**铅冶炼分银渣化学分析方法**

**第5部分： 铋量的测定**

 **火焰原子吸收光谱法**

 **编制说明**

1 任务来源

根据工业和信息化部工信厅科[2017]40号）的文件精神，以及全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《铅冶炼分银渣化学分析方法》等18项标准任务落实会会议的通知”（有色标委[2017]62号）及相关会议纪要的文件精神，《铅冶炼分银渣化学分析方法 第5部分： 铋量的测定 方法1 火焰原子吸收光谱法》由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司起草，广东韶关市质量计量监督检测所、株洲冶炼厂、铜陵有色、浙江富冶集团有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、豫光金铅、大冶有色设计研究院有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、北矿检测技术有限公司、贵研铂业、昆明西科、长沙矿冶院、江西铜业股份有限公司等单位协助起草。《铅冶炼分银渣化学分析方法 第5部分： 铋量的测定Na2EDTA滴定法(方法2)》由广东省韶关市质量计量监督检测所、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司起草，株洲冶炼集团股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、浙江富冶集团有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、北矿检测技术有限公司、贵研铂业股份有限公司、昆明西科工贸有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、江西铜业股份有限公司等单位协助起草。项目计划编号：（2017-0181T-YS），完成年限2019年。

2 工作过程

2017年8月23日～27日全国有色金属标准化技术委员会在泰安市组织召开了《铅冶炼分银渣化学分析方法》等18项标准任务落实会议，会议确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。

 **3 起草单位及人员**

本部分方法1 负责起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

 左鸿毅、 师世龙、蔡晖、袁齐、邱伟明、伏志宏、肖娟、张萍、吕茜茜、程浩宇、邵从和、龚昌合、（XXX\XXX富冶）、李莎莎、栾绍玉、王洪栋、 张全胜、魏文、（紫金）、蒯丽君、张威、刘玮、赵文虎、杨洋、夏泽红、李艳萍、胡花苗、李艳萍、易嘉、朱志远、周婷、熊旻烨、唐华全、张鑫。

 本部分方法2负责起草单位：广东省韶关市质量计量监督检测所

4 标准编写原则和编写格式

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/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。

5 标准编写的目的和意义

 铅冶炼分银渣是铅阳极泥在提取主要成分如铅和贵金属金、银后所留下的残渣。目前国内许多铅冶炼行业均产出这类物料。铅冶炼分银渣含有铅、铜、锑、铋、金、银等贵金属，是一种品位相当高的二次资源。在矿产资源日趋枯竭的今天，考虑以铅冶炼分银渣作为二次资源，最大化地提取铅、铜、锑、铋等有价金属，富集回收金银等贵金属，实现资源循环利用及有价金属材料生产，已成为有色金属再生循环领域研究中的热点。具有很高的经济和社会价值。

目前国内铅阳极泥处理由于工艺、设备的不同或者原料中成分含量不同，产出铅冶炼分银渣的物理形态、各元素品位差别较大。经过充分调研，铅冶炼分银渣中铋量的范围较宽，为0.5%~50%，因此铅冶炼分银渣中铋量测定分为：方法1火焰原子吸收光谱法（0.5%-5%）和方法2 Na2EDTA滴定法（5%~50%）。

经标准查新，目前国内尚无统一的铅冶炼分银渣化学分析方法，导致贸易时常有争议。因此制定相应的铅冶炼分银渣化学分析方法，对促进生产和指导贸易具有重要的意义。

6 国内外有关工作情况

低含量的铋方法主要有碘化钾比色法，火焰原子吸收光谱法、ICP法、考虑到原子吸收仪应用比较普遍，选择性较好，本法选用火焰原子吸收光谱法，就样品消解方式及共存元素干扰情况进行了深入研究，最终确定了分析步骤。

现行的测定铋的国家和行业标准主要有：YS/T 746.5-2010 《无铅锡基焊料化学分析方法 第5部分：铋含量的测定 火焰原子吸收和Na2EDTA滴定法》、YS/T 240.1-2007 《铋精矿化学分析方法 铋量的测定 Na2EDTA滴定法》、YS/T 745.7-2010 《铜阳极泥化学分析方法 第7部分：铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》、YS/T 775.2-2011 《铅阳极泥化学分析方法 第2部分：铋量的测定 火焰原子吸收光谱法和Na2EDTA滴定法》、YS/T 1014.1-2014 《三氧化二铋化学分析方法 第1部分：三氧化二铋量的测定 Na2EDTA滴定法》等。其中，行业标准YS/T 775.2-2011中规定了铅阳极泥中铋量的测定，方法2采用的是Na2EDTA滴定法，测定范围为＞5.00%~20.00%，与铜阳极泥分银渣中高含量铋的测定要求基本一致，可供借鉴。相对铅阳极泥，铅冶炼分银渣成分更加复杂：银含量较高，同时还含有一定量的碲。考虑到溶样方法、共存元素干扰情况等差异，显然不能等同采用YS/T 775.2-2011分析铅冶炼分银渣中的铋。本研究采用Na2EDTA滴定法测定高含量铋，重点在试样处理上，就溶样方法及共存元素干扰情况进行了深入研究，最终确定了分析方法。

7 标准制订的主要内容与论据

见附件1试验报告

8 协同试验

8.1 样品的准备

由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、豫光金铅等单位提供了5个水平的样品。

8.2 精密度试验

 在精密度试验方面，13个实验室（见表1）对5个水平的样品进行试验，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。原始数据及统计结果见附件2。

表1 协同试验的实验室编号

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实验室 |
| 1 | 方法1：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 方法2：广东省韶关市质量计量监督检测所 |
| 2 | 株洲冶炼厂 |
| 3 | 铜陵有色 |
| 4 | 浙江富冶集团有限公司 |
| 5 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |
| 6 | 豫光金铅 |
| 7 | 大冶有色设计研究院有限公司 |
| 8 | 福建紫金矿冶测试技术有限公司 |
| 9 | 北矿检测技术有限公司 |
| 10 | 贵研铂业 |
| 11 | 昆明西科 |
| 12 | 长沙矿冶院 |
| 13 | 江西铜业股份有限公司 |

8.3 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WBi*/ % | 0.155 | 0.938 | 2.254 | 3.557 | 4.917 |
| *r*/ % | 0.022 | 0.062 | 0.162 | 0.186 | 0.27 |

表3 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi*/ % |  |  |  |  |  |
| *r*/ % |  |  |  |  |  |

8.4 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法求得：

表4再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W Bi/* % | 0.155 | 0.938 | 2.254 | 3.557 | 4.917 |
| *R*/% | 0.033 | 0.095 | 0.186 | 0.264 | 0.350 |

表5再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wBi*/ % |  |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |  |

9 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，详见意见汇总表。

**10 标准水平分析**

本标准在技术内容、文本结构上与相应的国内标准等同，具有国内先进水平。

**11 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准符合相关现行法律、法规和强制性国家标准，没有冲突。

**12 重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**13 贯彻标准的要求和措施建议**

建议颁布本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**14 废止现行有关标准的建议**

 无

**15 其他应予说明的事项**

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001标准编写规则 第4部分：化学分析方法

GB/T 17433冶金产品化学分析基础术语

GB/T 11792测试方法的精密度 在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定。

 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

 广东省韶关市质量计量监督检测所

 2019年3月21日

附件2：

**铅冶炼分银渣化学分析方法**

**第5部分： 铋量的测定 方法1 火焰原子吸收光谱法**

精密度试验数据处理

1 背景

为了确定《**铅冶炼分银渣化学分析方法 第5部分： 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法**》中铋量测定方法的重复性与再现性，11个实验室对5个水平的铅冶炼分银渣样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

2 各实验室实验数据

表1 各实验室提供的实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 试样编号 | 1号 | 2号 | 3号 | 4号 | 5号 |
| 1 | 0.161 | 0.97 | 2.21 | 3.65 | 5.05 |
| 2 | 0.158 | 0.96 | 2.23 | 3.74 | 5.06 |
| 3 | 0.154 | 0.96 | 2.19 | 3.57 | 4.92 |
| 4 | 0.171 | 0.93 | 2.17 | 3.46 | 4.86 |
| 5 | 0.162 | 0.94 | 2.24 | 3.51 | 4.89 |
| 6 | 0.151 | 0.95 | 2.26 | 3.47 | 4.93 |
| 7 | 0.146 | 0.94 | 2.3 | 3.39 | 4.97 |
| 8 | 0.148 | 0.93 | 2.24 | 3.52 | 5.01 |
| 9 | 0.153 | 0.93 | 2.18 | 3.46 | 5.02 |
| 10 | 0.139 | 0.94 | 2.17 | 3.42 | 4.84 |
| 11 | 0.154 | 0.94 | 2.16 | 3.45 | 4.86 |
| 平均值/% | 0.154 | 0.945 | 2.214 | 3.513 | 4.946 |
| 　 | 标准偏差/% | 0.008673 | 0.013685 | 0.044333 | 0.104316 | 0.080034 |
| 2 | 1 | 0.15 | 0.94 | 2.32 | 3.63 | 4.97 |
| 2 | 0.16 | 0.93 | 2.3 | 3.48 | 4.89 |
| 3 | 0.16 | 0.9 | 2.32 | 3.47 | 4.74 |
| 4 | 0.16 | 0.93 | 2.22 | 3.54 | 4.75 |
| 5 | 0.15 | 0.92 | 2.29 | 3.43 | 4.83 |
| 6 | 0.16 | 0.91 | 2.24 | 3.6 | 4.91 |
| 7 | 0.15 | 0.94 | 2.3 | 3.44 | 4.83 |
| 8 | 0.15 | 0.93 | 2.31 | 3.5 | 4.8 |
| 9 | 0.16 | 0.92 | 2.28 | 3.56 | 4.9 |
| 平均值/% | 0.156 | 0.924 | 2.287 | 3.517 | 4.847 |
| 标准偏差/% | 0.005270 | 0.013333 | 0.035000 | 0.070178 | 0.076974 |
| 3 | 1 | 0.158 | 0.971 | 2.236 | 3.569 | 5.006 |
| 2 | 0.158 | 0.966 | 2.299 | 3.563 | 5.078 |
| 3 | 0.148 | 0.936 | 2.211 | 3.504 | 5.125 |
| 4 | 0.157 | 0.979 | 2.254 | 3.538 | 5.078 |
| 5 | 0.162 | 0.963 | 2.230 | 3.538 | 4.978 |
| 6 | 0.149 | 0.938 | 2.300 | 3.523 | 4.951 |
| 7 | 0.150 | 0.937 | 2.257 | 3.587 | 5.123 |
| 8 | 0.160 | 0.945 | 2.230 | 3.589 | 5.087 |
| 9 | 0.168 | 0.944 | 2.255 | 3.525 | 4.988 |
| 10 | 0.162 | 0.942 | 2.206 | 3.592 | 4.921 |
| 11 | 0.160 | 0.950 | 2.281 | 3.453 | 5.045 |
| 平均值/% | 0.164 | 0.936 | 2.254 | 3.591 | 4.893 |
| 标准偏差/% | 0.006849 | 0.008848 | 0.032299 | 0.050492 | 0.073889 |
| 4 | 1 | 0.152 | 0.918 | 2.335 | 3.601 | 4.949 |
| 2 | 0.152 | 0.930 | 2.279 | 3.579 | 4.939 |
| 3 | 0.151 | 0.954 | 2.280 | 3.667 | 5.025 |
| 4 | 0.148 | 0.968 | 2.338 | 3.662 | 5.009 |
| 5 | 0.149 | 0.943 | 2.254 | 3.609 | 5.012 |
| 6 | 0.148 | 0.951 | 2.287 | 3.658 | 5.031 |
| 7 | 0.163 | 0.941 | 2.265 | 3.641 | 4.928 |
| 平均值/% | 0.152 | 0.944 | 2.291 | 3.631 | 4.985 |
| 标准偏差/% | 0.005210 | 0.016359 | 0.032840 | 0.034578 | 0.044124 |
| 5 | 1 | 0.17 | 0.96 | 2.3 | 3.55 | 4.84 |
| 2 | 0.16 | 0.92 | 2.23 | 3.57 | 4.83 |
| 3 | 0.16 | 0.95 | 2.28 | 3.63 | 4.86 |
| 4 | 0.17 | 0.95 | 2.28 | 3.64 | 5.01 |
| 5 | 0.16 | 0.92 | 2.27 | 3.62 | 4.92 |
| 6 | 0.17 | 0.93 | 2.22 | 3.6 | 4.94 |
| 7 | 0.16 | 0.92 | 2.2 | 3.53 | 4.85 |
| 平均值/% | 0.164 | 0.936 | 2.254 | 3.591 | 4.893 |
| 标准偏差/% | 0.005345 | 0.017182 | 0.037353 | 0.042201 | 0.066261 |
| 6 | 1 | 0.16 | 0.96 | 2.31 | 3.56 | 4.91 |
| 2 | 0.16 | 0.97 | 2.40 | 3.68 | 4.99 |
| 3 | 0.17 | 0.97 | 2.36 | 3.62 | 5.02 |
| 4 | 0.17 | 1.01 | 2.41 | 3.62 | 5.03 |
| 5 | 0.16 | 0.94 | 2.39 | 3.61 | 4.95 |
| 6 | 0.16 | 0.97 | 2.40 | 3.49 | 4.97 |
| 7 | 0.16 | 1.01 | 2.37 | 3.59 | 5.01 |
| 平均值/% | 0.163 | 0.976 | 2.377 | 3.596 | 4.983 |
| 标准偏差/% | 0.004880 | 0.025728 | 0.034503 | 0.059121 | 0.042706 |
| 7 | 1 | 0.157 | 0.945 | 2.342 | 3.604 | 4.878 |
| 2 | 0.161 | 0.947 | 2.328 | 3.607 | 4.958 |
| 3 | 0.155 | 0.967 | 2.31 | 3.621 | 4.869 |
| 4 | 0.161 | 0.966 | 2.323 | 3.663 | 5.01 |
| 5 | 0.157 | 0.957 | 2.3 | 3.721 | 4.957 |
| 6 | 0.161 | 0.947 | 2.315 | 3.713 | 5.063 |
| 7 | 0.155 | 0.953 | 2.308 | 3.681 | 4.979 |
| 平均值/% | 0.158 | 0.955 | 2.318 | 3.659 | 4.959 |
| 标准偏差/% | 0.002795 | 0.009126 | 0.014130 | 0.049044 | 0.068900 |
| 8 | 1 | 0.12 | 0.91 | 2.17 | 3.40 | 4.82 |
| 2 | 0.14 | 0.90 | 2.20 | 3.55 | 4.83 |
| 3 | 0.13 | 0.98 | 2.18 | 3.48 | 4.77 |
| 4 | 0.13 | 0.94 | 2.21 | 3.41 | 4.77 |
| 5 | 0.13 | 0.96 | 2.15 | 3.51 | 4.80 |
| 6 | 0.13 | 0.90 | 2.19 | 3.54 | 4.80 |
| 7 | 0.13 | 0.97 | 2.06 | 3.37 | 4.88 |
| 8 | 0.13 | 0.94 | 2.22 | 3.57 | 4.82 |
| 9 | 0.14 | 0.91 | 2.23 | 3.54 | 4.97 |
| 10 | 0.13 | 0.94 | 2.19 | 3.51 | 4.80 |
| 11 | 0.13 | 0.91 | 2.20 | 3.48 | 4.82 |
| 平均值/% | 0.131 | 0.933 | 2.182 | 3.487 | 4.825 |
| 标准偏差/% | 0.005394 | 0.028667 | 0.046221 | 0.066946 | 0.056633 |
| 9 | 1 | 0.15 | 0.93 | 2.32 | 3.56 | 4.88 |
| 2 | 0.12 | 0.89 | 2.34 | 3.47 | 4.93 |
| 3 | 0.15 | 0.95 | 2.35 | 3.49 | 4.96 |
| 4 | 0.12 | 0.96 | 2.33 | 3.56 | 4.94 |
| 5 | 0.13 | 0.93 | 2.42 | 3.59 | 5.06 |
| 6 | 0.14 | 0.95 | 2.28 | 3.45 | 4.98 |
| 7 | 0.14 | 0.96 | 2.31 | 3.55 | 4.90 |
| 8 | 0.15 | 0.89 | 2.33 | 3.49 | 4.91 |
| 9 | 0.13 | 0.95 | 2.34 | 3.48 | 4.90 |
| 10 | 0.14 | 0.92 | 2.30 | 3.51 | 4.94 |
| 11 | 0.13 | 0.94 | 2.31 | 3.47 | 4.95 |
| 平均值/% | 0.136 | 0.934 | 2.330 | 3.511 | 4.941 |
| 标准偏差/% | 0.011201 | 0.025009 | 0.036056 | 0.046358 | 0.049286 |
| 10 | 1 | 0.150 | 0.891 | 2.445 | 3.706 | 5.227 |
| 2 | 0.141 | 0.977 | 2.457 | 3.774 | 5.144 |
| 3 | 0.160 | 0.969 | 2.141 | 3.688 | 5.176 |
| 4 | 0.174 | 0.937 | 2.135 | 3.816 | 5.069 |
| 5 | 0.160 | 0.905 | 2.083 | 3.479 | 4.983 |
| 6 | 0.142 | 0.976 | 2.256 | 3.526 | 5.022 |
| 7 | 0.159 | 0.942 | 2.317 | 3.558 | 4.874 |
| 8 | 0.168 | 0.917 | 2.289 | 3.593 | 4.981 |
| 9 | 0.155 | 0.963 | 2.055 | 3.683 | 4.793 |
| 10 | 0.165 | 0.988 | 2.206 | 3.705 | 4.906 |
| 11 | 0.166 | 0.959 | 2.173 | 3.654 | 5.037 |
| 平均值/% | 0.158 | 0.948 | 2.232 | 3.653 | 5.019 |
| 标准偏差/% | 0.010467 | 0.031979 | 0.135062 | 0.103865 | 0.131902 |
| 11 | 1 | 0.20 | 0.89 | 2.18 | 3.63 | 4.92 |
| 2 | 0.20 | 0.92 | 2.21 | 3.61 | 4.95 |
| 3 | 0.20 | 0.90 | 2.17 | 3.65 | 4.94 |
| 4 | 0.19 | 0.92 | 2.19 | 3.70 | 4.94 |
| 5 | 0.16 | 0.92 | 2.11 | 3.74 | 4.84 |
| 6 | 0.20 | 0.93 | 2.26 | 3.57 | 4.76 |
| 7 | 0.18 | 0.85 | 2.03 | 3.65 | 4.78 |
| 8 | 0.19 | 0.96 | 2.22 | 3.59 | 4.98 |
| 9 | 0.19 | 0.86 | 2.28 | 3.45 | 4.91 |
| 10 | 0.19 | 0.93 | 2.29 | 3.65 | 4.78 |
| 11 | 0.19 | 0.95 | 2.27 | 3.51 | 4.78 |
| 平均值/% | 0.190 | 0.912 | 2.201 | 3.614 | 4.871 |
| 标准偏差/% | 0.011832 | 0.034298 | 0.078671 | 0.082252 | 0.083481 |
| 12 | 1 | 0.16 | 0.94 | 2.27 | 3.46 | 4.98 |
| 2 | 0.16 | 0.94 | 2.24 | 3.47 | 4.89 |
| 3 | 0.16 | 0.93 | 2.26 | 3.49 | 4.92 |
| 4 | 0.16 | 0.92 | 2.25 | 3.49 | 4.96 |
| 5 | 0.15 | 0.92 | 2.26 | 3.5 | 4.95 |
| 6 | 0.16 | 0.93 | 2.23 | 3.45 | 4.96 |
| 7 | 0.16 | 0.94 | 2.26 | 3.43 | 4.93 |
| 8 | 0.15 | 0.95 | 2.27 | 3.45 | 4.97 |
| 9 | 0.16 | 0.95 | 2.25 | 3.48 | 4.93 |
| 10 | 0.16 | 0.94 | 2.25 | 3.47 | 4.96 |
| 11 | 0.15 | 0.95 | 2.24 | 3.46 | 4.95 |
| 平均值/% | 0.157 | 0.937 | 2.253 | 3.468 | 4.945 |
| 标准偏差/% | 0.004671 | 0.011037 | 0.012721 | 0.020889 | 0.025832 |
| 13 | 1 | 0.12 | 0.92 | 2.12 | 3.45 | 4.78 |
| 2 | 0.12 | 0.92 | 2.16 | 3.45 | 4.91 |
| 3 | 0.143 | 0.91 | 2.21 | 3.46 | 4.78 |
| 4 | 0.139 | 0.9 | 2.11 | 3.45 | 4.79 |
| 5 | 0.146 | 0.92 | 2.14 | 3.44 | 4.82 |
| 6 | 0.135 | 0.96 | 2.26 | 3.53 | 4.86 |
| 7 | 0.137 | 0.95 | 2.14 | 3.47 | 4.83 |
| 平均值/% | 0.134 | 0.926 | 2.163 | 3.464 | 4.824 |
| 标准偏差/% | 0.045712  | 0.305965  | 0.722571  | 1.148265  | 1.605570  |

2、单元平均值的计算

由表2的数据，计算单元平均值如表3

 表3 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **平均值** | **水平1** | **水平2** | **水平3号** | **水平4号** | **水平5号** |
| 1 | 0.154  | 0.945  | 2.214  | 3.513  | 4.946  |
| 2 | 0.156  | 0.924  | 2.287  | 3.517  | 4.847  |
| 3 | 0.164  | 0.936  | 2.254  | 3.591  | 4.893  |
| 4 | 0.152  | 0.944  | 2.291  | 3.631  | 4.985  |
| 5 | 0.164  | 0.936  | 2.254  | 3.591  | 4.893  |
| 6 | 0.163  | 0.976  | 2.377  | 3.596  | 4.983  |
| 7 | 0.158  | 0.955  | 2.318  | 3.659  | 4.959  |
| 8 | 0.131  | 0.933  | 2.182  | 3.487  | 4.825  |
| 9 | 0.136  | 0.934  | 2.330  | 3.511  | 4.941  |
| 10 | 0.158  | 0.948  | 2.232  | 3.653  | 5.019  |
| 11 | 0.190  | 0.912  | 2.201  | 3.614  | 4.871  |
| 12 | 0.157  | 0.937  | 2.253  | 3.468  | 4.945  |
| 13 | 0.134  | 0.926  | 2.163  | 3.464  | 4.824  |

1. 单元离散度的计算

表4 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准偏差 | **1号** | **2号** | **3号** | **4号** | **5号** |
| 1 | 0.00867  | 0.01368  | 0.04433  | 0.10432  | 0.08003  |
| 2 | 0.00527  | 0.01333  | 0.03500  | 0.07018  | 0.07697  |
| 3 | 0.006849  | 0.008848  | 0.032299  | 0.050492  | 0.07389  |
| 4 | 0.00521  | 0.01636  | 0.03284  | 0.03458  | 0.04412  |
| 5 | 0.00535  | 0.01718  | 0.03735  | 0.04220  | 0.06626  |
| 6 | 0.00488  | 0.02573  | 0.03450  | 0.05912  | 0.04271  |
| 7 | 0.00279  | 0.00913  | 0.01413  | 0.04904  | 0.06890  |
| 8 | 0.00539  | 0.02867  | 0.04622  | 0.06695  | 0.05663  |
| 9 | 0.01120  | 0.02501  | 0.03606  | 0.04636  | 0.04929  |
| 10 | 0.01047  | 0.03198  | 0.13506  | 0.10386  | 0.13190  |
| 11 | 0.01183  | 0.03430  | 0.07867  | 0.08225  | 0.08348  |
| 12 | 0.00467  | 0.01104  | 0.01272  | 0.02089  | 0.02583  |
| 13 | 0.01042  | 0.02149  | 0.05376  | 0.03047  | 0.04791  |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=13，科克伦检验5%临界值为0.291，1%临界值为0.243（科克伦检验没有n=7时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax实验室 | 9 | 11 | 10 | 10 | 10 |
| S最大值= | 0.01183 | 0.034298 | 0.13506 | 0.10432 | 0.13190 |
| S最大2= | 0.00014 | 0.00117 | 0.01824 | 0.0109 | 0.0174 |
| ∑S2 | 0.0007717 | 0.005981 | 0.039017 | 0.05278 | 0.06366 |
| C=Smax2/∑S2 | 0.181 | 0.197 | 0.468 | 0.206 | 0.273 |
| 离群值（Y/N） | N | N | Y | N | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | Y | N | N |

柯克伦检验显示，实验室10的水平3为歧离值，留用。

3.2 格拉布斯检验

表6 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均 | 0.155 | 0.939 | 2.258 | 3.561 | 4.918 |
| S= | 0.01541 | 0.01564 | 0.06171 | 0.07006 | 0.06364 |
| GP=（XP-X平）/S | 2.25438 | 2.36671 | 1.92844 | 1.39074 | 1.59397 |
| G1=（X平-X1）/S | 1.57927 | 1.71867 | 1.54430 | 1.38231 | 1.46976 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| p=13，格拉布斯检验，Gp或G1：5%临界值为2.462，1%临界值为2.699 |
| Gp-1，p= | 0.48673 | 0.36076 | 0.50463 | 0.64057 | 0.64323 |
| G1，2= | 0.57252 | 0.63223 | 0.61514 | 0.63849 | 0.57979 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| p=13， Gp-1,p或G1,2：5%临界值为0.2836，1%临界值为0.2016　 |

进行格拉布斯检验，无离群值或歧离值。

4 Sr、SR、R与r的计算

表7 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 0.155 | 0.938 | 2.254 | 3.557 | 4.917 |
| r | 0.022 | 0.062 | 0.162 | 0.186 | 0.202 |
| R | 0.050 | 0.072 | 0.227 | 0.264 | 0.262 |

以m为横坐标， r, R分别为纵坐标，绘制曲线图，可知相关性较好，能满足要求。得到函数关系式

 r=0.05149m+0.0133 R=0.0717m+0.0218

经校正后的r, R如下表：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均m | 0.155 | 0.938 | 2.254 | 3.557 | 4.917 |
| r | 0.022 | 0.062 | 0.162 | 0.186 | 0.27 |
| R | 0.033 | 0.095 | 0.186 | 0.264 | 0.350 |

附件2：

铅冶炼分银渣化学分析方法

第5部分：铋量的测定 Na2EDTA滴定法

精密度试验数据处理

1 背景

为了确定《铅冶炼分银渣化学分析方法 第5部分 铋量的测定Na2EDTA滴定法》中铋量测定方法的重复性与再现性，14个实验室对5个水平的铜阳极泥分银渣样品进行了协同试验。根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

2 各实验室实验数据

表1 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 |
| 1韶关质计 | 5.71 | 17.73 | 28.59 | 40.44 | 50.17 |
| 5.83 | 17.73 | 28.44 | 40.33 | 50.03 |
| 5.97 | 17.62 | 28.55 | 40.15 | 49.93 |
| 5.98 | 17.54 | 28.59 | 40.24 | 49.84 |
| 5.82 | 17.83 | 28.21 | 40.24 | 50.08 |
| 5.74 | 17.81 | 28.45 | 40.16 | 50.02 |
| 5.73 | 17.93 | 28.38 | 40.31 | 50.17 |
| 5.78 | 17.96 | 28.49 | 40.35 | 50.03 |
| 5.75 | 17.79 | 28.62 | 40.4 | 49.93 |
| 5.87 | 17.81 | 28.55 | 40.17 | 49.72 |
| 5.94 | 17.94 | 28.59 | 40.18 | 49.87 |
| **平均值** | 5.829  | 17.790  | 28.496  | 40.270  | 49.981  |
| 2中金韶冶 | 5.99 | 17.87 | 28.56 | 40.44 | 49.96 |
| 6.08 | 17.88 | 28.45 | 40.47 | 50.13 |
| 5.95 | 17.97 | 28.61 | 40.38 | 49.91 |
| 6.02 | 17.88 | 28.59 | 40.31 | 49.97 |
| 5.82 | 17.69 | 28.37 | 40.33 | 50.11 |
| 5.85 | 17.78 | 28.59 | 40.21 | 50.08 |
| 5.79 | 17.73 | 28.54 | 40.3 | 49.88 |
| 6.03 | 17.71 | 28.43 | 40.19 | 49.88 |
| 5.79 | 17.68 | 28.44 | 40.29 | 49.85 |
| **平均值** | 5.9244  | 17.7989  | 28.5089  | 40.324  | 49.974  |
| 3北矿检测 | 5.82 | 17.61 | 28.30 | 40.07 | 49.82 |
| 5.73 | 17.61 | 28.37 | 40.11 | 49.80 |
| 5.82 | 17.52 | 28.26 | 40.00 | 49.70 |
| 5.84 | 17.50 | 28.27 | 40.00 | 49.86 |
| 5.95 | 17.86 | 28.40 | 40.01 | 49.91 |
| 5.90 | 17.65 | 28.25 | 40.21 | 49.96 |
| 5.92 | 17.80 | 28.49 | 40.20 | 49.82 |
| **平均值** | 5.85 | 17.65 | 28.33 | 40.09 | 49.84 |
| 4株冶集团 | 5.48 | 17.65 | 28.73  | 39.19  | 48.00 |
| 5.85 | 17.29 | 28.05 | 39.16 | 47.96 |
| 5.55 | 18.40 | 28.86 | 39.59 | 48.14 |
| 5.71 | 17.22 | 28.60 | 39.78 | 48.51 |
| 5.65 | 17.60 | 28.57 | 39.18 | 48.56 |
| 5.69 | 17.38 | 28.37 | 39.95 | 48.72 |
| 5.60 |  18.30 | 28.76 | 39.01 | 48.63 |
| **平均值** | 5.65 | 17.69 | 28.56 | 39.41 | 48.36 |
| 5铜陵有色 | 6.07 | 17.70 | 28.56 | 40.58 | 49.96 |
| 6.08 | 17.73 | 28.43 | 40.31 | 49.85 |
| 5.95 | 17.68 | 28.70 | 40.38 | 49.88 |
| 5.75 | 17.78 | 28.61 | 40.29 | 49.90 |
| 5.82 | 17.80 | 28.43 | 40.47 | 50.01 |
| 5.85 | 17.71 | 28.59 | 40.30 | 49.91 |
| 5.79 | 17.88 | 28.78 | 40.41 | 49.99 |
| **平均值** | 5.90 | 17.75 | 28.59 | 40.39 | 49.93 |
| 6紫金矿冶 | 5.73  | 17.74  | 28.40  | 40.26  | 50.38  |
| 5.79  | 17.77  | 28.49  | 40.36  | 50.34  |
| 5.88  | 17.61  | 28.56  | 40.21  | 50.27  |
| 5.84  | 17.59  | 28.57  | 40.47  | 50.23  |
| 5.97  | 17.50  | 28.62  | 40.43  | 50.27  |
| 5.98  | 17.69  | 28.49  | 40.25  | 50.39  |
| 5.93  | 17.71  | 28.67  | 40.44  | 50.17  |
| 5.81  | 17.61  | 28.64  | 40.36  | 50.33  |
| 5.93  | 17.68  | 28.50  | 40.48  | 50.29  |
| 5.93  | 17.67  | 28.66  | 40.47  | 50.30  |
| 5.84  | 17.64  | 28.64  | 40.36  | 50.35  |
| **平均值** | 5.88  | 17.65  | 28.57  | 40.37  | 50.30  |
| 7贵研铂业 | 5.68 | 17.51 | 28.57 | 40.49 | 49.99 |
| 5.70 | 17.54 | 28.40 | 40.17 | 50.02 |
| 5.80 | 17.61 | 28.30 | 40.50 | 50.01 |
| 5.80 | 17.69 | 28.29 | 40.29 | 50.08 |
| 5.93 | 17.79 | 28.44 | 40.50 | 50.19 |
| 5.90 | 17.84 | 28.60 | 40.50 | 50.28 |
| 6.01 | 17.89 | 28.51 | 40.31 | 50.25 |
| 6.00 | 17.65 | 28.30 | 40.27 | 50.28 |
| 6.01 | 17.86 | 28.33 | 40.27 | 50.18, |
| 5.95 | 17.74 | 28.55 | 40.23 | 50.10 |
| 5.84 | 17.70 | 28.51 | 40.43 | 50.00 |
| **平均值** | 5.87 | 17.71 | 28.44 | 40.36 | 50.13 |
| 8江西铜业 | 5.87 | 17.84 | 28.29 | 39.73 | 50.14 |
| 5.71 | 17.55 | 28.28 | 39.46 | 50.39 |
| 5.86 | 17.65 | 28.06 | 39.85 | 50.09 |
| 5.93 | 17.57 | 28.44 | 39.90 | 49.78 |
| 5.98 | 17.75 | 28.59 | 39.69 | 50.31 |
| 5.44 | 17.54 | 28.32 | 39.92 | 49.83 |
| 5.97 | 17.82 | 28.61 | 40.16 | 50.49 |
| **平均值** | 5.82 | 17.67 | 28.37 | 39.82 | 50.15 |
| 9昆明西科 | 5.64 | 17.82 | 28.27 | 39.99 | 49.89 |
| 5.68 | 17.94 | 28.25 | 39.96 | 49.80 |
| 5.68 | 17.97 | 28.45 | 40.29 | 49.96 |
| 5.66 | 17.92 | 28.40 | 40.20 | 49.94 |
| 5.64 | 17.88 | 28.42 | 40.21 | 50.22 |
| 5.67 | 17.90 | 28.28 | 40.26 | 50.19 |
| 5.85 | 17.79 | 28.25 | 39.90 | 49.87 |
| 5.68 | 17.79 | 28.45 | 40.08 | 49.87 |
| 5.60 | 17.91 | 28.37 | 40.08 | 49.82 |
| 5.64 | 17.90 | 28.30 | 39.99 | 49.80 |
| 5.75 | 17.83 | 28.26 | 39.96 | 49.84 |
| **平均值** | 5.68 | 17.88 | 28.34 | 40.08 | 49.93 |
| 10 长沙矿冶 | 5.78 | 17.89 | 28.52 | 40.29 | 50.63 |
| 5.96 | 17.72 | 28.66 | 40.46 | 50.43 |
| 6.01 | 17.72 | 28.44 | 40.53 | 50.33 |
| 5.83 | 17.99 | 28.7 | 40.42 | 50.14 |
| 5.76 | 17.93 | 28.57 | 40.4 | 50.16 |
| 6.06 | 18 | 28.62 | 40.55 | 50.33 |
| 5.92 | 17.85 | 28.42 | 40.4 | 50.22 |
| 5.91 | 17.88 | 28.54 | 40.53 | 50.09 |
| 5.86 | 17.88 | 28.46 | 40.52 | 50.12 |
| 6.01 | 17.87 | 28.49 | 40.47 | 50.41 |
| 5.94 | 17.82 | 28.56 | 40.33 | 50.26 |
| **平均值** | 5.91 | 17.87 | 28.54 | 40.44 | 50.28 |
| **11富冶集团** | 5.86 | 17.66 | 28.45 | 40.12 | 50.11 |
| 5.78 | 17.54 | 28.53 | 40.36 | 50.36 |
| 5.96 | 17.87 | 28.47 | 40.25 | 50.21 |
| 6.02 | 17.79 | 28.67 | 40.21 | 50.34 |
| 5.88 | 17.63 | 28.69 | 40.56 | 50.16 |
| 5.99 | 17.87 | 28.63 | 40.52 | 49.98 |
| 5.84 | 17.72 | 28.72 | 40.40 | 50.24 |
| **平均值** | 5.90 | 17.73 | 28.59 | 40.35 | 50.20 |
| **12豫光金铅** |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| **平均值** |  |  |  |  |  |

3 一致性和离群值的检查

3.1 柯克伦检验

对n=6，p=12，科克伦检验5%临界值为0.281，1%临界值为0.332（科克伦检验没有n=7时的临界值可查询，先按n=6时的临界值进行离群值的排除。）

对水平1，XXXX的s最大，检验统计量值=

对水平2，XXXX的s最大，检验统计量值= ，为统计离群值，不参与后续计算；剔除XXXX的数据后，再进行柯克伦检验，XXXX的s最大，检验统计量值=

对水平3，XXXXX的s最大，检验统计量值=，为歧离值，不参与后续计算；

对水平4，XXXXX的s最大，检验统计量值=

对水平5，XXXXX的s最大，检验统计量值=

对水平6，XXXXX的s最大，检验统计量值=

3.2 格拉布斯检验

表2 格拉布斯检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 均值的平均值 |  |  |  |  |  |
| 均值的标准差 |  |  |  |  |  |
| 最大均值 |  |  |  |  |  |
| 最小均值 |  |  |  |  |  |
| Gmax |  |  |  |  |  |
| Gmin |  |  |  |  |  |
| G临界值 | 实验室数p=11时，G临界值：上1%点时为2.564；上5%点时为2.355。实验室数p=12时，G临界值：上1%点时为 ；上5%点时为 。 |

对于水平1,XXXX的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算，剔除XXXX的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax= ，Gmin= ；对于水平3，XXXXX的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算，剔除XXX的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax= ，Gmin= ；对于水平4，XXXXX的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算，XXXXX的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax=1.701，Gmin=2.248；对于水平5，XXXXX的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算；对于水平6，XXXXX的检验统计量大于1%临界值，为统计离群值，不参与后续计算。

剔除XXXXX的数据后，再进行格拉布斯检验，Gmax= ，Gmin= 。

4 Sr、SR、R与r的计算

表3 精密度计算

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 |  |  |  |  |  |
| sr |  |  |  |  |  |
| sR |  |  |  |  |  |
| r |  |  |  |  |  |
| R |  |  |  |  |  |