 锌基体浓度（mg/ml） | 铟标准系列浓度（ug/ml） | | |
| 0.500 | 2.000 | 10.00 |
| 测定浓度（ug/ml） | | |
| 0 | 0.5060 | 2.0435 | 10.0723 |
| 2.0 | 0.5051 | 2.0260 | 9.9940 |
| 10.0 | 0.5052 | 1.988 | 10.1001 |

由表6可知，当基体浓度不大于10g/L时，基体锌的存在对铟的测定无干扰。

3.6.6.7 酸度条件试验

3.6.6.7.1硝酸介质对铟测定的影响

分别移取5.0 mL铟标准溶液（3.3.1.5）于一组100 mL容量瓶，分别加入0 、2 、5 、10 mL硝酸（3.3.1.3）其他条件不变，考察硝酸浓度对测定的影响。试验结果见表7。

表7 硝酸加入量对测定的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入硝酸体积（mL） | 0 | 2 | 5 | 10 |
| 铟标准测定值（ug/ml） | 5.0330 | 5.0501 | 5.0417 | 5.0385 |

实验表明：在以上实验条件下，硝酸介质不超过10mL对铟含量的测定无影响。

3.6.6.7.2盐酸介质对铟测定的影响

分别移取5.0 mL铟标准溶液（3.3.1.5）于一组100 mL容量瓶，分别加入0 、2 、5 、10 mL盐酸（3.3.1.2）其他条件不变，考察盐酸浓度对测定的影响。试验结果见表8。

表8 盐酸加入量对测定的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入盐酸体积（mL） | 0 | 2 | 5 | 10 |
| 铟标准测定值（ug/ml） | 5.0290 | 4.8061 | 4.4124 | 4.1466 |

实验表明：在以上实验条件下，盐酸介质不超过10mL对铟含量的测定有影响。

3.6.6.7.3酒石酸介质对铟测定的影响

分别移取5.0 mL铟标准溶液（3.3.1.5）于一组100 mL容量瓶，分别加入0 、2 、5 、10 mL酒石酸水溶液（3.3.1.2），其他条件不变，考察酒石酸酸度对测定的影响。试验结果见表9。

表9 酒石酸加入量对测定的影响

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 加入盐酸体积（mL） | 0 | 2 | 5 | 10 |
| 铟标准测定值（ug/ml） | 5.0514 | 5.0714 | 5.0314 | 5.0414 |

实验表明：在以上实验条件下，酒石酸介质不超过10mL对铟含量的测定无影响。

结论：采用硝酸及酒石酸的溶样方法溶解样品对于铟的测定没有影响。基于对试料完全溶解且存在稳定的考量，溶解试料最终选定5 mL酒石酸溶液（3.3.1.3），5mL硝酸（3.3.1.1），溶解。

3.6.6.8共存元素干扰实验

在选定最佳工作的条件下，针对粗锌中所含杂质元素常为Pb、Cd、Fe、Cu、As、Sb、Sn、Ge等进行干扰条件实验，考察其影响，试验结果见表10。

表10 共存元素对铟测定的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 铟标准（ug/ml） | 共存离子量  （ug/ml） | 吸光度（A） | 测得铟量（ug/ml） |
| 0.00 | Pb500、  Cd200、  Fe100、  Cu100、  As50、  Sb50、  Sn50、  Ge50 | 0.0006 | 0.010 |
| 0.50 | 0.0051 | 0.5052 |
| 1.00 | 0.0099 | 1.0346 |
| 2.00 | 0.0189 | 2.0294 |
| 4.00 | 0.0365 | 3.9593 |
| 6.00 | 0.0548 | 5.9717 |
| 8.00 | 0.0728 | 7.9429 |
| 10.00 | 0.0896 | 9.7887 |

实验结果表明：当粗锌中上述元素不超过以上含量范围时，以上共存元素对于铟量的测定结果基本无影响。

3.6.6.9方法精密度实验

按照3.3.3-3.3.5分析步骤对提供的试料按照本方法进行了11次试验测定，考察方法的精密度，结果见表11。

表11 本法测定铟的精密度试验 （注：原始数据，未修约。）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试料编号 | 独立的测定结果/% | 试料中铟含量平均值/% | 标准偏差/% | 相对标准偏差/% |
| CZ19 | 0.0040、0.0045、0.0045、0.0040、0.0036、0.0044、0.0045、0.0047、0.0043、0.0045、0.0038 | 0.00425 | 0.00035 | 8.24 |
| 纯锌加入铟50ug | 0.0054、0.0051、0.0048、0.0052、0.0051、0.0053、0.0049、0.0052、0.0052、0.0048、0.0051 | 0.0051 | 0.00020 | 3.92 |
| 纯锌加入铟100ug | 0.0102、0.0105、0.0107、0.0102、0.0106、0.0105、0.0111、0.0107、0.0105、0.0108、0.0104 | 0.0106 | 0.00026 | 2.45 |
| CZ21 | 0.0529、0.0528、0.0526、0.0533、0.0522、0.0531、0.0522、0.0513、0.0516、0.0523、0.0541 | 0.0526 | 0.00079 | 1.50 |
| B13 | 0.153、0.146、0.145、0.151、0.145、0.147、0.152、0.155、0.144、0.146、0.149 | 0.148 | 0.0038 | 2.57 |
| B1 | 0.442、0.441、0.444、0.440、0.445、0.436、0.443、0.451、0.448、0.441、0.445 | 0.443 | 0.0037 | 0.84 |

由表11可知本方法有较好的精密度。

3.6.6.8 加标回收实验

按照试验方法对试验的三个样品进行了加标回收实验，测定结果见表12。

表12 回收率实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1g试料中铟量/ug | 加入的铟量/ ug | 测定溶液中铟质量（测定值）/ug/ | 回收率（%） |
| CZ19 | 41.5 | 50 | 90.5 | 98.0 |
| 89.7 | 96.4 |
| CZ21 | 575 | 600 | 231.4 | 97.0 |
| 230.2 | 96.0 |
| B13 | 1456 | 1500 | 588.6 | 99.1 |
| 587.3 | 98.7 |

由表12可知加标回收率情况良好，符合分析要求。

**3.3.7结论**

本方法具有灵敏高、结果准确、操作简便等特点，建议推荐为行业标准分析方法。

**3.3.8 重复性与再现性数理统计见附件1。**

**4、标准水平分析**

火焰原子吸收光谱法测定粗锌中的铟量是初次制定的分析方法。该方法具有灵敏高、结果准确、操作简便等特点，铜量的测定范围0.0050%~0.50%，符合目前国内粗锌行业的发展需求。该标准基本达到国内先进水平。

**5、与现行相关法律、法规、规章及相关标准的关系**

本标准属于粗锌的化学分析方法标准，领域内没有强制性标准，本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

**6、专利及涉及知识产权**

本文件起草过程中没有检索到专利和知识产权问题。

**7、标准征求意见稿意见汇总与处理**

在协同试验和标准预审过程中，征求的意见以及对意见的分析处理，见意见汇总表13。

表13 意见汇总处理表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 是否考虑原子吸收燃烧头高度，空心阴极灯最佳工作电流和空气-乙炔流量 | 昆明冶金研究院 | 各家仪器差别大，参数选择有所不同，除参考电流和火焰类型外不再提其他建议参数 |  |
| 2 | 是否考虑锌基体多大浓度有干扰，是否考虑硝酸浓度多大时对测定铟有干扰，是否考虑酒石酸介质浓度多大时对测定铟有干扰 | 昆明冶金研究院 | 基体浓度试验和酸用量试验已经设计了比较宽的范围，已经完全满足。不需一直做出有影响的条件，而且仪器不宜使用过高的酸度。 |  |
| 3 | 独立测定结果%，单位不对，是否该为吸光度值 | 北矿检测技术有限公司 | 表格设计已经修改 |  |
| 4 | 粗锌方法为行标，而不是国标 | 北矿检测技术有限公司 | 采纳 |  |
| 5 | 补充铟标准贮存溶液的配制方法 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 | 采纳 |  |
| 6 | 检出限有些型号的仪器做的勉强，建议方法测定范围下限 | 预审会意见 | 经讨论未采纳，维持原下限0.005% |  |
| 7 | 修改方法草案文本格式 | 预审会意见 | 采纳 |  |

**8、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

本标准为我国粗锌化学分析方法系列的第10部分，内容规定了粗锌中铟量的测定，具有较好的适用性和科学性，用于粗锌产品中的铟量测定准确可靠，因此建议推荐为行业标准分析方法。

**9、贯彻标准的要求和措施建议**

建议粗锌产品的生产和使用单位组织专项标准宣贯会进行系统的学习与贯彻实施，同时可向企业、公司和科研院校（所）推荐本标准。

**10、废止现行有关标准的建议**

本标准为新制定标准，不涉及其它标准的废止。

**11、其它应予说明的事项**

无

**12、推广应用的预期效果**

本标准是粗锌分析方法标准，与粗锌的产品标准相配合，对我国粗锌的生产、贸易具有较强的指导作用，对于粗锌产品的品质划分提供了技术保障。同时在理论方法，进一步健全和完善了我国现行的粗锌产品化学分析方法，促进我国粗锌产业的健康发展。经研究讨论后，所制定的《粗锌化学分析方法 第10部分铟量的测定 火焰原子吸收光谱法》标准为推荐性有色金属化学分析方法行业标准，为国内首次制定、发行。

国标（北京）检验认证有限公司

2017年6月19日

附件1：

粗锌化学分析方法

第10部分：铟量的测定 火焰原子吸收光谱法

精密度试验数据处理

1 背景

粗锌中铟量的测定范围0.0050%~0.50%，样品由中金岭南韶关冶炼厂收集试样并提供了4个粗锌样品，其编号依次为CZ 19、CZ 21、B 13、B1。为了确定《粗锌化学分析方法 第10部分：铟量的测定 火焰原子吸收光谱法》中铟量测定方法的重复性与再现性，8个实验室对4个粗锌原料样品及2个加标样品共计6个水平进行了协同试验。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。

2 各实验室实验数据表

表1 协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 北京有色金属研究总院国标（北京）检验认证有限公司 |
| 2 | 昆明冶金研究所 |
| 3 | 广东省工业分析检测中心 |
| 4 | 湖南有色金属院 |
| 5 | 广西冶金产品质量检验站 |
| 6 | 北矿检测技术有限公司 |
| 7 | 有研亿金新材料股份有限公司 |
| 8 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |

表2 各实验室提供的实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1 | 0.0040 | 0.0054 | 0.0102 | 0.0529 | 0.153 | 0.442 |
| 0.0045 | 0.0051 | 0.0105 | 0.0528 | 0.146 | 0.441 |
| 0.0045 | 0.0048 | 0.0107 | 0.0526 | 0.145 | 0.444 |
| 0.0040 | 0.0052 | 0.0102 | 0.0533 | 0.151 | 0.440 |
| 0.0036 | 0.0051 | 0.0106 | 0.0522 | 0.145 | 0.445 |
| 0.0044 | 0.0053 | 0.0105 | 0.0531 | 0.147 | 0.436 |
| 0.0045 | 0.0049 | 0.0111 | 0.0522 | 0.152 | 0.443 |
| 0.0047 | 0.0052 | 0.0107 | 0.0513 | 0.155 | 0.451 |
| 0.0043 | 0.0052 | 0.0105 | 0.0516 | 0.144 | 0.448 |
| 0.0045 | 0.0048 | 0.0108 | 0.0523 | 0.146 | 0.441 |
| 0.0038 | 0.0051 | 0.0104 | 0.0541 | 0.149 | 0.445 |
| 2 | 0.0037 | 0.0047 | 0.0099 | 0.0476 | 0.1436 | 0.4192 |
| 0.0042 | 0.0049 | 0.0101 | 0.0474 | 0.1444 | 0.4186 |
| 0.0034 | 0.0052 | 0.0102 | 0.0473 | 0.1367 | 0.4141 |
| 0.0041 | 0.0050 | 0.0100 | 0.0486 | 0.1402 | 0.4149 |
| 0.0039 | 0.0052 | 0.0101 | 0.0477 | 0.1389 | 0.4256 |
| 0.0042 | 0.0052 | 0.0101 | 0.0476 | 0.1405 | 0.4196 |
| 0.0044 | 0.0053 | 0.0106 | 0.0481 | 0.1417 | 0.4194 |
| 0.0039 | 0.0046 | 0.0102 | 0.0474 | 0.1433 | 0.4202 |
| 0.0037 | 0.0047 | 0.0102 | 0.0472 | 0.1402 | 0.4220 |
| 0.0036 | 0.0051 | 0.0104 | 0.0472 | 0.1378 | 0.4188 |
| 0.0040 | 0.0053 | 0.0105 | 0.0474 | 0.1406 | 0.4209 |
| 3 | 0.0043 | 0.0053 | 0.012 | 0.051 | 0.15 | 0.44 |
| 0.0044 | 0.0054 | 0.012 | 0.052 | 0.15 | 0.44 |
| 0.0044 | 0.0053 | 0.013 | 0.052 | 0.13 | 0.44 |
| 0.0043 | 0.0050 | 0.013 | 0.053 | 0.14 | 0.45 |
| 0.0043 | 0.0048 | 0.012 | 0.052 | 0.14 | 0.44 |
| 0.0044 | 0.0049 | 0.012 | 0.051 | 0.15 | 0.45 |
| 0.0044 | 0.0055 | 0.012 | 0.052 | 0.15 | 0.44 |
| 0.0043 | 0.0053 | 0.012 | 0.053 | 0.14 | 0.44 |
| 0.0044 | 0.0050 | 0.013 | 0.052 | 0.15 | 0.45 |
| 0.0043 | 0.0052 | 0.012 | 0.051 | 0.15 | 0.44 |
| 0.0043 | 0.0051 | 0.012 | 0.052 | 0.14 | 0.45 |
| 4 | 0.00369 | 0.00501 | 0.0101 | 0.0543 | 0.1475 | 0.4372 |
| 0.00356 | 0.00483 | 0.0097 | 0.0532 | 0.1463 | 0.4285 |
| 0.00374 | 0.00499 | 0.0100 | 0.0556 | 0.1485 | 0.4156 |
| 0.00385 | 0.00487 | 0.0096 | 0.0584 | 0.1456 | 0.4233 |
| 0.00361 | 0.00502 | 0.0103 | 0.0565 | 0.1462 | 0.4312 |
| 0.00359 | 0.00486 | 0.0098 | 0.0572 | 0.1448 | 0.4235 |
| 0.00363 | 0.00492 | 0.0097 | 0.0557 | 0.1465 | 0.4406 |
| 0.00378 | 0.00506 | 0.0102 | 0.0561 | 0.1472 | 0.4213 |
| 0.00383 | 0.00485 | 0.0100 | 0.0554 | 0.1481 | 0.4197 |
| 0.00376 | 0.00486 | 0.0098 | 0.0563 | 0.1467 | 0.4215 |
| 0.00365 | 0.00493 | 0.0095 | 0.0571 | 0.1453 | 0.4326 |
| 5 | 0.0036 | 0.0060 | 0.011 | 0.058 | 0.156 | 0.438 |
| 0.0040 | 0.0061 | 0.010 | 0.054 | 0.150 | 0.430 |
| 0.0037 | 0.0057 | 0.010 | 0.056 | 0.153 | 0.432 |
| 0.0036 | 0.0058 | 0.011 | 0.057 | 0.151 | 0.430 |
| 0.0036 | 0.0057 | 0.010 | 0.054 | 0.150 | 0.435 |
| 0.0044 | 0.0055 | 0.0099 | 0.057 | 0.156 | 0.453 |
| 0.0041 | 0.0058 | 0.0099 | 0.052 | 0.162 | 0.450 |
| 0.0044 | 0.0054 | 0.0097 | 0.052 | 0.164 | 0.442 |
| 0.0046 | 0.0060 | 0.0097 | 0.056 | 0.155 | 0.445 |
| 0.0044 | 0.0060 | 0.0099 | 0.056 | 0.151 | 0.442 |
| 0.0045 | 0.0060 | 0.010 | 0.057 | 0.156 | 0.445 |
| 6 | 0.00452 | 0.00500 | 0.00987 | 0.0516 | 0.150 | 0.420 |
| 0.00401 | 0.00487 | 0.00998 | 0.0520 | 0.146 | 0.409 |
| 0.00405 | 0.00501 | 0.00993 | 0.0495 | 0.142 | 0.419 |
| 0.00412 | 0.00492 | 0.01000 | 0.0503 | 0.146 | 0.414 |
| 0.00416 | 0.00493 | 0.01046 | 0.0516 | 0.145 | 0.430 |
| 0.00420 | 0.00504 | 0.01005 | 0.0510 | 0.150 | 0.426 |
| 0.00415 | 0.00507 | 0.00997 | 0.0517 | 0.152 | 0.439 |
| 0.00409 | 0.00498 | 0.00989 | 0.0527 | 0.144 | 0.435 |
| 7 | 0.0040 | 0.0048 | 0.0098 | 0.0524 | 0.143 | 0.435 |
| 0.0044 | 0.0049 | 0.0102 | 0.0526 | 0.146 | 0.438 |
| 0.0043 | 0.0048 | 0.0101 | 0.0525 | 0.0144 | 0.441 |
| 0.0040 | 0.0049 | 0.0097 | 0.0523 | 0.0145 | 0.436 |
| 0.0036 | 0.0047 | 0.0099 | 0.0522 | 0.0150 | 0.440 |
| 0.0044 | 0.0050 | 0.0097 | 0.0518 | 0.0144 | 0.435 |
| 0.0037 | 0.0046 | 0.0101 | 0.0522 | 0.0145 | 0.434 |
| 0.0039 | 0.0048 | 0.0097 | 0.0523 | 0.0149 | 0.437 |
| 0.0047 | 0.0048 | 0.0096 | 0.0525 | 0.0144 | 0.442 |
| 0.0043 | 0.0048 | 0.0102 | 0.0526 | 0.0146 | 0.441 |
| 0.0045 | 0.0047 | 0.0103 | 0.0524 | 0.0147 | 0.438 |
| 8 | 0.00412 | 0.00519 | 0.0102 | 0.0535 | 0.150 | 0.447 |
| 0.00410 | 0.00492 | 0.0106 | 0.0513 | 0.156 | 0.443 |
| 0.00402 | 0.00535 | 0.0101 | 0.0491 | 0.153 | 0.451 |
| 0.00428 | 0.00535 | 0.0100 | 0.0533 | 0.161 | 0.452 |
| 0.00426 | 0.00526 | 0.0106 | 0.0498 | 0.160 | 0.455 |
| 0.00401 | 0.00500 | 0.0100 | 0.0487 | 0.162 | 0.456 |
| 0.00403 | 0.00500 | 0.00982 | 0.0541 | 0.158 | 0.461 |
| 0.00433 | 0.00519 | 0.0102 | 0.0506 | 0.160 | 0.458 |
| 0.00418 | 0.00506 | 0.0101 | 0.0528 | 0.151 | 0.457 |

表3 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1 | 0.00425 | 0.0051 | 0.0106 | 0.0526 | 0.148 | 0.443 |
| 2 | 0.0039 | 0.0050 | 0.0102 | 0.0476 | 0.1408 | 0.4198 |
| 3 | 0.00427 | 0.00516 | 0.0123 | 0.0519 | 0.144 | 0.444 |
| 4 | 0.00370 | 0.00493 | 0.00988 | 0.0559 | 0.147 | 0.427 |
| 5 | 0.0041 | 0.0058 | 0.010 | 0.055 | 0.15 | 0.44 |
| 6 | 0.00416 | 0.00498 | 0.0100 | 0.0513 | 0.147 | 0.424 |
| 7 | 0.00413 | 0.00487 | 0.00994 | 0.0520 | 0.146 | 0.438 |
| 8 | 0.00415 | 0.00515 | 0.0102 | 0.515 | 0.157 | 0.453 |

表4 各单元的标准差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 1 | 0.00035 | 0.00020 | 0.00026 | 0.00079 | 0.0038 | 0.0037 |
| 2 | 0.00030 | 0.00026 | 0.00022 | 0.00042 | 0.0023 | 0.0031 |
| 3 | 0.000052 | 0.00022 | 0.00047 | 0.00070 | 0.0069 | 0.0050 |
| 4 | 0.000095 | 0.000077 | 0.000244 | 0.00135 | 0.00109 | 0.00746 |
| 5 | 0.00040 | 0.00023 | 0.000454 | 0.000205 | 0.00459 | 0.0070 |
| 6 | 0.000157 | 0.0001 | 0.0002 | 0.00101 | 0.00344 | 0.0104 |
| 7 | 0.00033 | 0.00014 | 0.00025 | 0.00040 | 0.0021 | 0.0028 |
| 8 | 0.00012 | 0.00016 | 0.00027 | 0.00020 | 0.0045 | 0.0057 |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=8，科克伦检验5%临界值为0.360，1%临界值为0.423。本次实验n=6，按p=8时的临界值进行离群值的排除。按柯克伦检验统计量计算结果如表5。

表5 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Smax实验室 | 5 | 2 | 3 | 4 | 3 | 6 |
| Smax值 | 0.0004 | 0.00026 | 0.00047 | 0.00135 | 0.0069 | 0.0104 |
| ∑S2 | 5.32×10-7 | 2.70×10-7 | 7.78×10-7 | 4.38×10-6 | 1.26×10-4 | 3.01×10-4 |
| C | 0.3007 | 0.2503 | 0.2839 | 0.4165 | 0.3778 | 0.3588 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | Y | Y | N |
| C临界 | 5%临界值为0.360，1%临界值为0.423 | | | | | |

柯克伦检验的结果，实验室均无离群值，全部留用；实验室4、3的水平4、5分别为歧离值，留用。

3.2 格拉布斯检验

表6 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 均值的平均值 | 0.00408 | 0.00512 | 0.0104 | 0.0522 | 0.147 | 0.4361 |
| 均值的标准差*s* | 0.00019 | 0.00029 | 0.00080 | 0.0025 | 0.0047 | 0.0114 |
| 最大均值 | 0.00427 | 0.0058 | 0.0123 | 0.0559 | 0.150 | 0.453 |
| 最小均值 | 0.0037 | 0.00487 | 0.00994 | 0.0476 | 0.1408 | 0.4198 |
| Gmax | 1.000 | 2.344 | 2.375 | 1.480 | 2.000 | 1.545 |
| Gmin | 2.000 | 0.862 | 0.650 | 1.840 | 1.240 | 1.473 |
| G临界值 | 实验室数p=8时，G临界值：上1%点时为2.274；上5%点时为2.126。 | | | | | |

格拉布斯检验显示，实验室5的水平2，实验室3的水平3，为离群值，舍去不用。

4重复线限和再现线限

实验室数p=8时，

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| T1 | 0.3590 | 0.3873 | 0.7474 | 4.5936 | 12.936 | 38.368 |
| T2 | 0.00147 | 0.00232 | 0.00955 | 0.2406 | 1.9157 | 16.7552 |
| T3 | 85 | 74 | 74 | 85 | 85 | 85 |
| T4 | 911 | 790 | 790 | 911 | 911 | 911 |
| T5 | 5.32×10-6 | 2.70×10-6 | 7.78×10-6 | 4.82×10-5 | 1.26×10-3 | 3.01×10-3 |
| Sr2 | 6.26×10-8 | 3.51×10-8 | 1.01×10-7 | 6.26×10-7 | 1.64×10-5 | 3.91×10-5 |
| SL2 | 7.02×10-8 | 7.60×10-8 | 5.31×10-8 | 1.69×10-7 | 1.97×10-6 | 1.18×10-5 |
| SR2 | 1.39×10-7 | 1.11×10-7 | 1.54×10-7 | 7.97×10-7 | 1.84×10-5 | 5.09×10-5 |

本标准方法的重复线限r和再现性限R见表7。

表 7 重复性限和再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *w* In/% | 0.0042 | 0.0051 | 0.010 | 0.052 | 0.147 | 0.436 |
| 重复性限r/% | 0.0007 | 0.0008 | 0.001 | 0.003 | 0.02 | 0.03 |
| 再现性限R/% | 0.0010 | 0.0010 | 0.002 | 0.004 | 0.02 | 0.04 |
| 注：重复性（г）为2.8×Sг，Sг为重复性标准差。 | | | | | | |