**铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法**

**第5部分：磷含量的测定**

**钼蓝分光光度法**

**编制说明**

**（送审稿）**

**铜陵有色金属集团股份有限公司**

**2024年11月**

一、工作简况

1.1任务来源

根据工信部《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2023〕291号），确定了《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》修订项目由全国有色标准化技术委员会归口，制定工作由铜陵有色金属集团股份有限公司负责，计划编号：（工信厅科函〔2023〕291号2023-1539T-YS），项目周期为16个月，项目计划完成时间为2024。

1.2制定背景

铜铅锌矿产资源是我国重要的战略性矿产资源之一，直接关系到国防、经济、人民生活以及社会经济可持续性发展的安全。我国铜铅锌矿产资源比较丰富，分布广泛又相对集中。由于它们都有共同的成矿物质来源和非常相似的地球化学行为，除了有相似的外电子结构，原生矿床中铜铅锌共生关系极为密切，而且都有很强的亲疏性。铜铅锌多金属矿石中，矿物的组成比较复杂，嵌布状态也呈多样性。磷是铜、铅、锌原矿和尾矿中可能存在的杂质之一，磷含量的测定对于评估铜、铅、锌原矿和尾矿的品质和确定冶炼工艺具有重要意义。目前，常用的磷含量测定方法包括磷钼杂多酸-结晶紫光光度法、钼蓝分光光度法等。这些方法基于磷与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸，然后通过不同的化学反应和光谱测量技术来测定磷的含量。

1.3主要参加单位和工作成员所作的工作

本标准起草单位包括：铜陵有色金属集团股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、国标（北京）检验认证有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、紫金铜业有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、江西铜信检验检测有限公司、广东省科学院工业分析检测中心。

本标准负责起草单位——铜陵有色金属集团股份有限公司，在标准编制过程中积极收集相关的国内外标准和文献，根据日常积累的经验和实际试验，确立了试验方案，编制了试验报告和标准文本，并发给参与标准一验、二验单位进行验证。

北矿检测技术股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、紫金矿业集团股份有限公司等5家单位对试验报告中的条件实验进行了验证，提供了精密度数据，提出了修改意见。

国标（北京）检验认证有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、紫金铜业有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、江西铜信检验检测有限公司、广东省科学院工业分析检测中心等6家提供了精密度数据，并对标准文稿等提出了修改意见。

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 本标准主要起草人及工作职责

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 人员 | 分工 |
| 1 | 铜陵有色金属集团股份有限公司 |  | 负责调研、协调及全过程标准研制、起草、试验、编制工作 |
| 2 | 北矿检测技术股份有限公司 | 郝俊 方迪 | 参与标准起草、资料收集、条件试验验证，提供精密度数据 |
| 3 | 昆明冶金研究院有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、条件试验验证，提供精密度数据 |
| 4 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 | 易旭红、李萍 | 参与标准起草、资料收集、条件试验验证，提供精密度数据 |
| 5 | 紫金矿业集团股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、条件试验验证，提供精密度数据 |
| 6 | 国标（北京）检验认证有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供精密度数据 |
| 7 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 郑弦 | 参与标准起草、资料收集，提供精密度数据 |
| 8 | 紫金铜业有限公司 | 程宝香、傅晓琴 | 参与标准起草、资料收集，提供精密度数据 |
| 9 | 江西铜业铅锌金属有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集，提供精密度数据 |
| 10 | 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 |  | 参与标准起草、资料收集，提供精密度数据 |
| 11 | 江西铜信检验检测有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集，提供精密度数据 |
| 12 | 广东省科学院工业分析检测中心 | 蒋佳洁、黄葡英 | 参与标准起草、资料收集，提供精密度数据 |

1.4 起草过程

1.4.1预研阶段

2023年12月-2024年3月，起草单位对《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》标准，以电话和书面问卷进行了全面调研，收集了修改意见，确定了初步方案，并进行了相关试验，确定试验方案准确度高，精密度好。

1.4.2标准立项

2023年10月，铜陵有色金属集团控股有限公司提交了《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》行业标准项目建议书、标准草案及标准立项报告等材料。2023年11月17日，国家标准化管理委员会下达了《国家标准化管理委员会关于下达2023年第四批有色金属行业标准项目计划的通知》-国标委发〔2023〕291号，其中《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》由铜陵有色金属集团控股有限公司负责起草，项目计划编号为2023-1539T-YS，项目周期16个月，项目计划完成年限2025年4月。

1.4.3起草阶段

2023年8月~9月，大冶有色设计研究院有限公司、北矿检测技术股份有限公司等单位提供了多个铜、铅、锌原矿和尾矿样品，铜陵有色金属集团控股有限公司从中选择了8个水平的梯度样品。

2023年10月~2024年6月，铜陵有色金属集团控股有限公司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。开展了试验工作，包括样品溶解试验、共存元素干扰、波长选择试验、工作曲线的配置、精密度试验、准确度试验等的研究，形成了《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》试验报告、标准文本讨论稿。

2024年7月，铜陵有色金属集团控股有限公司将试验报告、标准文本讨论稿和样品同时分发给各验证单位，各单位开展了验证工作。

2024年9月，铜陵有色金属集团控股有限公司将验证单位返回的数据、验证报告进行收集整理、汇总和统计，并根据各验证单位反馈情况，优化了试验，确定了最终试验报告和标准文本。

2024年9月24日至27日，全国有色金属标准化技术委员会将在广西柳州召开《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》预审会。会议对标准预审稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并安排了标准研究的后续工作。

北矿检测技术股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、国标（北京）检验认证有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、紫金铜业有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、江西铜信检验检测有限公司、广东省科学院工业分析检测中心等多家企事业单位40多名专家代表参加了会议，与会代表在对标准预审稿内容进行认真细致地评审，主要会上提出了以下意见和建议：

（1）标准文本之8.4.1.1中“加入10 mL 氢氟酸（5.2）和5 mL 高氯酸（5.5）继续加热蒸发至近干”，建议减少酸用量。不采纳（不采纳，经过样品普查，在样品中加入高纯二氧化硅颗粒（样品硅含量达到50%），发现降低氢氟酸和高氯酸的用量并不能使使二氧化硅完全挥发走。）

（2）标准文本之8.4.1.1中优化除砷步骤。采纳。

（3）标准文本之8.4.2.1中“在不断摇动下依次加入5 mL 抗坏血酸溶液、2 mL 硫代硫酸钠”，建议增加硫代硫酸钠用量。不采纳（优化除砷步骤，不需再增加硫代硫酸钠用量）

标准编制组根据与会专家意见，对标准进行了修改和完善，形成了标准《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》征求意见稿。

1.4.4征求意见阶段

编制组通过发送和函送、电话、微信等形式对《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》征求意见稿征询意见。共发征求意见函11份，回函的单位11份，回函有意见或建议的单位6份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

编制组根据意见，对标准进行修改和完善，形成了标准《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法（送审稿）》及《送审稿编制说明》。

1.4.5审查阶段

1. 技术专家审查

202年X月XX～XX日在XX省XX市，由全国有色金属标准化技术委员会主持，召开了《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》标准审定会，共有X个单位的X名专家参加了会议。

与会专家对《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》标准的送审稿进行了认真审定，提出了X条修改意见，编制小组会后按照专家的修改意见进行了修改，完善了《送审稿》及《送审稿编制说明》。

1. 委员审查

20XX年XX月XX日，全国有色金属标准化技术委员会在XX省XX市召开了全体委员会议。全国有色金属标准化技术委员会重金属分技术委员会（SAC/TC243/SC2）全体委员共计66名，实际参与投票工作XX名。会议经过认真的讨论，对《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法》标准制修订程序、征求意见的过程以及技术内容的确定等多方面进行了仔细审查。与会XX名委员全体投票通过，同意该标准《送审稿》及和《送审稿编制说明》通过审查，无修改意见，表决通过率为100%。形成标准《报批稿》及《报批稿编制说明》。

1.4.6 委员电子投票阶段

20XX年X月X日至20XX年X月XX日，由全国有色重金属标准化分技术委员会在全国专业标准化技术委员会工作平台发起了本标准《报批稿》及《报批稿编制说明》委员投票，该委员会有委员66人，XX人投赞成票，不赞成为X和弃权票为X，投赞成票率为XX%。

1.4.7报批阶段

于2025年X月底最终形成《报批稿》和《报批稿编制说明》上报国标委。

二、编制原则

2.1 符合性

本标准严格按照GB/T1.1-2020 《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/T20001.4-2015《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/T6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的规定进行数理统计分析。

2.2 适用性

本标准根据国内铜铅锌原矿和尾矿行业的实际情况，综合考虑生产、贸易各方需求，确定测定方法及测定范围。采用操作简便、精密度高、准确度好、在行业内应用普及的分析方法，能很好的满足行业对铜、铅、锌原矿和尾矿中磷含量的测定要求，提高了本标准的可操作性和适用性。

2.3 先进性

本标准的技术水平不低于当前国内先进水平。

三、标准主要技术内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

**3.1波长的选择**

移取5.00 mL 磷标准溶液即50 ug 磷，以下按标准文本2.5.5.1进行，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，在不同波长处测定其吸光度，试验结果见表2。

表2 不同波长下的吸光度（n=3）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长nm | 600 | 620 | 640 | 660 | 680 | 700 |
| 吸光度A | 0.315 | 0.322 | 0.379 | 0.420 | 0.486 | 0.507 |
| 波长nm | 720 | 740 | 760 | 780 | 800 | 820 |
| 吸光度A | 0.504 | 0.483 | 0.454 | 0.420 | 0.382 | 0.355 |

由表2可看出，当测定波长为在680～740 nm 处，吸光度较高，在700 nm 时，磷钼蓝络合物有峰值吸收。因此，本试验选取测定波长为700 nm。

**3.2 还原剂的选择及用量试验**

还原磷钼蓝的还原剂有抗坏血酸、氯化亚锡等，由于抗坏血酸还原的磷钼蓝比氯化亚锡还原稳定性好，故本试验选用抗坏血酸。移取5.00 mL 磷标准溶液即50 ug 磷，加入不同体积的抗坏血酸溶液，以下按标准文本2.5.5.1进行，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，测定其吸光度，试验结果见表3

表3 抗坏血酸溶液用量（n=3）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 抗坏血酸用量mL | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 50ug磷吸光度（A） | 0.509 | 0.508 | 0.506 | 0.510 |

由表3可以看出，当抗坏血酸溶液的用量在3 mL～10 mL时，对磷的测定结果没有影响，本试验选择抗坏血酸溶液的用量为5 mL。

**3.3掩蔽剂用量试验**

本试验选用硫代硫酸钠做掩蔽剂。移取5.00 mL 磷标准溶液即50 ug 磷，加入0.5 mg砷（假设样品磷含量＜0.05 %，移取试液体积占总体积1/4，即折合成试样含砷量1 %），加入不同体积的硫代硫酸钠溶液，以下按2.5.5.1进行，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，测定其吸光度，试验结果见表4。

表4 掩蔽剂用量试验（n=3）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 掩蔽剂用量/mL | 0 | 0.5 | 1 | 2 | 3 |
| 50ug磷吸光度（A） | 深蓝 | 0.820 | 0.582 | 0.508 | 0.507 |

由表4可以看出：当硫代硫酸钠溶液用量为2 mL 时，能完全掩蔽0.5 mg砷，本试验选择硫代硫酸钠溶液的用量为2 mL。（由于硫酸硫酸钠量大的时候，试液比色容易出现浑浊，我们未继续增大硫代硫酸钠的量来增加掩蔽砷的量。）

**3.4酸度试验**

移取5.00 mL 磷标准溶液（2.2.18）即50 ug磷，加入不同体积的硫酸（2.2.11）调节酸度，以下按2.5.5.1进行，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，测定其吸光度，试验结果见表5。

表5 不同酸度对吸光度影响（n=3）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫酸量（mL） | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 |
| 50ug磷吸光度（A） | 0.585 | 0.540 | 0.527 | 0.517 | 0.516 | 0.511 | 0.502 | 0.289 |

由表5可看出，钼蓝分光光度法测磷受样液中酸度的影响较大，酸度越大，测得的磷量就越低，当加入的硫酸（2.2.11）量为5 mL～7 mL时，对磷量的测定没有影响，本试验选择硫酸加入量为5 mL。

**3.5 钼酸铵用量试验**

移取5.00 mL 磷标准溶液（2.2.18）即50 ug 磷，加入不同体积的钼酸铵溶液（2.2.16），以下按2.5.5.1进行，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，测定其吸光度，试验结果见表4。

表6 钼酸铵用量（n=3）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钼酸铵用量（mL） | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 50ug磷吸光度（A） | 0.476 | 0.509 | 0.507 | 0.510 | 0.512 |

由表6可以看出，当钼酸铵溶液的用量在4-7 ml 对磷的测定没有影响，本试验选择钼酸铵溶液加入量为5 mL。

**3.6显色时间及稳定性试验**

 由于磷钼蓝在室温下显色较慢，一般需加热，本试验采用硝酸铋催化钼蓝反应，常温下即可进行显色反应。移取3.00 mL 磷标准溶液（2.2.18）即30 ug 磷，以下按2.5.5.1进行，分别放置不同时间，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，测定其吸光度，试验结果见表7。

表7 显色时间及稳定性（n=3）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间/min | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| 30ug磷吸光度（A） | 0.299 | 0.308 | 0.311 | 0.310 | 0.309 |
| 时间/min | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| 30ug磷吸光度/（A） | 0.309 | 0.310 | 0.308 | 0.307 | 0.306 |

由表7可见，在15 min～50 min 内测得磷量基本保持不变，因此试验选取显色时间为15 min，并在30 min内完成比色操作。

**3.7试剂加入顺序对砷的掩蔽效果试验**

移取5.00 mL 磷标准溶液（2.2.18）即50 ug磷，按照表8进行试剂加入，定容后放置15min，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，测定其吸光度，试验结果见表8。

表8 试剂加入顺序对砷的掩蔽效果（n=3）

|  |  |
| --- | --- |
| 试剂加入顺序 | 吸光度 |
| 不加砷 | 加入0.05mg As |
| 方案一：6ml硫酸（1+8）+5ml硝酸铋溶液+2ml硫代硫酸钠溶液（放置2min）+5ml钼酸铵溶液+5ml抗坏血酸溶液 | 0.507 | 0.523 |
| 方案二：2ml硫代硫酸钠溶液（放置2min）+6ml硫酸（1+8）+5ml硝酸铋溶液（放置2min）+5ml钼酸铵溶液+5ml抗坏血酸溶液 | 0.508 | 0.525 |
| 方案三：5ml抗坏血酸溶液+2ml硫代硫酸钠溶液（放置2min）+6ml硫酸（1+8）+5ml硝酸铋溶液（放置2min）+5ml钼酸铵溶液 | 0.506 | 0.508 |

由表8可知，抗坏血酸必须加在掩蔽剂之前，不可颠倒，否则因试液中具有氧化性的金属离子对硫代硫酸钠发生氧化作用使掩蔽剂失去或降低掩蔽作用。（放置2min是为了让掩蔽剂充分掩蔽砷）

**3.8干扰试验**

3.8.1 单元素干扰

移取4.00 mL 磷标准溶液（2.2.19）于100 ml 容量瓶中，根据铜、铅、锌原矿和尾矿中元素的含量情况，取不同元素进行单元素干扰试验。加入1 mL 硫酸（2.2.10），用水稀释至刻度，混匀，用快速滤纸干过滤。移取25.00 mL 滤液于50 mL 容量瓶中，以下按2.5.4.3进行，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，测定其吸光度，结果见表9。

表9 单元素干扰试验（P：10 ug n=3）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存元素量mg | 无干扰元素 | Pb 60 | Zn 60 | Cd 1.5 | Ni 3 | Co 3 | F 3 |
| 吸光度 | 0.106 | 0.106 | 0.105 | 0.107 | 0.108 | 0.106 | 0.107 |
| 共存元素量mg | Bi 0.06 | Mo 6 | W 0.06 | Ag 0.15 | Ge 0.03 | Se 0.03 | Sn 3 |
| 吸光度 | 0.106 | 0.107 | 0.108 | 0.105 | 0.106 | 0.109 | 0.108 |
| 共存元素量mg | In 0.03 | Mn 1.5 | Mg 24 | As（＞2） | Cu（＞4） |  |  |
| 吸光度 | 0.107 | 0.108 | 0.107 | 有干扰 | 有干扰 |  |  |

由表9可以看出：As、Cu对磷的测定有影响，其它元素（表9所示的加入量）不干扰磷的测定。

3.8.2 As干扰试验

3.8.2.1移取4.00 mL 磷标准溶液（2.2.18）于100 mL 容量瓶中，加入不同砷量（如表10 所示）、1 mL 硫酸（2.2.11），用水稀释至刻度，混匀，用快速滤纸干过滤。移取25.00 mL 滤液于50 mL 容量瓶中，以下按2.5.4.3进行，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，测定其吸光度，结果见表10。

表10 元素干扰试验（P：10 ug n=3）

|  |  |
| --- | --- |
| As添加量/mg | 吸光度 |
| 0 | 0.106 | 0.105 | 0.103 |
| 1 | 0.104 | 0.107 | 0.106 |
| 2 | 0.107 | 0.105 | 0.106 |
| 4 | 0.117 | 0.120 | 0.115 |

由表10数据可见，当砷含量大于2 mg（＞1 %）时，对检测结果有影响。

3.8.2.2除As试验

选取原矿和尾矿3#按2.5.4.1~2.5.4.4进行，测定其磷含量；继续选取3#试样添加4 mg砷（即样品中砷含量大于2%），按2.5.4.1~2.5.4.4进行（增加备注中除砷试验），测定其磷含量，检测结果见表11。

表11 除砷试验检测结果（n=3）

|  |  |
| --- | --- |
| 试验 | 含量（%） |
| 原矿和尾矿3# | 0.0248 | 0.0261 | 0.0252 |
| 原矿和尾矿3#+4mg As | 0.0255 | 0.0259 | 0.0246 |

由表11数据可见，使用氢溴酸-盐酸低温加热可以挥发砷，且对样品中磷含量的测定无影响，因此当样品中砷含量＞1 % 时，本试验采用氢溴酸-盐酸低温加热挥发砷消除砷对检测结果的干扰。

3.8.3 Cu干扰试验

3.8.3.1移取4.00 mL 磷标准溶液（2.2.18）于100 mL 容量瓶中，加入不同铜量（如表12 所示）、1 mL 硫酸（2.2.11），用水稀释至刻度，混匀，用快速滤纸干过滤。移取25.00 mL 滤液于50 mL 容量瓶中，以下按2.5.4.3进行，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，测定其吸光度，结果见表12。

表 12元素干扰试验（P：10 ug n=3）

|  |  |
| --- | --- |
| Cu添加量/mg | 吸光度 |
| 0 | 0.108 | 0.106 | 0.106 |
| 2 | 0.107 | 0.108 | 0.105 |
| 4 | 0.108 | 0.109 | 0.107 |
| 8 | 0.115 | 0.117 | 0.114 |
| 16 | 0.120 | 0.123 | 0.124 |

由表12数据可见，当铜含量大于4 mg（＞2 %）时，对检测结果有影响。

3.8.3.2除Cu试验

选取原矿和尾矿6#按2.5.4.1~2.5.4.4（5.5.4.2.1）进行，测定其磷含量；继续选取原矿和尾矿6#试样添加60 mg 的Cu（即样品中铜含量大于30%），按2.5.4.1~2.5.4.4进行，测定其磷含量，检测结果见表13。

表13 除铜试验（n=3）

|  |  |
| --- | --- |
| 试验（6#） | 含量（%） |
| 原矿和尾矿6# | 0.0748 | 0.0760 | 0.0762 |
| 原矿和尾矿6#+60mg Cu | 0.0753 | 0.0759 | 0.0764 |

由表13数据可见，使用氯化铵-氨水沉淀铁、铝、镁等与基体铜分离可以消除铜的干扰，且对样品中磷含量的测定无影响，因此当样品中Cu含量＞2 % 时，本实验采用氨水络合，氢氧化物共沉淀法消除铜对检测结果的干扰。

3.8.4 共存元素干扰试验

分别移取4 mL、10 mL 磷标准溶液（2.2.19），根据铜铅锌原矿和尾矿中元素的含量情况，按表14加入共存元素进行干扰试验。按2.5.4.1~2.5.4.4进行，于分光光度计上，用1 cm 吸收皿，以水为参比，测定其吸光度，结果见表14。

表14 混合干扰实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素及加入量，mg | 磷溶液测定值，10 μg | 磷溶液测定值，25 μg |
| Pb 40、Zn 40、Cd 1、Ni 2、Co 2、F 2、Bi 0.04、Mo 4、W 0.04、Ag 0.1、Ge 0.02、Se 0.02、Sn 2、In 0.02、Mn 1、Mg 16、As 0.2、Cu 4 | 0.107 | 0.260 |
| Pb 60、Zn 60、Cd 1.5、Ni 3、Co 3、F 3、Bi 0.06、Mo 6、W 0.06、Ag 0.15、Ge 0.03、Se 0.03、Sn 3、In 0.03、Mn 1.5、Mg 24、As 0.2、Cu 4 | 0.106 | 0.258 |

表14结果显示，同时加入各种共存元素，在上述加入量时，对磷的测定无干扰。

**3.9 重复性试验**

按照2.5.4.1-2.5.4.4对不同磷含量的铜、铅、锌原矿和尾矿样品分别测定7次，结果见表15。

表15 重复性试验 单位：%（质量分数）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 原矿和尾矿1# | 原矿和尾矿2# | 原矿和尾矿3# | 原矿和尾矿4# | 原矿和尾矿5# | 原矿和尾矿6# | 原矿和尾矿7# | 原矿和尾矿8# |
| 1 | 0.0097 | 0.0153 | 0.0258 | 0.0422 | 0.0652 | 0.0752 | 0.168 | 0.216 |
| 2 | 0.0095 | 0.0155 | 0.0267 | 0.0416 | 0.0645 | 0.0747 | 0.168 | 0.213 |
| 3 | 0.0087 | 0.0160 | 0.0262 | 0.0412 | 0.0665 | 0.0741 | 0.170 | 0.214 |
| 4 | 0.0092 | 0.0145 | 0.0243 | 0.0420 | 0.0671 | 0.0750 | 0.169 | 0.213 |
| 5 | 0.0091 | 0.0157 | 0.0256 | 0.0397 | 0.0649 | 0.0748 | 0.167 | 0.216 |
| 6 | 0.0104 | 0.0155 | 0.0254 | 0.0409 | 0.0646 | 0.0753 | 0.165 | 0.209 |
| 7 | 0.0100 | 0.0146 | 0.0246 | 0.0395 | 0.0639 | 0.0768 | 0.169 | 0.211 |
| 平均值 | 0.0095 | 0.0153 | 0.0255 | 0.0410 | 0.0652 | 0.0751 | 0.168 | 0.213 |
| 标准偏差 | 0.00058 | 0.00056 | 0.00085 | 0.0011 | 0.0011 | 0.00084 | 0.0016 | 0.0025 |
| RSD% | 6.05 | 3.64 | 3.31 | 2.59 | 1.76 | 1.11 | 0.97 | 1.19 |

从表15数据可知，本试验相对标准偏差均小于7%，精密度较好。

**3.10 加标回收试验**

准确称取原矿和尾矿3#、6#样品0.2000 g（精确至0.0001 g），加入一定量磷标进行加标回收试验，按2.5.4.1-2.5.4.4操作，测定结果见表16。

表16 加标回收试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 样品含量/ug | 加入量/ug | 测定值/ug | 回收率/% |
| 原矿和尾矿3# | 51.03 | 25 | 75.98 | 99.80 |
| 76.09 | 100.24 |
| 50 | 102.05 | 103.64 |
| 101.42 | 102.78 |
| 100 | 150.78 | 99.75 |
| 152.41 | 101.38 |
| 原矿和尾矿6# | 150.26 | 75 | 223.82 | 98.08 |
| 224.97 | 97.17 |
| 150 | 302.18 | 98.61 |
| 304.01 | 102.50 |
| 300 | 447.92 | 98.89 |
| 448.30 | 99.35 |
| 结论 | 加标回收率为97.17 % ~ 103.64 %，符合要求。 |

从表16数据可知，本试验加标回收率在97.17 % ~ 103.64 %，准确度较好。

3.1精密度计算

根据《GB/T 6379.2-2004 确定标准测量方法重复性和再现性的基本方法》规定，对12家起草单位提供的精密度试验数据进行了数理统计分析，详情见本文件“十三、附件-试验数据处理及精密度计算”。重复性限和再现性限计算结果分别见表4～表9。

3.1. 1重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测试值，在表13-14给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%。重复性限（*r*）按表4-9数据采用线性内插法或外延法求得。

表17 重复性限（r）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ωP/% | 0.0097  | 0.0154  | 0.0260  | 0.0411  | 0.0660  | 0.0748  | 0.167  | 0.213  |
| r/% | 0.0012  | 0.0014  | 0.0017  | 0.0027  | 0.0037  | 0.0037  | 0.0090  | 0.0103  |

3.1.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测试值，在表4-9给出的平均值范围内， 两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%。再现性限（*R*）按表19-24数据采用线性内插法或外延法求得。

表18 再现性限（R）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ωP/% | 0.0097  | 0.0154  | 0.0260  | 0.0411  | 0.0660  | 0.0748  | 0.167  | 0.213  |
| R/% | 0.0014  | 0.0019  | 0.0042  | 0.0038  | 0.0054  | 0.0046  | 0.0153  | 0.0153  |

四、预期的经济效益、社会效益和生态效益

铜铅锌矿产资源是我国重要的战略性矿产资源之一，直接关系到国防、经济、人民生活以及社会经济可持续性发展的安全。铜铅锌多金属硫化矿的浮选分离一直是矿物加工的难点和热点。特别是随着矿产资源日趋“贫、细、杂、难”，对选矿工业技术的要求也越来越高，另外国民经济的快速发展，相关企业对高品质的矿产原料及有色金属需求量的增加，加强铜铅锌多金属难选矿产资源的高效分离与综合利用，成为缓解这一矛盾的重要途径。

我国铜铅锌矿产资源比较丰富，分布广泛又相对集中。由于它们都有共同的成矿物质来源和非常相似的地球化学行为，除了有相似的外电子结构，原生矿床中铜铅锌共生关系极为密切，而且都有很强的亲疏性。铜铅锌多金属矿石中，矿物的组成比较复杂，嵌布状态也呈多样性。磷是铜、铅、锌原矿和尾矿中可能存在的杂质之一，磷含量的测定对于评估铜、铅、锌原矿和尾矿的品质和确定冶炼工艺具有重要意义。

标准发布实施后，将有利于统一铜、铅、锌原矿和尾矿中磷元素的分析方法，提高检测数据的准确性和一致性。

五、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

无

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

无。

七、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准属于铜、铅、锌原矿和尾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经过和依据

无重大分歧。

九、涉及专利的情况说明

本标准不涉及专利问题。

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

本标准建议作为推荐性行业标准发布。

1. 贯彻标准的要求和措施建议

建议向铜、铅、锌原矿和尾矿研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。建议发布 6 个月后实施。同时，标准要与时俱进，实施后要定期进行复审，必要时启动修订程序。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其他应当说明的事项。

无。

十三、附件：试验数据处理及精密度计算

铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法 第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法

试验数据处理及精密度计算按照《GB/T 6379.2-2004 确定标准测量方法重复性和再现性的基本方法》的规定，对试验数据进行如下统计分析。

13.1 实验室数据

表4 试验数据

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室P | 水平j |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1铜陵 | 0.0097 | 0.0153 | 0.0258 | 0.0422 | 0.0652 | 0.0752 | 0.168 | 0.216 |
| 0.0095 | 0.0155 | 0.0267 | 0.0416 | 0.0645 | 0.0747 | 0.168 | 0.213 |
| 0.0087 | 0.016 | 0.0262 | 0.0412 | 0.0665 | 0.0741 | 0.17 | 0.214 |
| 0.0092 | 0.0145 | 0.0243 | 0.042 | 0.0671 | 0.075 | 0.169 | 0.213 |
| 0.0091 | 0.0157 | 0.0256 | 0.0397 | 0.0649 | 0.0748 | 0.167 | 0.216 |
| 0.0104 | 0.0155 | 0.0254 | 0.0409 | 0.0646 | 0.0753 | 0.165 | 0.209 |
| 0.0100  | 0.0146 | 0.0246 | 0.0395 | 0.0639 | 0.0768 | 0.169 | 0.211 |
| 平均值 | 0.0095  | 0.0153  | 0.0255  | 0.0410  | 0.0652  | 0.0751  | 0.168  | 0.213  |
| SD | 0.00058  | 0.00056  | 0.00085  | 0.0011  | 0.0011  | 0.0008  | 0.0016  | 0.0025  |
| RSD/% | 6.05  | 3.64  | 3.31  | 2.59  | 1.76  | 1.11  | 0.97  | 1.19  |
| 2北矿 | 0.0089 | 0.0158 | 0.0259 | 0.0412 | 0.0674 | 0.076 | 0.171 | 0.211 |
| 0.00888 | 0.0151 | 0.0266 | 0.041 | 0.0671 | 0.0744 | 0.17 | 0.208 |
| 0.00949 | 0.0152 | 0.0259 | 0.0388 | 0.0677 | 0.0735 | 0.171 | 0.218 |
| 0.00866 | 0.015 | 0.0246 | 0.0408 | 0.0669 | 0.073 | 0.172 | 0.218 |
| 0.00946 | 0.0155 | 0.025 | 0.041 | 0.0654 | 0.0748 | 0.173 | 0.212 |
| 0.00889 | 0.0153 | 0.0254 | 0.0409 | 0.0662 | 0.0737 | 0.17 | 0.209 |
| 0.00933 | 0.0151 | 0.0248 | 0.0412 | 0.0645 | 0.0748 | 0.173 | 0.211 |
| 平均值 | 0.0091  | 0.0153  | 0.0255  | 0.0407  | 0.0665  | 0.0743  | 0.171  | 0.212  |
| SD | 0.00033  | 0.00028  | 0.00072  | 0.00085  | 0.0012  | 0.0010  | 0.0013  | 0.0040  |
| RSD/% | 3.65  | 1.83  | 2.81  | 2.09  | 1.74  | 1.36  | 0.74  | 1.90  |
| 3昆明冶金 | 0.0099 | 0.0167 | 0.0257 | 0.0411 | 0.0694 | 0.0776 | 0.174 | 0.212 |
| 0.0101 | 0.0159 | 0.0269 | 0.0399 | 0.0647 | 0.0721 | 0.169 | 0.223 |
| 0.0102 | 0.0151 | 0.0261 | 0.044 | 0.0671 | 0.0769 | 0.171 | 0.217 |
| 0.0098 | 0.0157 | 0.0263 | 0.0423 | 0.0632 | 0.0749 | 0.166 | 0.211 |
| 0.0095 | 0.0155 | 0.0251 | 0.0397 | 0.0661 | 0.0753 | 0.163 | 0.203 |
| 0.0097 | 0.0163 | 0.0258 | 0.0407 | 0.0649 | 0.0781 | 0.165 | 0.205 |
| 0.0100  | 0.0161 | 0.026 | 0.0409 | 0.0651 | 0.0734 | 0.172 | 0.2070  |
| 平均值 | 0.0099  | 0.0159  | 0.0260  | 0.0412  | 0.0658  | 0.0755  | 0.169  | 0.211  |
| SD | 0.00024  | 0.00053  | 0.00056  | 0.0015  | 0.0020  | 0.0022  | 0.0040  | 0.0070  |
| RSD/% | 2.44  | 3.33  | 2.14  | 3.62  | 3.04  | 2.94  | 2.39  | 3.33  |
| 4中金岭南 | 0.0095  | 0.0163  | 0.0263  | 0.0413  | 0.0636  | 0.0753  | 0.165  | 0.209  |
| 0.0101  | 0.0150  | 0.0267  | 0.0418  | 0.0646  | 0.0769  | 0.166  | 0.205  |
| 0.0101  | 0.0155  | 0.0257  | 0.0412  | 0.0630  | 0.0779  | 0.167  | 0.208  |
| 0.0095  | 0.0147  | 0.0259  | 0.0428  | 0.0643  | 0.0772  | 0.171  | 0.211  |
| 0.0096  | 0.0151  | 0.0262  | 0.0440  | 0.0658  | 0.0757  | 0.169  | 0.204  |
| 0.0095  | 0.0149  | 0.0251  | 0.0433  | 0.0647  | 0.0752  | 0.167  | 0.210  |
| 0.0102  | 0.0160  | 0.0270  | 0.0419  | 0.0633  | 0.0764  | 0.162  | 0.209  |
| 平均值 | 0.0098  | 0.0154  | 0.0261  | 0.0423  | 0.0642  | 0.0764  | 0.167  | 0.208  |
| SD | 0.00033  | 0.00060  | 0.00063  | 0.0011  | 0.0010  | 0.0010  | 0.0029  | 0.0026  |
| RSD/% | 3.36  | 3.90  | 2.43  | 2.51  | 1.50  | 1.34  | 1.72  | 1.24  |
| 5紫金矿业 |  | 0.0151  | 0.0246  | 0.0398  | 0.0644  | 0.0756  | 0.169  | 0.218  |
|  | 0.0149  | 0.0246  | 0.0419  | 0.0673  | 0.0748  | 0.169  | 0.213  |
|  | 0.0146  | 0.0249  | 0.0399  | 0.0646  | 0.0730  | 0.167  | 0.214  |
|  | 0.0146  | 0.0253  | 0.0405  | 0.0672  | 0.0729  | 0.170  | 0.214  |
|  | 0.0146  | 0.0252  | 0.0422  | 0.0667  | 0.0731  | 0.171  | 0.218  |
|  | / | / | / | / | / | / | / |
|  | / | / | / | / | / | / | / |
| 平均值 |  | 0.0148  | 0.0249  | 0.0409  | 0.0661  | 0.0739  | 0.169  | 0.215  |
| SD |  | 0.00021  | 0.00031  | 0.0011  | 0.0014  | 0.0012  | 0.0014  | 0.0025  |
| RSD/% |  | 1.43  | 1.26  | 2.74  | 2.18  | 1.67  | 0.80  | 1.18  |
| 6国标 |  | 0.0162  | 0.0254  | 0.0415  | 0.0650  | 0.0792  | 0.164  | 0.208  |
|  | 0.0160  | 0.0247  | 0.0397  | 0.0637  | 0.0781  | 0.167  | 0.209  |
|  | 0.0167  | 0.0239  | 0.0392  | 0.0657  | 0.0773  | 0.164  | 0.215  |
|  | 0.0157  | 0.0254  | 0.0399  | 0.0643  | 0.0769  | 0.165  | 0.210  |
|  | 0.0154  | 0.0243  | 0.0407  | 0.0631  | 0.0789  | 0.168  | 0.212  |
|  | / | / | / | / | / | / | / |
|  | / | / | / | / | / | / | / |
| 平均值 |  | 0.0160  | 0.0247  | 0.0402  | 0.0644  | 0.0781  | 0.166  | 0.211  |
| SD |  | 0.00049  | 0.00067  | 0.0009  | 0.0010  | 0.0010  | 0.0018  | 0.0028  |
| RSD/% |  | 3.09  | 2.69  | 2.25  | 1.60  | 1.27  | 1.10  | 1.32  |
| 7有色桂林矿产地质 | <0.0033 | 0.0156  | 0.0293  | 0.0412  | 0.0691  | 0.0745  | 0.163  | 0.214  |
| <0.0033 | 0.0157  | 0.0289  | 0.0402  | 0.0691  | 0.0752  | 0.168  | 0.222  |
| <0.0033 | 0.0163  | 0.0291  | 0.0404  | 0.0694  | 0.0749  | 0.167  | 0.215  |
| <0.0033 | 0.0160  | 0.0291  | 0.0398  | 0.0691  | 0.0752  | 0.166  | 0.216  |
| <0.0033 | 0.0155  | 0.0290  | 0.0401  | 0.0693  | 0.0734  | 0.166  | 0.215  |
| <0.0033 | 0.0165  | 0.0295  | 0.0399  | 0.0691  | 0.0743  | 0.164  | 0.223  |
| <0.0033 | 0.0161  | 0.0288  | 0.0398  | 0.0695  | 0.0727  | 0.169  | 0.218  |
| 平均值 |  | 0.0160  | 0.0291  | 0.0402  | 0.0692  | 0.0743  | 0.166  | 0.218  |
| SD |  | 0.00037  | 0.00024  | 0.0005  | 0.00017  | 0.0009  | 0.0021  | 0.004  |
| RSD/% |  | 2.34  | 0.82  | 1.23  | 0.25  | 1.28  | 1.27  | 1.65  |
| 8紫金铜业 | 0.0090  | 0.0158  | 0.0260  | 0.0398  | 0.0669  | 0.0758  | 0.165  | 0.207  |
| 0.0095  | 0.0155  | 0.0249  | 0.0419  | 0.0672  | 0.0755  | 0.163  | 0.210  |
| 0.0099  | 0.0157  | 0.0254  | 0.0400  | 0.0649  | 0.0756  | 0.162  | 0.209  |
| 0.0092  | 0.0158  | 0.0256  | 0.0397  | 0.0654  | 0.0769  | 0.161  | 0.209  |
| 0.0097  | 0.0150  | 0.0253  | 0.0411  | 0.0650  | 0.0757  | 0.163  | 0.210  |
| 0.0099  | 0.0149  | 0.0255  | 0.0397  | 0.0652  | 0.0749  | 0.163  | 0.212  |
| 0.0096  | 0.0165  | 0.0252  | 0.0394  | 0.0641  | 0.0732  | 0.161  | 0.211  |
| 平均值 | 0.0095  | 0.0156  | 0.0254  | 0.0402  | 0.0655  | 0.0754  | 0.163  | 0.210  |
| SD | 0.00034  | 0.00054  | 0.00034  | 0.00092  | 0.0011  | 0.0011  | 0.0014  | 0.0016  |
| RSD/% | 3.57  | 3.47  | 1.35  | 2.28  | 1.71  | 1.50  | 0.86  | 0.76  |
| 9江西铜业 | 0.0122  | 0.0191  | 0.0287  | 0.0404  | 0.0754  | 0.0832  | 0.154  | 0.213  |
| 0.0123  | 0.0191  | 0.0274  | 0.0405  | 0.0786  | 0.0869  | 0.159  | 0.214  |
| 0.0122  | 0.0211  | 0.0289  | 0.0430  | 0.0782  | 0.0812  | 0.157  | 0.220  |
| 0.0090  | 0.0178  | 0.0282  | 0.0397  | 0.0682  | 0.0825  | 0.157  | 0.221  |
| 0.0092  | 0.0178  | 0.0301  | 0.0389  | 0.0644  | 0.0829  | 0.159  | 0.226  |
| 0.0072  | 0.0190  | 0.0290  | 0.0400  | 0.0667  | 0.0792  | 0.156  | 0.214  |
| 0.0116  | 0.0200  | 0.0290  | 0.0410  | 0.0681  | 0.0765  | 0.165  | 0.213  |
| 0.0126  | 0.0200  | 0.0280  | 0.0410  | 0.0708  | 0.0756  | 0.162  | 0.212  |
| 平均值 | 0.0108  | 0.0192  | 0.0287  | 0.0406  | 0.0713  | 0.0810  | 0.159  | 0.217  |
| SD | 0.0020  | 0.0011  | 0.00081  | 0.0012  | 0.0054  | 0.0037  | 0.0035  | 0.0051  |
| RSD/% | 18.81  | 5.85  | 2.83  | 2.97  | 7.62  | 4.62  | 2.21  | 2.34  |
| 10中检黄埔 | 0.0105  | 0.0144  | 0.0254  | 0.0428  | 0.0678  | 0.0742  | 0.161  | 0.206  |
| 0.0102  | 0.0143  | 0.0251  | 0.0431  | 0.0668  | 0.0744  | 0.160  | 0.206  |
| 0.0099  | 0.0143  | 0.0249  | 0.0426  | 0.0681  | 0.0767  | 0.164  | 0.206  |
| 0.0101  | 0.0144  | 0.0248  | 0.0423  | 0.0683  | 0.0776  | 0.165  | 0.206  |
| 0.0098  | 0.0141  | 0.0253  | 0.0428  | 0.0654  | 0.0751  | 0.153  | 0.208  |
| 0.0104  | 0.0149  | 0.0251  | 0.0427  | 0.0671  | 0.0727  | 0.154  | 0.207  |
| 0.0103  | 0.0150  | 0.0248  | 0.0430  | 0.0673  | 0.0774  | 0.169  | 0.207  |
| 0.0102  | 0.0150  | 0.0247  | 0.0431  | 0.0659  | 0.0750  | 0.165  | 0.206  |
| 0.0098  | 0.0148  | 0.0249  | 0.0425  | 0.0668  | 0.0725  | 0.160  | 0.204  |
| 0.0097  | 0.0146  | 0.0255  | 0.0429  | 0.0674  | 0.0738  | 0.159  | 0.205  |
| 0.0099  | 0.0148  | 0.0253  | 0.0427  | 0.0671  | 0.0740  | 0.156  | 0.205  |
| 平均值 | 0.0101  | 0.0146  | 0.0251  | 0.0428  | 0.0671  | 0.0749  | 0.161  | 0.206  |
| SD | 0.00027  | 0.00032  | 0.00027  | 0.00025  | 0.00087  | 0.0017  | 0.0050  | 0.0011  |
| RSD/% | 2.67  | 2.17  | 1.09  | 0.58  | 1.30  | 2.32  | 3.12  | 0.55  |
| 11江西铜信 | 0.0093  | 0.0170  | 0.0263  | 0.0419  | 0.0663  | 0.0762  | 0.160  | 0.225  |
| 0.0097  | 0.0152  | 0.0245  | 0.0392  | 0.0647  | 0.0734  | 0.189  | 0.211  |
| 0.0105  | 0.0165  | 0.0248  | 0.0408  | 0.0632  | 0.0751  | 0.163  | 0.220  |
| 0.0108  | 0.0158  | 0.0257  | 0.0395  | 0.0627  | 0.0770  | 0.168  | 0.218  |
| 0.0112  | 0.0148  | 0.0275  | 0.0410  | 0.0650  | 0.0743  | 0.175  | 0.209  |
| / | / | / | / | / | / | / | / |
| / | / | / | / | / | / | / | / |
| 平均值 | 0.0103  | 0.0159  | 0.0258  | 0.0405  | 0.0644  | 0.0752  | 0.171  | 0.217  |
| SD | 0.00078  | 0.00090  | 0.0012  | 0.0011  | 0.0014  | 0.0014  | 0.0116  | 0.0066  |
| RSD/% | 7.61  | 5.70  | 4.69  | 2.76  | 2.25  | 1.92  | 6.76  | 3.04  |
| 12广东省科学院 | 0.0099  | 0.0147  | 0.0252  | 0.0427  | 0.0645  | 0.0730  | 0.175  | 0.214  |
| 0.0088  | 0.0159  | 0.0245  | 0.0413  | 0.0659  | 0.0741  | 0.178  | 0.215  |
| 0.0089  | 0.0145  | 0.0237  | 0.0447  | 0.0662  | 0.0739  | 0.173  | 0.226  |
| 0.0093  | 0.0152  | 0.0255  | 0.0419  | 0.0702  | 0.0743  | 0.176  | 0.229  |
| 0.0091  | 0.0153  | 0.0252  | 0.0425  | 0.0701  | 0.0746  | 0.168  | 0.209  |
| 0.0102  | 0.0148  | 0.0248  | 0.0423  | 0.0682  | 0.0744  | 0.166  | 0.216  |
| 0.0095  | 0.0151  | 0.0250  | 0.0426  | 0.0656  | 0.0730  | 0.176  | 0.219  |
| 平均值 | 0.0094  | 0.0151  | 0.0248  | 0.0426  | 0.0672  | 0.0739  | 0.173  | 0.218  |
| SD | 0.00052  | 0.00046  | 0.00060  | 0.0011  | 0.0023  | 0.00065  | 0.0045  | 0.0070  |
| RSD/% | 5.52  | 3.08  | 2.40  | 2.48  | 3.38  | 0.88  | 2.59  | 3.21  |

11.2 一致性和离群值的检查

11.2.1 单元柯克伦检验（ n=5 P=12 ）

各实验室提供的精密度数据的重复次数不一，查表GB/T 6379.2-2004，C临界值采用n=6，p=15，此时柯克伦检验5%临界值为0.288，1%临界值为0.343。岐离值（用单星号（\*）标出）予以保留，离群值（用双星号（\*\*）标出）予以剔除。

表5 第一次柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1 | 0.000576  | 0.000557  | 0.000845  | 0.00106  | 0.00115  | 0.000836  | 0.00163  | 0.00254  |
| 2 | 0.000332  | 0.000279  | 0.000716  | 0.000850  | 0.00116  | 0.00101  | 0.00127  | 0.00404  |
| 3 | 0.000241  | 0.000529  | 0.000555  | 0.00149  | 0.00200  | 0.00222  | 0.00404  | 0.00703  |
| 4 | 0.000329  | 0.000600  | 0.000634  | 0.00106 | 0.000965  | 0.00102  | 0.00287  | 0.00258  |
| 5 |  | 0.000210  | 0.000315  | 0.00112  | 0.00144  | 0.00124  | 0.00136  | 0.00254  |
| 6 |  | 0.000374  | 0.000238  | 0.000493  | 0.000170  | 0.000948  | 0.00212  | 0.00360  |
| 7 |  | 0.000374  | 0.000238  | 0.000493  | 0.000170  | 0.000948  | 0.00212  | 0.00360  |
| 8 | 0.000341  | 0.000542  | 0.000344  | 0.000916  | 0.00112  | 0.00113  | 0.00140  | 0.00160  |
| 9 | 0.002030\*\*  | 0.00112\*  | 0.000811  | 0.00121  | 0.00543\*\* | 0.00375\*\* | 0.00350  | 0.00507  |
| 10 | 0.000269  | 0.000316  | 0.000272  | 0.000249  | 0.000870  | 0.00174  | 0.00501  | 0.00113  |
| 11 | 0.000784  | 0.000904  | 0.00121\*  | 0.00112  | 0.00145  | 0.00144  | 0.01160\*\*  | 0.00658  |
| 12 | 0.000518  | 0.000464  | 0.000597  | 0.00106  | 0.00227  | 0.000653  | 0.00449  | 0.00702  |
| Smax | 0.002030  | 0.00112  | 0.00121  | 0.00149  | 0.00543  | 0.00375  | 0.01160  | 0.00703  |
| C | 0.711  | 0.313  | 0.303  | 0.191  | 0.608  | 0.441  | 0.576  | 0.212  |
| p=12,n=5 | 0.343(1%)、0.288(5%) |
| 9#实验室1、5和6剔除离群值，11#实验室7剔除离群值 |

表6 第二次柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1 | 0.000576  | 0.000557  | 0.000845  | 0.00106  | 0.00115  | 0.000836  | 0.00163  | 0.00254  |
| 2 | 0.000332  | 0.000279  | 0.000716  | 0.000850  | 0.00116  | 0.00101  | 0.00127  | 0.00404  |
| 3 | 0.000241  | 0.000529  | 0.000555  | 0.00149  | 0.00200  | 0.00222  | 0.00404  | 0.00703  |
| 4 | 0.000329  | 0.000600  | 0.000634  | 0.00106 | 0.000965  | 0.00102  | 0.00287  | 0.00258  |
| 5 |  | 0.000210  | 0.000315  | 0.00112  | 0.00144  | 0.00124  | 0.00136  | 0.00254  |
| 6 |  | 0.000374  | 0.000238  | 0.000493  | 0.000170  | 0.000948  | 0.00212  | 0.00360  |
| 7 |  | 0.000374  | 0.000238  | 0.000493  | 0.000170  | 0.000948  | 0.00212  | 0.00360  |
| 8 | 0.000341  | 0.000542  | 0.000344  | 0.000916  | 0.00112  | 0.00113  | 0.00140  | 0.00160  |
| 9 |   | 0.00112 \* | 0.000811  | 0.00121  |  |  | 0.00350  | 0.00507  |
| 10 | 0.000269  | 0.000316  | 0.000272  | 0.000249  | 0.000870  | 0.00174  | 0.00501  | 0.00113  |
| 11 | 0.000784\*\*  | 0.000904  | 0.00121 \* | 0.00112  | 0.00145  | 0.00144  |  | 0.00658  |
| 12 | 0.000518  | 0.000464  | 0.000597  | 0.00106  | 0.00227  | 0.000653  | 0.00449  | 0.00702  |
| Smax | 0.000784  | 0.00112 | 0.00121  | 0.00149  | 0.00227  | 0.00222  | 0.00501  | 0.00703  |
| C | 0.366  | 0.313  | 0.303  | 0.191  | 0.272  | 0.276  | 0.253  | 0.212  |
| p=12,n=5 | 0.343(1%)、0.288(5%) |
| 11#实验室1剔除离群值 |

11.2.2 单元格布拉斯检验（ P=12 ）

查表GB/T 6379.2-2004，G临界值采用p=12，此时格布拉斯检验5%临界值为2.355，1%临界值为2.636。岐离值（用单星号（\*）标出）予以保留，离群值（用双星号（\*\*）标出）予以剔除。

表7 格布拉斯检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 平均值 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1 | 0.0095 | 0.0153 | 0.0255 | 0.0410 | 0.0652 | 0.0751 | 0.168 | 0.213 |
| 2 | 0.0091 | 0.0153 | 0.0255 | 0.0407 | 0.0665 | 0.0743 | 0.171 | 0.212 |
| 3 | 0.0099 | 0.0159 | 0.0260 | 0.0412 | 0.0658 | 0.0755 | 0.169 | 0.211 |
| 4 | 0.0098 | 0.0154 | 0.0261 | 0.0423 | 0.0642 | 0.0764 | 0.167 | 0.208 |
| 5 |  | 0.0148 | 0.0249 | 0.0409 | 0.0661 | 0.0739 | 0.169 | 0.215 |
| 6 |  | 0.0160 | 0.0247 | 0.0402 | 0.0644 | 0.0781 | 0.166 | 0.211 |
| 7 |  | 0.0160 | 0.0291 | 0.0402 | 0.0692 | 0.0743 | 0.166 | 0.218 |
| 8 | 0.0095 | 0.0156 | 0.0254 | 0.0402 | 0.0655 | 0.0754 | 0.163 | 0.210 |
| 9 | 0.0108 | 0.0192\* | 0.0287 | 0.0406 | 0.0713 | 0.0810 | 0.159 | 0.217 |
| 10 | 0.0101 | 0.0146 | 0.0251 | 0.0428 | 0.0671 | 0.0749 | 0.161 | 0.206 |
| 11 | 0.0103 | 0.0159 | 0.0258 | 0.0405 | 0.0644 | 0.0752 | 0.171 | 0.217 |
| 12 | 0.0094 | 0.0151 | 0.0248 | 0.0426 | 0.0672 | 0.0739 | 0.173 | 0.218 |
| 总平均值 | 0.0098 | 0.0157 | 0.0260 | 0.0412 | 0.0666 | 0.0757 | 0.166 | 0.213 |
| S | 0.000908 | 0.00135 | 0.00153 | 0.00133 | 0.00285 | 0.00257 | 0.00593 | 0.00572 |
| 平均值max | 0.0108 | 0.0192 | 0.0287 | 0.0428 | 0.0713 | 0.0810 | 0.173 | 0.218 |
| 平均值min | 0.0091 | 0.0146 | 0.0247 | 0.0402 | 0.0642 | 0.0739 | 0.159 | 0.206 |
| G*p* | 1.05 | 2.59 | 1.73 | 1.17 | 1.65 | 2.07 | 1.16 | 1.00 |
| Gl | 0.82 | 0.85 | 0.84 | 0.76 | 0.85 | 0.70 | 1.29 | 1.19 |
| G | 1.05 | 2.59 | 1.73 | 1.17 | 1.65 | 2.07 | 1.29 | 1.19 |
| 1%临界值 | 2.636 |
| 5%临界值 | 2.355 |

11.2.3 一致性检查——曼德尔统计量

查表GB/T 6379.2-2004，p=12，显著性水平为1%时曼德尔h和k统计量的临界值分别为2.65、1.62，5%时曼德尔h和k统计量的临界值分1.83、1.42。岐离值（用单星号（\*）标出）予以保留，离群值（用双星号（\*\*）标出）予以剔除。

表8 曼德尔统计量h

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| h1 | -0.3935  | -0.3741  | -0.3497  | -0.2089  | -0.6027  | 0.0376  | 0.5340  | 0.0020  |
| h2 | -1.6747  | -0.3861  | -0.3896  | -0.5397  | 0.1937  | -0.6270  | 1.4328  | -0.0004  |
| h3 | 0.7206  | 0.1290  | -0.0209  | 0.0168  | -0.2467  | 0.3174  | 0.6838  | 3.3163\*\*  |
| h4 | 0.4207  | -0.3262  | 0.0787  | 1.1749  | -1.2960  | 1.0518  | 0.1970  | -0.0158  |
| h5 |  | -0.8215  | -0.7638  | -0.3606  | -0.0665  | -0.9956  | 0.8754  | 0.0097  |
| h6 |  | 0.2128  | -0.8897  | -1.0661  | -1.1817  | 2.4461 \*\* | -0.0952  | -0.0061  |
| h7 |  | 0.1769  | 2.1511  | -1.0661  | 2.0114\*  | -0.6270  | 0.0472  | 0.0174  |
| h8 | -0.3078  | -0.1225  | -0.4194  | -1.0361  | -0.4153  | 0.2358  | -0.8891  | -0.0099  |
| h9 |  | 2.9273\*\*  | 1.8460\*  | -0.6845  |  |  | -1.9237  | 0.0141  |
| h10 | 1.2816  | -0.9610  | -0.6577  | 1.6425  | 0.6094  | -0.1861  | -1.4298  | -0.0236  |
| h11 | 0.0000  | 0.0954  | -0.1783  | -0.7714  | -1.1686  | 0.0959  |  | 0.0140  |
| h12 | -0.7791  | -0.5657  | -0.8180  | 1.4305  | 0.7090  | -0.9650  | 1.8823  | 0.0137  |
| 2.25(1%)、1.83(5%) |
| 9#实验室2剔除离群值，6#实验室6剔除离群值；8#实验室3剔除离群值 |

图1 曼德尔统计量h

表9 曼德尔统计量k

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| K1 | 1.4766\* | 0.9469 | 1.2843 | 1.0535 | 0.8516 | 0.6559 | 0.5475 | 0.5837 |
| K2 | 0.8504 | 0.4753 | 1.0879 | 0.8423 | 0.8591 | 0.7903 | 0.4266 | 0.9257 |
| K3 | 0.6182 | 0.8999 | 0.8432 | 1.4764\* | 1.4830\* | 1.7393\*\* | 1.3531 | 1.6134\* |
| K4 | 0.8433 | 1.0197 | 0.9636 | 1.0508 | 0.7155 | 0.8022 | 0.9624 | 0.5922 |
| K5 |  | 0.3580 | 0.4782 | 1.1071 | 1.0663 | 0.9697 | 0.4553 | 0.5826 |
| K6 |  | 0.8418 | 1.0111 | 0.8968 | 0.7626 | 0.7774 | 0.6091 | 0.6365 |
| K7 |  | 0.6352 | 0.3616 | 0.4886 | 0.1264 | 0.7434 | 0.7094 | 0.8255 |
| K8 | 0.8743 | 0.9211 | 0.5220 | 0.9072 | 0.8297 | 0.8849 | 0.4685 | 0.3678 |
| K9 |  | 1.9132\*\* | 1.2313 | 1.1943 |  |  | 1.1744 | 1.1627 |
| K10 | 0.6891 | 0.5378 | 0.4137 | 0.2470 | 0.6450 | 1.3625 | 1.6782\*\* | 0.2583 |
| K11 | 0.0000 | 1.5381\* | 1.8342\*\* | 1.1060 | 1.0736 | 1.1300 |  | 1.5093 |
| K12 | 1.3281\* | 0.7899 | 0.9066 | 1.0461 | 1.6834\*\* | 0.5124 | 1.5048 | 1.6095\* |
| 1.62(1%)、1.42(5%) |
| 3#实验室6剔除离群值，9#实验室2剔除离群值，10实验室7剔除离群值，11#实验室3剔除离群值，12#实验室5剔除离群值 |

图2 曼德尔统计量k

编制组

2024年9月