铜精矿化学分析方法

第9部分：砷、锑、铋量的测定

氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

**编制说明**

（预审稿）

**主编单位：江西铜业股份有限公司**

**2024年9月**

铜精矿化学分析方法

第9部分：砷、锑、铋量的测定

氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

（编制说明）

## 一、工作简况

**一）任务来源**

2023年12月国标委下发的«国家标准化管理委员会关于下达2023年推荐性国家标准修订计划及相关标准外文版计划的通知(国标委发[2023] 63号文件)，全国有色金属标准化技术委员会于2024年3月18日于浙江省温州市召开了《铜精矿化学分析方法第9部分：砷、锑、铋量的测定氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》等9项国家标准任务落实会议，项目计划编号为20232207-T-610。会议确定《铜精矿化学分析方法第9部分：砷、锑、铋量的测定氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》由江西铜业股份有限公司牵头起草，计划完成年限2024年。

在标准修订过程中，结合标准体系优化工作的要求GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法 第9部分 砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》和GB/T3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分 锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》，整合为新的，《铜精矿化学分析方法第9部分：砷、锑、铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法 第9部分 砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》的基础上进行修订，并入了GB/T3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分 锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》的内容。标准名称修改为《铜精矿化学分析方法第9部分：砷、锑、铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》。

**二）试验方法概述**

**2.1 项目的必要性简述**

铜精矿和铜渣精矿同为铜冶炼原料，性质相近，却执行两个不同标准。原铜精矿标准砷、铋量的测定为一个标号，锑量的测定为一个标号，砷、铋和锑为同一主族元素，采用的分析方法相同，可以合并为同一个标号。铜精矿标准于2012年发布实施已经近十年了，随着近几年铜精矿物料的变化，铜精矿的性质也发生了变化，样品的复杂程度增加，原标准的检测范围和溶样方法对于部分铜精矿已经不适用了。

本标准是对GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法第9部分：砷、锑、铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》的修订，在保留原砷、和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法的基础上，整合了GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》、GB/T3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分 锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》，整合后方法1：氢化物发生-原子荧光光谱法。测定范围是砷0.010%～1.00%，锑0.010%～1.00%，铋0.010%～1.00%，适用于铜精矿和铜渣精矿。方法2：溴酸钾滴定法。测定范围是砷>0.10%～4.50%，适用于铜精矿和铜渣精矿。方法3：二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法。测定范围是砷0.010%～0.40%，适用于铜精矿和铜渣精矿。铜精矿、铜渣精矿标准整合修订后，统一了溶样方法、重复性和再现性的数值，能够实现快速、准确、同时测定，对贸易结算和指导生产以及资源回收利用具有重要的现实性和必要性。

**2.2 项目的可行性简述**

GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》、GB/T3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分 锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》作为行业标准已应用多年，较成熟。但两种方法的溶样部分有所不同，整合后，测定范围广，方便日常分析检测的使用。

**2.3 标准的适用范围**

修订后的标准适用于铜精矿中砷、锑、铋含量的测定。方法1测定范围为砷0.010%～1.00%，锑0.010%～1.00%，铋0.010%～1.00%；方法2测定范围为砷>0.10%～4.50%；方法3测定范围为砷0.010%～0.40%。

**2.4 拟要解决的主要问题**

原铜精矿标准的适用范围较窄且砷锑铋元素为同一族，性质相似。整合GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》、GB/T3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分 锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》后，扩展了适用范围，统一了溶样方法和再现性的数值，对贸易结算和指导生产具有重要的现实性和必要性。

**2.5 国内外标准情况**

目前国际标准化组织中关于铜精矿中砷含量的标准有以下两个。ISO 13547-1-2014硫化铜精矿砷含量测定. 氢氧化铁共沉淀-电感耦合等离子体原子发射光谱法，该方法通过共沉淀除去高含量的铜，消除基体干扰，线性范围广，无需分取稀释，减少分析误差。氢化物发生-原子荧光光谱法检测下限更低,更适用于测定痕量样品。ISO 13547-2-2014硫化铜精矿 砷含量测定电感耦合等离子体原子发射光谱法测定砷含量，该方法线性范围广，无需分取稀释，减少分析误差，但易受其他干扰元素影响，而氢化物发生-原子荧光光谱法检测下限更低,，更适用于测定痕量样品。

国内测定低含量砷、锑、铋的检测方法有电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法，高含量砷的测定主要是碘量法，锑、铋还有原子吸收法，如国家标准GB/T3884 -2012《铜精矿化学分析方法》、GB/T7739-2007《金精矿化学分析方法》 、行业标准YS/T745-2010《铜阳极泥化学分析方法》 、YS/T521 -2009《粗铜化学分析方法》 、YS/T445 -2001《银精矿化学分析方法》 、YS/T1046-2015《铜渣精矿化学分析方法》、GB26721-2011《三氧化三砷》等，以上标准对不同产品中的砷、锑、铋的检测制定了不同的标准，由于含量普遍比较低，检测过程中易受其他元素干扰元素会对试验结果产生直接影响，尤其是砷元素影响更大。

**三）项目编制组单位变化情况**

3月18日于浙江省温州市召开了《铜精矿化学分析方法第9部分：砷、锑、铋量的测定氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》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。确定起草单位为江西铜业股份有限公司、山西北方铜业有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、山东中金岭南铜业有限责任公司、昆明冶金研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、金川集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、云南华联锌铟股份有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、葫芦岛锌业股份有限公司（方法一）、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东先导稀材股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心（方法一），其中金川集团股份有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司因试剂原因只做方法一验证，广东先导稀材股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心因设备、试剂盒时间等原因，放弃了验证工作。

**四）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作**

**4.1 主要参加单位情况**

江西铜业股份有限公司主要从事铜冶炼工艺过程中的原料、中间产物、产品分析检测、环保检测等业务，拥有CNAS和CMA资质。参与国际、国内和行业标准的起草，主持起草的国家标准铜精矿分析方法和银精矿化学分析方法系列标准2大项，行业系列标准1项，参加起草的分析检测方面的标准达30多项。实验室拥有丰富工作经验的技术人员和科研团队，具有较强的检测分析操作经验和深入研究的能力，拥有制定该方法必需的环境、设备。

**4.2 主要工作成员所负责的工作情况**

本标准由16家单位共同参与起草。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 | 江西铜业股份有限公司 |  | 负责调研、负责全过程的标准编制、标准起草、协调工作 |
| 2 | 山西北方铜业有限公司 |  | 一验单位，负责对主起草单位试验报告中方法条件试验、精密度、准确度试验进行验证 |
| 3 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |  | 一验单位，负责对主起草单位试验报告中方法条件试验、精密度、准确度试验进行验证 |
| 4 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂 |  | 一验单位，负责对主起草单位试验报告中方法条件试验、精密度、准确度试验进行验证 |
| 5 | 紫金矿业集团股份有限公司 |  | 一验单位，负责对主起草单位试验报告中方法条件试验、精密度、准确度试验进行验证 |
| 6 | 山东中金岭南铜业有限责任公司 |  | 一验单位，负责对主起草单位试验报告中方法条件试验、精密度、准确度试验进行验证证数据 |
| 7 | 昆明冶金研究院有限公司 |  | 一验单位，负责对主起草单位试验报告中方法条件试验、精密度、准确度试验进行验证验证数据 |
| 8 | 金川集团股份有限公司检测中心（方法1） |  | 一验单位，负责对主起草单位试验报告中方法条件试验、精密度、准确度试验进行验证 |
| 9 | 山东恒邦冶炼股份有限公司 |  | 二验单位，负责对主起草单位试验报告方法的精密度试验进行验证 |
| 10 | 中国检验认证集团广西有限公司 |  | 二验单位，负责对主起草单位试验报告方法的精密度试验进行验证 |
| 11 | 云南华联锌铟股份有限公司 |  | 二验单位，负责对主起草单位试验报告方法的精密度试验进行验证 |
| 12 | 葫芦岛锌业股份有限公司（方法一） |  | 二验单位，负责对主起草单位试验报告方法的精密度试验进行验证 |
| 13 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |  | 二验单位，负责对主起草单位试验报告方法的精密度试验进行验证 |
| 14 | 江西铜业铅锌金属有限公司 |  | 二验单位，负责对主起草单位试验报告方法的精密度试验进行验证 |
| 15 | 广东省科学院工业分析检测中心 |  | 二验单位，负责对主起草单位试验报告方法的精密度试验进行验证 |
| 16 | 广东先导稀材股份有限公司 |  | 二验单位，负责对主起草单位试验报告方法的精密度试验进行验证 |

**4.3.1 预研阶段**

2023年，起草单位对GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法 第9部分 砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》和GB/T3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分 锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》的含量范围及各企业所用方法以电话和书面问卷进行了全面调研，确定了含量范围和初步方案，经过为期近1年的试验和生产实际应用，确定方案准确度高，精密度好，于是向全国有色金属标准化技术委员会提交了立项建议书。

**4.3.2 立项阶段**

2023年，2023年12月国标委下发的«国家标准化管理委员会关于下达2023年推荐性国家标准修订计划及相关标准外文版计划的通知(国标委发[2023] 63号文件20232207-T-610），项目周期为16个月，项目计划完成年限为2024年12月。

**4.3.3 起草阶段**

2024年3月，有色金属标准工作会议对标准计划GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法 第9部分 砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》和GB/T3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分 锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》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。样品由江西铜业股份有限公司单位提供。

江西铜业股份有限公司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，包括溶样酸用量的考察、各试剂用量的影响、共存元素干扰等的研究，形成了标准文本、试验报告和编制说明的讨论稿。2023年4月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。

2024年9月25至26日全国有色金属标准化技术委员会在温州召开会议GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法 第9部分 砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》标准预审会议。会议对标准预审稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并安排了系列标准研究的后续工作。

**4.3.4 征求意见阶段**

共发征求意见函40份，其中用户单位6份，占比15 %；科研院所6份，占比15%；经销商0份，占比0%；检验院所28份，占比70%；大专院校0份，占比0%；回函20份，回函有意见或建议的单位20份。根据征求意见稿的意见，具体内容见意见处理汇总表。

**3.3.5 审查阶段**

**1）技术专家审查**

**2）委员审查阶段：**

**3.6 报批阶段**

## 二、标准编制原则

符合性：本标准严格根据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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》的要求进行编写；并按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》进行数理统计分析。

适用性和先进性：整合GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法 第9部分 砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》和GB/T3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分 锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》分析方法后，扩展了适用范围，统一了溶样方法和再现性的数值。通过充分调研，采用操作简便、高精密度和准确度好、在行业内普及的分析方法，能很好的满足行业对铜精矿中砷、锑、铋含量的分析测试要求，提高了本标准的可操作性和先进性。

## 三、标准主要内容的确定依据

**3.1分析方法及测定范围的确定**

本标准是对GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法第9部分：砷、锑、铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》的修订，在保留原砷、和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法的基础上，整合了GB/T3884.9-2012《铜精矿化学分析方法第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》、GB/T3884.10-2012《铜精矿化学分析方法 第10部分 锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》，整合后方法1：氢化物发生-原子荧光光谱法。测定范围是砷0.010%～1.00%，锑0.010%～1.00%，铋0.010%～1.00%，适用于铜精矿和铜渣精矿。方法2：溴酸钾滴定法。测定范围是砷>0.10%～4.50%，适用于铜精矿和铜渣精矿。方法3：二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法。测定范围是砷0.010%～0.40%，适用于铜精矿和铜渣精矿。铜精矿、铜渣精矿标准整合修订后，统一了溶样方法、重复性和再现性的数值，能够实现快速、准确、同时测定，对贸易结算和指导生产以及资源回收利用具有重要的现实性和必要性。

**3.2 干扰及消除**

铜精矿中砷、锑、铋的测定采用方法一 氢化物发生-原子荧光光谱法测定范围是砷0.010%～1.00%，锑0.010%～1.00%，铋0.010%～1.00%，方法2：溴酸钾滴定法。测定范围是砷>0.10%～4.50%，适用于铜精矿和铜渣精矿。方法3：二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法。测定范围是砷0.010%～0.40%。

方法一 氢化物发生-原子荧光光谱法等元素对砷、锑、铋的干扰。根据铜精矿中各元素的含量范围上限，按方法一操作，计算出测定溶液中各元素的干扰量，实验报告说明。干扰元素试验结果说明溶液中铜对测定结果有干扰，其它各杂质元素对待测元素测定不干扰。

方法二溴酸钾滴定法主要考察了铜、铁、锑、铋、铅、锌、钙、镁等等元素对砷的干扰。根据铜精矿中各元素的含量范围上限，按方法二操作，计算出测定溶液中各元素的干扰量，实验报告说明。干扰元素试验结果说明溶液中各杂质元素对待测元素测定不干扰。

方法三二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法主要考察了铜、铁、钙、镁、铅、锌、锑、铋、硒、碲、等元素对砷的干扰。根据铜精矿中各元素的含量范围上限，按方法三操作，计算出测定溶液中各元素的干扰量，实验报告说明。干扰元素试验结果说明溶液中各杂质元素对待测元素测定不干扰。

**3.3 重复性及再现性**

铜精矿中砷、锑、铋的原始数据及原始数据数据统计检验过程见《实验数据及处理》。剔除离群值后，审定会上专家讨论商议后对重复性、再现性计算结果进行了调整，见表2、表3、表4。

表2 方法一氢化物发生原子荧光光谱法重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAs*% | 0.017 | 0.057 | 0.12 | 0.29 | 0.61 | 0.81 | 1.00 |
| *r*% |  |  |  |  |  |  |  |
| *R%* |  |  |  |  |  |  |  |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wSb*% | 0.011 | | 0.048 | 0.19 | 0.37 | 0.56 | | 0.72 | 0.99 |
| *r*% |  | |  |  |  |  | |  |  |
| *R%* |  | |  |  |  |  | |  |  |
| *wBi*% | 0.011 | 0.029 | | 0.13 | 0.32 | | 0.50 | 0.80 | 1.04 |
| *r*% |  |  | |  |  | |  |  |  |
| *R%* |  |  | |  |  | |  |  |  |

表3 方法二溴酸钾滴定法重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAs*% | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.98 | 1.97 | 3.05 | 4.35 |
| *r*% | 0.016 | 0.023 | 0.029 | 0.058 | 0.061 | 0.11 | 0.12 |
| *R%* | 0.018 | 0.042 | 0.060 | 0.084 | 0.079 | 0.18 | 0.19 |

表4 方法二溴酸钾滴定法重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wAs*% | 0.0154 | 0.0468 | 0.116 | 0.213 | 0.300 | 0.373 | 0.425 |
| *r*% | 0.0006 | 0.0014 | 0.0037 | 0.0049 | 0.0054 | 0.0055 | 0.0065 |
| *R%* | 0.0007 | 0.0079 | 0.0047 | 0.0079 | 0.0071 | 0.0091 | 0.0135 |

**3.4 样品加标回收率**

方法一氢化物发生原子荧光光谱法法法选取一个模拟空白样品（加入2500mgCu、2000mgFe、500mgPb、500mgZn、250mgCa、250mgMg、50mgSb、50mgBi、50mgCo、50mgCd、50mgNi标准溶液）和F1-Bi-6砷、锑、铋含量为0.020%、0.0050%、0.012%样品称取0.2g进行加不同量的砷、锑、铋标液采用上述方法进行试验，查看加标回收情况，测定结果见表。表5的加标回收率在99.83%~100.57%之间，回收率较好，可作为行业标准方法推广使用。

表5 方法一氢化物发生原子荧光光谱法加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 试样本底值/ug | 加标量/ug | 测定/ug | 加标回收率（%） |
| As | 0 | 20 | 20 | 100.00 |
| 40 | 160 | 200 | 100.00 |
| 1000 | 1035 | 99.52 |
| 2000 | 2036 | 99.80 |
| Sb | 0 | 20 | 20.5 | 102.50 |
| 10 | 160 | 174.6 | 102.86 |
| 1000 | 1004 | 99.41 |
| 2000 | 2007 | 99.85 |
| Bi | 0 | 20 | 19.8 | 99.00 |
| 24 | 200 | 211 | 100.48 |
| 1000 | 1025 | 100.10 |
| 2000 | 2018 | 99.70 |

从上述加标试验可知，本试验选择样品中砷的回收率为99.52 %～ 100%，锑的回收率为99.41 %～ 102.86%，铋的回收率为99.00%～ 100.48%，回收率较好，表明该方法正确度较好，可作为行业标准方法推广使用。

方法二溴酸钾滴定法 选取一个模拟空白样品（加入2500mgCu、2000mgFe、500mgPb、500mgZn、250mgCa、250mgMg、50mgSb、50mgBi、50mgCo、50mgCd、50mgNi标准溶液）和F2-1#、F2-3#、F2-5#三个试验样品，加入一定量的基砷标准溶液，按照本方法所规定处理样品，进行加标回收试验，分析结果见表6：

表6 方法二溴酸钾滴定法加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 试验次数 | 加入砷量/mg | 试样砷含量/mg | 加标后砷测定量/mg | 回收率 /% |
| 模拟空白样品 | 1 | 0.50  0 | 0 | 0.51 | 102.00 |
| 2 | 0.50 | 0.50 | 100.00 |
| 3 | 0.50 | 0.52 | 104.00 |
| F2-1# | 1 | 0.28 | 0.55 | 0.84 | 103.57 |
| 2 | 0.28 | 0.83 | 100.00 |
| 3 | 0.28 | 0.82 | 96.43 |
| 1 | 0.55 | 0.55 | 1.08 | 96.36 |
| 2 | 0.55 | 1.12 | 103.64 |
| 3 | 0.55 | 1.11 | 101.82 |
| 1 | 0.82 | 0.55 | 1.40 | 103.66 |
| 2 | 0.82 | 1.38 | 101.22 |
| 3 | 0.82 | 1.41 | 104.88 |
| F2-3# | 1 | 1.40 | 2.80 | 4.16 | 97.14 |
| 2 | 1.40 | 4.26 | 104.29 |
| 3 | 1.40 | 4.21 | 100.71 |
| 1 | 2.80 | 2.80 | 5.68 | 102.86 |
| 2 | 2.80 | 5.55 | 98.21 |
| 3 | 2.80 | 5.73 | 104.64 |
| 1 | 4.20 | 2.80 | 6.92 | 98.10 |
| 2 | 4.20 | 6.95 | 98.81 |
| 3 | 4.20 | 7.13 | 103.10 |
| F2-5# | 1 | 2.00 | 3.96 | 5.89 | 96.50 |
| 2 | 2.00 | 6.06 | 105.00 |
| 3 | 2.00 | 5.91 | 97.50 |
| 1 | 4.00 | 3.96 | 8.16 | 105.00 |
| 2 | 4.00 | 8.03 | 101.75 |
| 3 | 4.00 | 7.88 | 98.00 |
| 1 | 6.00 | 3.96 | 9.81 | 97.05 |
| 2 | 6.00 | 10.19 | 103.83 |
| 3 | 6.00 | 10.05 | 101.50 |

从上述加标试验可知，本试验选择的模拟空白样品、2个铜精矿、1个铜渣精矿中砷的回收率为96.36 %～ 105.00%，回收率较好，表明该方法正确度较好，可作为行业标准方法推广使用。

方法三二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 试验选取1#、3#、5#、7#四个样品，准确称取0.2000g，按表7中的加标量加入一定量的待测元素，然后按1.4.4.1.2~1.4.5步骤进行分析，计算出元素的加标回收率。测定结果见表7。

表7二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 称样量 | 样品中含量/ug | 加入量/ug | 测得量/ug | 回收率/% |
| 1# | 0.2004 | 30.1 | 20 | 49.40 | 96.68 |
| 0.2026 | 30.4 | 40 | 71.14 | 101.88 |
| 0.2003 | 30.0 | 50 | 82.68 | 105.28 |
| 3# | 0.2018 | 234.1 | 130 | 361.74 | 98.20 |
| 0.2003 | 232.3 | 260 | 476.51 | 93.91 |
| 0.2012 | 233.4 | 400 | 624.83 | 97.86 |
| 4# | 0.2017 | 433.7 | 300 | 722.15 | 96.16 |
| 0.2011 | 432.4 | 600 | 1026.85 | 99.08 |
| 0.2009 | 431.9 | 900 | 1319.46 | 98.61 |
| 6# | 0.2009 | 765.4 | 400 | 1143.62 | 94.55 |
| 0.2029 | 773.0 | 800 | 1594.63 | 102.70 |
| 0.2014 | 767.3 | 1200 | 1919.46 | 96.01 |

由表7可以看出：本试验选择的四个样品，砷元素的加标回收率均在94~106%之间，回收率较好，表明该方法正确度较好，可作为行业标准方法推广使用。

**3.5 精密度试验数据处理**

**3.5.1 方法一：氢化物发生-原子荧光光谱法**

**1）**各实验室实验数据见表8、表9、表10。

表8方法一：氢化物发生-原子荧光光谱法As元素实验室实验数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 水平 j | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1、江西铜业股份有限公司（起草单位） | 1 | 0.017 | 0.058 | 0.1 | 0.27 | 0.61 | 0.8 | 1.00 |
| 2 | 0.017 | 0.059 | 0.11 | 0.28 | 0.58 | 0.81 | 1.00 |
| 3 | 0.018 | 0.058 | 0.10 | 0.28 | 0.58 | 0.82 | 1.01 |
| 4 | 0.018 | 0.058 | 0.11 | 0.29 | 0.59 | 0.82 | 1.01 |
| 5 | 0.016 | 0.059 | 0.11 | 0.30 | 0.61 | 0.83 | 1.03 |
| 6 | 0.016 | 0.054 | 0.11 | 0.30 | 0.62 | 0.82 | 1.03 |
| 7 | 0.017 | 0.053 | 0.12 | 0.28 | 0.62 | 0.83 | 1.02 |
| 8 | 0.016 | 0.055 | 0.12 | 0.28 | 0.62 | 0.8 | 1.00 |
| 9 | 0.017 | 0.054 | 0.13 | 0.28 | 0.61 | 0.8 | 1.00 |
| 10 | 0.016 | 0.056 | 0.12 | 0.26 | 0.61 | 0.81 | 1.01 |
| 11 | 0.016 | 0.057 | 0.12 | 0.29 | 0.62 | 0.82 | 1.02 |
| 均值 | 0.017 | 0.056 | 0.11 | 0.28 | 0.61 | 0.81 | 1.01 |
| 标准偏差 | 0.0008 | 0.0022 | 0.0092 | 0.012 | 0.016 | 0.011 | 0.012 |
| 相对标准偏差 | 4.70 | 3.83 | 8.13 | 4.21 | 2.58 | 1.38 | 1.15 |
| 2、山西北方铜业有限公司（一验单位） | 1 | 0.016 | 0.053 | 0.12 | 0.3 | 0.61 | 0.82 | 1.04 |
| 2 | 0.015 | 0.052 | 0.11 | 0.29 | 0.63 | 0.81 | 1.03 |
| 3 | 0.015 | 0.054 | 0.11 | 0.3 | 0.6 | 0.82 | 0.98 |
| 4 | 0.014 | 0.053 | 0.12 | 0.3 | 0.62 | 0.81 | 1.00 |
| 5 | 0.016 | 0.056 | 0.11 | 0.31 | 0.59 | 0.80 | 1.05 |
| 6 | 0.016 | 0.058 | 0.12 | 0.29 | 0.61 | 0.80 | 0.99 |
| 7 | 0.015 | 0.053 | 0.10 | 0.28 | 0.59 | 0.83 | 0.99 |
| 8 | 0.016 | 0.050 | 0.110 | 0.30 | 0.620 | 0.810 | 1.09 |
| 9 | 0.015 | 0.052 | 0.11 | 0.3 | 0.61 | 0.79 | 0.98 |
| 10 | 0.016 | 0.055 | 0.12 | 0.29 | 0.62 | 0.8 | 1.00 |
| 11 | 0.015 | 0.056 | 0.11 | 0.3 | 0.61 | 0.79 | 1.03 |
| 均值 | 0.015 | 0.054 | 0.11 | 0.3 | 0.61 | 0.81 | 1.02 |
| 标准偏差 | 0.0007 | 0.0023 | 0.0065 | 0.0081 | 0.0126 | 0.0127 | 0.0347 |
| 相对标准偏差 | 4.39 | 4.22 | 5.74 | 2.73 | 2.07 | 1.58 | 3.42 |
| 3、紫金矿业集团股份有限公司（一验单位） | 1 | 0.019 | 0.057 | 0.12 | 0.28 | 0.60 | 0.80 | 0.95 |
| 2 | 0.019 | 0.055 | 0.12 | 0.28 | 0.58 | 0.79 | 0.97 |
| 3 | 0.019 | 0.056 | 0.12 | 0.28 | 0.60 | 0.78 | 0.96 |
| 4 | 0.019 | 0.055 | 0.12 | 0.28 | 0.60 | 0.78 | 0.95 |
| 5 | 0.018 | 0.055 | 0.12 | 0.28 | 0.60 | 0.77 | 0.95 |
| 6 | 0.018 | 0.056 | 0.12 | 0.28 | 0.59 | 0.79 | 0.96 |
| 7 | 0.018 | 0.056 | 0.11 | 0.28 | 0.60 | 0.77 | 0.94 |
| 8 | 0.018 | 0.055 | 0.12 | 0.28 | 0.61 | 0.76 | 0.96 |
| 9 | 0.018 | 0.053 | 0.12 | 0.28 | 0.59 | 0.79 | 0.95 |
| 10 | 0.017 | 0.052 | 0.12 | 0.29 | 0.59 | 0.79 | 0.95 |
| 11 | 0.017 | 0.053 | 0.12 | 0.28 | 0.60 | 0.80 | 0.97 |
| 均值 | 0.018 | 0.055 | 0.12 | 0.28 | 0.60 | 0.78 | 0.96 |
| 标准偏差 | 0.0007 | 0.0014 | 0.0009 | 0.0032 | 0.0076 | 0.0140 | 0.0088 |
| 相对标准偏差 | 3.610 | 2.493 | 0.788 | 1.148 | 1.270 | 1.786 | 0.923 |
| 4、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂（一验单位） | 1 | 0.016 | 0.059 | 0.13 | 0.28 | 0.64 | 0.82 | 1.02 |
| 2 | 0.015 | 0.058 | 0.13 | 0.27 | 0.63 | 0.83 | 1.03 |
| 3 | 0.016 | 0.059 | 0.12 | 0.28 | 0.62 | 0.81 | 1.01 |
| 4 | 0.014 | 0.058 | 0.14 | 0.29 | 0.63 | 0.83 | 1.02 |
| 5 | 0.02 | 0.06 | 0.13 | 0.28 | 0.64 | 0.81 | 1.01 |
| 6 | 0.02 | 0.06 | 0.14 | 0.28 | 0.63 | 0.82 | 1.01 |
| 7 | 0.01 | 0.06 | 0.12 | 0.28 | 0.62 | 0.82 | 1.00 |
| 8 | 0.015 | 0.059 | 0.130 | 0.290 | 0.630 | 0.830 | 1.014 |
| 9 | 0.016 | 0.059 | 0.13 | 0.28 | 0.64 | 0.81 | 1.02 |
| 10 | 0.015 | 0.058 | 0.13 | 0.28 | 0.63 | 0.83 | 1.02 |
| 11 | 0.015 | 0.059 | 0.13 | 0.29 | 0.64 | 0.81 | 1.03 |
| 均值 | 0.015 | 0.059 | 0.13 | 0.28 | 0.63 | 0.82 | 1.02 |
| 标准偏差 | 0.00072 | 0.00077 | 0.0063 | 0.006 | 0.007 | 0.009 | 0.009 |
| 相对标准偏差 | 4.7 | 1.3 | 4.87 | 2.14 | 1.2 | 1 | 0.90 |
| 5、山东中金岭南铜业有限责任公司（一验单位） | 1 | 0.036 | 0.07 | 0.14 | 0.29 | 0.61 | 0.79 | 1.03 |
| 2 | 0.0347 | 0.063 | 0.13 | 0.29 | 0.61 | 0.82 | 0.98 |
| 3 | 0.035 | 0.064 | 0.13 | 0.33 | 0.63 | 0.81 | 0.99 |
| 4 | 0.033 | 0.062 | 0.12 | 0.33 | 0.61 | 0.81 | 1 |
| 5 | 0.04 | 0.07 | 0.13 | 0.30 | 0.63 | 0.82 | 1.00 |
| 6 | 0.04 | 0.06 | 0.13 | 0.33 | 0.61 | 0.81 | 1.01 |
| 7 | 0.04 | 0.07 | 0.12 | 0.30 | 0.59 | 0.83 | 1.03 |
| 8 | 0.034 | 0.065 | 0.130 | 0.320 | 0.620 | 0.820 | 1.000 |
| 9 | 0.038 | 0.065 | 0.12 | 0.29 | 0.62 | 0.81 | 0.98 |
| 10 | 0.032 | 0.066 | 0.14 | 0.3 | 0.58 | 0.82 | 0.99 |
| 11 | 0.033 | 0.068 | 0.12 | 0.32 | 0.62 | 0.81 | 1.04 |
| 均值 | 0.035 | 0.066 | 0.13 | 0.31 | 0.61 | 0.81 | 1 |
| 标准偏差 | 0.0020 | 0.0030 | 0.0075 | 0.017 | 0.0154 | 0.0103 | 0.0207 |
| 相对标准偏差 | 5.65 | 4.60 | 5.86 | 5.50 | 2.51 | 1.26 | 2.06 |
| 6、昆明冶金研究院有限公司（一验单位） | 1 | 0.015 | 0.058 | 0.105 | 0.31 | 0.62 | 0.82 | 0.97 |
| 2 | 0.016 | 0.059 | 0.111 | 0.30 | 0.63 | 0.83 | 0.98 |
| 3 | 0.015 | 0.059 | 0.108 | 0.31 | 0.62 | 0.82 | 1.01 |
| 4 | 0.016 | 0.058 | 0.108 | 0.31 | 0.61 | 0.81 | 1.02 |
| 5 | 0.02 | 0.06 | 0.11 | 0.31 | 0.63 | 0.80 | 1.01 |
| 6 | 0.01 | 0.06 | 0.11 | 0.31 | 0.63 | 0.80 | 0.99 |
| 7 | 0.02 | 0.06 | 0.11 | 0.31 | 0.63 | 0.78 | 0.99 |
| 8 | 0.015 | 0.059 | 0.106 | 0.30 | 0.62 | 0.79 | 0.99 |
| 9 | 0.016 | 0.059 | 0.108 | 0.31 | 0.62 | 0.80 | 0.98 |
| 10 | 0.014 | 0.059 | 0.11 | 0.31 | 0.62 | 0.80 | 1.01 |
| 11 | 0.014 | 0.059 | 0.105 | 0.31 | 0.62 | 0.82 | 0.98 |
| 均值 | 0.015 | 0.059 | 0.11 | 0.31 | 0.62 | 0.81 | 0.99 |
| 标准偏差 | 0.00075 | 0.0005 | 0.0022 | 0.0040 | 0.0070 | 0.0150 | 0.0180 |
| 相对标准偏差 | 4.95 | 0.86 | 2.04 | 0.145 | 1.080 | 1.820 | 1.870 |
| 7、铜陵有色金属集团控股有限公司（一验单位） | 1 | 0.02 | 0.054 | 0.11 | 0.28 | 0.58 | 0.78 | 0.99 |
| 2 | 0.018 | 0.053 | 0.11 | 0.29 | 0.58 | 0.79 | 0.95 |
| 3 | 0.017 | 0.054 | 0.12 | 0.29 | 0.59 | 0.78 | 0.99 |
| 4 | 0.018 | 0.053 | 0.13 | 0.27 | 0.56 | 0.76 | 0.97 |
| 5 | 0.02 | 0.06 | 0.12 | 0.27 | 0.59 | 0.78 | 0.96 |
| 6 | 0.02 | 0.05 | 0.11 | 0.30 | 0.58 | 0.80 | 0.97 |
| 7 | 0.02 | 0.06 | 0.13 | 0.28 | 0.56 | 0.77 | 0.99 |
| 8 | 0.020 | 0.052 | 0.120 | 0.280 | 0.570 | 0.770 | 1.000 |
| 9 | 0.019 | 0.056 | 0.1 | 0.3 | 0.56 | 0.76 | 0.98 |
| 10 | 0.017 | 0.052 | 0.1 | 0.29 | 0.57 | 0.75 | 1.01 |
| 11 | 0.017 | 0.054 | 0.12 | 0.26 | 0.58 | 0.79 | 0.99 |
| 均值 | 0.018 | 0.054 | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.78 | 0.98 |
| 标准偏差 | 0.0013 | 0.0014 | 0.0098 | 0.013 | 0.025 | 0.015 | 0.018 |
| 相对标准偏差 | 7.00 | 2.54 | 8.78 | 4.50 | 4.41 | 1.94 | 1.81 |
| 8、中国检验认证集团广西有限公司（二验单位） | 1 | 0.021 | 0.060 | 0.12 | 0.31 | 0.65 | 0.82 | 1.06 |
| 2 | 0.019 | 0.061 | 0.11 | 0.30 | 0.62 | 0.84 | 1.04 |
| 3 | 0.019 | 0.061 | 0.12 | 0.28 | 0.63 | 0.85 | 1.05 |
| 4 | 0.021 | 0.059 | 0.12 | 0.29 | 0.64 | 0.83 | 1.04 |
| 5 | 0.021 | 0.060 | 0.12 | 0.31 | 0.65 | 0.86 | 1.05 |
| 6 | 0.021 | 0.058 | 0.11 | 0.29 | 0.65 | 0.84 | 1.08 |
| 7 | 0.020 | 0.058 | 0.12 | 0.31 | 0.62 | 0.85 | 1.06 |
| 8 | 0.019 | 0.060 | 0.12 | 0.30 | 0.64 | 0.85 | 1.05 |
| 9 | 0.020 | 0.058 | 0.12 | 0.28 | 0.64 | 0.86 | 1.03 |
| 10 | 0.020 | 0.058 | 0.12 | 0.31 | 0.63 | 0.87 | 1.08 |
| 11 | 0.020 | 0.061 | 0.12 | 0.30 | 0.63 | 0.83 | 1.09 |
| 均值 | 0.020 | 0.060 | 0.12 | 0.30 | 0.64 | 0.85 | 1.06 |
| 标准偏差 | 0.00083 | 0.0012 | 0.0040 | 0.012 | 0.011 | 0.015 | 0.019 |
| 相对偏差 | 4.15 | 2.00 | 3.33 | 4.00 | 1.72 | 1.76 | 1.79 |
| 9、山东恒邦冶炼股份有限公司（二验单位） | 1 | 0.013 | 0.047 | 0.11 | 0.27 | 0.59 | 0.73 | 0.90 |
| 2 | 0.015 | 0.046 | 0.11 | 0.28 | 0.60 | 0.74 | 0.96 |
| 3 | 0.014 | 0.046 | 0.11 | 0.28 | 0.60 | 0.78 | 0.93 |
| 4 | 0.016 | 0.051 | 0.11 | 0.29 | 0.58 | 0.79 | 1.01 |
| 5 | 0.015 | 0.049 | 0.10 | 0.30 | 0.61 | 0.76 | 0.95 |
| 6 | 0.016 | 0.046 | 0.11 | 0.28 | 0.58 | 0.78 | 0.94 |
| 7 | 0.015 | 0.048 | 0.12 | 0.27 | 0.57 | 0.75 | 0.93 |
| 8 | 0.014 | 0.050 | 0.10 | 026 | 0.59 | 0.76 | 0.97 |
| 9 | 0.016 | 0.046 | 0.11 | 0.29 | 0.60 | 0.79 | 0.95 |
| 10 | 0.015 | 0.048 | 0.11 | 0.28 | 0.58 | 0.76 | 0.96 |
| 11 | 0016 | 0.046 | 0.12 | 0.27 | 0.61 | 0.77 | 0.96 |
| 均值 | 0.015 | 0.048 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.76 | 0.95 |
| 标准偏差 | 0.0010 | 0.0018 | 0.0058 | 0.011 | 0.013 | 0.023 | 0.028 |
| 相对标准偏差 | 6.67 | 3.80 | 5.75 | 4.07 | 2.24 | 2.57 | 2.92 |
| 10、云南华联锌铟股份有限公司（二验单位） | 1 | 0.015 | 0.051 | 0.11 | 0.28 | 0.60 | 0.78 | 1.00 |
| 2 | 0.015 | 0.054 | 0.11 | 0.29 | 0.58 | 0.79 | 0.99 |
| 3 | 0.014 | 0.053 | 0.12 | 0.27 | 0.59 | 0.81 | 0.98 |
| 4 | 0.016 | 0.054 | 0.12 | 0.26 | 0.57 | 0.80 | 0.99 |
| 5 | 0.014 | 0.051 | 0.11 | 0.27 | 0.59 | 0.79 | 1.00 |
| 6 | 0.016 | 0.052 | 0.12 | 0.28 | 0.60 | 0.80 | 1.02 |
| 7 | 0.015 | 0.053 | 0.11 | 0.29 | 0.61 | 0.79 | 1.01 |
| 8 | 0.015 | 0.054 | 0.13 | 0.30 | 0.58 | 0.80 | 0.98 |
| 9 | 0.015 | 0.055 | 0.10 | 0.29 | 0.57 | 0.81 | 0.99 |
| 10 | 0.016 | 0.053 | 0.10 | 0.28 | 0.59 | 0.78 | 0.99 |
| 11 | 0.015 | 0.051 | 0.11 | 0.28 | 0.60 | 0.81 | 0.99 |
| 均值 | 0.015 | 0.053 | 0.12 | 0.28 | 0.59 | 0.80 | 1.00 |
| 标准偏差 | 0.001 | 0.001 | 0.005 | 0.011 | 0.013 | 0.011 | 0.012 |
| 相对偏差 | 4.67 | 2.64 | 4.90 | 4.06 | 2.20 | 0.012 | 1.23 |
| 11、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司  （二验单位） | 1 | 0.0231 | 0.0595 | 0.116 | 0.295 | 0.598 | 0.824 | 0.998 |
| 2 | 0.0237 | 0.0596 | 0.116 | 0.291 | 0.603 | 0.808 | 0.996 |
| 3 | 0.0221 | 0.0574 | 0.122 | 0.293 | 0.615 | 0.787 | 0.985 |
| 4 | 0.0206 | 0.0583 | 0.124 | 0.295 | 0.623 | 0.816 | 0.994 |
| 5 | 0.0228 | 0.0568 | 0.123 | 0.282 | 0.609 | 0.819 | 1.03 |
| 6 | 0.0201 | 0.0571 | 0.125 | 0.276 | 0.623 | 0.826 | 0.996 |
| 7 | 0.0231 | 0.0565 | 0.126 | 0.271 | 0.627 | 0.791 | 0.984 |
| 8 | 0.0233 | 0.0577 | 0.119 | 0.275 | 0.628 | 0.788 | 0.982 |
| 9 | 0.0225 | 0.0582 | 0.114 | 0.284 | 0.631 | 0.807 | 0.99 |
| 10 | 0.0219 | 0.0591 | 0.117 | 0.278 | 0.625 | 0.826 | 0.993 |
| 11 | 0.022 | 0.0584 | 0.117 | 0.288 | 0.633 | 0.827 | 0.987 |
| 均值 | 0.0223 | 0.0581 | 0.12 | 0.284 | 0.62 | 0.811 | 0.994 |
| 标准偏差 | 0.0011 | 0.0011 | 0.0042 | 0.0086 | 0.0117 | 0.016 | 0.013 |
| 相对偏差 | 5.03 | 1.83 | 3.51 | 3.03 | 1.88 | 1.95 | 1.32 |
| 112、葫芦岛锌业股份有限公司  （二验单位） | 1 | 0.014 | 0.057 | 0.11 | 0.26 | 0.62 | 0.74 | 0.96 |
| 2 | 0.014 | 0.054 | 0.12 | 0.28 | 0.61 | 0.75 | 1.01 |
| 3 | 0.016 | 0.059 | 0.1 | 0.29 | 0.61 | 0.8 | 0.95 |
| 4 | 0.014 | 0.059 | 0.13 | 0.24 | 0.63 | 0.75 | 0.99 |
| 5 | 0.015 | 0.054 | 0.12 | 0.24 | 0.61 | 0.76 | 1 |
| 6 | 0.016 | 0.054 | 0.1 | 0.26 | 0.62 | 0.73 | 1.01 |
| 7 | 0.014 | 0.057 | 0.11 | 0.27 | 0.61 | 0.76 | 0.94 |
| 8 | 0.013 | 0.058 | 0.12 | 0.26 | 0.63 | 0.74 | 0.94 |
| 9 | 0.015 | 0.057 | 0.11 | 0.26 | 0.62 | 0.76 | 0.93 |
| 10 | 0.016 | 0.057 | 0.11 | 0.26 | 0.62 | 0.76 | 0.92 |
| 11 | 0.016 | 0.057 | 0.11 | 0.27 | 0.61 | 0.75 | 0.96 |
| 均值 | 0.016 | 0.057 | 0.11 | 0.26 | 0.62 | 0.75 | 0.96 |
| 标准偏差 | 0.0011 | 0.0019 | 0.009 | 0.009 | 0.0079 | 0.018 | 0.033 |
| 相对标准偏差 | 7.33 | 7.33 | 8.18 | 0.015 | 1.27 | 2.4 | 3.44 |
| 13、金川集团股份有限公司检测中心（二验单位） | 1 | 0.020 | 0.063 | 0.12 | 0.32 | 0.63 | 0.92 | 1.07 |
| 2 | 0.021 | 0.060 | 0.14 | 0.33 | 0.71 | 0.88 | 1.04 |
| 3 | 0.020 | 0.061 | 0.14 | 0.30 | 0.68 | 0.91 | 1.09 |
| 4 | 0.020 | 0.060 | 0.14 | 0.32 | 0.68 | 0.92 | 1.08 |
| 5 | 0.022 | 0.061 | 0.13 | 0.32 | 0.70 | 0.95 | 1.03 |
| 6 | 0.021 | 0.062 | 0.14 | 0.34 | 0.69 | 0.86 | 1.07 |
| 7 | 0.020 | 0.061 | 0.14 | 0.31 | 0.69 | 0.90 | 1.09 |
| 8 | 0.020 | 0.062 | 0.15 | 0.32 | 0.66 | 0.95 | 1.11 |
| 9 | 0.020 | 0.060 | 0.14 | 0.31 | 0.66 | 0.87 | 1.11 |
| 10 | 0.019 | 0.061 | 0.13 | 0.33 | 0.64 | 0.87 | 1.06 |
| 11 | 0.020 | 0.061 | 0.12 | 0.32 | 0.65 | 0.88 | 1.09 |
| 均值 | 0.020 | 0.061 | 0.14 | 0.32 | 0.66 | 0.90 | 1.08 |
| 标准偏差 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0093 | 0.0110 | 0.0290 | 0.0320 | 0.0260 |
| 相对标准偏差 | 3.88 | 1.55 | 6.90 | 3.42 | 4.37 | 3.58 | 2.40 |

表9方法一：氢化物发生-原子荧光光谱法Sb元素实验室实验数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 水平 j | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1、江西铜业股份有限公司（起草单位） | 1 | 0.0098 | 0.051 | 0.20 | 0.37 | 0.57 | 0.73 | 1.01 |
| 2 | 0.011 | 0.052 | 0.19 | 0.39 | 0.56 | 0.70 | 0.99 |
| 3 | 0.011 | 0.051 | 0.21 | 0.38 | 0.56 | 0.70 | 0.98 |
| 4 | 0.011 | 0.049 | 0.2 | 0.39 | 0.58 | 0.71 | 0.97 |
| 5 | 0.011 | 0.049 | 0.19 | 0.39 | 0.59 | 0.71 | 0.98 |
| 6 | 0.010 | 0.050 | 0.20 | 0.40 | 0.58 | 0.71 | 0.98 |
| 7 | 0.010 | 0.048 | 0.20 | 0.37 | 0.57 | 0.69 | 0.99 |
| 8 | 0.010 | 0.049 | 0.19 | 0.38 | 0.58 | 0.70 | 1.00 |
| 9 | 0.0099 | 0.050 | 0.20 | 0.39 | 0.57 | 0.72 | 1.02 |
| 10 | 0.010 | 0.050 | 0.19 | 0.39 | 0.58 | 0.71 | 0.99 |
| 11 | 0.010 | 0.050 | 0.20 | 0.38 | 0.58 | 0.70 | 1.01 |
| 均值 | 0.010 | 0.050 | 0.20 | 0.38 | 0.57 | 0.71 | 0.99 |
| 标准偏差 | 0.0005 | 0.0011 | 0.0065 | 0.0093 | 0.0093 | 0.011 | 0.016 |
| 相对标准偏差 | 5.12 | 2.28 | 3.28 | 2.43 | 1.63 | 1.56 | 1.57 |
| 2、山西北方铜业有限公司（一验单位） | 1 | 0.011 | 0.049 | 0.23 | 0.38 | 0.57 | 0.73 | 1.05 |
| 2 | 0.01 | 0.056 | 0.22 | 0.38 | 0.58 | 0.71 | 0.97 |
| 3 | 0.01 | 0.05 | 0.21 | 0.37 | 0.59 | 0.72 | 0.96 |
| 4 | 0.011 | 0.052 | 0.22 | 0.39 | 0.57 | 0.73 | 0.97 |
| 5 | 0.011 | 0.053 | 0.21 | 0.4 | 0.59 | 0.71 | 0.96 |
| 6 | 0.009 | 0.052 | 0.21 | 0.39 | 0.59 | 0.72 | 1.04 |
| 7 | 0.01 | 0.051 | 0.23 | 0.4 | 0.61 | 0.69 | 0.99 |
| 8 | 0.01 | 0.051 | 0.21 | 0.4 | 0.59 | 0.72 | 1.02 |
| 9 | 0.011 | 0.054 | 0.22 | 0.41 | 0.6 | 0.71 | 0.99 |
| 10 | 0.011 | 0.053 | 0.22 | 0.38 | 0.6 | 0.7 | 0.99 |
| 11 | 0.01 | 0.052 | 0.22 | 0.39 | 0.58 | 0.7 | 1.01 |
| 均值 | 0.01 | 0.052 | 0.22 | 0.39 | 0.59 | 0.71 | 1 |
| 标准偏差 | 0.0007 | 0.0019 | 0.0075 | 0.0118 | 0.0125 | 0.0127 | 0.0311 |
| 相对标准偏差 | 6.51 | 3.69 | 3.44 | 3.03 | 2.13 | 1.78 | 3.12 |
| 3、紫金矿业集团股份有限公司（一验单位） | 1 | 0.008 | 0.043 | 0.14 | 0.33 | 0.56 | 0.58 | 0.87 |
| 2 | 0.008 | 0.045 | 0.14 | 0.33 | 0.57 | 0.60 | 0.88 |
| 3 | 0.008 | 0.044 | 0.14 | 0.32 | 0.57 | 0.60 | 0.91 |
| 4 | 0.008 | 0.044 | 0.14 | 0.34 | 0.53 | 0.60 | 0.92 |
| 5 | 0.008 | 0.046 | 0.14 | 0.35 | 0.54 | 0.63 | 0.90 |
| 6 | 0.008 | 0.046 | 0.14 | 0.35 | 0.54 | 0.60 | 0.93 |
| 7 | 0.008 | 0.045 | 0.14 | 0.33 | 0.53 | 0.60 | 0.89 |
| 8 | 0.008 | 0.043 | 0.15 | 0.33 | 0.54 | 0.62 | 0.86 |
| 9 | 0.007 | 0.042 | 0.15 | 0.36 | 0.54 | 0.62 | 0.86 |
| 10 | 0.008 | 0.042 | 0.15 | 0.35 | 0.53 | 0.61 | 0.91 |
| 11 | 0.008 | 0.044 | 0.14 | 0.33 | 0.53 | 0.59 | 0.90 |
| 均值 | 0.008 | 0.044 | 0.14 | 0.34 | 0.54 | 0.61 | 0.89 |
| 标准偏差 | 0.00040 | 0.00132 | 0.00293 | 0.0122 | 0.0154 | 0.0145 | 0.0254 |
| 相对标准偏差 | 5.019 | 2.994 | 2.035 | 3.591 | 2.843 | 2.397 | 2.845 |
| 4、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂（一验单位） | 1 | 0.012 | 0.046 | 0.19 | 0.39 | 0.6 | 0.81 | 1.07 |
| 2 | 0.011 | 0.047 | 0.2 | 0.37 | 0.58 | 0.79 | 1.06 |
| 3 | 0.011 | 0.045 | 0.19 | 0.36 | 0.59 | 0.78 | 1.07 |
| 4 | 0.012 | 0.046 | 0.21 | 0.39 | 0.61 | 0.77 | 1.08 |
| 5 | 0.011 | 0.047 | 0.22 | 0.38 | 0.6 | 0.79 | 1.05 |
| 6 | 0.012 | 0.048 | 0.2 | 0.39 | 0.59 | 0.82 | 1.06 |
| 7 | 0.011 | 0.047 | 0.19 | 0.37 | 0.58 | 0.79 | 1.07 |
| 8 | 0.012 | 0.045 | 0.21 | 0.39 | 0.59 | 0.78 | 1.05 |
| 9 | 0.012 | 0.045 | 0.2 | 0.37 | 0.57 | 0.77 | 1.08 |
| 10 | 0.012 | 0.046 | 0.21 | 0.38 | 0.62 | 0.78 | 1.07 |
| 11 | 0.011 | 0.047 | 0.2 | 0.39 | 0.6 | 0.79 | 1.05 |
| 均值 | 0.012 | 0.046 | 0.2 | 0.38 | 0.59 | 0.79 | 1.06 |
| 标准偏差 | 0.0005 | 0.001 | 0.0098 | 0.01 | 0.014 | 0.015 | 0.011 |
| 相对标准偏差 | 4.52 | 2.18 | 4.86 | 2.7 | 2.3 | 2 | 1.1 |
| 5、山东中金岭南铜业有限责任公司（一验单位） | 1 | 0.016 | 0.044 | 0.18 | 0.36 | 0.51 | 0.74 | 0.93 |
| 2 | 0.018 | 0.049 | 0.2 | 0.37 | 0.56 | 0.74 | 0.9 |
| 3 | 0.016 | 0.047 | 0.19 | 0.38 | 0.55 | 0.73 | 0.95 |
| 4 | 0.017 | 0.052 | 0.2 | 0.39 | 0.55 | 0.78 | 1 |
| 5 | 0.016 | 0.048 | 0.18 | 0.37 | 0.52 | 0.76 | 1.03 |
| 6 | 0.016 | 0.05 | 0.19 | 0.38 | 0.55 | 0.75 | 0.99 |
| 7 | 0.016 | 0.052 | 0.2 | 0.36 | 0.54 | 0.74 | 1.02 |
| 8 | 0.017 | 0.047 | 0.21 | 0.36 | 0.56 | 0.75 | 0.98 |
| 9 | 0.017 | 0.048 | 0.18 | 0.37 | 0.52 | 0.76 | 0.96 |
| 10 | 0.015 | 0.052 | 0.19 | 0.38 | 0.55 | 0.74 | 1.03 |
| 11 | 0.017 | 0.046 | 0.21 | 0.39 | 0.51 | 0.79 | 0.92 |
| 均值 | 0.016 | 0.049 | 0.19 | 0.37 | 0.54 | 0.75 | 0.97 |
| 标准偏差 | 0.00082 | 0.00266 | 0.01073 | 0.0112 | 0.0194 | 0.0185 | 0.0452 |
| 相对标准偏差 | 4.99 | 5.46 | 5.78 | 3 | 3.61 | 2.76 | 4.65 |
| 6、昆明冶金研究院有限公司（一验单位） | 1 | 0.0095 | 0.049 | 0.191 | 0.385 | 0.572 | 0.722 | 1.045 |
| 2 | 0.0095 | 0.048 | 0.192 | 0.372 | 0.568 | 0.719 | 1.048 |
| 3 | 0.0096 | 0.051 | 0.192 | 0.377 | 0.576 | 0.705 | 1.055 |
| 4 | 0.0098 | 0.05 | 0.202 | 0.385 | 0.579 | 0.711 | 1.045 |
| 5 | 0.0095 | 0.049 | 0.205 | 0.386 | 0.579 | 0.722 | 1.026 |
| 6 | 0.0098 | 0.048 | 0.206 | 0.389 | 0.581 | 0.728 | 1.022 |
| 7 | 0.0096 | 0.05 | 0.196 | 0.381 | 0.582 | 0.725 | 1.029 |
| 8 | 0.0099 | 0.051 | 0.201 | 0.388 | 0.582 | 0.721 | 1.029 |
| 9 | 0.0098 | 0.049 | 0.208 | 0.379 | 0.582 | 0.711 | 1.025 |
| 10 | 0.0098 | 0.051 | 0.207 | 0.378 | 0.588 | 0.728 | 1.029 |
| 11 | 0.0097 | 0.048 | 0.207 | 0.377 | 0.572 | 0.722 | 1.029 |
| 均值 | 0.0096 | 0.049 | 0.2 | 0.38 | 0.58 | 0.72 | 1.03 |
| 标准偏差 | 0.0001 | 0.0012 | 0.0066 | 0.0054 | 0.0057 | 0.0074 | 0.011 |
| 相对标准偏差 | 1.51 | 2.27 | 3.33 | 1.41 | 1 | 1.03 | 1.09 |
| 7、铜陵有色金属集团控股有限公司（一验单位） | 1 | 0.0089 | 0.047 | 0.16 | 0.36 | 0.55 | 0.67 | 0.98 |
| 2 | 0.0088 | 0.048 | 0.17 | 0.38 | 0.53 | 0.66 | 0.97 |
| 3 | 0.0091 | 0.046 | 0.17 | 0.37 | 0.55 | 0.67 | 0.95 |
| 4 | 0.0091 | 0.049 | 0.19 | 0.39 | 0.56 | 0.68 | 0.93 |
| 5 | 0.0094 | 0.049 | 0.17 | 0.38 | 0.57 | 0.65 | 0.96 |
| 6 | 0.0092 | 0.045 | 0.16 | 0.36 | 0.54 | 0.66 | 0.95 |
| 7 | 0.0087 | 0.047 | 0.18 | 0.34 | 0.56 | 0.68 | 0.95 |
| 8 | 0.0089 | 0.047 | 0.18 | 0.37 | 0.53 | 0.65 | 0.94 |
| 9 | 0.0093 | 0.046 | 0.18 | 0.38 | 0.54 | 0.69 | 0.96 |
| 10 | 0.0095 | 0.045 | 0.19 | 0.37 | 0.55 | 0.67 | 0.97 |
| 11 | 0.0089 | 0.047 | 0.15 | 0.39 | 0.54 | 0.64 | 0.97 |
| 均值 | 0.0091 | 0.047 | 0.17 | 0.37 | 0.55 | 0.67 | 0.96 |
| 标准偏差 | 0.0003 | 0.0014 | 0.013 | 0.015 | 0.013 | 0.015 | 0.015 |
| 相对标准偏差 | 2.84 | 2.93 | 7.36 | 3.96 | 2.32 | 2.27 | 1.56 |
| 8、中国检验认证集团广西有限公司（二验单位） | 1 | 0.008 | 0.046 | 0.21 | 0.38 | 0.55 | 0.71 | 0.97 |
| 2 | 0.008 | 0.048 | 0.22 | 0.37 | 0.57 | 0.69 | 1.00 |
| 3 | 0.009 | 0.047 | 0.23 | 0.36 | 0.56 | 0.71 | 0.95 |
| 4 | 0.008 | 0.048 | 0.23 | 0.37 | 0.54 | 0.71 | 0.95 |
| 5 | 0.009 | 0.046 | 0.22 | 0.36 | 0.55 | 0.68 | 0.96 |
| 6 | 0.008 | 0.045 | 0.22 | 0.37 | 0.54 | 0.69 | 0.96 |
| 7 | 0.009 | 0.050 | 0.23 | 0.36 | 0.57 | 0.69 | 1.01 |
| 8 | 0.009 | 0.049 | 0.22 | 0.38 | 0.56 | 0.68 | 0.98 |
| 9 | 0.009 | 0.047 | 0.22 | 0.37 | 0.54 | 0.69 | 0.96 |
| 10 | 0.008 | 0.046 | 0.22 | 0.39 | 0.58 | 0.71 | 0.99 |
| 11 | 0.008 | 0.046 | 0.22 | 0.37 | 0.57 | 0.68 | 0.97 |
| 均值 | 0.008 | 0.047 | 0.22 | 0.37 | 0.56 | 0.69 | 0.97 |
| 标准偏差 | 0.00052 | 0.0015 | 0.0060 | 0.0094 | 0.014 | 0.013 | 0.020 |
| 相对标准偏差 | 6.50 | 3.19 | 2.73 | 2.54 | 2.50 | 1.88 | 2.06 |
| 9、山东恒邦冶炼股份有限公司（二验单位） | 1 | 0.006 | 0.044 | 0.15 | 0.34 | 0.52 | 0.71 | 1.01 |
| 2 | 0.010 | 0.042 | 0.17 | 0.33 | 0.54 | 0.74 | 1.02 |
| 3 | 0.006 | 0.044 | 0.16 | 0.36 | 0.54 | 0.72 | 1.00 |
| 4 | 0.006 | 0.041 | 0.19 | 0.38 | 0.56 | 0.73 | 0.97 |
| 5 | 0.010 | 0.043 | 0.16 | 0.37 | 0.56 | 0.73 | 0.97 |
| 6 | 0.011 | 0.047 | 0.15 | 0.34 | 0.55 | 0.71 | 0.99 |
| 7 | 0.008 | 0.040 | 0.15 | 0.35 | 0.54 | 0.72 | 0.98 |
| 8 | 0.009 | 0.043 | 0.16 | 0.35 | 0.54 | 0.72 | 0.99 |
| 9 | 0.010 | 0.045 | 0.15 | 0.34 | 0.56 | 0.74 | 1.01 |
| 10 | 0.008 | 0.042 | 0.17 | 0.37 | 0.54 | 0.72 | 0.98 |
| 11 | 0.008 | 0.043 | 0.16 | 0.35 | 0.54 | 0.73 | 0.99 |
| 均值 | 0.008 | 0.043 | 0.16 | 0.35 | 0.54 | 0.72 | 0.99 |
| 标准偏差 | 0.0018 | 0.0019 | 0.012 | 0.016 | 0.012 | 0.010 | 0.017 |
| 相对偏差 | 21.57 | 4.46 | 7.59 | 4.41 | 2.2.23 | 1.43 | 1.68 |
| 10、云南华联锌铟股份有限公司（二验单位） | 1 | 0.012 | 0.048 | 0.19 | 0.36 | 0.53 | 0.69 | 0.95 |
| 2 | 0.011 | 0.049 | 0.18 | 0.35 | 0.54 | 0.68 | 0.94 |
| 3 | 0.013 | 0.050 | 0.20 | 0.35 | 0.53 | 0.69 | 0.96 |
| 4 | 0.012 | 0.049 | 0.19 | 0.36 | 0.52 | 0.70 | 0.95 |
| 5 | 0.013 | 0.046 | 0.21 | 0.37 | 0.55 | 0.68 | 0.96 |
| 6 | 0.012 | 0.047 | 0.20 | 0.38 | 0.52 | 0.69 | 0.97 |
| 7 | 0.011 | 0.046 | 0.20 | 0.36 | 0.53 | 0.71 | 0.95 |
| 8 | 0.010 | 0.045 | 0.21 | 0.35 | 0.51 | 0.70 | 0.95 |
| 9 | 0.012 | 0.047 | 0.19 | 0.36 | 0.52 | 0.69 | 0.96 |
| 10 | 0.011 | 0.049 | 0.18 | 0.36 | 0.53 | 0.69 | 0.97 |
| 11 | 0.011 | 0.050 | 0.19 | 0.36 | 0.54 | 0.68 | 0.95 |
| 均值 | 0.015 | 0.048 | 0.19 | 0.36 | 0.53 | 0.69 | 0.96 |
| 标准偏差 | 0.001 | 0.002 | 0.008 | 0.009 | 0.011 | 0.009 | 0.009 |
| 相对偏差 | 4.59 | 3.59 | 4.37 | 2.43 | 2.15 | 1.27 | 0.97 |
| 11、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司  （二验单位） | 1 | 0.0096 | 0.0503 | 0.143 | 0.348 | 0.508 | 0.771 | 0.978 |
| 2 | 0.0092 | 0.0499 | 0.142 | 0.353 | 0.526 | 0.748 | 1.03 |
| 3 | 0.0101 | 0.0512 | 0.148 | 0.341 | 0.533 | 0.755 | 0.987 |
| 4 | 0.0098 | 0.0487 | 0.133 | 0.337 | 0.547 | 0.748 | 0.994 |
| 5 | 0.0105 | 0.049 | 0.129 | 0.346 | 0.536 | 0.751 | 0.999 |
| 6 | 0.0108 | 0.0514 | 0.137 | 0.352 | 0.544 | 0.752 | 0.99 |
| 7 | 0.0111 | 0.0508 | 0.142 | 0.347 | 0.514 | 0.741 | 1.062 |
| 8 | 0.0107 | 0.0516 | 0.149 | 0.338 | 0.556 | 0.758 | 0.991 |
| 9 | 0.0094 | 0.0482 | 0.133 | 0.334 | 0.548 | 0.744 | 0.996 |
| 10 | 0.011 | 0.0515 | 0.135 | 0.331 | 0.551 | 0.745 | 1.047 |
| 11 | 0.0113 | 0.0511 | 0.144 | 0.346 | 0.549 | 0.756 | 1.016 |
| 均值 | 0.0103 | 0.0503 | 0.14 | 0.343 | 0.537 | 0.752 | 1.008 |
| 标准偏差 | 0.00073 | 0.00122 | 0.00655 | 0.00728 | 0.0157 | 0.0083 | 0.0271 |
| 相对标准偏差 | 7.11 | 2.42 | 4.69 | 2.12 | 2.93 | 1.1 | 2.69 |
| 12、葫芦岛锌业股份有限公司  （二验单位） | 1 | 0.01 | 0.053 | 0.18 | 0.34 | 0.53 | 0.71 | 0.97 |
| 2 | 0.011 | 0.053 | 0.21 | 0.35 | 0.52 | 0.7 | 0.99 |
| 3 | 0.01 | 0.051 | 0.16 | 0.34 | 0.51 | 0.72 | 0.98 |
| 4 | 0.01 | 0.052 | 0.16 | 0.37 | 0.51 | 0.73 | 0.98 |
| 5 | 0.01 | 0.053 | 0.18 | 0.36 | 0.51 | 0.76 | 0.96 |
| 6 | 0.01 | 0.05 | 0.18 | 0.36 | 0.55 | 0.71 | 0.97 |
| 7 | 0.012 | 0.05 | 0.2 | 0.33 | 0.53 | 0.73 | 0.97 |
| 8 | 0.0096 | 0.048 | 0.18 | 0.37 | 0.53 | 0.73 | 0.98 |
| 9 | 0.011 | 0.049 | 0.19 | 0.35 | 0.53 | 0.74 | 0.95 |
| 10 | 0.01 | 0.054 | 0.18 | 0.36 | 0.51 | 0.78 | 0.95 |
| 11 | 0.01 | 0.049 | 0.18 | 0.36 | 0.56 | 0.77 | 0.97 |
| 均值 | 0.01 | 0.051 | 0.18 | 0.35 | 0.53 | 0.73 | 0.97 |
| 标准偏差 | 0.00071 | 0.002 | 0.015 | 0.013 | 0.017 | 0.026 | 0.013 |
| 相对标准偏差 | 7.1 | 3.92 | 8.3 | 3.71 | 3.21 | 3.56 | 1.34 |
| 13、金川集团股份有限公司检测中心 | 1 | 0.01 | 0.049 | 0.21 | 0.41 | 0.58 | 0.78 | 0.99 |
| 2 | 0.01 | 0.05 | 0.21 | 0.39 | 0.6 | 0.8 | 1.04 |
| 3 | 0.012 | 0.05 | 0.23 | 0.39 | 0.58 | 0.75 | 1.05 |
| 4 | 0.01 | 0.047 | 0.22 | 0.39 | 0.58 | 0.81 | 1.04 |
| 5 | 0.01 | 0.047 | 0.2 | 0.42 | 0.6 | 0.81 | 1.02 |
| 6 | 0.012 | 0.047 | 0.24 | 0.42 | 0.57 | 0.8 | 0.98 |
| 7 | 0.012 | 0.052 | 0.22 | 0.38 | 0.58 | 0.8 | 1 |
| 8 | 0.011 | 0.052 | 0.22 | 0.41 | 0.58 | 0.8 | 1.09 |
| 9 | 0.01 | 0.052 | 0.23 | 0.42 | 0.58 | 0.8 | 1.11 |
| 10 | 0.011 | 0.049 | 0.22 | 0.39 | 0.6 | 0.79 | 1.11 |
| 11 | 0.012 | 0.049 | 0.22 | 0.39 | 0.57 | 0.8 | 1.06 |
| 均值 | 0.011 | 0.049 | 0.22 | 0.4 | 0.58 | 0.8 | 1.04 |
| 标准偏差 | 0.00094 | 0.002 | 0.011 | 0.015 | 0.011 | 0.017 | 0.045 |
| 相对标准偏差 | 8.65 | 3.98 | 4.98 | 3.78 | 1.92 | 2.13 | 4.35 |

表10方法一：氢化物发生-原子荧光光谱法Bi元素实验室实验数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 水平 j | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1、江西铜业股份有限公司（起草单位） | 1 | 0.0098 | 0.028 | 0.12 | 0.32 | 0.48 | 0.82 | 1.05 |
| 2 | 0.0099 | 0.028 | 0.12 | 0.32 | 0.49 | 0.82 | 1.04 |
| 3 | 0.010 | 0.029 | 0.12 | 0.32 | 0.46 | 0.83 | 1.06 |
| 4 | 0.011 | 0.030 | 0.13 | 0.32 | 0.48 | 0.83 | 1.06 |
| 5 | 0.011 | 0.028 | 0.13 | 0.33 | 0.46 | 0.82 | 1.07 |
| 6 | 0.010 | 0.029 | 0.11 | 0.34 | 0.47 | 0.81 | 1.05 |
| 7 | 0.011 | 0.026 | 0.12 | 0.34 | 0.47 | 0.82 | 1.06 |
| 8 | 0.0099 | 0.029 | 0.11 | 0.33 | 0.48 | 0.81 | 1.07 |
| 9 | 0.011 | 0.028 | 0.12 | 0.32 | 0.47 | 0.82 | 1.05 |
| 10 | 0.011 | 0.029 | 0.13 | 0.33 | 0.49 | 0.82 | 1.07 |
| 11 | 0.010 | 0.028 | 0.12 | 0.31 | 0.49 | 0.80 | 1.06 |
| 均值 | 0.010 | 0.028 | 0.12 | 0.33 | 0.48 | 0.82 | 1.06 |
| 标准偏差 | 0.0006 | 0.0010 | 0.0070 | 0.0093 | 0.011 | 0.0087 | 0.0098 |
| 相对标准偏差 | 5.38 | 3.62 | 5.79 | 2.87 | 2.35 | 1.07 | 0.93 |
| 2、山西北方铜业有限公司（一验单位） | 1 | 0.011 | 0.026 | 0.110 | 0.28 | 0.49 | 0.81 | 1.07 |
| 2 | 0.011 | 0.028 | 0.110 | 0.29 | 0.47 | 0.83 | 1.04 |
| 3 | 0.010 | 0.027 | 0.100 | 0.30 | 0.49 | 0.80 | 0.99 |
| 4 | 0.011 | 0.028 | 0.110 | 0.28 | 0.51 | 0.85 | 1.07 |
| 5 | 0.010 | 0.029 | 0.110 | 0.28 | 0.49 | 0.82 | 1.05 |
| 6 | 0.010 | 0.026 | 0.100 | 0.31 | 0.48 | 0.82 | 1.00 |
| 7 | 0.010 | 0.026 | 0.100 | 0.29 | 0.48 | 0.83 | 1.05 |
| 8 | 0.010 | 0.028 | 0.120 | 0.30 | 0.50 | 0.83 | 1.07 |
| 9 | 0.011 | 0.029 | 0.110 | 0.30 | 0.50 | 0.81 | 1.02 |
| 10 | 0.010 | 0.030 | 0.100 | 0.29 | 0.49 | 0.82 | 1.04 |
| 11 | 0.010 | 0.027 | 0.110 | 0.30 | 0.50 | 0.83 | 1.01 |
| 均值 | 0.010 | 0.028 | 0.110 | 0.29 | 0.49 | 0.82 | 1.04 |
| 标准偏差 | 0.0005 | 0.0014 | 0.0065 | 0.0101 | 0.0114 | 0.0135 | 0.0287 |
| 相对标准偏差 | 4.870 | 4.930 | 6.030 | 3.450 | 2.310 | 1.640 | 2.760 |
| 3、紫金矿业集团股份有限公司（一验单位） | 1 | 0.012 | 0.028 | 0.12 | 0.28 | 0.45 | 0.79 | 1.03 |
| 2 | 0.012 | 0.027 | 0.11 | 0.29 | 0.44 | 0.79 | 1.05 |
| 3 | 0.012 | 0.028 | 0.11 | 0.29 | 0.44 | 0.81 | 1.02 |
| 4 | 0.012 | 0.027 | 0.11 | 0.28 | 0.45 | 0.78 | 1.03 |
| 5 | 0.012 | 0.027 | 0.11 | 0.28 | 0.46 | 0.81 | 1.03 |
| 6 | 0.012 | 0.027 | 0.11 | 0.28 | 0.45 | 0.82 | 1.06 |
| 7 | 0.012 | 0.028 | 0.11 | 0.28 | 0.45 | 0.80 | 1.02 |
| 8 | 0.012 | 0.027 | 0.11 | 0.29 | 0.45 | 0.82 | 1.00 |
| 9 | 0.012 | 0.028 | 0.11 | 0.28 | 0.45 | 0.81 | 1.03 |
| 10 | 0.012 | 0.028 | 0.11 | 0.29 | 0.44 | 0.82 | 1.02 |
| 11 | 0.012 | 0.027 | 0.11 | 0.29 | 0.45 | 0.79 | 1.01 |
| 均值 | 0.012 | 0.027 | 0.11 | 0.28 | 0.45 | 0.80 | 1.03 |
| 标准偏差 | 0.00019 | 0.00046 | 0.00327 | 0.00331 | 0.00757 | 0.0153 | 0.0162 |
| 相对标准偏差 | 1.591 | 1.662 | 2.932 | 0.28 | 1.687 | 0.79 | 1.583 |
| 4、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂（一验单位） | 1 | 0.009 | 0.033 | 0.14 | 0.32 | 0.54 | 0.74 | 1.00 |
| 2 | 0.009 | 0.035 | 0.14 | 0.31 | 0.53 | 0.75 | 1.02 |
| 3 | 0.009 | 0.036 | 0.15 | 0.33 | 0.54 | 0.73 | 1.01 |
| 4 | 0.009 | 0.035 | 0.15 | 0.34 | 0.56 | 0.75 | 1.02 |
| 5 | 0.009 | 0.034 | 0.15 | 0.31 | 0.54 | 0.74 | 1.02 |
| 6 | 0.010 | 0.036 | 0.14 | 0.32 | 0.55 | 0.73 | 1.03 |
| 7 | 0.009 | 0.035 | 0.16 | 0.32 | 0.53 | 0.72 | 1.03 |
| 8 | 0.009 | 0.034 | 0.15 | 0.34 | 0.54 | 0.75 | 1.03 |
| 9 | 0.010 | 0.035 | 0.15 | 0.31 | 0.56 | 0.74 | 1.02 |
| 10 | 0.009 | 0.035 | 0.14 | 0.32 | 0.54 | 0.74 | 1.01 |
| 11 | 0.009 | 0.036 | 0.15 | 0.31 | 0.53 | 0.73 | 1.01 |
| 均值 | 0.009 | 0.035 | 0.15 | 0.32 | 0.54 | 0.74 | 1.02 |
| 标准偏差 | 0.0004 | 0.0010 | 0.0065 | 0.0110 | 0.010 | 0.010 | 0.010 |
| 相对标准偏差 | 4.410 | 2.600 | 4.390 | 3.400 | 1.90 | 1.30 | 0.93 |
| 5、山东中金岭南铜业有限责任公司（一验单位） | 1 | 0.0077 | 0.022 | 0.18 | 0.35 | 0.56 | 0.86 | 0.99 |
| 2 | 0.0085 | 0.023 | 0.19 | 0.38 | 0.57 | 0.80 | 0.98 |
| 3 | 0.0087 | 0.020 | 0.20 | 0.36 | 0.59 | 0.82 | 1.09 |
| 4 | 0.0078 | 0.022 | 0.19 | 0.39 | 0.60 | 0.78 | 1.06 |
| 5 | 0.0088 | 0.022 | 0.17 | 0.33 | 0.58 | 0.83 | 1.08 |
| 6 | 0.0082 | 0.021 | 0.19 | 0.37 | 0.56 | 0.87 | 1.05 |
| 7 | 0.0088 | 0.020 | 0.18 | 0.39 | 0.52 | 0.80 | 1.03 |
| 8 | 0.0080 | 0.021 | 0.19 | 0.36 | 0.56 | 0.82 | 1.07 |
| 9 | 0.0087 | 0.022 | 0.18 | 0.35 | 0.59 | 0.81 | 0.97 |
| 10 | 0.0082 | 0.022 | 0.19 | 0.40 | 0.57 | 0.80 | 1.00 |
| 11 | 0.0085 | 0.020 | 0.17 | 0.38 | 0.53 | 0.79 | 1.06 |
| 均值 | 0.0084 | 0.021 | 0.18 | 0.37 | 0.57 | 0.82 | 1.03 |
| 标准偏差 | 0.0004 | 0.0010 | 0.0093 | 0.0212 | 0.0246 | 0.0280 | 0.0428 |
| 相对标准偏差 | 4.7700 | 4.81 | 5.06 | 5.74 | 4.35 | 3.43 | 4.13 |
| 6、昆明冶金研究院有限公司（一验单位） | 1 | 0.011 | 0.027 | 0.11 | 0.30 | 0.46 | 0.82 | 1.04 |
| 2 | 0.012 | 0.028 | 0.11 | 0.30 | 0.47 | 0.83 | 1.03 |
| 3 | 0.012 | 0.028 | 0.11 | 0.29 | 0.47 | 0.83 | 1.04 |
| 4 | 0.011 | 0.027 | 0.12 | 0.30 | 0.30 | 0.83 | 1.04 |
| 5 | 0.011 | 0.028 | 0.12 | 0.30 | 0.48 | 0.82 | 1.05 |
| 6 | 0.011 | 0.028 | 0.11 | 0.30 | 0.47 | 0.83 | 1.04 |
| 7 | 0.011 | 0.028 | 0.12 | 0.28 | 0.48 | 0.82 | 1.04 |
| 8 | 0.011 | 0.028 | 0.12 | 0.29 | 0.47 | 0.83 | 1.04 |
| 9 | 0.011 | 0.028 | 0.12 | 0.30 | 0.48 | 0.82 | 1.04 |
| 10 | 0.012 | 0.028 | 0.12 | 0.30 | 0.47 | 0.82 | 1.05 |
| 11 | 0.011 | 0.028 | 0.12 | 0.31 | 0.49 | 0.82 | 1.05 |
| 均值 | 0.011 | 0.028 | 0.12 | 0.30 | 0.47 | 0.82 | 1.04 |
| 标准偏差 | 0.002 | 0.0004 | 0.0048 | 0.0063 | 0.0081 | 0.0052 | 0.0057 |
| 相对标准偏差 | 1.950 | 1.450 | 4.190 | 2.140 | 1.710 | 0.480 | 0.550 |
| 7、铜陵有色金属集团控股有限公司（一验单位） | 1 | 0.0089 | 0.026 | 0.098 | 0.27 | 0.44 | 0.77 | 1.04 |
| 2 | 0.0089 | 0.027 | 0.094 | 0.28 | 0.45 | 0.79 | 1.02 |
| 3 | 0.0095 | 0.025 | 0.095 | 0.26 | 0.48 | 0.77 | 1.03 |
| 4 | 0.0098 | 0.026 | 0.093 | 0.29 | 0.47 | 0.78 | 1.01 |
| 5 | 0.0091 | 0.027 | 0.092 | 0.28 | 0.48 | 0.80 | 1.02 |
| 6 | 0.0093 | 0.025 | 0.095 | 0.25 | 0.44 | 0.75 | 1.03 |
| 7 | 0.0091 | 0.026 | 0.098 | 0.24 | 0.44 | 0.77 | 1.04 |
| 8 | 0.0089 | 0.028 | 0.096 | 0.27 | 0.46 | 0.78 | 1.01 |
| 9 | 0.0092 | 0.025 | 0.097 | 0.27 | 0.44 | 0.76 | 1.02 |
| 10 | 0.0096 | 0.029 | 0.094 | 0.26 | 0.46 | 0.77 | 1.00 |
| 11 | 0.0090 | 0.024 | 0.093 | 0.24 | 0.45 | 0.76 | 1.01 |
| 均值 | 0.0092 | 0.026 | 0.095 | 0.26 | 0.46 | 0.77 | 1.02 |
| 标准偏差 | 0.0003 | 0.0015 | 0.0020 | 0.0160 | 0.0160 | 0.0140 | 0.0150 |
| 相对标准偏差 | 3.35 | 5.62 | 2.16 | 6.18 | 3.45 | 1.84 | 1.42 |
| 8、中国检验认证集团广西有限公司（二验单位） | 1 | 0.012 | 0.029 | 0.12 | 0.31 | 0.49 | 0.80 | 1.04 |
| 2 | 0.012 | 0.028 | 0.12 | 0.31 | 0.49 | 0.79 | 1.04 |
| 3 | 0.013 | 0.028 | 0.12 | 0.31 | 0.48 | 0.82 | 1.05 |
| 4 | 0.012 | 0.028 | 0.12 | 0.31 | 0.51 | 0.82 | 1.03 |
| 5 | 0.013 | 0.028 | 0.12 | 0.30 | 0.48 | 0.81 | 1.04 |
| 6 | 0.012 | 0.029 | 0.11 | 0.30 | 0.51 | 0.78 | 1.03 |
| 7 | 0.012 | 0.028 | 0.12 | 0.31 | 0.49 | 0.79 | 1.05 |
| 8 | 0.012 | 0.029 | 0.12 | 0.30 | 0.51 | 0.78 | 1.05 |
| 9 | 0.012 | 0.029 | 0.11 | 0.31 | 0.50 | 0.80 | 1.06 |
| 10 | 0.012 | 0.029 | 0.12 | 0.31 | 0.49 | 0.78 | 1.04 |
| 11 | 0.012 | 0.028 | 0.12 | 0.31 | 0.47 | 0.79 | 1.03 |
| 均值 | 0.012 | 0.028 | 0.12 | 0.31 | 0.49 | 0.80 | 1.04 |
| 标准偏差 | 0.00040 | 0.00052 | 0.0030 | 0.0047 | 0.013 | 0.015 | 0.0098 |
| 相对标准偏差 | 3.33 | 1.86 | 2.50 | 1.52 | 2.65 | 1.88 | 0.94 |
| 9、山东恒邦冶炼股份有限公司（二验单位） | 1 | 0.016 | 0.039 | 0.11 | 0.27 | 0.44 | 0.77 | 0.98 |
| 2 | 0.019 | 0.037 | 0.13 | 0.28 | 0.46 | 0.83 | 1.06 |
| 3 | 0.010 | 0.041 | 0.12 | 0.29 | 0.46 | 0.80 | 1.04 |
| 4 | 0.013 | 0.038 | 0.12 | 0.29 | 0.43 | 0.80 | 1.07 |
| 5 | 0.014 | 0.044 | 0.12 | 0.31 | 0.43 | 0.79 | 1.05 |
| 6 | 0.010 | 0.036 | 0.11 | 0.30 | 0.46 | 0.80 | 1.06 |
| 7 | 0.020 | 0.044 | 0.13 | 0.28 | 0.47 | 0.78 | 1.06 |
| 8 | 0.015 | 0.040 | 0.12 | 0.29 | 0.45 | 0.80 | 1.05 |
| 9 | 0.019 | 0.038 | 0.11 | 0.27 | 0.43 | 0.78 | 1.04 |
| 10 | 0.017 | 0.043 | 0.13 | 0.29 | 0.47 | 0.82 | 1.03 |
| 11 | 0.015 | 0.040 | 0.12 | 0.30 | 0.45 | 0.80 | 1.07 |
| 均值 | 0.015 | 0.040 | 0.12 | 0.29 | 0.45 | 0.80 | 1.05 |
| 标准偏差 | 0.0035 | 0.0028 | 0.0077 | 0.013 | 0.015 | 0.017 | 0.025 |
| 相对偏差 | 22.67 | 6.89 | 6.45 | 4.34 | 3.44 | 2.18 | 2.43 |
| 10、云南华联锌铟股份有限公司（二验单位） | 1 | 0.052 | 0.083 | 0.13 | 0.36 | 0.52 | 0.86 | 1.09 |
| 2 | 0.052 | 0.082 | 0.11 | 0.35 | 0.53 | 0.87 | 1.08 |
| 3 | 0.053 | 0.081 | 0.12 | 0.34 | 0.55 | 0.83 | 1.08 |
| 4 | 0.051 | 0.083 | 0.13 | 0.36 | 0.54 | 0.85 | 1.09 |
| 5 | 0.053 | 0.084 | 0.12 | 0.35 | 0.56 | 0.85 | 1.07 |
| 6 | 0.054 | 0.085 | 0.14 | 0.37 | 0.52 | 0.86 | 1.08 |
| 7 | 0.053 | 0.082 | 0.15 | 0.36 | 0.53 | 0.85 | 1.09 |
| 8 | 0.051 | 0.083 | 0.13 | 0.35 | 0.51 | 0.86 | 1.08 |
| 9 | 0.052 | 0.084 | 0.14 | 0.35 | 0.53 | 0.85 | 1.07 |
| 10 | 0.053 | 0.085 | 0.13 | 0.36 | 0.52 | 0.86 | 1.10 |
| 11 | 0.054 | 0.083 | 0.11 | 0.35 | 0.54 | 0.84 | 1.11 |
| 均值 | 0.052 | 0.083 | 0.13 | 0.36 | 0.53 | 0.85 | 1.08 |
| 标准偏差 | 0.001 | 0.001 | 0.006 | 0.009 | 0.015 | 0.011 | 0.012 |
| 相对偏差 | 4.67 | 2.64 | 4.64 | 2.57 | 2.78 | 1.30 | 1.12 |
| 11、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司  （二验单位） | 1 | 0.0113 | 0.0316 | 0.127 | 0.293 | 0.453 | 0.819 | 1.053 |
| 2 | 0.0108 | 0.0307 | 0.126 | 0.321 | 0.478 | 0.832 | 1.061 |
| 3 | 0.0101 | 0.0298 | 0.129 | 0.287 | 0.479 | 0.817 | 1.147 |
| 4 | 0.0095 | 0.0287 | 0.131 | 0.315 | 0.451 | 0.841 | 1.091 |
| 5 | 0.0091 | 0.0289 | 0.121 | 0.308 | 0.467 | 0.808 | 1.126 |
| 6 | 0.0112 | 0.0293 | 0.135 | 0.302 | 0.459 | 0.834 | 1.088 |
| 7 | 0.0109 | 0.0284 | 0.134 | 0.298 | 0.472 | 0.813 | 1.117 |
| 8 | 0.0105 | 0.0281 | 0.125 | 0.324 | 0.461 | 0.826 | 1.146 |
| 9 | 0.0099 | 0.0292 | 0.133 | 0.325 | 0.474 | 0.852 | 1.118 |
| 10 | 0.0104 | 0.0282 | 0.129 | 0.317 | 0.459 | 0.835 | 1.155 |
| 11 | 0.0107 | 0.0311 | 0.126 | 0.296 | 0.463 | 0.829 | 1.121 |
| 均值 | 0.0104 | 0.029 | 0.129 | 0.308 | 0.465 | 0.828 | 1.111 |
| 标准偏差 | 0.00069 | 0.0012 | 0.00427 | 0.0134 | 0.00965 | 0.0129 | 0.0345 |
| 相对标准偏差 | 6.66 | 4.08 | 3.32 | 4.35 | 2.07 | 1.56 | 3.07 |
| 12、葫芦岛锌业股份有限公司  （二验单位） | 1 | 0.011 | 0.028 | 0.15 | 0.34 | 0.52 | 0.79 | 1.05 |
| 2 | 0.013 | 0.029 | 0.13 | 0.34 | 0.53 | 0.8 | 1.1 |
| 3 | 0.01 | 0.032 | 0.16 | 0.35 | 0.55 | 0.8 | 1.06 |
| 4 | 0.011 | 0.026 | 0.17 | 0.38 | 0.55 | 0.79 | 1.06 |
| 5 | 0.011 | 0.025 | 0.13 | 0.32 | 0.56 | 0.77 | 1.03 |
| 6 | 0.01 | 0.026 | 0.17 | 0.32 | 0.53 | 0.8 | 1.04 |
| 7 | 0.012 | 0.03 | 0.16 | 0.34 | 0.53 | 0.76 | 1.04 |
| 8 | 0.011 | 0.028 | 0.14 | 0.33 | 0.52 | 0.79 | 1.03 |
| 9 | 0.01 | 0.027 | 0.16 | 0.36 | 0.52 | 0.79 | 1.04 |
| 10 | 0.011 | 0.027 | 0.15 | 0.36 | 0.53 | 0.77 | 1.02 |
| 11 | 0.011 | 0.028 | 0.14 | 0.35 | 0.52 | 0.79 | 1.06 |
| 均值 | 0.011 | 0.028 | 0.15 | 0.34 | 0.53 | 0.79 | 1.05 |
| 标准偏差 | 0.00089 | 0.002 | 0.014 | 0.018 | 0.014 | 0.014 | 0.022 |
| 相对标准偏差 | 8.09 | 7.14 | 9.33 | 5.29 | 2.64 | 1.77 | 2.1 |
| 13、金川集团股份有限公司检测中心（二验单位） | 1 | 0.012 | 0.031 | 0.14 | 0.33 | 0.56 | 0.74 | 0.98 |
| 2 | 0.011 | 0.03 | 0.15 | 0.35 | 0.55 | 0.84 | 0.96 |
| 3 | 0.012 | 0.03 | 0.14 | 0.34 | 0.55 | 0.74 | 1.05 |
| 4 | 0.011 | 0.029 | 0.14 | 0.33 | 0.55 | 0.79 | 1.04 |
| 5 | 0.012 | 0.03 | 0.14 | 0.34 | 0.55 | 0.77 | 1.02 |
| 6 | 0.013 | 0.031 | 0.16 | 0.35 | 0.54 | 0.77 | 1.03 |
| 7 | 0.012 | 0.028 | 0.14 | 0.36 | 0.56 | 0.79 | 0.98 |
| 8 | 0.012 | 0.03 | 0.15 | 0.35 | 0.55 | 0.78 | 0.98 |
| 9 | 0.013 | 0.032 | 0.14 | 0.35 | 0.55 | 0.81 | 0.98 |
| 10 | 0.012 | 0.03 | 0.15 | 0.34 | 0.53 | 0.81 | 0.98 |
| 11 | 0.012 | 0.029 | 0.14 | 0.33 | 0.55 | 0.8 | 1.01 |
| 均值 | 0.012 | 0.03 | 0.14 | 0.34 | 0.55 | 0.78 | 1 |
| 标准偏差 | 0.00063 | 0.0011 | 0.0069 | 0.01 | 0.0083 | 0.03 | 0.03 |
| 相对偏差 | 5.27 | 3.65 | 4.76 | 2.94 | 1.51 | 3.83 | 3.01 |

**2）**单元平均值的计算

由表8、9、10的数据，计算单元平均值如下表11、12、13：

表11 方法一：氢化物发生-原子荧光光谱法As单元平均值统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法的As单元平均值 | | | | | | |
| w/% | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | 0.017 | 0.056 | 0.11 | 0.28 | 0.61 | 0.81 | 1.01 |
| 2 | 0.015 | 0.054 | 0.11 | 0.3 | 0.61 | 0.81 | 1.02 |
| 3 | 0.018 | 0.055 | 0.12 | 0.28 | 0.60 | 0.78 | 0.96 |
| 4 | 0.015 | 0.059 | 0.13 | 0.28 | 0.63 | 0.82 | 1.02 |
| 5 | 0.035 | 0.066 | 0.13 | 0.31 | 0.61 | 0.81 | 1.00 |
| 6 | 0.015 | 0.059 | 0.11 | 0.31 | 0.62 | 0.81 | 0.99 |
| 7 | 0.018 | 0.054 | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.78 | 0.98 |
| 8 | 0.020 | 0.060 | 0.12 | 0.30 | 0.64 | 0.85 | 1.06 |
| 9 | 0.015 | 0.048 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.76 | 0.95 |
| 10 | 0.015 | 0.053 | 0.12 | 0.28 | 0.59 | 0.80 | 1.00 |
| 11 | 0.022 | 0.058 | 0.12 | 0.28 | 0.62 | 0.81 | 0.99 |
| 12 | 0.016 | 0.057 | 0.11 | 0.26 | 0.62 | 0.75 | 0.96 |
| 13 | 0.020 | 0.061 | 0.14 | 0.32 | 0.66 | 0.90 | 1.08 |
| 14 |  |  |  |  |  |  |  |
| 总平均值 | 0.017 | 0.057 | 0.12 | 0.29 | 0.61 | 0.81 | 1.00 |

表12方法一：氢化物发生-原子荧光光谱法Sb单元平均值统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法的Sb单元平均值 | | | | | | |
| w/% | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | 0.010 | 0.050 | 0.20 | 0.38 | 0.57 | 0.71 | 0.99 |
| 2 | 0.010 | 0.052 | 0.22 | 0.39 | 0.59 | 0.71 | 1.00 |
| 3 | 0.008 | 0.044 | 0.14 | 0.34 | 0.54 | 0.61 | 0.89 |
| 4 | 0.012 | 0.046 | 0.2 | 0.38 | 0.59 | 0.79 | 1.06 |
| 5 | 0.016 | 0.049 | 0.19 | 0.37 | 0.54 | 0.75 | 0.97 |
| 6 | 0.0096 | 0.049 | 0.2 | 0.38 | 0.58 | 0.72 | 1.03 |
| 7 | 0.0091 | 0.047 | 0.17 | 0.37 | 0.55 | 0.67 | 0.96 |
| 8 | 0.008 | 0.047 | 0.22 | 0.37 | 0.56 | 0.69 | 0.97 |
| 9 | 0.008 | 0.043 | 0.16 | 0.35 | 0.54 | 0.72 | 0.99 |
| 10 | 0.015 | 0.048 | 0.19 | 0.36 | 0.53 | 0.69 | 0.96 |
| 11 | 0.010 | 0.050 | 0.14 | 0.34 | 0.54 | 0.75 | 1.01 |
| 12 | 0.010 | 0.051 | 0.18 | 0.35 | 0.53 | 0.73 | 0.97 |
| 13 | 0.011 | 0.049 | 0.22 | 0.4 | 0.58 | 0.8 | 1.04 |
| 14 |  |  |  |  |  |  |  |
| 总平均值 | 0.011 | 0.048 | 0.19 | 0.37 | 0.56 | 0.72 | 0.99 |

表13方法一：氢化物发生-原子荧光光谱法Bi单元平均值统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法的Bi单元平均值 | | | | | | |
| w/% | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | 0.010 | 0.028 | 0.12 | 0.33 | 0.48 | 0.82 | 1.06 |
| 2 | 0.010 | 0.028 | 0.110 | 0.29 | 0.49 | 0.82 | 1.04 |
| 3 | 0.012 | 0.027 | 0.11 | 0.28 | 0.45 | 0.80 | 1.03 |
| 4 | 0.009 | 0.035 | 0.15 | 0.32 | 0.54 | 0.74 | 1.02 |
| 5 | 0.0084 | 0.021 | 0.18 | 0.37 | 0.57 | 0.82 | 1.03 |
| 6 | 0.011 | 0.028 | 0.12 | 0.30 | 0.47 | 0.82 | 1.04 |
| 7 | 0.0092 | 0.026 | 0.095 | 0.26 | 0.46 | 0.77 | 1.02 |
| 8 | 0.012 | 0.028 | 0.12 | 0.31 | 0.49 | 0.80 | 1.04 |
| 9 | 0.015 | 0.040 | 0.12 | 0.29 | 0.45 | 0.80 | 1.05 |
| 10 | 0.052 | 0.083 | 0.13 | 0.36 | 0.53 | 0.85 | 1.08 |
| 11 | 0.010 | 0.029 | 0.13 | 0.31 | 0.46 | 0.83 | 1.11 |
| 12 | 0.011 | 0.028 | 0.15 | 0.34 | 0.53 | 0.79 | 1.05 |
| 13 | 0.012 | 0.03 | 0.14 | 0.34 | 0.55 | 0.78 | 1.00 |
| 14 |  |  |  |  |  |  |  |
| 总平均值 | 0.011 | 0.029 | 0.13 | 0.32 | 0.50 | 0.80 | 1.04 |

**3）**单元离散度的计算

一致性和离群值的检查，对各实验室提供的数据进行曼德尔h-k检验，检验结果分别见表14、表15、表16。

表14 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法As元素的单元离散度（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 | 水平7 |
| 1 | -0.2447 | -0.1844 | -0.9717 | -0.6750 | -0.1458 | 0.1202 | 0.2517 |
| 2 | -0.5710 | -0.5942 | -0.9717 | 0.8250 | -0.1458 | 0.1202 | 0.5664 |
| 3 | -0.0816 | -0.3893 | 0.2429 | -0.6750 | -0.6318 | -1.0814 | -1.3216 |
| 4 | -0.5710 | 0.4303 | 1.4576 | -0.6750 | 0.8262 | 0.5207 | 0.5664 |
| 5 | 2.6920 | 1.8644 | 1.4576 | 1.5750 | -0.1458 | 0.1202 | -0.0629 |
| 6 | -0.5710 | 0.4303 | -0.9717 | 1.5750 | 0.3402 | 0.1202 | -0.3776 |
| 7 | -0.0816 | -0.5942 | -0.9717 | -0.6750 | -2.0899 | -1.0814 | -0.6922 |
| 8 | 0.2447 | 0.6351 | 0.2429 | 0.8250 | 1.3123 | 1.7223 | 1.8250 |
| 9 | -0.5710 | -1.8235 | -0.9717 | -0.6750 | -1.1179 | -1.8825 | -1.6362 |
| 10 | -0.5710 | -0.7990 | 0.2429 | -0.6750 | -1.1179 | -0.2804 | -0.0629 |
| 11 | 0.5710 | 0.2254 | 0.2429 | -0.6750 | 0.3402 | 0.1202 | -0.3776 |
| 12 | -0.4079 | 0.0205 | -0.9717 | -2.1750 | 0.3402 | -2.2830 | -1.3216 |
| 13 | 0.2447 | 0.8400 | 2.6723 | 2.3250 | 2.2843 | 3.7250 | 2.4543 |
| 14 |  |  |  |  |  |  |  |
| h临界值：p=14，显著性水平为1%时h=2.30，显著性水平为5%时，h=1.85 | | | | | | | |

结果表明：实验室5的水平2和实验室9的水平6的数据为歧离值，保留数据；实验室5的水平1、实验室7的水平5、实验室12的水平4和水平6、实验室13的水平3、4、5、6、7的数据，为离群值，剔除离群值。

表15 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法Sb元素的单元离散度（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 | 水平7 |
| 1 | -0.1735 | 0.6990 | 0.5082 | 0.7875 | 0.5820 | -0.1679 | 0.0440 |
| 2 | -0.1735 | 1.4347 | 1.2900 | 1.4437 | 1.4774 | -0.1679 | 0.2642 |
| 3 | -0.8676 | -1.5083 | -1.8372 | -1.8374 | -0.7611 | -2.2662 | -2.1580 |
| 4 | 0.5206 | -0.7726 | 0.5082 | 0.7875 | 1.4774 | 1.5108 | 1.5855 |
| 5 | 1.9088 | 0.3311 | 0.1173 | 0.1312 | -0.7611 | 0.6715 | -0.3964 |
| 6 | -0.3124 | 0.3311 | 0.5082 | 0.7875 | 1.0297 | 0.0420 | 0.9249 |
| 7 | -0.4859 | -0.4047 | -0.6645 | 0.1312 | -0.3134 | -1.0072 | -0.6166 |
| 8 | -0.8676 | -0.4047 | 1.2900 | 0.1312 | 0.1343 | -0.5875 | -0.3964 |
| 9 | -0.8676 | -1.8762 | -1.0554 | -1.1812 | -0.7611 | 0.0420 | 0.0440 |
| 10 | 1.5618 | -0.0368 | 0.1173 | -0.5250 | -1.2088 | -0.5875 | -0.6166 |
| 11 | -0.1735 | 0.6990 | -1.8372 | -1.8374 | -0.7611 | 0.6715 | 0.4845 |
| 12 | -0.1735 | 1.0669 | -0.2736 | -1.1812 | -1.2088 | 0.2518 | -0.3964 |
| 13 | 0.1735 | 0.3311 | 1.2900 | 2.0999 | 1.0297 | 1.7207 | 1.1451 |
| 14 | 1.3133 | 1.0901 | 0.8105 | 0.6490 | 0.3972 | 1.6372 | 0.6624 |
| h临界值：p=14，显著性水平为1%时h=2.30，显著性水平为5%时，h=1.85 | | | | | | | |

结果表明：实验室9的水平2、实验室3的水平6和水平7、实验室13的水平4的数据，为离群值，剔除离群值。

表16 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法Bi元素的单元离散度（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 | 水平7 |
| 1 | -0.3032 | -0.2916 | -0.3772 | 0.4312 | -0.4408 | 0.5551 | 0.8635 |
| 2 | -0.3032 | -0.2916 | -0.7964 | -0.7187 | -0.1959 | 0.5551 | -0.2159 |
| 3 | -0.1516 | -0.3477 | -0.7964 | -1.0062 | -1.1754 | -0.0980 | -0.7556 |
| 4 | -0.3790 | 0.1009 | 0.8802 | 0.1437 | 1.0284 | -2.0573 | -1.2952 |
| 5 | -0.4245 | -0.6841 | 2.1377 | 1.5811 | 1.7630 | 0.5551 | -0.7556 |
| 6 | -0.2274 | -0.2916 | -0.3772 | -0.4312 | -0.6856 | 0.5551 | -0.2159 |
| 7 | -0.3639 | -0.4037 | -1.4251 | -1.5811 | -0.9305 | -1.0776 | -1.2952 |
| 8 | -0.1516 | -0.2916 | -0.3772 | -0.1437 | -0.1959 | -0.0980 | -0.2159 |
| 9 | 0.0758 | 0.3813 | -0.3772 | -0.7187 | -1.1754 | -0.0980 | 0.3238 |
| 10 | 2.8808 | 2.7925 | 0.0419 | 1.2937 | 0.7836 | 1.5348 | 1.9429 |
| 11 | -0.3032 | -0.2355 | 0.0419 | -0.1437 | -0.9305 | 0.8817 | 3.5619 |
| 12 | -0.2274 | -0.2916 | 0.8802 | 0.7187 | 0.7836 | -0.4245 | 0.3238 |
| 13 | -0.1516 | -0.1794 | 0.4611 | 0.7187 | 1.2733 | -0.7511 | -2.3746 |
| 14 | 1.3133 | 1.0901 | 0.8105 | 0.6490 | 0.3972 | 1.6372 | 0.6624 |
| h临界值：p=14，显著性水平为1%时h=2.30，显著性水平为5%时，h=1.85 | | | | | | | |

结果表明：实验室10的水平7的数据为歧离值，保留数据；实验室4的水平6、实验室5的水平3、实验室10的水平1和水平2、实验室11的水平7、实验室13的水平7的数据，为离群值，剔除离群值。

表17曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法As元素的单元离散度（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 | 水平7 |
| 1 | 0.7671 | 1.3369 | 1.3423 | 1.1597 | 1.0654 | 0.6615 | 0.5678 |
| 2 | 0.6712 | 1.3977 | 0.9696 | 0.7828 | 0.8390 | 0.7638 | 1.6420 |
| 3 | 0.6712 | 0.8508 | 0.1342 | 0.3093 | 0.5061 | 0.8420 | 0.4164 |
| 4 | 0.6904 | 0.4679 | 0.9397 | 0.5799 | 0.4661 | 0.5413 | 0.4259 |
| 5 | 1.9177 | 1.8231 | 1.1187 | 1.6430 | 1.0254 | 0.6194 | 0.9795 |
| 6 | 0.7191 | 0.3038 | 0.3282 | 0.3866 | 0.4661 | 0.9021 | 0.8517 |
| 7 | 1.2465 | 0.8508 | 1.4618 | 1.2564 | 1.6647 | 0.9021 | 0.8517 |
| 8 | 0.7958 | 0.7292 | 0.5966 | 1.1597 | 0.7325 | 0.9021 | 0.8991 |
| 9 | 0.9588 | 1.0938 | 0.8651 | 1.0631 | 0.8656 | 1.3832 | 1.3249 |
| 10 | 0.9588 | 0.6077 | 0.7458 | 1.0631 | 0.8656 | 0.6615 | 0.5678 |
| 11 | 1.0547 | 0.6685 | 0.6265 | 0.8312 | 0.7791 | 0.9622 | 0.6151 |
| 12 | 1.0547 | 1.1546 | 1.3425 | 0.8698 | 0.5260 | 1.0825 | 1.5615 |
| 13 | 0.7671 | 0.5469 | 1.3872 | 1.0631 | 1.9310 | 1.9245 | 1.2303 |
| 14 |  |  |  |  |  |  |  |
| k临界值：p=14，n=11，显著性水平为1%时k=1.52，显著性水平为5%时，k=1.35 | | | | | | | |

结果表明：实验室2的水平2；实验室9的水平6；实验室13的水平3；为岐离值，保留数据；实验室2的水平7；实验室5的水平1和水平2和水平4；实验室7的水平5；实验室的水平12的水平7；实验室13的水平5和水平6的数据，为离群值，剔除离群值。

表18曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法Sb元素的单元离散度（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 | 水平7 |
| 1 | 0.6237 | 0.6486 | 0.6870 | 0.8070 | 0.6886 | 0.7600 | 0.6419 |
| 2 | 0.8732 | 1.1204 | 0.7927 | 1.0239 | 0.9255 | 0.8774 | 1.2477 |
| 3 | 0.4990 | 0.7784 | 0.3097 | 1.0586 | 1.1403 | 1.0018 | 1.0190 |
| 4 | 0.6237 | 0.5897 | 1.0358 | 0.8677 | 1.0366 | 1.0363 | 0.4413 |
| 5 | 1.0229 | 1.5685 | 1.1341 | 0.9719 | 1.4364 | 1.2782 | 1.8134 |
| 6 | 0.1247 | 0.7076 | 0.6976 | 0.4686 | 0.4220 | 0.5113 | 0.4413 |
| 7 | 0.3742 | 0.8255 | 1.3740 | 1.3016 | 0.9626 | 1.0363 | 0.6018 |
| 8 | 0.6487 | 0.8845 | 0.6342 | 0.8157 | 1.0366 | 0.8982 | 0.8024 |
| 9 | 2.2455 | 1.1204 | 1.2683 | 1.3884 | 0.8885 | 0.6909 | 0.6820 |
| 10 | 1.2475 | 1.1794 | 0.8455 | 0.7810 | 0.8145 | 0.6218 | 0.3611 |
| 11 | 0.9107 | 0.7194 | 0.6923 | 0.6317 | 1.1625 | 0.5734 | 1.0872 |
| 12 | 0.8857 | 1.1794 | 1.5854 | 1.1280 | 1.2587 | 1.7963 | 0.5215 |
| 13 | 1.1726 | 1.1794 | 1.1626 | 1.3016 | 0.8145 | 1.1745 | 1.8054 |
| 14 |  |  |  |  |  |  |  |
| k临界值：p=14，n=11，显著性水平为1%时k=1.52，显著性水平为5%时，k=1.35 | | | | | | | |

结果表明：实验室5的水平5；实验室7的水平3；实验室9的水平4；为岐离值，保留数保留；实验室5的水平2和水平7；实验室9的水平1；实验室12的水平3和水平6；实验室13的水平7的数据，为离群值，剔除离群值。

表19曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法Bi元素的单元离散度（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 | 水平7 |
| 1 | 0.4822 | 0.7463 | 1.0105 | 0.7611 | 0.8248 | 0.5305 | 0.4282 |
| 2 | 0.4018 | 1.0448 | 0.9383 | 0.8265 | 0.8548 | 0.8232 | 1.2539 |
| 3 | 0.1527 | 0.3433 | 0.4720 | 0.2709 | 0.5676 | 0.9329 | 0.7078 |
| 4 | 0.3214 | 0.7463 | 0.9383 | 0.9002 | 0.7498 | 0.6098 | 0.4369 |
| 5 | 0.3214 | 0.7463 | 1.3425 | 1.7349 | 1.8446 | 1.7073 | 1.8699 |
| 6 | 1.6072 | 0.2985 | 0.6929 | 0.5156 | 0.6074 | 0.3171 | 0.2490 |
| 7 | 0.2411 | 1.1194 | 0.2887 | 1.3093 | 1.1998 | 0.8537 | 0.6553 |
| 8 | 0.3214 | 0.3881 | 0.4331 | 0.3846 | 0.9748 | 0.9146 | 0.4282 |
| 9 | 2.8126 | 2.0896 | 1.1115 | 1.0638 | 1.1248 | 1.0366 | 1.0922 |
| 10 | 0.8036 | 0.7463 | 0.8661 | 0.7365 | 1.1248 | 0.6707 | 0.5243 |
| 11 | 0.5545 | 0.8955 | 0.6164 | 1.0966 | 0.7236 | 0.7866 | 1.5073 |
| 12 | 0.7152 | 1.4926 | 2.0210 | 1.4730 | 1.0498 | 0.8537 | 0.9612 |
| 13 | 0.5063 | 0.8209 | 0.9960 | 0.8183 | 0.6224 | 1.8293 | 1.3107 |
| 14 |  |  |  |  |  |  |  |
| k临界值：p=14，n=11，显著性水平为1%时k=1.52，显著性水平为5%时，k=1.35 | | | | | | | |

结果表明：实验室11的水平7；实验室12的水平2和水平4；为岐离值，保留数保留；实验室5的水平4和水平5和水平6和水平7；实验室6的水平1；实验室9的水平1和水平2；实验室12的水平3；实验室13的水平6的数据，为离群值，剔除离群值。

**4）**柯克伦检

一致性检验剔除离群值后，方法一氢化物发生-原子荧光光谱法标准差的统计如表20、表21、表22。

表20 方法一：氢化物发生-原子荧光光谱法As元素标准偏差统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法的As元素标准偏差 | | | | | | |
| w/% | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | 0.0008 | 0.0022 | 0.0092 | 0.012 | 0.016 | 0.011 | 0.012 |
| 2 | 0.0007 | 0.0023 | 0.0065 | 0.0081 | 0.0126 | 0.0127 | 0.0347 |
| 3 | 0.0007 | 0.0014 | 0.0009 | 0.0032 | 0.0076 | 0.0140 | 0.0088 |
| 4 | 0.00072 | 0.00077 | 0.0063 | 0.006 | 0.007 | 0.009 | 0.009 |
| 5 | 0.0020 | 0.0030 | 0.0075 | 0.017 | 0.0154 | 0.0103 | 0.0207 |
| 6 | 0.00075 | 0.0005 | 0.0022 | 0.0040 | 0.0070 | 0.0150 | 0.0180 |
| 7 | 0.0013 | 0.0014 | 0.0098 | 0.013 | 0.025 | 0.015 | 0.018 |
| 8 | 0.00083 | 0.0012 | 0.0040 | 0.012 | 0.011 | 0.015 | 0.019 |
| 9 | 0.0010 | 0.0018 | 0.0058 | 0.011 | 0.013 | 0.023 | 0.028 |
| 10 | 0.001 | 0.001 | 0.005 | 0.011 | 0.013 | 0.011 | 0.012 |
| 11 | 0.0011 | 0.0011 | 0.0042 | 0.0086 | 0.0117 | 0.016 | 0.013 |
| 12 | 0.0011 | 0.0019 | 0.009 | 0.009 | 0.0079 | 0.018 | 0.033 |
| 13 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0093 | 0.0110 | 0.0290 | 0.0320 | 0.0260 |
| 14 |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表21方法一：氢化物发生-原子荧光光谱法Sb标准偏差值统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法的Sb标准偏差值 | | | | | | |
| w/% | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | 0.0005 | 0.0011 | 0.0065 | 0.0093 | 0.0093 | 0.011 | 0.016 |
| 2 | 0.0007 | 0.0019 | 0.0075 | 0.0118 | 0.0125 | 0.0127 | 0.0311 |
| 3 | 0.00040 | 0.00132 | 0.00293 | 0.0122 | 0.0154 | 0.0145 | 0.0254 |
| 4 | 0.0005 | 0.001 | 0.0098 | 0.01 | 0.014 | 0.015 | 0.011 |
| 5 | 0.00082 | 0.00266 | 0.01073 | 0.0112 | 0.0194 | 0.0185 | 0.0452 |
| 6 | 0.0001 | 0.0012 | 0.0066 | 0.0054 | 0.0057 | 0.0074 | 0.011 |
| 7 | 0.0003 | 0.0014 | 0.013 | 0.015 | 0.013 | 0.015 | 0.015 |
| 8 | 0.00052 | 0.0015 | 0.0060 | 0.0094 | 0.014 | 0.013 | 0.020 |
| 9 | 0.0018 | 0.0019 | 0.012 | 0.016 | 0.012 | 0.010 | 0.017 |
| 10 | 0.001 | 0.002 | 0.008 | 0.009 | 0.011 | 0.009 | 0.009 |
| 11 | 0.00073 | 0.00122 | 0.00655 | 0.00728 | 0.0157 | 0.0083 | 0.0271 |
| 12 | 0.00071 | 0.002 | 0.015 | 0.013 | 0.017 | 0.026 | 0.013 |
| 13 | 0.00094 | 0.002 | 0.011 | 0.015 | 0.011 | 0.017 | 0.045 |
| 14 |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

表22方法一：氢化物发生-原子荧光光谱法Bi标准偏差值统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 氢化物发生-原子荧光光谱法的Bi标准偏差值 | | | | | | |
| w/% | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | 0.0006 | 0.0010 | 0.0070 | 0.0093 | 0.011 | 0.0087 | 0.0098 |
| 2 | 0.0005 | 0.0014 | 0.0065 | 0.0101 | 0.0114 | 0.0135 | 0.0287 |
| 3 | 0.00019 | 0.00046 | 0.00327 | 0.00331 | 0.00757 | 0.0153 | 0.0162 |
| 4 | 0.0004 | 0.0010 | 0.0065 | 0.0110 | 0.010 | 0.010 | 0.010 |
| 5 | 0.0004 | 0.0010 | 0.0093 | 0.0212 | 0.0246 | 0.0280 | 0.0428 |
| 6 | 0.002 | 0.0004 | 0.0048 | 0.0063 | 0.0081 | 0.0052 | 0.0057 |
| 7 | 0.0003 | 0.0015 | 0.0020 | 0.0160 | 0.0160 | 0.0140 | 0.0150 |
| 8 | 0.00040 | 0.00052 | 0.0030 | 0.0047 | 0.013 | 0.015 | 0.0098 |
| 9 | 0.0035 | 0.0028 | 0.0077 | 0.013 | 0.015 | 0.017 | 0.025 |
| 10 | 0.0010 | 0.0010 | 0.006 | 0.009 | 0.015 | 0.011 | 0.012 |
| 11 | 0.00069 | 0.0012 | 0.00427 | 0.0134 | 0.00965 | 0.0129 | 0.0345 |
| 12 | 0.00089 | 0.002 | 0.014 | 0.018 | 0.014 | 0.014 | 0.022 |
| 13 | 0.00063 | 0.0011 | 0.0069 | 0.01 | 0.0083 | 0.03 | 0.03 |
| 14 |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值对n=11，P=14，柯克伦检验临界值表中并未给出，采用n=6，p=14，科克伦检验5%临界值为0.232，1%临界值为0.274。详见表23、表24、表25。

表23柯克伦检验结果（方法一AS）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| smax | P10，0.001 | P10,P12,P13，0.002 | P7，0.013 | P9，0.016 | P5，0.0194 | P5，0.0185 | P2，0.0311 |
| ∑s2 | 0.0000101 | 0.0000262 | 0.0005843 | 0.001103 | 0.001466 | 0.00257 | 0.00351 |
| 统计量C | 0.1667 | 0.2019 | 0.1644 | 0.1532 | 0.1618 | 0.2058 | 0.2232 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

柯克伦检验结果表明，没有离群值，所有数据参与后续计算。

表24柯克伦检验结果（方法一Sb）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| smax | P13,0.00094 | P1，0.0868 | P18，0.0874 | P18，0.0809 | P1、P2，0.0909 | P5，0.0948 | P4，0.104 |
| ∑s2 | 0.0000051 | 0.0000303 | 0.0009387 | 0.001727 | 0.002371 | 0.00205 | 0.00401 |
| 统计量C | 0.1956 | 0.1320 | 0.1800 | 0.1483 | 0.1587 | 0.1672 | 0.2413 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | Y |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

柯克伦检验结果表明，有一个歧离值,没有离群值，所有数据参与后续计算。

表25柯克伦检验结果（方法一Bi）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| smax | P12,0.00089 | P12，0.002 | P5，0.0093 | P12，0.018 | P7，0.016 | P9，0.017 | P11，0.0345 |
| ∑s2 | 0.0000039 | 0.0000155 | 0.0004279 | 0.001492 | 0.001707 | 0.00181 | 0.00498 |
| 统计量C | 0.2041 | 0.2580 | 0.2021 | 0.2172 | 0.1500 | 0.1595 | 0.2391 |
| 歧离值（Y/N） | N | Y | N | N | N | N | Y |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

柯克伦检验结果表明，有两个歧离值没有离群值，所有数据参与后续计算。

**5）**格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，当p=14时，格拉布斯单个值上1%临界值为2.755，单个值上5%临界值为2.507。详见表26、表27、表28。

表26 格拉布斯As检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 均值平均值 | 0.01717 | 0.05692 | 0.1167 | 0.2891 | 0.6127 | 0.8036 | 0.9950 |
| 均值标准差 | 0.001878 | 0.004881 | 0.008233 | 0.01333 | 0.01692 | 0.02497 | 0.03178 |
| 最大均值 | P11，0.022 | P5，0.066 | P4，0.13 | P5，0.31 | P8,0.64 | P10,0.85 | P8,1.06 |
| 最小均值 | P2，0.015 | P9、0.048 | P5，0.11 | P13，0.28 | P10,.0.59 | P11,0.76 | P9，0.95 |
| Gmax | 2.5733 | 1.8597 | 1.6195 | 1.5682 | 1.6122 | 1.8570 | 2.0453 |
| Gmin | -1.1536 | -1.8282 | -0.8098 | -0.6818 | -1.3438 | -1.7478 | -1.4160 |
| 歧离值（Y/N） | Y | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

经检验水平1的最大值P11，0.022为岐离值无离群值，均满足要求，所有数据参与后续计算。

表27 格拉布斯Sb检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 均值平均值 | 0.01052 | 0.04850 | 0.1869 | 0.3650 | 0.5569 | 0.7275 | 0.9958 |
| 均值标准差 | 0.002881 | 0.002345 | 0.02558 | 0.01524 | 0.02234 | 0.03571 | 0.03383 |
| 最大均值 | P5，0.016 | P2，0.052 | P8，0.22 | P4，0.38 | P4,0.59 | P13,0.80 | P4,1.06 |
| 最小均值 | P3，0.0080 | P3，0.044 | P3，0.14 | P3，0.34 | P10,0.54 | P7,0.67 | P10,0.96 |
| Gmax | 1.9035 | 1.4924 | 1.2930 | 1.64.5 | 1.4810 | 2.034 | 1.8963 |
| Gmin | -0.8730 | -1.9188 | -1.8342 | -1.6405 | -1.2052 | -1.6103 | -1.0592 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

经检验无岐离值和离群值，均满足要求，所有数据参与后续计算。

表28 格拉布斯Bi检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室水平 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 均值平均值 | 0.0108 | 0.0290 | 0.125 | 0.311 | 0.498 | 0.808 | 1.0418 |
| 均值标准差 | 0.00204 | 0.00545 | 0.0478 | 0.0348 | 0.0408 | 0.0220 | 0.0185 |
| 最大均值 | P9，0.015 | P9，0.040 | P4，0.15 | P5，0.37 | P5,0.57 | P10,0.85 | P10,1.08 |
| 最小均值 | P5，0.0084 | P5、0.021 | P7，0.095 | P3，0.28 | P3,0.45 | P7,0.77 | P4,1.02 |
| Gmax | 2.0567 | 2.0167 | 1.6841 | 1.9064 | 1.6961 | 1.8898 | 2.0606 |
| Gmin | -1.1753 | -1.4667 | -1.9602 | -1.7095 | -1.1678 | -1.7386 | -1.1775 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

经检验无岐离值和离群值，均满足要求，所有数据参与后续计算。

**6）**重复性及再现性

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表29、表30、表31。

表29氢化物发生原子荧光光谱法As元素重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **统计量** | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| **总平均值** | 0.0172 | 0.0569 | 0.117 | 0.289 | 0.613 | 0.804 | 0.995 |
| **Sr2** | 0.0000000845 | 0.0000002184 | 0.0000041483 | 0.0000090081 | 0.0000133271 | 0.0000204216 | 0.0000283693 |
| **SL2** | 0.0000055 | 0.00001 | 0.00006 | 0.00012 | 0.00022 | 0.0005 | 0.0009 |
| **SR2** | 0.000006 | 0.00001 | 0.00006 | 0.00013 | 0.00023 | 0.0005 | 0.0009 |
| **Sr** | 0.0003 | 0.0005 | 0.0020 | 0.0030 | 0.004 | 0.005 | 0.005 |
| **SR** | 0.0024 | 0.0036 | 0.0077 | 0.0116 | 0.015 | 0.023 | 0.030 |
| **r** | 0.001 | 0.0013 | 0.006 | 0.008 | 0.010 | 0.01 | 0.01 |
| **R** | 0.007 | 0.010 | 0.022 | 0.032 | 0.043 | 0.06 | 0.08 |

表30氢化物发生原子荧光光谱法Sb元素重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **统计量** | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| **总平均值** | 0.0105 | 0.0485 | 0.187 | 0.365 | 0.56 | 0.728 | 0.996 |
| **Sr2** | 0.0000000426 | 0.0000002427 | 0.0000078227 | 0.0000125127 | 0.0000182403 | 0.0000167017 | 0.0000336362 |
| **SL2** | 0.0000058 | 0.00000 | 0.00077 | 0.00026 | 0.00047 | 0.0015 | 0.0009 |
| **SR2** | 0.000006 | 0.00001 | 0.00078 | 0.00027 | 0.00048 | 0.0016 | 0.0010 |
| **Sr** | 0.0002 | 0.0005 | 0.0028 | 0.0035 | 0.004 | 0.004 | 0.006 |
| **SR** | 0.0024 | 0.0023 | 0.0279 | 0.0164 | 0.022 | 0.040 | 0.031 |
| **r** | 0.001 | 0.0014 | 0.008 | 0.010 | 0.012 | 0.01 | 0.02 |
| **R** | 0.007 | 0.006 | 0.078 | 0.046 | 0.062 | 0.11 | 0.09 |

表31氢化物发生原子荧光光谱法Bi元素重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **统计量** | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| **总平均值** | 0.0108 | 0.0290 | 0.125 | 0.311 | 0.498 | 0.808 | 1.042 |
| **Sr2** | 0.0000000262 | 0.0000001318 | 0.0000031033 | 0.0000124316 | 0.0000142241 | 0.0000171248 | 0.0000288870 |
| **SL2** | 0.0000018 | 0.00001 | 0.00021 | 0.00069 | 0.00127 | 0.0005 | 0.0003 |
| **SR2** | 0.000002 | 0.00001 | 0.00021 | 0.00070 | 0.00128 | 0.0005 | 0.0003 |
| **Sr** | 0.0002 | 0.0004 | 0.0018 | 0.0035 | 0.004 | 0.004 | 0.005 |
| **SR** | 0.0013 | 0.0033 | 0.0146 | 0.0264 | 0.036 | 0.022 | 0.018 |
| **r** | 0.000 | 0.0010 | 0.005 | 0.010 | 0.011 | 0.01 | 0.02 |
| **R** | 0.004 | 0.009 | 0.041 | 0.074 | 0.100 | 0.06 | 0.05 |

**3.5.2 方法二：溴酸钾滴定法**

**1）**各实验室实验数据

由于金川集团股份有限公司、葫芦岛锌业股份有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东先导稀材股份有限公司、广东省科学院工业分析检测因试剂等原因，没有参加方法二电解法的验证工作，其他10家验证单位数据如表32：

表32 方法二溴酸钾滴定法验证单位数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 水平 j | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1、江西铜业股份有限公司（起草单位） | 1 | 0.11 | 0.28 | 0.55 | 1.00 | 1.97 | 3.01 | 4.39 |
| 2 | 0.10 | 0.29 | 0.55 | 0.98 | 1.97 | 2.95 | 4.23 |
| 3 | 0.11 | 0.29 | 0.56 | 0.99 | 1.99 | 3.04 | 4.38 |
| 4 | 0.11 | 0.27 | 0.56 | 1.01 | 1.97 | 3.02 | 4.41 |
| 5 | 0.11 | 0.28 | 0.55 | 0.98 | 1.98 | 2.92 | 4.16 |
| 6 | 0.10 | 0.26 | 0.57 | 1.01 | 2.01 | 2.96 | 4.37 |
| 7 | 0.10 | 0.28 | 0.55 | 1.00 | 2.01 | 2.91 | 4.30 |
| 8 | 0.11 | 0.29 | 0.55 | 0.99 | 1.96 | 3.04 | 4.22 |
| 9 | 0.11 | 0.27 | 0.56 | 0.97 | 1.98 | 3.08 | 4.26 |
| 10 | 0.10 | 0.28 | 0.54 | 1.00 | 1.95 | 2.98 | 4.19 |
| 11 | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 1.01 | 1.99 | 3.00 | 4.32 |
| 均值 | 0.11 | 0.28 | 0.56 | 0.99 | 1.98 | 2.99 | 4.29 |
| 2、山西北方铜业有限公司（一验单位） | 1 | 0.11 | 0.27 | 0.56 | 1.00 | 1.95 | 3.08 | 4.29 |
| 2 | 0.11 | 0.28 | 0.55 | 0.98 | 1.98 | 3.10 | 4.34 |
| 3 | 0.10 | 0.30 | 0.53 | 0.95 | 1.98 | 3.12 | 4.32 |
| 4 | 0.11 | 0.28 | 0.56 | 0.99 | 1.96 | 3.15 | 4.32 |
| 5 | 0.12 | 0.29 | 0.55 | 0.96 | 1.95 | 3.06 | 4.30 |
| 6 | 0.11 | 0.30 | 0.52 | 0.97 | 1.96 | 3.15 | 4.29 |
| 7 | 0.11 | 0.28 | 0.54 | 0.95 | 2.02 | 3.12 | 4.28 |
| 8 | 0.10 | 0.29 | 0.54 | 0.99 | 1.95 | 3.11 | 4.35 |
| 9 | 0.11 | 0.27 | 0.55 | 0.96 | 1.97 | 3.08 | 4.31 |
| 10 | 0.11 | 0.30 | 0.56 | 0.94 | 1.96 | 3.06 | 4.30 |
| 11 | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.98 | 2.01 | 3.09 | 4.27 |
| 均值 | 0.11 | 0.29 | 0.55 | 0.97 | 1.97 | 3.10 | 4.31 |
| 3、紫金矿业集团股份有限公司（一验单位） | 1 | 0.11 | 0.30 | 0.60 | 0.94 | 1.93 | 3.06 | 4.29 |
| 2 | 0.11 | 0.31 | 0.60 | 0.95 | 1.92 | 3.05 | 4.46 |
| 3 | 0.11 | 0.30 | 0.60 | 0.96 | 1.94 | 3.11 | 4.40 |
| 4 | 0.12 | 0.30 | 0.60 | 0.95 | 1.93 | 3.07 | 4.29 |
| 5 | 0.11 | 0.30 | 0.59 | 0.96 | 1.93 | 3.06 | 4.30 |
| 6 | 0.11 | 0.31 | 0.61 | 0.99 | 1.95 | 3.02 | 4.42 |
| 7 | 0.11 | 0.30 | 0.61 | 0.95 | 1.93 | 3.10 | 4.32 |
| 8 | 0.12 | 0.30 | 0.59 | 0.97 | 1.93 | 3.10 | 4.30 |
| 9 | 0.12 | 0.30 | 0.60 | 0.97 | 1.95 | 3.02 | 4.42 |
| 10 | 0.11 | 0.30 | 0.61 | 0.98 | 1.95 | 3.10 | 4.38 |
| 11 | 0.11 | 0.31 | 0.60 | 0.95 | 1.92 | 3.07 | 4.35 |
| 均值 | 0.11 | 0.30 | 0.60 | 0.96 | 1.93 | 3.07 | 4.36 |
| 4、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂（一验单位） | 1 | 0.11 | 0.26 | 0.55 | 0.94 | 1.95 | 3.06 | 4.29 |
| 2 | 0.11 | 0.25 | 0.54 | 0.95 | 1.93 | 3.05 | 4.26 |
| 3 | 0.10 | 0.27 | 0.55 | 0.93 | 1.96 | 3.08 | 4.33 |
| 4 | 0.11 | 0.26 | 0.56 | 0.94 | 1.95 | 3.10 | 4.26 |
| 5 | 0.11 | 0.26 | 0.55 | 0.93 | 1.95 | 3.07 | 4.29 |
| 6 | 0.11 | 0.25 | 0.55 | 0.95 | 1.93 | 3.01 | 4.30 |
| 7 | 0.11 | 0.27 | 0.54 | 0.94 | 1.95 | 3.09 | 4.29 |
| 8 | 0.11 | 0.25 | 0.56 | 0.93 | 1.93 | 3.05 | 4.33 |
| 9 | 0.10 | 0.26 | 0.55 | 0.93 | 1.96 | 3.07 | 4.33 |
| 10 | 0.11 | 0.25 | 0.55 | 0.93 | 1.98 | 3.05 | 4.28 |
| 11 | 0.12 | 0.26 | 0.55 | 0.93 | 1.95 | 3.05 | 4.29 |
| 均值 | 0.11 | 0.26 | 0.55 | 0.94 | 1.95 | 3.06 | 4.30 |
| 5、山东中金岭南铜业有限责任公司（一验单位） | 1 | 0.11 | 0.29 | 0.59 | 1.01 | 2.03 | 3.07 | 4.21 |
| 2 | 0.11 | 0.30 | 0.52 | 0.93 | 2.03 | 2.94 | 4.35 |
| 3 | 0.11 | 0.31 | 0.56 | 0.96 | 2.00 | 2.99 | 4.61 |
| 4 | 0.10 | 0.30 | 0.58 | 1.02 | 2.01 | 3.11 | 4.30 |
| 5 | 0.10 | 0.29 | 0.60 | 0.95 | 1.95 | 2.95 | 4.25 |
| 6 | 0.11 | 0.31 | 0.51 | 0.98 | 1.96 | 3.21 | 4.38 |
| 7 | 0.10 | 0.28 | 0.59 | 0.99 | 1.99 | 3.05 | 4.33 |
| 8 | 0.10 | 0.30 | 0.55 | 0.98 | 2.01 | 3.00 | 4.40 |
| 9 | 0.12 | 0.29 | 0.56 | 0.95 | 1.96 | 3.15 | 4.22 |
| 10 | 0.11 | 0.31 | 0.52 | 0.91 | 1.97 | 3.10 | 4.31 |
| 11 | 0.11 | 0.30 | 0.58 | 0.94 | 2.00 | 3.08 | 4.28 |
| 均值 | 0.11 | 0.30 | 0.56 | 0.97 | 1.99 | 3.06 | 4.33 |
| 6、昆明冶金研究院有限公司（一验单位） | 1 | 0.11 | 0.29 | 0.57 | 0.96 | 1.95 | 3.04 | 4.32 |
| 2 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.97 | 1.98 | 3.05 | 4.38 |
| 3 | 0.12 | 0.29 | 0.58 | 0.96 | 1.97 | 3.06 | 4.33 |
| 4 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.97 | 1.96 | 3.05 | 4.35 |
| 5 | 0.12 | 0.29 | 0.59 | 0.97 | 1.96 | 3.06 | 4.34 |
| 6 | 0.11 | 0.29 | 0.57 | 0.97 | 1.98 | 3.05 | 4.35 |
| 7 | 0.12 | 0.29 | 0.56 | 0.96 | 1.97 | 3.08 | 4.38 |
| 8 | 0.11 | 0.28 | 0.58 | 0.98 | 1.96 | 3.05 | 4.39 |
| 9 | 0.12 | 0.29 | 0.57 | 0.96 | 1.98 | 3.06 | 4.36 |
| 10 | 0.11 | 0.29 | 0.58 | 0.97 | 1.97 | 3.08 | 4.37 |
| 11 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.96 | 1.96 | 3.09 | 4.38 |
| 均值 | 0.11 | 0.29 | 0.58 | 0.97 | 1.97 | 3.06 | 4.36 |
| 7、铜陵有色金属集团控股有限公司（一验单位） | 1 | 0.10 | 0.28 | 0.58 | 0.98 | 1.94 | 2.93 | 4.35 |
| 2 | 0.11 | 0.29 | 0.57 | 1.01 | 1.98 | 2.95 | 4.36 |
| 3 | 0.10 | 0.29 | 0.56 | 0.96 | 2.02 | 2.92 | 4.32 |
| 4 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.99 | 2.01 | 2.96 | 4.33 |
| 5 | 0.11 | 0.30 | 0.56 | 0.97 | 1.95 | 2.97 | 4.31 |
| 6 | 0.11 | 0.28 | 0.56 | 1.02 | 1.96 | 2.94 | 4.36 |
| 7 | 0.10 | 0.27 | 0.59 | 0.96 | 1.98 | 2.98 | 4.40 |
| 8 | 0.11 | 0.29 | 0.57 | 0.95 | 1.99 | 2.99 | 4.38 |
| 9 | 0.11 | 0.27 | 0.58 | 0.98 | 1.97 | 2.98 | 4.29 |
| 10 | 0.12 | 0.30 | 0.55 | 0.96 | 2.00 | 2.94 | 4.34 |
| 11 | 0.10 | 0.27 | 0.56 | 1.03 | 2.03 | 2.99 | 4.37 |
| 均值 | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.98 | 1.98 | 2.96 | 4.35 |
| 8、中国检验认证集团广西有限公司（二验单位） | 1 | 0.11 | 0.29 | 0.59 | 0.99 | 1.97 | 3.06 | 4.42 |
| 2 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.99 | 1.97 | 3.02 | 4.42 |
| 3 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 1 | 1.99 | 3 | 4.41 |
| 4 | 0.11 | 0.28 | 0.6 | 1 | 1.99 | 3.04 | 4.42 |
| 5 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.99 | 1.99 | 3.04 | 4.41 |
| 6 | 0.11 | 0.29 | 0.59 | 0.98 | 2 | 3.03 | 4.39 |
| 7 | 0.1 | 0.28 | 0.59 | 1 | 1.98 | 3.03 | 4.38 |
| 8 | 0.11 | 0.29 | 0.59 | 0.98 | 1.9 | 3.03 | 4.41 |
| 9 | 0.11 | 0.29 | 0.59 | 0.99 | 1.98 | 3.02 | 4.43 |
| 10 | 0.1 | 0.29 | 0.59 | 0.99 | 1.99 | 3.04 | 4.4 |
| 11 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.99 | 1.98 | 3.03 | 4.41 |
| 均值 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.99 | 1.98 | 3.03 | 4.41 |
| 9、山东恒邦冶炼股份有限公司（二验单位） | 1 | 0.10 | 0.20 | 0.52 | 1.05 | 2.01 | 3.00 | 4.05 |
| 2 | 0.13 | 0.21 | 0.55 | 1.08 | 1.97 | 2.91 | 3.96 |
| 3 | 0.089 | 0.28 | 0.54 | 1.12 | 1.95 | 3.15 | 4.20 |
| 4 | 0.12 | 0.25 | 0.62 | 0.99 | 2.09 | 3.10 | 4.18 |
| 5 | 0.098 | 0.22 | 0.61 | 1.19 | 2.10 | 2.94 | 4.12 |
| 6 | 0.12 | 0.25 | 0.60 | 1.00 | 2.06 | 3.08 | 4.28 |
| 7 | 0.14 | 0.31 | 0.58 | 1.02 | 2.08 | 3.16 | 3.95 |
| 8 | 0.12 | 0.19 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 3.05 | 4.02 |
| 9 | 0.10 | 0.24 | 0.48 | 1.31 | 2.05 | 3.10 | 4.31 |
| 10 | 0.10 | 0.20 | 0.52 | 1.10 | 2.01 | 3.08 | 4.04 |
| 11 | 0.11 | 0.21 | 0.51 | 1.10 | 2.02 | 3.06 | 4.00 |
| 均值 | 0.11 | 0.23 | 0.55 | 1.09 | 2.03 | 3.06 | 4.10 |
| 10、云南华联锌铟股份有限公司（二验单位） | 1 | 0.12 | 0.28 | 0.57 | 1.01 | 1.97 | 3.03 | 4.45 |
| 2 | 0.11 | 0.29 | 0.58 | 1.00 | 1.89 | 3.13 | 4.43 |
| 3 | 0.11 | 0.28 | 0.56 | 1.03 | 1.97 | 3.12 | 4.37 |
| 4 | 0.12 | 0.28 | 0.56 | 1.00 | 2.00 | 3.05 | 4.54 |
| 5 | 0.13 | 0.29 | 0.57 | 1.01 | 1.97 | 3.19 | 4.45 |
| 6 | 0.11 | 0.27 | 0.55 | 1.02 | 1.98 | 3.00 | 4.43 |
| 7 | 0.12 | 0.27 | 0.57 | 1.04 | 1.89 | 3.15 | 4.45 |
| 8 | 0.11 | 0.28 | 0.56 | 1.00 | 1.99 | 3.18 | 4.28 |
| 9 | 0.12 | 0.29 | 0.55 | 1.03 | 1.93 | 3.09 | 4.45 |
| 10 | 0.12 | 0.28 | 0.59 | 1.01 | 1.89 | 3.17 | 4.39 |
| 11 | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 1.01 | 1.99 | 3.06 | 4.50 |
| 均值 | 0.12 | 0.28 | 0.57 | 1.01 | 1.95 | 3.11 | 4.43 |

**2）**单元平均值的计算

由上表的数据，计算单元平均值见表33：

表33 方法二单元平均值数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 溴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 | 水平6 | 水平7 | |
| 1 | 0.11 | 0.28 | 0.56 | 0.99 | 1.98 | 2.99 | 4.29 | |
| 2 | 0.11 | 0.29 | 0.55 | 0.97 | 1.97 | 3.10 | 4.31 | |
| 3 | 0.11 | 0.30 | 0.60 | 0.96 | 1.93 | 3.07 | 4.36 | |
| 4 | 0.11 | 0.26 | 0.55 | 0.94 | 1.95 | 3.06 | 4.30 | |
| 5 | 0.11 | 0.30 | 0.56 | 0.97 | 1.99 | 3.06 | 4.33 | |
| 6 | 0.11 | 0.29 | 0.58 | 0.97 | 1.97 | 3.06 | 4.36 | |
| 7 | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.98 | 1.98 | 2.96 | 4.35 | |
| 8 | 0.11 | 0.28 | 0.59 | 0.99 | 1.98 | 3.03 | 4.41 | |
| 9 | 0.11 | 0.23 | 0.55 | 1.09 | 2.03 | 3.06 | 4.10 | |
| 10 | 0.12 | 0.28 | 0.57 | 1.01 | 1.95 | 3.11 | 4.43 | |
| 总平均值 | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.99 | 1.97 | 3.05 | | 4.32 |

**3）**单元离散度的计算

3.1一致性和离群值的检查

对各实验室提供的数据进行曼德尔h-k检验，检验结果分别见表34、表35。

表34 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 溴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 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | -1.157 | -0.007 | -0.621 | 0.183 | 0.233 | -1.274 | -0.326 |
| 2 | -0.337 | 0.308 | -1.014 | -0.413 | -0.071 | 1.145 | -0.185 |
| 3 | 0.928 | 1.187 | 1.854 | -0.608 | -1.492 | 0.413 | 0.382 |
| 4 | -0.337 | -1.041 | -0.916 | -1.229 | -0.917 | 0.265 | -0.305 |
| 5 | -0.883 | 0.937 | -0.375 | -0.523 | 0.673 | 0.205 | 0.087 |
| 6 | 1.029 | 0.352 | 0.657 | -0.501 | -0.240 | 0.245 | 0.399 |
| 7 | -0.883 | 0.218 | 0.165 | -0.104 | 0.403 | -1.994 | 0.258 |
| 8 | -0.610 | 0.263 | 1.296 | 0.095 | 0.098 | -0.415 | 0.953 |
| 9 | 0.401 | -2.299 | -1.014 | 2.434 | 2.128 | 0.165 | -2.460 |
| 10 | 1.849 | 0.083 | -0.031 | 0.668 | -0.815 | 1.245 | 1.195 |
| h临界值：p=10，显著性水平为1%时h=2.18，显著性水平为5%时，h=1.80 | | | | | | | |

结果表明：实验室3的水平3，实验室7的水平6、实验室9的水平5的数据和实验室10的水平1的数据为歧离值，数据保留；实验室9的水平2、水平4和水平7的数据为离群值，数据剔除。

表35 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 溴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 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | 0.694 | 1.147 | 0.460 | 0.758 | 0.667 | 0.651 | 1.212 |
| 2 | 0.742 | 1.370 | 0.725 | 1.079 | 0.844 | 0.672 | 0.439 |
| 3 | 0.733 | 0.448 | 0.357 | 0.686 | 0.455 | 0.668 | 1.080 |
| 4 | 0.742 | 0.912 | 0.312 | 0.448 | 0.532 | 0.520 | 0.454 |
| 5 | 0.889 | 1.192 | 1.559 | 1.875 | 0.992 | 1.784 | 1.980 |
| 6 | 0.694 | 0.613 | 0.515 | 0.373 | 0.355 | 0.336 | 0.411 |
| 7 | 0.889 | 1.361 | 0.661 | 1.487 | 1.011 | 0.525 | 0.577 |
| 8 | 0.556 | 0.634 | 0.149 | 0.388 | 0.947 | 0.322 | 0.258 |
| 9 | 2.156 |  | 2.352 |  | 1.726 | 1.684 |  |
| 10 | 0.927 | 0.851 | 0.594 | 0.758 | 1.531 | 1.377 | 1.215 |
| k临界值：p=10，n=11，显著性水平为1%时k=1.50，显著性水平为5%时，k=1.35 | | | | | | | |

结果表明：实验室2的水平2，实验室7的水平2、水平4,实验室10的水平6的数据为歧离值，数据保留；实验室5的水平3、水平4、水平6、水平7，实验室9的所有水平，实验室10的水平5的数据为离群值，剔除离群值。

**4）**柯克伦检

一致性检验剔除离群值后，方法二溴酸钾滴定法标准差的统计如表36。

表36 溴酸钾滴定法标准差的统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 溴酸钾滴定法的单元标准差 | | | | | | |
| w/% | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | 0.005045 | 0.009439 | 0.009342 | 0.013685 | 0.018974 | 0.030600 | 0.067863 |
| 2 | 0.005394 | 0.011282 | 0.014709 | 0.019494 | 0.024008 | 0.031565 | 0.024606 |
| 3 | 0.005332 | 0.003692 | 0.007249 | 0.012393 | 0.012943 | 0.031394 | 0.060459 |
| 4 | 0.005394 | 0.007508 | 0.006325 | 0.008090 | 0.015136 | 0.024421 | 0.025442 |
| 5 | 0.006467 | 0.009816 |  |  | 0.028220 |  |  |
| 6 | 0.005045 | 0.005045 | 0.010445 | 0.006742 | 0.010090 | 0.015783 | 0.023002 |
| 7 | 0.006467 | 0.011201 | 0.013416 | 0.026867 | 0.028762 | 0.024680 | 0.032333 |
| 8 | 0.004045 | 0.005222 | 0.003015 | 0.007006 | 0.026934 | 0.015136 | 0.014460 |
| 9 |  |  |  |  |  |  |  |
| 10 | 0.006742 | 0.007006 | 0.012060 | 0.013685 |  | 0.064695 | 0.068037 |

根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值对n=11，P=10，柯克伦检验临界值表中并未给出，采用n=6，p=10，科克伦检验5%临界值为0.303，1%临界值为0.357。详见表37。

表37柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| smax | P10，0.006742 | P2，  0.01128 | P2，  0.01471 | P7，  0.02687 | P7,  0.02876 | P10,  0.06470 | P10,  0.06804 |
| ∑s2 | 0.0002830 | 0.0006100 | 0.0008398 | 0.001790 | 0.003784 | 0.008787 | 0.01593 |
| 统计量C | 0.1606 | 0.2086 | 0.2576 | 0.4033 | 0.2186 | 0.4763 | 0.2907 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | Y | N | Y | N |

柯克伦检验结果表明，有2个离群值,为实验室7水平4和实验室10水平6数据，舍弃离群值后进行第二次科克伦检验。根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值对n=11，P=10，柯克伦检验临界值表中并未给出，采用n=6，p=10，科克伦检验5%临界值为0.303，1%临界值为0.357。详见表38。

表38第二次柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| smax | P10，0.006742 | P2，  0.01128 | P2，  0.01471 | P6，  0.02687 | P7,  0.02876 | P2,  0.03157 | P10,  0.06804 |
| ∑s2 | 0.0002830 | 0.0006100 | 0.0008398 | 0.001790 | 0.003784 | 0.004602 | 0.01593 |
| 统计量C | 0.1606 | 0.2086 | 0.2576 | 0.3557 | 0.2186 | 0.2165 | 0.2907 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | Y | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

柯克伦检验结果表明，有1个歧离值,数据保留。

**5）**格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，当p=10时，格拉布斯单个值上1%临界值为2.482，单个值上5%临界值为2.290。详见表39。

表39 格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 均值平均值 | 0.1101 | 0.2844 | 0.5702 | 0.9764 | 1.969 | 3.039 | 4.3498 |
| 均值标准差 | 0.003493 | 0.01264 | 0.01925 | 0.02565 | 0.01925 | 0.04915 | 0.05106 |
| 最大均值 | P10，0.1164 | P3，0.3033 | P3，0.6012 | P10，1.015 | P5，1.992 | P2，3.102 | P10，4.431 |
| 最小均值 | P1，0.1064 | P4，0.2582 | P2，0.5482 | P4，0.9364 | P3，1.934 | P7，2.959 | P1，4.294 |
| Gmax | 1.8034 | 1.4910 | 1.6134 | 1.4877 | 1.1687 | 1.2725 | 1.5885 |
| Gmin | -1.0591 | -2.0739 | -1.1411 | -1.5601 | -1.8533 | -1.6313 | -1.1002 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

格拉布斯检验的结果表明：所有数据既不是歧离值也不是离群值。所有数据参与后续计算。

**6）**重复性及再现性

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表40。

表40溴酸钾滴定法重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **统计量** | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| **总平均值** | 0.11 | 0.28 | 0.57 | 0.98 | 1.97 | 3.04 | 4.35 |
| **Sr2** | 0.000031 | 0.000068 | 0.00010 | 0.00015 | 0.00047 | 0.0066 | 0.0199 |
| **SL2** | 0.0000078 | 0.00015 | 0.00036 | 0.00064 | 0.00033 | 0.0018 | 0.0008 |
| **SR2** | 0.000039 | 0.00022 | 0.000466 | 0.00080 | 0.00080 | 0.0084 | 0.0207 |
| **Sr** | 0.0056 | 0.0082 | 0.010 | 0.012 | 0.022 | 0.081 | 0.141 |
| **SR** | 0.0063 | 0.015 | 0.022 | 0.028 | 0.028 | 0.092 | 0.144 |
| **r** | 0.016 | 0.023 | 0.029 | 0.035 | 0.061 | 0.23 | 0.40 |
| **R** | 0.018 | 0.042 | 0.060 | 0.079 | 0.079 | 0.26 | 0.40 |

**3.5.3 方法三： 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法**

**1）**各实验室实验数据

由于金川集团股份有限公司、葫芦岛锌业股份有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、广东先导稀材股份有限公司、广东省科学院工业分析检测因试剂等原因，没有参加方法3二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法的验证工作，其他10家验证单位数据如表41：

表41方法三 **二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法验证单位数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 次数 | 水平 j | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1、江西铜业股份有限公司（起草单位） | 1 | 0.016 | 0.052 | 0.111 | 0.221 | 0.304 | 0.385 | 0.443 |
| 2 | 0.015 | 0.052 | 0.116 | 0.211 | 0.308 | 0.382 | 0.431 |
| 3 | 0.016 | 0.053 | 0.115 | 0.215 | 0.304 | 0.374 | 0.446 |
| 4 | 0.016 | 0.052 | 0.116 | 0.212 | 0.306 | 0.379 | 0.449 |
| 5 | 0.015 | 0.051 | 0.115 | 0.212 | 0.309 | 0.385 | 0.450 |
| 6 | 0.015 | 0.052 | 0.115 | 0.216 | 0.313 | 0.379 | 0.439 |
| 7 | 0.015 | 0.053 | 0.116 | 0.217 | 0.306 | 0.379 | 0.456 |
| 8 | 0.015 | 0.051 | 0.121 | 0.217 | 0.307 | 0.382 | 0.446 |
| 9 | 0.015 | 0.051 | 0.123 | 0.215 | 0.309 | 0.377 | 0.437 |
| 10 | 0.015 | 0.054 | 0.116 | 0.216 | 0.307 | 0.380 | 0.459 |
| 11 | 0.015 | 0.054 | 0.116 | 0.217 | 0.313 | 0.381 | 0.443 |
| 均值 | 0.015 | 0.052 | 0.116 | 0.215 | 0.308 | 0.380 | 0.445 |
| 2、山西北方铜业有限公司（一验单位） | 1 | 0.015 | 0.053 | 0.103 | 0.200 | 0.302 | 0.356 | 0.442 |
| 2 | 0.015 | 0.049 | 0.107 | 0.211 | 0.297 | 0.358 | 0.445 |
| 3 | 0.015 | 0.051 | 0.115 | 0.218 | 0.294 | 0.356 | 0.443 |
| 4 | 0.014 | 0.048 | 0.111 | 0.211 | 0.294 | 0.363 | 0.445 |
| 5 | 0.015 | 0.048 | 0.109 | 0.212 | 0.297 | 0.360 | 0.443 |
| 6 | 0.015 | 0.050 | 0.114 | 0.205 | 0.301 | 0.361 | 0.446 |
| 7 | 0.014 | 0.051 | 0.106 | 0.211 | 0.302 | 0.358 | 0.449 |
| 8 | 0.014 | 0.051 | 0.116 | 0.207 | 0.302 | 0.359 | 0.442 |
| 9 | 0.014 | 0.053 | 0.115 | 0.212 | 0.293 | 0.358 | 0.448 |
| 10 | 0.015 | 0.052 | 0.109 | 0.209 | 0.300 | 0.362 | 0.443 |
| 11 | 0.014 | 0.050 | 0.105 | 0.203 | 0.298 | 0.361 | 0.441 |
| 均值 | 0.014 | 0.051 | 0.110 | 0.209 | 0.298 | 0.359 | 0.444 |
| 3、紫金矿业集团股份有限公司（一验单位） | 1 | 0.015 | 0.037 | 0.123 | 0.222 | 0.302 | 0.388 | 0.433 |
| 2 | 0.015 | 0.035 | 0.127 | 0.230 | 0.311 | 0.375 | 0.422 |
| 3 | 0.014 | 0.035 | 0.124 | 0.222 | 0.305 | 0.385 | 0.426 |
| 4 | 0.015 | 0.037 | 0.124 | 0.224 | 0.303 | 0.392 | 0.428 |
| 5 | 0.015 | 0.033 | 0.120 | 0.229 | 0.318 | 0.380 | 0.434 |
| 6 | 0.015 | 0.037 | 0.121 | 0.234 | 0.300 | 0.385 | 0.430 |
| 7 | 0.015 | 0.037 | 0.120 | 0.224 | 0.305 | 0.388 | 0.441 |
| 8 | 0.015 | 0.034 | 0.121 | 0.233 | 0.312 | 0.393 | 0.421 |
| 9 | 0.015 | 0.035 | 0.120 | 0.238 | 0.300 | 0.376 | 0.420 |
| 10 | 0.015 | 0.036 | 0.119 | 0.230 | 0.302 | 0.377 | 0.430 |
| 11 | 0.015 | 0.035 | 0.119 | 0.229 | 0.312 | 0.381 | 0.433 |
| 均值 | 0.015 | 0.036 | 0.122 | 0.229 | 0.306 | 0.384 | 0.429 |
| 4、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂（一验单位） | 1 | 0.014 | 0.037 | 0.107 | 0.206 | 0.290 | 0.360 | 0.434 |
| 2 | 0.016 | 0.039 | 0.118 | 0.210 | 0.308 | 0.378 | 0.440 |
| 3 | 0.015 | 0.037 | 0.116 | 0.219 | 0.298 | 0.388 | 0.424 |
| 4 | 0.015 | 0.038 | 0.115 | 0.214 | 0.295 | 0.369 | 0.429 |
| 5 | 0.016 | 0.039 | 0.113 | 0.209 | 0.304 | 0.387 | 0.435 |
| 6 | 0.016 | 0.038 | 0.120 | 0.222 | 0.301 | 0.382 | 0.439 |
| 7 | 0.016 | 0.038 | 0.111 | 0.211 | 0.292 | 0.385 | 0.427 |
| 8 | 0.016 | 0.038 | 0.120 | 0.215 | 0.305 | 0.375 | 0.422 |
| 9 | 0.015 | 0.039 | 0.118 | 0.220 | 0.296 | 0.372 | 0.432 |
| 10 | 0.016 | 0.038 | 0.119 | 0.214 | 0.299 | 0.381 | 0.433 |
| 11 | 0.016 | 0.038 | 0.107 | 0.209 | 0.307 | 0.379 | 0.438 |
| 均值 | 0.016 | 0.038 | 0.115 | 0.214 | 0.300 | 0.378 | 0.432 |
| 5、山东中金岭南铜业有限责任公司（一验单位） | 1 | 0.017 | 0.053 | 0.121 | 0.211 | 0.315 | 0.396 | 0.402 |
| 2 | 0.017 | 0.049 | 0.114 | 0.200 | 0.293 | 0.375 | 0.396 |
| 3 | 0.017 | 0.052 | 0.117 | 0.209 | 0.290 | 0.373 | 0.398 |
| 4 | 0.016 | 0.053 | 0.120 | 0.217 | 0.307 | 0.382 | 0.381 |
| 5 | 0.017 | 0.051 | 0.118 | 0.206 | 0.311 | 0.363 | 0.412 |
| 6 | 0.015 | 0.049 | 0.117 | 0.213 | 0.298 | 0.379 | 0.409 |
| 7 | 0.017 | 0.053 | 0.119 | 0.211 | 0.304 | 0.369 | 0.407 |
| 8 | 0.017 | 0.052 | 0.121 | 0.209 | 0.303 | 0.384 | 0.407 |
| 9 | 0.015 | 0.050 | 0.117 | 0.213 | 0.305 | 0.379 | 0.410 |
| 10 | 0.015 | 0.049 | 0.119 | 0.212 | 0.307 | 0.383 | 0.403 |
| 11 | 0.017 | 0.053 | 0.119 | 0.211 | 0.297 | 0.371 | 0.400 |
| 均值 | 0.016 | 0.051 | 0.118 | 0.210 | 0.303 | 0.378 | 0.402 |
| 6、昆明冶金研究院有限公司（一验单位） | 1 | 0.015 | 0.029 | 0.116 | 0.215 | 0.295 | 0.378 | 0.428 |
| 2 | 0.016 | 0.029 | 0.118 | 0.218 | 0.298 | 0.388 | 0.433 |
| 3 | 0.015 | 0.030 | 0.121 | 0.220 | 0.303 | 0.386 | 0.437 |
| 4 | 0.016 | 0.030 | 0.115 | 0.215 | 0.312 | 0.377 | 0.441 |
| 5 | 0.015 | 0.030 | 0.123 | 0.213 | 0.308 | 0.377 | 0.435 |
| 6 | 0.015 | 0.029 | 0.128 | 0.214 | 0.305 | 0.380 | 0.429 |
| 7 | 0.016 | 0.030 | 0.122 | 0.222 | 0.296 | 0.381 | 0.439 |
| 8 | 0.016 | 0.029 | 0.126 | 0.220 | 0.295 | 0.379 | 0.444 |
| 9 | 0.015 | 0.030 | 0.118 | 0.215 | 0.302 | 0.375 | 0.441 |
| 10 | 0.015 | 0.030 | 0.117 | 0.221 | 0.311 | 0.383 | 0.442 |
| 11 | 0.016 | 0.030 | 0.119 | 0.214 | 0.306 | 0.380 | 0.433 |
| 均值 | 0.015 | 0.030 | 0.120 | 0.217 | 0.303 | 0.380 | 0.437 |
| 7、铜陵有色金属集团控股有限公司（一验单位） | 1 | 0.015 | 0.059 | 0.12 | 0.22 | 0.29 | 0.38 | 0.42 |
| 2 | 0.016 | 0.057 | 0.11 | 0.22 | 0.29 | 0.36 | 0.42 |
| 3 | 0.017 | 0.058 | 0.12 | 0.21 | 0.30 | 0.37 | 0.42 |
| 4 | 0.018 | 0.060 | 0.12 | 0.21 | 0.31 | 0.36 | 0.43 |
| 5 | 0.016 | 0.055 | 0.12 | 0.20 | 0.30 | 0.36 | 0.42 |
| 6 | 0.014 | 0.054 | 0.13 | 0.22 | 0.31 | 0.37 | 0.44 |
| 7 | 0.017 | 0.055 | 0.12 | 0.22 | 0.31 | 0.36 | 0.43 |
| 8 | 0.015 | 0.056 | 0.12 | 0.21 | 0.30 | 0.37 | 0.43 |
| 9 | 0.016 | 0.054 | 0.11 | 0.21 | 0.29 | 0.36 | 0.41 |
| 10 | 0.015 | 0.053 | 0.12 | 0.21 | 0.31 | 0.36 | 0.42 |
| 11 | 0.016 | 0.057 | 0.11 | 0.23 | 0.32 | 0.36 | 0.41 |
| 均值 | 0.016 | 0.056 | 0.118 | 0.215 | 0.303 | 0.365 | 0.423 |
| 8、中国检验认证集团广西有限公司（二验单位） | 1 | 0.014 | 0.048 | 0.107 | 0.203 | 0.297 | 0.372 | 0.421 |
| 2 | 0.015 | 0.047 | 0.116 | 0.215 | 0.289 | 0.364 | 0.415 |
| 3 | 0.015 | 0.049 | 0.113 | 0.214 | 0.289 | 0.368 | 0.409 |
| 4 | 0.016 | 0.052 | 0.108 | 0.206 | 0.291 | 0.365 | 0.411 |
| 5 | 0.016 | 0.051 | 0.109 | 0.199 | 0.288 | 0.374 | 0.413 |
| 6 | 0.015 | 0.049 | 0.106 | 0.203 | 0.293 | 0.372 | 0.422 |
| 7 | 0.017 | 0.053 | 0.112 | 0.211 | 0.295 | 0.368 | 0.416 |
| 8 | 0.014 | 0.056 | 0.115 | 0.201 | 0.289 | 0.371 | 0.414 |
| 9 | 0.015 | 0.052 | 0.113 | 0.198 | 0.296 | 0.369 | 0.423 |
| 10 | 0.016 | 0.051 | 0.115 | 0.211 | 0.294 | 0.375 | 0.415 |
| 11 | 0.015 | 0.049 | 0.112 | 0.202 | 0.299 | 0.368 | 0.418 |
| 均值 | 0.015 | 0.051 | 0.111 | 0.206 | 0.293 | 0.370 | 0.416 |
| 9、山东恒邦冶炼股份有限公司（二验单位） | 1 | 0.02 | 0.05 | 0.11 | 0.18 | 0.27 | 0.33 | 0.40 |
| 2 | 0.02 | 0.05 | 0.11 | 0.19 | 0.26 | 0.32 | 0.40 |
| 3 | 0.02 | 0.05 | 0.11 | 0.18 | 0.26 | 0.34 | 0.40 |
| 4 | 0.02 | 0.05 | 0.11 | 0.20 | 0.29 | 0.35 | 0.42 |
| 5 | 0.02 | 0.05 | 0.11 | 0.18 | 0.27 | 0.34 | 0.39 |
| 6 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.21 | 0.28 | 0.33 | 0.41 |
| 7 | 0.03 | 0.05 | 0.12 | 0.20 | 0.29 | 0.33 | 0.42 |
| 8 | 0.02 | 0.05 | 0.11 | 0.19 | 0.27 | 0.33 | 0.41 |
| 9 | 0.03 | 0.06 | 0.13 | 0.18 | 0.26 | 0.35 | 0.40 |
| 10 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.21 | 0.28 | 0.32 | 0.42 |
| 11 | 0.02 | 0.05 | 0.11 | 0.19 | 0.25 | 0.33 | 0.41 |
| 均值 | 0.022 | 0.051 | 0.111 | 0.192 | 0.271 | 0.334 | 0.407 |
| 10、云南华联锌铟股份有限公司（二验单位） | 1 | 0.015 | 0.059 | 0.12 | 0.20 | 0.29 | 0.37 | 0.41 |
| 2 | 0.015 | 0.055 | 0.11 | 0.19 | 0.29 | 0.35 | 0.40 |
| 3 | 0.016 | 0.056 | 0.11 | 0.20 | 0.30 | 0.36 | 0.42 |
| 4 | 0.015 | 0.057 | 0.11 | 0.20 | 0.29 | 0.36 | 0.42 |
| 5 | 0.016 | 0.056 | 0.12 | 0.21 | 0.29 | 0.35 | 0.40 |
| 6 | 0.015 | 0.057 | 0.12 | 0.19 | 0.29 | 0.37 | 0.42 |
| 7 | 0.015 | 0.056 | 0.11 | 0.20 | 0.29 | 0.36 | 0.41 |
| 8 | 0.015 | 0.058 | 0.11 | 0.19 | 0.28 | 0.37 | 0.42 |
| 9 | 0.016 | 0.057 | 0.12 | 0.21 | 0.29 | 0.36 | 0.42 |
| 10 | 0.016 | 0.056 | 0.11 | 0.21 | 0.28 | 0.36 | 0.41 |
| 11 | 0.015 | 0.057 | 0.11 | 0.20 | 0.29 | 0.35 | 0.43 |
| 均值 | 0.015 | 0.057 | 0.114 | 0.200 | 0.289 | 0.360 | 0.415 |

**2）**单元平均值的计算

由上表的数据，计算单元平均值见表42：

表42 方法二单元平均值数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法的单元平均值 | | | | | | |
| w/% | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | 0.015 | 0.052 | 0.116 | 0.215 | 0.308 | 0.380 | 0.445 |
| 2 | 0.014 | 0.051 | 0.110 | 0.209 | 0.298 | 0.359 | 0.444 |
| 3 | 0.015 | 0.036 | 0.122 | 0.229 | 0.306 | 0.384 | 0.429 |
| 4 | 0.016 | 0.038 | 0.115 | 0.214 | 0.300 | 0.378 | 0.432 |
| 5 | 0.016 | 0.051 | 0.118 | 0.210 | 0.303 | 0.378 | 0.402 |
| 6 | 0.015 | 0.030 | 0.120 | 0.217 | 0.303 | 0.380 | 0.437 |
| 7 | 0.016 | 0.056 | 0.118 | 0.215 | 0.303 | 0.365 | 0.423 |
| 8 | 0.015 | 0.051 | 0.111 | 0.206 | 0.293 | 0.370 | 0.416 |
| 9 | 0.022 | 0.051 | 0.111 | 0.192 | 0.271 | 0.334 | 0.407 |
| 10 | 0.015 | 0.057 | 0.114 | 0.200 | 0.289 | 0.360 | 0.415 |
| 总平均值 | 0.016 | 0.047 | 0.116 | 0.211 | 0.297 | 0.369 | 0.425 |

**3）**单元离散度的计算

3.1一致性和离群值的检查

对各实验室提供的数据进行曼德尔h-k检验，检验结果分别见表43、表44。

表43曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法的单元离散度（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 | 水平7 |
| 1 | -0.360 | 0.549 | 0.197 | 0.477 | 0.964 | 0.764 | 1.358 |
| 2 | -0.771 | 0.358 | -1.391 | -0.161 | 0.085 | -0.617 | 1.299 |
| 3 | -0.533 | -1.249 | 1.492 | 1.801 | 0.831 | 0.986 | 0.259 |
| 4 | -0.247 | -0.985 | -0.161 | 0.296 | 0.206 | 0.602 | 0.472 |
| 5 | 0.160 | 0.441 | 0.688 | -0.040 | 0.498 | 0.590 | -1.520 |
| 6 | -0.273 | -1.884 | 1.157 | 0.640 | 0.506 | 0.770 | 0.769 |
| 7 | -0.057 | 0.969 | 0.643 | 0.396 | 0.498 | -0.273 | -0.154 |
| 8 | -0.360 | 0.373 | -1.009 | -0.484 | -0.418 | 0.063 | -0.597 |
| 9 | 2.757 | 0.402 | -1.143 | -1.871 | -2.417 | -2.313 | -1.186 |
| 10 | -0.316 | 1.027 | -0.473 | -1.055 | -0.751 | -0.573 | -0.700 |
| h临界值：p=10，显著性水平为1%时h=2.18，显著性水平为5%时，h=1.80 | | | | | | | |

结果表明：实验室3的水平4，实验室6的水平2，实验室9的水平4的数据为歧离值，数据保留。实验室9水平1、水平5和水平6的数据为离群值，数据剔除。

表44曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法的单元离散度（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 | 水平7 |
| 1 | 0.324 | 0.625 | 0.670 | 0.445 | 0.432 | 0.488 | 1.103 |
| 2 | 0.243 | 0.904 | 0.948 | 0.783 | 0.456 | 0.365 | 0.319 |
| 3 | 0.209 | 0.775 | 0.537 | 0.805 | 0.841 | 0.942 | 0.864 |
| 4 | 0.507 | 0.348 | 1.019 | 0.794 | 0.850 | 1.257 | 0.814 |
| 5 | 0.641 | 0.983 | 0.436 | 0.678 | 1.070 | 1.331 | 1.181 |
| 6 | 0.362 | 0.286 | 0.876 | 0.504 | 0.877 | 0.592 | 0.728 |
| 7 | 0.787 | 1.261 | 1.274 | 1.270 | 1.425 | 1.029 | 1.226 |
| 8 | 0.627 | 1.460 | 0.728 | 0.937 | 0.532 | 0.524 | 0.610 |
| 9 | 2.803 | 1.706 | 1.755 | 1.808 | 1.836 | 1.537 | 1.367 |
| 10 | 0.350 | 0.625 | 1.066 | 1.199 | 0.761 | 1.159 | 1.266 |
| k临界值：p=10，n=11，显著性水平为1%时k=1.50，显著性水平为5%时，k=1.35 | | | | | | | |

结果表明：实验室7的水平5、实验室8的水平2、实验室9的水平7，为歧离值，数据保留；实验室9的水平1、水平2、水平3、水平4、水平5、水平6的数据为离群值，剔除离群值。

**4）**柯克伦检

一致性检验剔除离群值后，方法3 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法标准差的统计如表45。

表45二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法标准差的统计

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法的标准差 | | | | | | |
| w/% | | | | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| 1 | 0.0004671 | 0.001104 | 0.003171 | 0.002873 | 0.003060 | 0.003259 | 0.008140 |
| 2 | 0.0003506 | 0.001597 | 0.004489 | 0.005059 | 0.003228 | 0.002436 | 0.002355 |
| 3 | 0.0003015 | 0.001368 | 0.002541 | 0.005201 | 0.005954 | 0.006297 | 0.006379 |
| 4 | 0.0007314 | 0.000615 | 0.004826 | 0.005126 | 0.006023 | 0.008400 | 0.006008 |
| 5 | 0.0009244 | 0.001737 | 0.002063 | 0.004378 | 0.007577 | 0.008891 | 0.008719 |
| 6 | 0.0005222 | 0.000505 | 0.004149 | 0.003256 | 0.006210 | 0.003957 | 0.005373 |
| 7 | 0.0011362 | 0.002228 | 0.006030 | 0.008202 | 0.010090 | 0.006876 | 0.009045 |
| 8 | 0.0009045 | 0.002580 | 0.003446 | 0.006051 | 0.003771 | 0.003501 | 0.004505 |
| 9 |  |  |  |  |  |  | 0.010090 |
| 10 | 0.0005045 | 0.001104 | 0.005045 | 0.007746 | 0.005394 | 0.007746 | 0.009342 |

根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值对n=11，P=10，柯克伦检验临界值表中并未给出，采用n=6，p=10，科克伦检验1%临界值为0.357，5%临界值为0.303。详见表46。

表46柯克伦检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| smax | P7，0.0011 | P8，0.0026 | P7，0.0060 | P7，0.0082 | P7，0.0101 | P5，0.0089 | P7，0.0090 |
| ∑s2 | 0.0000045 | 0.0000221 | 0.0001551 | 0.0002808 | 0.0003326 | 0.0003410 | 0.0005447 |
| 统计量C | 0.290 | 0.301 | 0.234 | 0.240 | 0.306 | 0.232 | 0.150 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | Y | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

柯克伦检验结果表明，有一个歧离值，没有离群值，所有数据参与后续计算。

**5）**格拉布斯检验

将格拉布斯检验应用于单元平均值，当p=10时，格拉布斯单个值上1%临界值为2.482，单个值上5%临界值为2.290。详见表47。

表47 格拉布斯检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 均值平均值 | 0.015 | 0.047 | 0.116 | 0.213 | 0.300 | 0.373 | 0.425 |
| 均值标准差 | 0.000554 | 0.009770 | 0.003954 | 0.008015 | 0.006116 | 0.009365 | 0.014973 |
| 最大均值 | P5，0.0164 | P10，0.0567 | P3，0.1216 | P3，0.2286 | P1，0.3078 | P3，0.3836 | P1，0.4454 |
| 最小均值 | P2，0.0144 | P6，0.0269 | P2，0.1099 | P10，0.2000 | P10，0.2891 | P10，0.3600 | P5，0.4023 |
| Gmax | 1.7661 | 1.0210 | 1.4052 | 1.9931 | 1.2412 | 1.1802 | 1.3581 |
| Gmin | -1.7606 | -1.7519 | -1.5628 | -1.5799 | -1.8209 | -1.3437 | -1.1860 |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | N | N | N | N |

格拉布斯检验的结果表明：所有数据不是歧离值也不是离群值。所有数据参与后续计算。

**6）**重复性及再现性

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表48。

表48 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **统计量** | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 |
| **总平均值** | 0.0154 | 0.0468 | 0.116 | 0.213 | 0.300 | 0.373 | 0.425 |
| **Sr2** | 0.0000000 | 0.0000002 | 0.0000017 | 0.0000031 | 0.0000037 | 0.0000038 | 0.0000054 |
| **SL2** | 0.0000000 | 0.0000077 | 0.0000011 | 0.0000049 | 0.0000027 | 0.0000067 | 0.0000178 |
| **SR2** | 0.0000001 | 0.0000079 | 0.0000028 | 0.0000080 | 0.0000064 | 0.0000105 | 0.0000232 |
| **Sr** | 0.0002 | 0.0005 | 0.0013 | 0.0018 | 0.0019 | 0.0019 | 0.0023 |
| **SR** | 0.0003 | 0.0028 | 0.0017 | 0.0028 | 0.0025 | 0.0032 | 0.0048 |
| **r** | 0.0006 | 0.0014 | 0.0037 | 0.0049 | 0.0054 | 0.0055 | 0.0065 |
| **R** | 0.0007 | 0.0079 | 0.0047 | 0.0079 | 0.0071 | 0.0091 | 0.0135 |

**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。

## 标准预期达到的经济、社会和环境效益等情况

**5.1 标准编写的目的和意义**

标准符合我国目前法律、法规的规定，在修订时，考察了国内大型铜冶炼企业，进行了广泛的意见征求，了解了对原标准的执行情况，同时也考察了企业目前工艺沿革，技术进步以及化验、检测的发展应用状况，修订时查新引用了新的技术标准，本方法目前行业的技术设备水平、管理现在相适应，符合现实需要，具备可操作性、可行性、全面性。标准内容能够满足当前和未来相当长时间内技术和产业发展的需要。

**5.2 标准预期的作用和效益**

铜精矿和铜渣精矿同为铜冶炼原料，性质相近，却执行两个不同标准，可整合成一个标准，简化标准体系。原铜精矿标准砷、铋量的测定为一个标号，锑量的测定为一个标号，砷、铋和锑为同一主族元素，采用的分析方法相同，可以合并为同一个标号。整合铜精矿和铜渣精矿后，扩展了适用范围，统一了溶样方法和再现性的数值，对贸易结算和指导生产具有重要的现实性和必要性，具有很好的社会效益。

标准颁布实施后，将有利于国内外铜精矿和铜渣精矿贸易的需求，能更好的适应国内外不同产地的铜精矿和铜渣精矿中砷、锑、铋的测定，对铜精矿和铜渣精矿中砷、锑、铋的测定提供了准确的科学依据，便于贸易交易中采用统一的分析方法，有利于减少因检测方法差异造成的商业纠纷，具有很好的经济效益。

## 采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

## 七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于铜精矿化学分析方法标准，领域内没有强制性国家标准。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

## 八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

## 九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

## 十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向铜精矿研发、生产、销售、使用、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

本标准建议发布六个月后实施。

## 十一、废止现行有关标准的建议

本文件实施后GB/T 3884.9-2012 《铜精矿化学分析方法第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》、GB/T 3884.10-2012 《铜精矿化学分析方法第10部分锑量的测定氢化物发生原子荧光光谱法》废止。

## 十二、其它应予说明的事项

本标准整合了铜精矿和铜渣精矿中砷、锑、铋含量的测定方法。本标准在修订过程中，调研了国内多家选矿、冶炼企业，标准技术先进，具有充分的可操作性、适用性，完全能够满足国内外用户、市场的需求。本标准为铜精矿和铜渣精矿中砷、锑、铋含量的测定提供依据，有利于企业提高对铜精矿和铜渣精矿的综合利用，实现资源循环利用及有价金属材料生产。

本项目在GB/T 3884.9-2012 《铜精矿化学分析方法第9部分：砷和铋量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》的基础上进行修订，并入了GB/T 3884.10-2012 《铜精矿化学分析方法第10部分锑量的测定氢化物发生原子荧光光谱法》的内容。标准名称修改为《铜精矿化学分析方法第9部分：砷、铋、锑量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法、溴酸钾滴定法和二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》。

编制组

2024年9月