**国家标准《钨精矿化学分析方法 第2部分：锡含量的测定》**

**（送审稿）编制说明**

一、工作简况

（一）任务来源

根据2020年3月6日，国家标准化管理委员会《关于下达2020年推荐性国家标准计划（修订）的通知〉》（国标委发[2020]6号）的要求，国家标准《钨精矿化学分析方法第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目计划编号：20200744-T-610，由赣州有色冶金研究所负责起草，项目周期18个月。

（二）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1.主要参加单位情况

本文件起草单位：赣州有色冶金研究所有限公司，国标（北京）检验认证有限公司，广东省科学院工业分析检测中心，湖南柿竹园有色金属有限责任公司，赣州华兴钨制品有限公司，赣州金源测试科技有限公司，洛阳栾川钼业集团有限公司。

赣州有色冶金研究所有限公是本项目负责起草单位，公司前身赣研所正式成立于1952年，是新中国冶金系统最早成立的三个科研院所之一，现隶属于整合后的江西钨业控股集团有限公司，并承担江西钨业控股集团有限公司技术中心和博士后科研工作站运行和管理的工作职责。赣研所是一家集采矿、选矿、冶金、材料、环保、设备制造、自动化等多个专业，以有色金属、黑色金属和非金属为综合性研究主体，重点研发和推广钨、稀土、钽铌等有色金属资源采、选、冶、二次资源综合利用、节能环保、自动化新工艺、新技术和新设备以及非煤矿山工程设计、节能评估、安全检测、职业卫生以及有色金属产品分析检测、咨询等服务的综合性科研院所。赣州有色冶金研究所在标准修订过程中，负责提出标准修订的试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助稀土标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

标准起草单位赣州有色冶金研究所有限公在标准的编制过程中，积极主动收集国内外相关技术标准，到一些有代表性的钨产业相关企业进行调研钨精矿产品标准相关指标的变化、检测及应用情况，并收集相关试验样品，通过相关试验统计数据编写试验报告草案和标准文本草案。

国标（北京）检验认证有限公司、广东省科学院工业分析检测中心为第一验证单位，在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行了验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文件

湖南柿竹园有色金属有限责任公司、赣州华兴钨制品有限公司、赣州金源测试科技有限公司、洛阳栾川钼业集团有限公司4家单位均为第二验证单位，在标准修订过程中，对标准的编制提供有力的支撑。

2.主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 谢璐 | 负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计及组织协调。 |
| 刘鸿、杨峰、 | 完成方法的实验方案及研究报告相关部分的撰写。 |
| 张文星、罗盈盈 | 两人完成方法精密度试验数据。 |
| 陈涛、古吉汉、黎英 | 对标准文本进行了审查，并提供了相关的技术指导。 |
| 李甜、田新、张永进、刘标 | 作为一验，对方法的条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 张碧兰、郭辉、王长基、吕平、华娟霞、曹远福、王璇、李雪 | 作为二验，提供了方法的精密度数据。 |

（三）主要工作过程

1**.**起草阶段

2020年3月，国家标准化管理委员会下达了修订《钨精矿化学分析方法第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》国家标准的任务（国标委发[2020]6号），计划号20200744-T-610。

2020年7月，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委组织召开了《钨精矿化学分析方法》等共3个部分的国家标准修订任务落实会，确定由国标（北京）检验认证有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、湖南柿竹园有色金属有限责任公司、赣州华兴钨制品有限公司、赣州金源测试科技有限公司、洛阳栾川钼业集团有限公司一共6家单位参与起草验证。

2020年7-10月，赣州有色冶金研究所组建《钨精矿化学分析方法第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体发射光谱法》标准编制小组，收集合适的试验样品，进行方法试验并于10月底完成所有试验工作。

2020年11月，将试验样品和试验报告寄给有关验证单位，进行方法的验证试验和讨论稿征求意见工作。

2020年11月25日~11月26日，参加全国稀有金属标准化技术委员会在徐州召开的标准讨论会。会上广东省科学院工业分析检测中心、西安汉唐分析检测有限公司、长沙矿冶研究院分析检测中心、西北稀有金属材料研究院等单位的四十余位专家代表对本标准（讨论稿）提出了修改意见。

2020年12月，根据讨论会上专家建议，标准编制组补充实验，增加直接测定－电感耦合等离子体发射光谱法测定钨精矿中锡量，完成补充实验报告。将相关实验样品及实验报告寄送验证单位。

2021年1月，各验证单位完成验证实验，返回验证报告及反馈意见。

在验证过程中，碘酸钾滴定法各验证单位提出意见如下：

1. 广州院提出：实验报告 “2.2.13 锡标准贮存溶液”的配制中“称取2.0000g”改为“称取1.0000g”。采纳，系编写时输入错误。
2. 广州院提出：实验报告 “2.6.3 待铁粉溶解后，取下盖氏漏斗，加入2 g铝片(2.2.6)”改为“待铁粉溶解完全，冷却至室温，取下盖氏漏斗，加入2 g铝片(2.2.6)”。采纳。
3. 广州院提出：实验报告 “2.6.4 表1 中1.00~5.00 碘酸钾标准溶液I，>5.00~20.00 碘酸钾标准溶液II”改为“1.00~5.00 碘酸钾标准溶液II，>5.00~20.00 碘酸钾标准溶液I”。采纳。
4. 国标提出：该方法准确可靠，准确度、精密度均能满足分析的要求，但操作较繁琐，是否可以适当简化实验步骤。不采纳。该方法为经典方法，各试验步骤都有其意义。
5. 湖南柿竹园提出：建议加还原铁粉的过程中可以不用碳酸氢钠隔离。不采纳。铁粉还原锡时应在隔离空气的状态下进行。
6. 湖南柿竹园提出：建议增加仪器的快速检测方法。采纳。增加直接测定-电感耦合等离子体原子发射光谱法。

2021年2月，标准编制组对验证单位意见和数据进行汇总处理，对讨论稿进一步完善，形成《钨精矿化学分析方法第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿。

2.征求意见阶段

编制组通过中国有色金属标准质量信息网上公开、会议等形式对《钨精矿化学分析方法第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）征询意见。

2021年4月14日《钨精矿化学分析方法第2部分：锡含量的测定碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

2021年4月21日~22日在贵州贵阳召开全国有色金属标准项目论证会议，会上对《钨精矿化学分析方法第2部分：锡含量的测定碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）进行意见征询。来自80家单位的130多名代表参加会议，专家提出意见主要如下：

1）前言中“主要技术变化如下：a.修改了检测方法，检测方法由氢化物原子吸收光谱法修改为电感耦合等离子体原子发射光谱法”改为“主要技术变化如下：a.更改了方法2，由氢化物原子吸收光谱法变为电感耦合等离子体原子发射光谱法”。采纳。

2）前言中“本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为”增加“本次为第2次修订” 。采纳。

3）4.2.14.1配制碘酸钾标准溶液Ⅰ、Ⅱ位置互换，修改为“碘酸钾标准溶液Ⅰ：称取0.12 g碘酸钾、0.6 g碘化钾、0.2 g氢氧化钾，置于500 mL烧杯中，加入200 mL水，加热至完全溶解，用玻璃棉将溶液过滤于1 000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。碘酸钾标准溶液Ⅱ：称取0.6 g碘酸钾、3.0 g碘化钾、0.2 g氢氧化钾，置于500 mL烧杯中，加入200 mL水，加热至完全溶解，用玻璃棉将溶液过滤于1 000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。” 。采纳。

4）4.5.2平行试验改为“平行做两份试验，取其平均值” 。采纳。

5）表1中含量（质量分数）范围改为“质量分数”。采纳。

6）4.6试验数据处理“按式（2）计算锡的质量分数w（Sn），数值以%表示”改为“锡含量以锡的质量分数w（Sn）计，按公式（2）计算” 。采纳。

7）表2-表8的表格格式改为竖列。采纳。

8）5.6数据处理中“计算结果保留两位有效数字”改为“计算结果<1%的保留小数点后2位有效数字，计算结果>1%的保留2位有效数字”。采纳。

9）表5-表8重复性限和再现性限表格中注明是哪个方法的。采纳。

10）方法2和方法3合并成1个方法。采纳。

征求意见阶段共发送《钨精矿化学分析方法第2部分：锡含量的测定碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）的单位数19个，收到回函的单位数19个，回函并有建议或意见的单位数10个，详见《征求意见稿 意见汇总处理表》。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据征求到的专家意见对《征求意见稿》进行修改完善，于2021年7月形成了《钨精矿化学分析方法第2部分：锡含量的测定碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》（送审稿）。

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

（一）规范性原则：本标准是根据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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》和GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编写的；

（二）先进性：本次修订的标准是首次采用电感耦合等离子体发射光谱法检测钨精矿中的锡量；电感耦合等离子体发射光谱法排除了杂质干扰，操作简单，检测速度快，体现了检测技术的进步，适应钨产业的发展，对国内钨精矿相关行业的技术进步产生积极的促进作用。

（三）适用性：本标准以满足我国钨精矿实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。本标准根据钨精矿中锡量的不同采用三种方法测定，反映了国内各企业的技术水平，适用性广。

（四）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

本标准为修订标准，因此在标准的修订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1.测定方法

原标准采用碘酸钾滴定法和氢化物原子吸收光谱法测定钨精矿中锡量。随着检测技术的更新和发展，电感耦合等离子体原子发射光谱法具有检测范围广，分析速度快，灵敏度高等优点，已广泛应用于矿产品检测领域。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法替代氢化物原子吸收光谱法测定钨精矿中锡量，能更好的为钨精矿产品检测服务，满足钨精矿市场和应用要求。因此本次标准修订采用碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中锡量。

2.测定范围

在修订本方法时，根据最新版钨精矿产品标准和结合生产厂家及使用厂家的含量要求并在此基础上结合日常检测样品的实际情况，确定了碘酸钾滴定法的测定范围为：1.00 % ~20.00 %，电感耦合等离子体原子发射光谱法的测定范围为：0.010 %~2.00 %。

（二）主要试验和验证情况分析

碘酸钾滴定法条件试验

由于碘酸钾滴定法为修订方法，本次修订只扩大了检测范围，未进行试剂用量等条件试验，试验考察了方法的准确度试验和精密度试验，并进行了方法比对试验。

1. 方法准确度试验

1.1 方法回收率试验

试验采用加入锡精矿标准物质和锡标准溶液两种方式进行加标实验。1、加入锡精矿标准物质：统一样11#称取0.100 0 g，同时称取0.050 0 g锡精矿标准物质（GBW 07231，Sn:45.8 %），按2.6进行操作测定；2、加入锡标准溶液：统一样11#称取0.100 0 g，其余统一样称取0.200 0 g，将统一样融熔浸入烧杯后，统一样5#中加入2 mL锡标准贮存溶液（2.2.13） ，统一样7#中加入 4 mL锡标准贮存溶液（2.2.13），统一样9#和11#中分别加入20 mL锡标准贮存溶液（2.2.13），后续按试验方法进行操作测定。结果表明，加入锡精矿标准物质与统一样一起融熔，加标回收率在95 %～105 %之间，样品分解方式满足测定要求；加入锡标准溶液，样品加标回收率在95 %～105 %之间，方法准确度满足测定的要求。

1.2 方法比对试验

将统一样5#、6#和7#用ICP－OES法测定，结果见表2。

表2方法比对，/%

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测定方法 样品编号 | ICP－OES法 | 碘酸钾滴定法 |
| 5# | 0.801 | 0.833 |
| 6# | 1.518 | 1.566 |
| 7# | 1.829 | 1.896 |

数据表明碘酸钾滴定法与ICP－OES法的结果保持一致，碘酸钾滴定法准确可靠。

2. 方法精密度试验

按照试验方法对统一样进行独立11次测定，考察本方法的精密度，结果见表3。

表3精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号  测定次数 | 5# | 6# | 7# | 8# | 9# | 10# | 11# |
| 1 | 0.815 | 1.545 | 1.926 | 4.321 | 10.031 | 14.634 | 19.363 |
| 2 | 0.842 | 1.581 | 1.878 | 4.432 | 9.930 | 14.709 | 19.415 |
| 3 | 0.839 | 1.576 | 1.872 | 4.288 | 9.972 | 14.564 | 19.423 |
| 4 | 0.845 | 1.521 | 1.875 | 4.345 | 9.989 | 14.575 | 19.358 |
| 5 | 0.851 | 1.539 | 1.880 | 4.338 | 10.044 | 14.593 | 19.378 |
| 6 | 0.823 | 1.551 | 1.916 | 4.318 | 9.945 | 14.615 | 19.245 |
| 7 | 0.827 | 1.589 | 1.906 | 4.352 | 9.998 | 14.725 | 19.397 |
| 8 | 0.837 | 1.593 | 1.895 | 4.318 | 10.018 | 14.765 | 19.421 |
| 9 | 0.836 | 1.587 | 1.911 | 4.298 | 9.987 | 14.693 | 19.382 |
| 10 | 0.828 | 1.573 | 1.905 | 4.387 | 9.981 | 14.776 | 19.421 |
| 11 | 0.825 | 1.568 | 1.897 | 4.325 | 9.872 | 14.785 | 19.391 |
| 平均值/% | 0.833 | 1.566 | 1.896 | 4.338 | 9.979 | 14.676 | 19.381 |
| SD | 0.0108 | 0.0234 | 0.0182 | 0.0410 | 0.0490 | 0.0829 | 0.0508 |
| RSD/% | 1.29 | 1.50 | 0.96 | 0.95 | 0.49 | 0.57 | 0.26 |

表3结果表明，样品测定RSD均小于3 %，方法准确可靠。

电感耦合等离子体原子发射光谱法条件试验

1.载体分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法条件试验

1.1. 分析谱线的选择

通过查阅资料及谱线表，预选择谱线189.930 nm、235.484 nm、242.170 nm、242.949 nm及283.999 nm，用系列标准溶液中的1#、2#、4#、6#对预选择的谱线进行轮廓扫描，从图可知预选择的谱线线背比均满足实验要求。

用共存元素溶液（含Y 500 μg/mL，Ca、Mn 各200 μg/mL，Si、Al、W、Zn各100 μg/mL，Ti、Ta、Nb各10 μg/mL）及Fe（含Fe 200 μg/mL）溶液对预选择的分析谱线进行轮廓扫描，从图可知共存元素对谱线242.170 nm、242.949 nm有严重干扰，Fe对谱线235.484 nm、242.949 nm有严重干扰，故实验选择283.999 nm及189.930 nm作为分析谱线。

1.2. 载体选择试验

在碱性条件下，锡与铍、钇、铁等元素均能共沉淀，从而与钠等元素分离。实验考察铍、钇、铁三种载体与锡共沉淀效果，按试验方法对统一样1#和6#进行操作测定。结果表明，铍、钇、铁三种载体与锡共沉淀效果一致，考虑铍有毒性，铁在钨精矿尤其是黑钨精矿中含量较高，用量无法准确衡量，而钨精矿中稀土含量极低，故实验选择钇作为载体。

1.3. 载体用量试验

为了考察载体用量对测定结果的影响，试验按分析步骤分取试液时，在统一样1#中加入3.00 mL锡标准溶液，统一样6#中加入7.50 mL锡标准溶液，再按分析步骤进行操作测定，结果表明，载体用量从0.5 mL到3 mL对结果均无影响，为保证锡共沉淀效果，同时载体用量合适，实验选择载体用量为2 mL。

1.4. 酸度试验

由于锡易水解，测定时需保持一定的酸度，为了考察不同酸度对测定结果的影响，试验按分析步骤分取试液时，在统一样6#中加入7.50 mL锡标准溶液，再按分析步骤进行操作测定，结果表明溶液酸度在25 %以内各酸度对测定结果基本没有明显影响，考虑到酸度大时引入空白和对仪器的腐蚀作用，同时酸度低锡不稳定易水解，所以选择15 %酸度做为测定时的酸度。

1.5. 方法检出限和测定下限

对空白溶液测定11次，计算标准偏差，以3倍标准偏差作为检出限，10倍标准偏差作为测定下限。结果表明，检出限小于0.1 μg/mL，测定下限小于0.01 %，满足方法范围。

1.6. 方法准确度试验

1.6.1 方法回收率试验

按分析步骤分取试液后，在统一样1#中加入3.00 mL锡标准溶液（3.2.11），统一样4#中加入2.50 mL锡标准贮存溶液（3.2.10），统一样6#中加入7.50 mL锡标准贮存溶液（3.2.10），再按分析步骤进行操作测定，结果可见回收率在90 %～105 %之间，满足测定的要求。

1.6.2 方法比对试验

将统一样1#和2#用原子荧光法测定，5#、6#和7#用碘酸钾滴定法测定，测定结果见表4。

表4 方法比对，/%

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定方法 样品编号 | 原子荧光法 | ICP－OES法 | 碘酸钾滴定法 |
| 1# | 0.0140 | 0.0127 | /// |
| 2# | 0.0234 | 0.0237 | /// |
| 5# | /// | 0.801 | 0.833 |
| 6# | /// | 1.518 | 1.566 |
| 7# | /// | 1.829 | 1.896 |

从表4可见，原子荧光法、碘酸钾滴定法与ICP－OES法的结果保持一致，ICP－OES法准确可靠。

1.6.3 国家标准样品验证试验

为进一步考察ICP-OES法的准确度，选择国家标准样品黑钨精矿70%（GSB 04-3542-2019）和黑钨精矿66%（GSB 04-3544-2019）验证，测定结果见表5。

表5国家标准样品验证，/%

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值 | 标示值 |
| 黑钨精矿70%  （GSB 04-3542-2019） | 0.0214 | 0.020±0.002 |
| 黑钨精矿66%  （GSB 04-3544-2019） | 0.147 | 0.14±0.01 |

表5结果表明，ICP-OES法测定钨精矿中锡量结果准确可靠。

1.7. 方法精密度

按照最佳条件对统一样1#、2#、3#、4#、5#、6#和7#，进行了独立11次测定，考察本方法的精密度。测定结果见表6。

表6精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号  测定次数 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 1 | 0.0124 | 0.0266 | 0.102 | 0.485 | 0.824 | 1.508 | 1.817 |
| 2 | 0.0133 | 0.0241 | 0.103 | 0.495 | 0.795 | 1.536 | 1.820 |
| 3 | 0.0135 | 0.0246 | 0.096 | 0.467 | 0.787 | 1.488 | 1.817 |
| 4 | 0.0119 | 0.0223 | 0.102 | 0.479 | 0.801 | 1.549 | 1.865 |
| 5 | 0.0144 | 0.0229 | 0.097 | 0.475 | 0.792 | 1.507 | 1.835 |
| 6 | 0.0122 | 0.0214 | 0.101 | 0.468 | 0.808 | 1.515 | 1.807 |
| 7 | 0.0111 | 0.0255 | 0.0981 | 0.471 | 0.811 | 1.471 | 1.856 |
| 8 | 0.0126 | 0.0225 | 0.099 | 0.473 | 0.802 | 1.527 | 1.804 |
| 9 | 0.0131 | 0.0235 | 0.0992 | 0.481 | 0.796 | 1.532 | 1.812 |
| 10 | 0.0125 | 0.0234 | 0.0987 | 0.475 | 0.789 | 1.548 | 1.834 |
| 11 | 0.0127 | 0.0241 | 0.101 | 0.470 | 0.804 | 1.516 | 1.855 |
| 平均值/% | 0.0127 | 0.0237 | 0.0997 | 0.476 | 0.801 | 1.518 | 1.829 |
| SD | 0.00087 | 0.0015 | 0.0023 | 0.0083 | 0.0108 | 0.0241 | 0.0213 |
| RSD/% | 6.88 | 6.29 | 2.35 | 1.75 | 1.35 | 1.59 | 1.16 |

2.直接测定-电感耦合等离子体原子发射光谱法条件试验

因直接测定与分离基体两个方法的谱线干扰类似，本方法不再做谱线选择试验。根据锡灵敏度和以往经验，确定了进样浓度为0.25 mg/mL及钠测定浓度2 mg/mL，本方法主要考察方法准确度和精密度。

2.1.方法准确度试验

2.1.1 方法回收率试验

按分析步骤分取试液后，在统一样3#中加入2.50 mL锡标准溶液（4.2.8），统一样6#中加入4.00 mL锡标准贮存溶液（4.2.7），统一样7#中加入4.50 mL锡标准贮存溶液（4.2.7），再按分析步骤进行操作测定，测定的结果见表7。

表7方法回收率试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底值/μg | 加入量/μg | 测得值/μg | 回收率/% |
| 3# | 25.00 | 25.00 | 47.55 | 90.2 |
| 6# | 364.25 | 400.00 | 739.10 | 93.7 |
| 7# | 454.00 | 450.00 | 883.60 | 95.5 |

从表7中可见回收率在90 %～105 %之间，满足测定的要求。

2.1.2 方法比对试验

将统一样3#、4#、5#、6#、7#分别用载体分离-ICP－OES法和直接测定-ICP－OES法测定，测定结果见表8。

表8 方法比对，/%

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测定方法 | 载体分离-ICP-OES法 | 直接测定-ICP-OES法 |
| 3# | 0.0997 | 0.100 |
| 4# | 0.476 | 0.473 |
| 5# | 0.801 | 0.782 |
| 6# | 1.518 | 1.457 |
| 7# | 1.829 | 1.816 |

表8结果可见，直接测定- ICP-OES法与载体分离-ICP-OES法结果保持一致，直接测定-ICP－OES法满足方法测定要求。

2.2方法精密度试验

按照分析步骤对统一样3#、4#、5#、6#和7#，进行了独立11次测定，考察本方法的精密度。测定结果见表9。

表9精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号  测定次数 | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 1 | 0.106 | 0.474 | 0.794 | 1.475 | 1.843 |
| 2 | 0.0951 | 0.478 | 0.756 | 1.448 | 1.869 |
| 3 | 0.101 | 0.502 | 0.830 | 1.514 | 1.860 |
| 4 | 0.114 | 0.509 | 0.785 | 1.510 | 1.945 |
| 5 | 0.0908 | 0.458 | 0.780 | 1.394 | 1.675 |
| 6 | 0.0851 | 0.439 | 0.732 | 1.372 | 1.754 |
| 7 | 0.0967 | 0.455 | 0.802 | 1.479 | 1.795 |
| 8 | 0.113 | 0.469 | 0.779 | 1.461 | 1.800 |
| 9 | 0.0938 | 0.477 | 0.758 | 1.381 | 1.753 |
| 10 | 0.0987 | 0.457 | 0.791 | 1.507 | 1.924 |
| 11 | 0.109 | 0.490 | 0.789 | 1.487 | 1.758 |
| 平均值/% | 0.100 | 0.473 | 0.782 | 1.457 | 1.816 |
| SD | 0.0094 | 0.0212 | 0.0260 | 0.0524 | 0.0809 |
| RSD/% | 9.37 | 4.47 | 3.33 | 3.59 | 4.46 |

表9结果表明，直接测定- ICP-OES法测定时受钠的影响，RSD相对偏高，但均小于10%，含量大于0.5%时RSD小于5%，方法满足测定要求。

（三）精密度的确定依据

1.试验元素数据统计

试验对各试验室内数据和实验室间均值进行了格拉布斯检验以及实验室间数据等精度检验（柯克伦检验）。试验数据统计过程见附件A-C。

2.对于岐离和离群数据的分析

考虑试验数据取舍在统计学基础上还应符合化学分析特点，对于岐离和离群数据是否留用，试验采取的判断方式：实验室测定结果与参考值之差|Xmax-μ0|不大于*CD’*（μ0理论上为真值，在无真值的情况下采用试验室内或实验室间平均值，Xmax为最大偏离数据），则数据符合要求留用，否则舍去。*CD’*按照下式计算：

**

式中：δE为相近测试标准规定的实验室之间的允许差。相近标准为现行钨精矿国标。U为测量不确定度，由于试样样品不能提供测量不确定度，U值定义为0。试验数据取舍评价结果见表10。

注：实验室内格拉布斯检验和等精度检验（柯克伦检验）采用的平均值为该实验室平均值，实验室间均值格拉布斯检验采用的平均值为实验室均值平均值。

表10数据取舍评价

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 方法名称 | 水平 | 检验项目 | 检验结果 | Xmax | 平均值 | |Xmax-μ0| | 推荐Δ | CD’ | 结论 |
| 赣州华兴 | 碘酸钾 | 1 | 组间格拉布斯 | 离群(Xmin) | 0.803 | 0.832 | 0.029 | 0.05 | 0.0354 | 留用 |
| 赣州华兴 | 碘酸钾 | 2 | 科克伦 | 歧离 | 1.47 | 1.532 | 0.063 | 0.10 | 0.0707 | 留用 |
| 赣州华兴 | 碘酸钾 | 3 | 科克伦 | 歧离 | 1.79 | 1.847 | 0.057 | 0.10 | 0.0707 | 留用 |
| 赣州金源 | 碘酸钾 | 4 | 科克伦 | 歧离 | 4.439 | 4.418 | 0.021 | 0.10 | 0.0707 | 留用 |
| 洛阳栾川 | 碘酸钾 | 5 | 组间格拉布斯 | 离群(Xmin) | 9.828 | 9.961 | 0.133 | 0.20 | 0.1414 | 留用 |
| 赣研所 | 碘酸钾 | 7 | 组内格拉布斯 | 离群(Xmin) | 19.245 | 19.381 | 0.136 | 0.30 | 0.2121 | 留用 |
| 洛阳栾川 | 碘酸钾 | 7 | 柯克伦 | 歧离 | 19.623 | 19.422 | 0.201 | 0.30 | 0.2121 | 留用 |
| 赣州金源 | 载体分离ICP | 3 | 组内格拉布斯 | 歧离（Xmax） | 0.1034 | 0.0980 | 0.0054 | 0.015 | 0.0106 | 留用 |
| 广州院 | 载体分离ICP | 3 | 柯克伦 | 歧离 | 0.106 | 0.0988 | 0.0072 | 0.015 | 0.0106 | 留用 |
| 柿竹园 | 载体分离ICP | 6 | 组间格拉布斯 | 歧离（Xmax） | 1.569 | 1.515 | 0.054 | 0.10 | 0.0707 | 留用 |
| 国标 | 直接测定ICP | 1 | 柯克伦 | 离群 | 0.121 | 0.105 | 0.016 | 0.030 | 0.0212 | 留用 |
| 柿竹园 | 直接测定ICP | 4 | 组间格拉布斯 | 歧离（Xmax） | 1.560 | 1.490 | 0.070 | 0.10 | 0.0707 | 留用 |
| 赣州金源 | 直接测定ICP | 4 | 柯克伦 | 离群 | 1.537 | 1.467 | 0.070 | 0.10 | 0.0707 | 留用 |
| 赣州金源 | 直接测定ICP | 5 | 柯克伦 | 离群 | 1.860 | 1.790 | 0.070 | 0.10 | 0.0707 | 留用 |

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

本标准修订过程中，由起草单位对国际、国内标准进行了查阅和调研，制定的方法更能紧密联系实际检测工作，为国家标准《钨精矿化学分析方法 锡量的测定》的修订项目，修订后的分析方法，弥补了原标准的不足，提高了检测效率，有效拓宽了检测方法的上限，具有操作简单、测定结果精密度好、结果准确的优点，可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系，促进钨行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨精矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准和强制性国家标准无冲突。本标准与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准性质的建议说明

本标准为方法标准，不是通用性的安全规范或标准，仅是在涉及到的内容上引用相关的安全规范或标准作为本标准的规定，不属安全性标准。根据标准化法和有关规定，建议本标准的性质为推荐性国家标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本标准修订后增加了电感耦合等离子体发射光谱法，适用于钨精矿中锡量的测定，实施日期自发布之日起6个月。建议相关生产和检测单位积极组织本标准的培训和宣贯，可向企业、公司和科研院校推荐本标准。

十一、废止现行相关标准的建议

在本标准发布实施之日起，代替GB/T 6150.2-2008《钨精矿化学分析方法第2部分：锡量的测定 碘酸钾容量法和氢化物原子吸收光谱法》。

十二、其他应予说明的事项

无。

赣州有色冶金研究所有限公司

二O二一年七月

**附件A：碘酸钾滴定法精密度数据统计**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A.1 各实验室实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表A.1.1各实验室水平1实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 0.815 | 0.842 | 0.839 | 0.845 | 0.851 | 0.823 | 0.827 | 0.837 | 0.836 | 0.828 | 0.825 | 0.833 | 0.0108 | 1.29 | 1.716 | 1.631 | 无异常值 |
| 北京国标 | 0.844 | 0.871 | 0.835 | 0.847 | 0.851 | 0.833 | 0.847 | 0.855 | 0.836 | 0.849 | 0.821 | 0.844 | 0.0132 | 1.56 | 1.781 | 2.015 | 无异常值 |
| 广州院 | 0.838 | 0.831 | 0.842 | 0.844 | 0.859 | 0.857 | 0.836 | 0.853 | 0.844 | 0.841 | 0.829 | 0.843 | 0.0099 | 1.17 | 1.429 | 1.613 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 0.823 | 0.826 | 0.842 | 0.836 | 0.845 | 0.844 | 0.826 | 0.838 | 0.840 | 0.836 | 0.829 | 0.835 | 0.0078 | 0.93 | 1.539 | 1.282 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 0.79 | 0.79 | 0.80 | 0.81 | 0.79 | 0.81 | 0.81 | 0.77 | 0.83 | 0.82 | 0.81 | 0.803 | 0.0168 | 2.09 | 1.950 | 1.625 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 0.830 | 0.835 | 0.865 | 0.845 | 0.840 | 0.835 | 0.825 | 0.845 | 0.850 | 0.820 | 0.814 | 0.837 | 0.0145 | 1.74 | 1.565 | 1.947 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 0.834 | 0.821 | 0.829 | 0.826 | 0.835 | 0.827 | 0.829 | 0.840 | 0.839 | 0.851 | 0.821 | 0.832 | 0.0090 | 1.08 | 1.224 | 2.114 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.833 | 0.844 | 0.843 | 0.835 | 0.803 | 0.837 | 0.832 |  |  |  |  | 0.832 | 0.0139 | 1.68 | 2.135 | 0.858 | 歧离(Xmin) |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.2439 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表A.1.2各实验室水平2实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 1.545 | 1.581 | 1.576 | 1.521 | 1.539 | 1.551 | 1.589 | 1.593 | 1.587 | 1.573 | 1.568 | 1.566 | 0.0234 | 1.50 | 1.908 | 1.163 | 无异常值 |
| 北京国标 | 1.591 | 1.581 | 1.576 | 1.555 | 1.579 | 1.594 | 1.571 | 1.611 | 1.587 | 1.561 | 1.541 | 1.577 | 0.0196 | 1.24 | 1.839 | 1.736 | 无异常值 |
| 广州院 | 1.530 | 1.564 | 1.545 | 1.557 | 1.579 | 1.588 | 1.570 | 1.582 | 1.543 | 1.568 | 1.570 | 1.563 | 0.0179 | 1.15 | 1.856 | 1.379 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 1.542 | 1.578 | 1.568 | 1.536 | 1.576 | 1.559 | 1.586 | 1.570 | 1.582 | 1.560 | 1.572 | 1.566 | 0.0159 | 1.01 | 1.908 | 1.244 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 1.50 | 1.55 | 1.56 | 1.48 | 1.57 | 1.59 | 1.54 | 1.47 | 1.54 | 1.51 | 1.55 | 1.533 | 0.0380 | 2.48 | 1.652 | 1.508 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 1.492 | 1.561 | 1.586 | 1.507 | 1.561 | 1.601 | 1.571 | 1.537 | 1.517 | 1.552 | 1.577 | 1.551 | 0.0343 | 2.21 | 1.722 | 1.455 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 1.585 | 1.559 | 1.555 | 1.564 | 1.573 | 1.581 | 1.562 | 1.558 | 1.576 | 1.554 | 1.563 | 1.566 | 0.0107 | 0.68 | 1.158 | 1.745 | 无异常值 |
| 室间平均 | 1.566 | 1.577 | 1.563 | 1.566 | 1.533 | 1.551 | 1.566 |  |  |  |  | 1.560 | 0.0143 | 0.92 | 1.926 | 1.161 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.3401 柯克伦检验结论：实验室赣州华兴为歧离值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表A.1.3各实验室水平3实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 1.926 | 1.878 | 1.872 | 1.875 | 1.880 | 1.916 | 1.906 | 1.895 | 1.911 | 1.905 | 1.897 | 1.896 | 0.0182 | 0.96 | 1.346 | 1.626 | 无异常值 |
| 北京国标 | 1.919 | 1.884 | 1.921 | 1.874 | 1.877 | 1.892 | 1.905 | 1.922 | 1.911 | 1.905 | 1.909 | 1.902 | 0.0174 | 0.92 | 1.593 | 1.165 | 无异常值 |
| 广州院 | 1.901 | 1.900 | 1.913 | 1.899 | 1.870 | 1.923 | 1.931 | 1.903 | 1.915 | 1.926 | 1.888 | 1.906 | 0.0178 | 0.94 | 2.033 | 1.386 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 1.920 | 1.892 | 1.876 | 1.862 | 1.928 | 1.889 | 1.916 | 1.896 | 1.906 | 1.902 | 1.878 | 1.897 | 0.0202 | 1.06 | 1.725 | 1.545 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 1.86 | 1.85 | 1.87 | 1.79 | 1.89 | 1.84 | 1.80 | 1.89 | 1.88 | 1.80 | 1.85 | 1.847 | 0.0364 | 1.97 | 1.575 | 1.175 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 1.927 | 1.912 | 1.897 | 1.888 | 1.902 | 1.893 | 1.912 | 1.907 | 1.917 | 1.902 | 1.909 | 1.906 | 0.0112 | 0.59 | 1.610 | 1.878 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 1.906 | 1.872 | 1.839 | 1.800 | 1.862 | 1.865 | 1.912 | 1.811 | 1.853 | 1.873 | 1.881 | 1.861 | 0.0348 | 1.87 | 1.763 | 1.460 | 无异常值 |
| 室间平均 | 1.896 | 1.902 | 1.906 | 1.897 | 1.847 | 1.906 | 1.861 |  |  |  |  | 1.888 | 0.0237 | 1.26 | 1.718 | 0.772 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.3294 柯克伦检验结论：实验室赣州华兴为歧离值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表A.1.4各实验室水平4实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 4.321 | 4.432 | 4.288 | 4.345 | 4.338 | 4.318 | 4.352 | 4.318 | 4.298 | 4.387 | 4.325 | 4.338 | 0.0410 | 0.95 | 1.227 | 2.282 | 无异常值 |
| 北京国标 | 4.491 | 4.501 | 4.399 | 4.403 | 4.502 | 4.318 | 4.429 | 4.459 | 4.492 | 4.422 | 4.398 | 4.438 | 0.0577 | 1.30 | 2.073 | 1.115 | 无异常值 |
| 广州院 | 4.436 | 4.357 | 4.435 | 4.490 | 4.457 | 4.539 | 4.503 | 4.430 | 4.441 | 4.396 | 4.421 | 4.446 | 0.0505 | 1.14 | 1.761 | 1.843 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 4.324 | 4.352 | 4.312 | 4.289 | 4.318 | 4.336 | 4.342 | 4.347 | 4.298 | 4.306 | 4.328 | 4.323 | 0.0205 | 0.47 | 1.657 | 1.421 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 4.36 | 4.40 | 4.49 | 4.38 | 4.44 | 4.45 | 4.38 | 4.44 | 4.47 | 4.38 | 4.41 | 4.418 | 0.0424 | 0.96 | 1.373 | 1.694 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 4.432 | 4.502 | 4.422 | 4.403 | 4.388 | 4.600 | 4.408 | 4.378 | 4.343 | 4.531 | 4.424 | 4.439 | 0.0753 | 1.70 | 1.277 | 2.135 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 4.481 | 4.488 | 4.472 | 4.367 | 4.372 | 4.380 | 4.368 | 4.398 | 4.457 | 4.369 | 4.420 | 4.416 | 0.0497 | 1.13 | 0.978 | 1.456 | 无异常值 |
| 室间平均 | 4.338 | 4.438 | 4.446 | 4.323 | 4.418 | 4.439 | 4.416 |  |  |  |  | 4.403 | 0.0505 | 1.15 | 1.575 | 0.858 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.3164 柯克伦检验结论：实验室赣州金源为歧离值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表A.1.5各实验室水平5实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 10.031 | 9.930 | 9.972 | 9.989 | 10.044 | 9.945 | 9.998 | 10.018 | 9.987 | 9.981 | 9.872 | 9.979 | 0.0490 | 0.49 | 2.179 | 1.330 | 无异常值 |
| 北京国标 | 9.922 | 9.938 | 9.942 | 9.879 | 10.044 | 9.941 | 9.992 | 9.979 | 9.988 | 9.992 | 10.089 | 9.973 | 0.0584 | 0.59 | 1.614 | 1.981 | 无异常值 |
| 广州院 | 9.920 | 9.960 | 9.957 | 9.983 | 9.972 | 9.958 | 9.969 | 9.929 | 9.958 | 9.982 | 9.964 | 9.959 | 0.0196 | 0.20 | 2.008 | 1.213 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 10.022 | 9.980 | 9.998 | 9.986 | 9.976 | 9.991 | 9.992 | 10.016 | 9.988 | 10.012 | 9.994 | 9.996 | 0.0148 | 0.15 | 1.342 | 1.759 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 10.04 | 10.10 | 9.99 | 9.85 | 10.10 | 9.96 | 9.90 | 9.98 | 10.10 | 10.05 | 10.07 | 10.013 | 0.0847 | 0.85 | 1.920 | 1.030 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 9.984 | 10.060 | 9.933 | 9.857 | 9.908 | 10.035 | 10.111 | 9.908 | 10.009 | 9.921 | 10.021 | 9.977 | 0.0776 | 0.78 | 1.546 | 1.727 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 9.888 | 9.753 | 9.883 | 9.788 | 9.884 | 9.810 | 9.781 | 9.913 | 9.814 | 9.839 | 9.755 | 9.828 | 0.0569 | 0.58 | 1.318 | 1.494 | 无异常值 |
| 室间平均 | 9.979 | 9.973 | 9.959 | 9.996 | 10.013 | 9.977 | 9.828 |  |  |  |  | 9.961 | 0.0610 | 0.61 | 2.176 | 0.853 | 离群(Xmin) |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.3142 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表A.1.6各实验室水平6实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 14.634 | 14.709 | 14.564 | 14.575 | 14.593 | 14.615 | 14.725 | 14.765 | 14.693 | 14.776 | 14.785 | 14.676 | 0.0829 | 0.56 | 1.349 | 1.317 | 无异常值 |
| 北京国标 | 14.811 | 14.854 | 14.774 | 14.598 | 14.698 | 14.782 | 14.841 | 14.884 | 14.658 | 14.597 | 14.785 | 14.753 | 0.1006 | 0.68 | 1.550 | 1.303 | 无异常值 |
| 广州院 | 14.618 | 14.705 | 14.886 | 14.670 | 14.834 | 14.628 | 14.832 | 14.772 | 14.653 | 14.632 | 14.709 | 14.722 | 0.0947 | 0.64 | 1.095 | 1.734 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 14.712 | 14.804 | 14.745 | 14.658 | 14.568 | 14.568 | 14.782 | 14.684 | 14.586 | 14.680 | 14.778 | 14.688 | 0.0863 | 0.59 | 1.388 | 1.348 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 14.76 | 14.60 | 14.56 | 14.77 | 14.59 | 14.60 | 14.69 | 14.76 | 14.69 | 14.59 | 14.80 | 14.674 | 0.0886 | 0.60 | 1.283 | 1.427 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 14.658 | 14.506 | 14.429 | 14.506 | 14.683 | 14.582 | 14.226 | 14.455 | 14.328 | 14.556 | 14.452 | 14.489 | 0.1346 | 0.93 | 1.956 | 1.440 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 14.412 | 14.484 | 14.415 | 14.502 | 14.780 | 14.601 | 14.630 | 14.531 | 14.620 | 14.527 | 14.677 | 14.562 | 0.1124 | 0.77 | 1.333 | 1.943 | 无异常值 |
| 室间平均 | 14.676 | 14.753 | 14.722 | 14.688 | 14.674 | 14.489 | 14.562 |  |  |  |  | 14.652 | 0.0931 | 0.64 | 1.747 | 1.086 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.2516 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表A.1.7各实验室水平7实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 19.363 | 19.415 | 19.423 | 19.358 | 19.378 | 19.245 | 19.397 | 19.421 | 19.382 | 19.421 | 19.391 | 19.381 | 0.0508 | 0.26 | 2.681 | 0.821 | 离群(Xmin) |
| 北京国标 | 19.298 | 19.385 | 19.481 | 19.368 | 19.428 | 19.465 | 19.448 | 19.295 | 19.354 | 19.421 | 19.391 | 19.394 | 0.0623 | 0.32 | 1.589 | 1.397 | 无异常值 |
| 广州院 | 19.46 | 19.341 | 19.422 | 19.469 | 19.474 | 19.433 | 19.352 | 19.412 | 19.369 | 19.382 | 19.439 | 19.414 | 0.0469 | 0.24 | 1.554 | 1.281 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 19.376 | 19.336 | 19.282 | 19.426 | 19.348 | 19.42 | 19.417 | 19.369 | 19.4 | 19.356 | 19.358 | 19.372 | 0.0430 | 0.22 | 2.085 | 1.265 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 19.41 | 19.15 | 19.44 | 19.37 | 19.29 | 19.25 | 19.39 | 19.15 | 19.19 | 19.44 | 19.43 | 19.319 | 0.1170 | 0.61 | 1.445 | 1.033 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 19.409 | 19.485 | 19.459 | 19.332 | 19.51 | 19.358 | 19.434 | 19.536 | 19.282 | 19.231 | 19.329 | 19.397 | 0.0982 | 0.51 | 1.689 | 1.418 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 19.239 | 19.435 | 19.623 | 19.616 | 19.315 | 19.523 | 19.325 | 19.415 | 19.502 | 19.318 | 19.327 | 19.422 | 0.1300 | 0.67 | 1.405 | 1.549 | 无异常值 |
| 室间平均 | 19.381 | 19.394 | 19.414 | 19.372 | 19.319 | 19.397 | 19.422 |  |  |  |  | 19.385 | 0.0340 | 0.18 | 1.953 | 1.064 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.3332 柯克伦检验结论：实验室洛阳栾川为歧离值 | | | | | | | | | | | | | | | |

**表A.2重复性限r与再现性限R的计算**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 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 | 0.832 | 1.560 | 1.888 | 4.403 | 9.961 | 14.652 | 19.385 |
| T1 | 64.102 | 120.147 | 145.374 | 338.996 | 766.975 | 1128.19 | 1492.682 |
| T2 | 53.37733327 | 187.4850308 | 274.4993909 | 1492.613941 | 7639.864248 | 16530.60692 | 28936.4341 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.010206727 | 0.042390182 | 0.040133091 | 0.179228727 | 0.228607091 | 0.719819273 | 0.507396727 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 0.00014581 | 0.000605574 | 0.00057333 | 0.00256041 | 0.003265816 | 0.010283132 | 0.007248525 |
| SL2 | 0.000181207 | 0.000150726 | 0.000509316 | 0.002322423 | 0.00342142 | 0.007734354 | 0.000496626 |
| SR2 | 0.000327017 | 0.0007563 | 0.001082646 | 0.004882833 | 0.006687236 | 0.018017487 | 0.007745151 |
| Sr | 0.012075197 | 0.024608414 | 0.023944308 | 0.050600498 | 0.057147315 | 0.101405781 | 0.085138268 |
| SR | 0.01808362 | 0.027500907 | 0.03290359 | 0.069877272 | 0.08177552 | 0.134229232 | 0.08800654 |
| r | 0.034172808 | 0.069641811 | 0.067762391 | 0.143199409 | 0.161726901 | 0.286978361 | 0.240941298 |
| R | 0.051176645 | 0.077827567 | 0.093117158 | 0.19775268 | 0.231424723 | 0.379868728 | 0.249058509 |

**附件B：载体分离－电感耦合等离子体原子发射光谱法精密度数据统计**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| B.1 各实验室实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表B.1.1各实验室水平1实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 0.0124 | 0.0133 | 0.0135 | 0.0119 | 0.0144 | 0.0122 | 0.0111 | 0.0126 | 0.0131 | 0.0125 | 0.0127 | 0.0127 | 0.0009 | 6.88 | 1.831 | 1.945 | 无异常值 |
| 北京国标 | 0.0133 | 0.0131 | 0.0129 | 0.0141 | 0.0151 | 0.0127 | 0.0112 | 0.0135 | 0.0141 | 0.0135 | 0.0147 | 0.0135 | 0.0011 | 7.86 | 2.147 | 1.538 | 无异常值 |
| 广州院 | 0.0130 | 0.0113 | 0.0118 | 0.0143 | 0.0126 | 0.0110 | 0.0107 | 0.0134 | 0.0141 | 0.0122 | 0.0130 | 0.0125 | 0.0012 | 9.68 | 1.481 | 1.496 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 0.0125 | 0.0135 | 0.0120 | 0.0128 | 0.0126 | 0.0132 | 0.0118 | 0.0124 | 0.0133 | 0.0138 | 0.0130 | 0.0128 | 0.0006 | 4.86 | 1.622 | 1.593 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 0.011 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.011 | 0.012 | 0.012 | 0.013 | 0.011 | 0.013 | 0.011 | 0.0118 | 0.0008 | 6.35 | 1.090 | 1.574 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 0.01096 | 0.0108 | 0.01302 | 0.01146 | 0.01115 | 0.01175 | 0.01103 | 0.01157 | 0.01207 | 0.01224 | 0.01208 | 0.0116 | 0.0007 | 5.74 | 1.268 | 2.051 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 0.0140 | 0.0149 | 0.0143 | 0.0133 | 0.0127 | 0.0138 | 0.0122 | 0.0119 | 0.0135 | 0.0141 | 0.0139 | 0.0135 | 0.0009 | 6.78 | 1.757 | 1.519 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.0127 | 0.0135 | 0.0125 | 0.0128 | 0.0118 | 0.0116 | 0.0135 |  |  |  |  | 0.0126 | 0.0007 | 5.75 | 1.360 | 1.203 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.2620 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表B.1.2各实验室水平2实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 0.0266 | 0.0241 | 0.0246 | 0.0223 | 0.0229 | 0.0214 | 0.0255 | 0.0225 | 0.0235 | 0.0234 | 0.0241 | 0.0237 | 0.0015 | 6.29 | 1.555 | 1.933 | 无异常值 |
| 北京国标 | 0.0255 | 0.0244 | 0.0258 | 0.0267 | 0.0233 | 0.0235 | 0.0241 | 0.0258 | 0.0271 | 0.0261 | 0.0257 | 0.0253 | 0.0013 | 5.01 | 1.559 | 1.444 | 无异常值 |
| 广州院 | 0.0243 | 0.0208 | 0.0224 | 0.0219 | 0.0229 | 0.0241 | 0.0233 | 0.0227 | 0.0248 | 0.0224 | 0.0239 | 0.0230 | 0.0012 | 5.11 | 1.905 | 1.489 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 0.0268 | 0.0242 | 0.0248 | 0.0236 | 0.0218 | 0.0256 | 0.0238 | 0.0262 | 0.0246 | 0.0237 | 0.0238 | 0.0244 | 0.0014 | 5.68 | 1.906 | 1.696 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 0.022 | 0.023 | 0.021 | 0.022 | 0.022 | 0.023 | 0.021 | 0.022 | 0.022 | 0.023 | 0.021 | 0.0220 | 0.0008 | 3.52 | 1.291 | 1.291 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 0.02104 | 0.02057 | 0.02018 | 0.01944 | 0.01982 | 0.02273 | 0.01967 | 0.02145 | 0.02212 | 0.02189 | 0.02142 | 0.0209 | 0.0011 | 5.19 | 1.378 | 1.646 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 0.0262 | 0.0267 | 0.0256 | 0.0275 | 0.0245 | 0.0223 | 0.0219 | 0.0239 | 0.0268 | 0.0259 | 0.0244 | 0.0251 | 0.0018 | 7.32 | 1.724 | 1.328 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.0237 | 0.0253 | 0.0230 | 0.0244 | 0.0220 | 0.0209 | 0.0251 |  |  |  |  | 0.0235 | 0.0016 | 6.85 | 1.590 | 1.103 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.2739 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表B.1.3各实验室水平3实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 0.102 | 0.103 | 0.0960 | 0.102 | 0.0970 | 0.101 | 0.0981 | 0.0990 | 0.0992 | 0.0987 | 0.101 | 0.0997 | 0.0022 | 2.24 | 1.665 | 1.462 | 无异常值 |
| 北京国标 | 0.106 | 0.101 | 0.0990 | 0.0980 | 0.0970 | 0.101 | 0.0991 | 0.102 | 0.0982 | 0.104 | 0.105 | 0.1009 | 0.0030 | 3.00 | 1.302 | 1.675 | 无异常值 |
| 广州院 | 0.0958 | 0.0970 | 0.0997 | 0.0927 | 0.103 | 0.0997 | 0.0984 | 0.0956 | 0.106 | 0.0998 | 0.0992 | 0.0988 | 0.0036 | 3.68 | 1.681 | 1.978 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 0.1024 | 0.1032 | 0.1022 | 0.1018 | 0.0998 | 0.0988 | 0.1006 | 0.1016 | 0.1038 | 0.1004 | 0.1028 | 0.1016 | 0.0015 | 1.51 | 1.819 | 1.450 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 0.096 | 0.097 | 0.098 | 0.096 | 0.096 | 0.098 | 0.096 | 0.099 | 0.096 | 0.099 | 0.099 | 0.0973 | 0.0013 | 1.39 | 0.944 | 1.281 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 0.09752 | 0.09547 | 0.0962 | 0.09634 | 0.09858 | 0.1034 | 0.0978 | 0.09973 | 0.09815 | 0.09777 | 0.0969 | 0.0980 | 0.0022 | 2.20 | 1.168 | 2.512 | 歧离(Xmax) |
| 洛阳栾川 | 0.101 | 0.100 | 0.099 | 0.100 | 0.099 | 0.096 | 0.098 | 0.097 | 0.103 | 0.103 | 0.099 | 0.0995 | 0.0022 | 2.22 | 1.606 | 1.565 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.0997 | 0.1009 | 0.0988 | 0.1016 | 0.0973 | 0.0980 | 0.0995 |  |  |  |  | 0.0994 | 0.0015 | 1.54 | 1.392 | 1.417 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.3219 柯克伦检验结论：实验室广州院为歧离值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表B.1.4各实验室水平4实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 0.485 | 0.495 | 0.467 | 0.479 | 0.475 | 0.468 | 0.471 | 0.473 | 0.481 | 0.475 | 0.470 | 0.476 | 0.0083 | 1.75 | 1.115 | 2.251 | 无异常值 |
| 北京国标 | 0.488 | 0.492 | 0.471 | 0.499 | 0.485 | 0.465 | 0.473 | 0.477 | 0.485 | 0.491 | 0.481 | 0.482 | 0.0102 | 2.11 | 1.713 | 1.623 | 无异常值 |
| 广州院 | 0.479 | 0.475 | 0.481 | 0.466 | 0.476 | 0.483 | 0.484 | 0.471 | 0.472 | 0.499 | 0.464 | 0.477 | 0.0097 | 2.04 | 1.366 | 2.236 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 0.476 | 0.467 | 0.469 | 0.456 | 0.478 | 0.486 | 0.472 | 0.468 | 0.480 | 0.471 | 0.476 | 0.473 | 0.0079 | 1.68 | 2.095 | 1.683 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 0.46 | 0.47 | 0.48 | 0.46 | 0.46 | 0.48 | 0.47 | 0.47 | 0.46 | 0.47 | 0.48 | 0.469 | 0.0083 | 1.77 | 1.094 | 1.312 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 0.4766 | 0.4742 | 0.4803 | 0.4800 | 0.4763 | 0.4842 | 0.4708 | 0.4755 | 0.4719 | 0.4769 | 0.4749 | 0.477 | 0.0039 | 0.81 | 1.481 | 1.995 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 0.462 | 0.468 | 0.470 | 0.478 | 0.481 | 0.491 | 0.488 | 0.478 | 0.469 | 0.473 | 0.481 | 0.476 | 0.0088 | 1.85 | 1.616 | 1.667 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.476 | 0.482 | 0.477 | 0.473 | 0.469 | 0.477 | 0.476 |  |  |  |  | 0.476 | 0.0041 | 0.87 | 1.621 | 1.614 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.2109 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表B.1.5各实验室水平5实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 0.824 | 0.795 | 0.787 | 0.801 | 0.792 | 0.808 | 0.811 | 0.802 | 0.796 | 0.789 | 0.804 | 0.801 | 0.0108 | 1.35 | 1.278 | 2.143 | 无异常值 |
| 北京国标 | 0.798 | 0.802 | 0.785 | 0.801 | 0.811 | 0.806 | 0.804 | 0.807 | 0.785 | 0.781 | 0.791 | 0.797 | 0.0102 | 1.28 | 1.600 | 1.333 | 无异常值 |
| 广州院 | 0.801 | 0.803 | 0.811 | 0.802 | 0.804 | 0.816 | 0.802 | 0.807 | 0.800 | 0.804 | 0.801 | 0.805 | 0.0049 | 0.61 | 0.945 | 2.317 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 0.835 | 0.850 | 0.847 | 0.843 | 0.822 | 0.830 | 0.834 | 0.840 | 0.828 | 0.833 | 0.838 | 0.836 | 0.0083 | 1.00 | 1.724 | 1.636 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 0.79 | 0.78 | 0.80 | 0.80 | 0.78 | 0.79 | 0.79 | 0.80 | 0.78 | 0.79 | 0.79 | 0.790 | 0.0077 | 0.98 | 1.291 | 1.291 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 0.8347 | 0.8187 | 0.8139 | 0.7974 | 0.8064 | 0.7978 | 0.7992 | 0.8212 | 0.8167 | 0.8111 | 0.8157 | 0.812 | 0.0114 | 1.40 | 1.289 | 1.988 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 0.812 | 0.802 | 0.829 | 0.828 | 0.795 | 0.820 | 0.810 | 0.819 | 0.827 | 0.795 | 0.792 | 0.812 | 0.0140 | 1.73 | 1.408 | 1.232 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.801 | 0.797 | 0.805 | 0.836 | 0.790 | 0.812 | 0.812 |  |  |  |  | 0.808 | 0.0149 | 1.85 | 1.178 | 1.931 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.2802 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表B.1.6各实验室水平6实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 1.508 | 1.536 | 1.488 | 1.549 | 1.507 | 1.515 | 1.471 | 1.527 | 1.532 | 1.548 | 1.516 | 1.518 | 0.0241 | 1.59 | 1.947 | 1.290 | 无异常值 |
| 北京国标 | 1.512 | 1.532 | 1.498 | 1.486 | 1.533 | 1.521 | 1.516 | 1.527 | 1.512 | 1.502 | 1.509 | 1.513 | 0.0146 | 0.96 | 1.885 | 1.342 | 无异常值 |
| 广州院 | 1.514 | 1.520 | 1.509 | 1.501 | 1.520 | 1.518 | 1.507 | 1.513 | 1.522 | 1.525 | 1.514 | 1.515 | 0.0071 | 0.47 | 1.936 | 1.426 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 1.550 | 1.542 | 1.546 | 1.620 | 1.578 | 1.568 | 1.552 | 1.566 | 1.574 | 1.602 | 1.566 | 1.569 | 0.0239 | 1.52 | 1.148 | 2.113 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 1.52 | 1.50 | 1.51 | 1.48 | 1.53 | 1.51 | 1.52 | 1.49 | 1.50 | 1.52 | 1.51 | 1.508 | 0.0147 | 0.98 | 1.916 | 1.483 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 1.512 | 1.508 | 1.484 | 1.468 | 1.494 | 1.486 | 1.477 | 1.471 | 1.504 | 1.517 | 1.481 | 1.491 | 0.0170 | 1.14 | 1.360 | 1.526 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 1.473 | 1.480 | 1.478 | 1.471 | 1.502 | 1.521 | 1.513 | 1.519 | 1.482 | 1.485 | 1.501 | 1.493 | 0.0186 | 1.25 | 1.191 | 1.494 | 无异常值 |
| 室间平均 | 1.518 | 1.513 | 1.515 | 1.569 | 1.508 | 1.491 | 1.493 |  |  |  |  | 1.515 | 0.0260 | 1.72 | 0.935 | 2.074 | 歧离(Xmax) |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.2561 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表B.1.7各实验室水平7实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 1.817 | 1.820 | 1.817 | 1.865 | 1.835 | 1.807 | 1.856 | 1.804 | 1.812 | 1.834 | 1.855 | 1.829 | 0.0213 | 1.16 | 1.188 | 1.679 | 无异常值 |
| 北京国标 | 1.792 | 1.805 | 1.824 | 1.791 | 1.782 | 1.775 | 1.795 | 1.812 | 1.816 | 1.782 | 1.803 | 1.798 | 0.0155 | 0.86 | 1.477 | 1.682 | 无异常值 |
| 广州院 | 1.849 | 1.858 | 1.832 | 1.847 | 1.851 | 1.843 | 1.833 | 1.835 | 1.820 | 1.822 | 1.831 | 1.838 | 0.0122 | 0.66 | 1.495 | 1.614 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 1.920 | 1.936 | 1.912 | 1.932 | 1.892 | 1.877 | 1.901 | 1.926 | 1.876 | 1.886 | 1.906 | 1.906 | 0.0214 | 1.12 | 1.395 | 1.412 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 1.80 | 1.81 | 1.79 | 1.82 | 1.78 | 1.80 | 1.77 | 1.80 | 1.79 | 1.80 | 1.79 | 1.795 | 0.0137 | 0.76 | 1.860 | 1.794 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 1.854 | 1.805 | 1.791 | 1.772 | 1.819 | 1.842 | 1.805 | 1.822 | 1.815 | 1.809 | 1.800 | 1.812 | 0.0226 | 1.25 | 1.777 | 1.849 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 1.843 | 1.835 | 1.858 | 1.855 | 1.813 | 1.859 | 1.812 | 1.819 | 1.850 | 1.821 | 1.862 | 1.839 | 0.0196 | 1.06 | 1.371 | 1.185 | 无异常值 |
| 室间平均 | 1.829 | 1.798 | 1.838 | 1.906 | 1.795 | 1.812 | 1.839 |  |  |  |  | 1.831 | 0.0375 | 2.05 | 0.951 | 1.994 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.2148 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |

**表B.2重复性限r与再现性限R的计算**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 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 | 0.0126 | 0.0235 | 0.0994 | 0.476 | 0.808 | 1.515 | 1.831 |
| T1 | 0.97293 | 1.80933 | 7.65446 | 36.6356 | 62.1828 | 116.689 | 140.995 |
| T2 | 0.012328196 | 0.042686243 | 0.76107424 | 17.43186932 | 50.2315618 | 176.8801 | 258.2691941 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 5.58372E-05 | 0.000122909 | 0.000410382 | 0.004925416 | 0.007010416 | 0.02267 | 0.023810909 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 7.97675E-07 | 1.75585E-06 | 5.86259E-06 | 7.03631E-05 | 0.000100149 | 0.000324 | 0.000340156 |
| SL2 | 4.54504E-07 | 2.43102E-06 | 1.82016E-06 | 1.06735E-05 | 0.000213179 | 0.000649 | 0.001373626 |
| SR2 | 1.25218E-06 | 4.18687E-06 | 7.68276E-06 | 8.10366E-05 | 0.000313328 | 0.000973 | 0.001713782 |
| Sr | 0.000893126 | 0.001325085 | 0.00242128 | 0.008388271 | 0.010007437 | 0.017996 | 0.018443314 |
| SR | 0.001119008 | 0.002046184 | 0.002771779 | 0.009002034 | 0.01770106 | 0.031186 | 0.04139785 |
| r | 0.002527547 | 0.00374999 | 0.006852221 | 0.023738807 | 0.028321048 | 0.050929 | 0.05219458 |
| R | 0.003166792 | 0.005790699 | 0.007844134 | 0.025475755 | 0.050094 | 0.088257 | 0.117155915 |

**附件C：直接测定－电感耦合等离子体原子发射光谱法精密度数据统计**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C.1 各实验室实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表C.1.1各实验室水平1实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 0.106 | 0.0951 | 0.101 | 0.107 | 0.0968 | 0.0982 | 0.0967 | 0.113 | 0.0978 | 0.0987 | 0.0997 | 0.101 | 0.0055 | 5.44 | 1.059 | 2.204 | 无异常值 |
| 北京国标 | 0.101 | 0.0985 | 0.112 | 0.0978 | 0.108 | 0.115 | 0.0974 | 0.0947 | 0.121 | 0.105 | 0.0998 | 0.105 | 0.0084 | 8.07 | 1.168 | 1.947 | 无异常值 |
| 广州院 | 0.103 | 0.102 | 0.0994 | 0.0997 | 0.0984 | 0.0993 | 0.102 | 0.106 | 0.0987 | 0.0996 | 0.0985 | 0.101 | 0.0024 | 2.37 | 0.924 | 2.269 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 0.1022 | 0.0998 | 0.0986 | 0.1008 | 0.101 | 0.0996 | 0.1016 | 0.0989 | 0.0994 | 0.1028 | 0.1023 | 0.101 | 0.0015 | 1.46 | 1.391 | 1.477 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 0.103 | 0.100 | 0.0993 | 0.0990 | 0.106 | 0.0986 | 0.101 | 0.100 | 0.0991 | 0.101 | 0.104 | 0.101 | 0.0024 | 2.35 | 1.012 | 2.108 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 0.1052 | 0.0961 | 0.0915 | 0.0946 | 0.0962 | 0.1078 | 0.0983 | 0.0954 | 0.0971 | 0.0874 | 0.0948 | 0.097 | 0.0057 | 5.86 | 1.650 | 1.945 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 0.108 | 0.104 | 0.102 | 0.103 | 0.106 | 0.110 | 0.106 | 0.111 | 0.105 | 0.103 | 0.102 | 0.105 | 0.0031 | 2.95 | 1.111 | 1.783 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.101 | 0.105 | 0.101 | 0.101 | 0.101 | 0.097 | 0.105 |  |  |  |  | 0.101 | 0.0029 | 2.83 | 1.619 | 1.404 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.4550 柯克伦检验结论：实验室北京国标的数据组离群（高度异常） | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表C.1.2各实验室水平2实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 0.474 | 0.478 | 0.493 | 0.504 | 0.458 | 0.452 | 0.465 | 0.469 | 0.472 | 0.471 | 0.486 | 0.475 | 0.0151 | 3.18 | 1.507 | 1.941 | 无异常值 |
| 北京国标 | 0.508 | 0.488 | 0.479 | 0.472 | 0.479 | 0.486 | 0.511 | 0.492 | 0.495 | 0.475 | 0.461 | 0.486 | 0.0151 | 3.10 | 1.659 | 1.659 | 无异常值 |
| 广州院 | 0.465 | 0.483 | 0.474 | 0.479 | 0.493 | 0.485 | 0.491 | 0.467 | 0.474 | 0.477 | 0.484 | 0.479 | 0.0090 | 1.88 | 1.586 | 1.525 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 0.483 | 0.489 | 0.479 | 0.487 | 0.498 | 0.476 | 0.501 | 0.485 | 0.486 | 0.480 | 0.474 | 0.485 | 0.0084 | 1.74 | 1.336 | 1.864 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 0.468 | 0.458 | 0.474 | 0.469 | 0.469 | 0.475 | 0.492 | 0.483 | 0.489 | 0.479 | 0.487 | 0.477 | 0.0104 | 2.19 | 1.785 | 1.471 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 0.4521 | 0.4822 | 0.4575 | 0.4644 | 0.4487 | 0.4793 | 0.4679 | 0.4744 | 0.4851 | 0.4648 | 0.4821 | 0.469 | 0.0127 | 2.71 | 1.596 | 1.272 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 0.468 | 0.458 | 0.474 | 0.469 | 0.469 | 0.475 | 0.492 | 0.482 | 0.472 | 0.453 | 0.446 | 0.469 | 0.0129 | 2.76 | 1.770 | 1.784 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.475 | 0.486 | 0.479 | 0.485 | 0.477 | 0.469 | 0.469 |  |  |  |  | 0.477 | 0.0070 | 1.46 | 1.180 | 1.279 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.2178 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表C.1.3各实验室水平3实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 0.794 | 0.756 | 0.810 | 0.785 | 0.780 | 0.765 | 0.802 | 0.779 | 0.774 | 0.791 | 0.789 | 0.784 | 0.0157 | 2.00 | 1.791 | 1.652 | 无异常值 |
| 北京国标 | 0.805 | 0.768 | 0.785 | 0.774 | 0.796 | 0.775 | 0.812 | 0.765 | 0.782 | 0.791 | 0.784 | 0.785 | 0.0149 | 1.89 | 1.359 | 1.806 | 无异常值 |
| 广州院 | 0.803 | 0.784 | 0.787 | 0.793 | 0.776 | 0.791 | 0.788 | 0.794 | 0.807 | 0.811 | 0.805 | 0.794 | 0.0108 | 1.37 | 1.701 | 1.525 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 0.838 | 0.852 | 0.846 | 0.822 | 0.840 | 0.832 | 0.856 | 0.828 | 0.842 | 0.837 | 0.855 | 0.841 | 0.0110 | 1.31 | 1.707 | 1.392 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 0.803 | 0.786 | 0.787 | 0.792 | 0.838 | 0.849 | 0.846 | 0.822 | 0.828 | 0.836 | 0.823 | 0.819 | 0.0234 | 2.86 | 1.413 | 1.277 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 0.8051 | 0.7642 | 0.7518 | 0.7774 | 0.7625 | 0.7901 | 0.7712 | 0.8124 | 0.7817 | 0.7935 | 0.7980 | 0.783 | 0.0191 | 2.44 | 1.608 | 1.562 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 0.828 | 0.837 | 0.823 | 0.804 | 0.831 | 0.810 | 0.839 | 0.825 | 0.788 | 0.798 | 0.835 | 0.820 | 0.0172 | 2.10 | 1.850 | 1.115 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.784 | 0.785 | 0.794 | 0.841 | 0.819 | 0.783 | 0.820 |  |  |  |  | 0.804 | 0.0228 | 2.84 | 0.927 | 1.622 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.2864 柯克伦检验结论：无异常值 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表C.1.4各实验室水平4实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 1.475 | 1.448 | 1.494 | 1.505 | 1.425 | 1.434 | 1.479 | 1.461 | 1.457 | 1.507 | 1.487 | 1.470 | 0.0276 | 1.88 | 1.637 | 1.334 | 无异常值 |
| 北京国标 | 1.466 | 1.498 | 1.425 | 1.478 | 1.469 | 1.458 | 1.466 | 1.439 | 1.485 | 1.492 | 1.477 | 1.468 | 0.0218 | 1.48 | 1.995 | 1.357 | 无异常值 |
| 广州院 | 1.527 | 1.504 | 1.506 | 1.497 | 1.491 | 1.502 | 1.502 | 1.507 | 1.5 | 1.515 | 1.511 | 1.506 | 0.0096 | 0.64 | 1.522 | 2.222 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 1.558 | 1.564 | 1.569 | 1.542 | 1.552 | 1.548 | 1.566 | 1.572 | 1.558 | 1.57 | 1.56 | 1.560 | 0.0096 | 0.61 | 1.870 | 1.263 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 1.472 | 1.491 | 1.421 | 1.486 | 1.475 | 1.483 | 1.447 | 1.432 | 1.435 | 1.496 | 1.495 | 1.467 | 0.0277 | 1.89 | 1.648 | 1.060 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 1.478 | 1.437 | 1.514 | 1.537 | 1.469 | 1.418 | 1.447 | 1.482 | 1.475 | 1.467 | 1.416 | 1.467 | 0.0372 | 2.53 | 1.379 | 1.875 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 1.467 | 1.506 | 1.48 | 1.478 | 1.517 | 1.476 | 1.519 | 1.46 | 1.488 | 1.513 | 1.469 | 1.488 | 0.0215 | 1.45 | 1.321 | 1.418 | 无异常值 |
| 室间平均 | 1.470 | 1.468 | 1.506 | 1.560 | 1.467 | 1.467 | 1.488 |  |  |  |  | 1.490 | 0.0343 | 2.30 | 0.667 | 2.054 | 歧离(Xmax) |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.3427 柯克伦检验结论：实验室赣州金源为歧离 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表C.1.5各实验室水平5实验数据、一致性和离群值的检查 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 赣州有色 | 1.833 | 1.869 | 1.860 | 1.905 | 1.823 | 1.805 | 1.795 | 1.810 | 1.843 | 1.872 | 1.827 | 1.840 | 0.0334 | 1.82 | 1.353 | 1.941 | 无异常值 |
| 北京国标 | 1.825 | 1.845 | 1.795 | 1.785 | 1.833 | 1.824 | 1.815 | 1.811 | 1.791 | 1.813 | 1.762 | 1.809 | 0.0239 | 1.32 | 1.966 | 1.506 | 无异常值 |
| 广州院 | 1.822 | 1.841 | 1.825 | 1.813 | 1.845 | 1.832 | 1.844 | 1.837 | 1.826 | 1.840 | 1.832 | 1.832 | 0.0101 | 0.55 | 1.920 | 1.238 | 无异常值 |
| 湖南柿竹园 | 1.898 | 1.876 | 1.896 | 1.901 | 1.906 | 1.911 | 1.924 | 1.868 | 1.898 | 1.884 | 1.908 | 1.897 | 0.0161 | 0.85 | 1.817 | 1.659 | 无异常值 |
| 赣州华兴 | 1.835 | 1.845 | 1.791 | 1.795 | 1.823 | 1.824 | 1.816 | 1.811 | 1.771 | 1.803 | 1.762 | 1.807 | 0.0257 | 1.42 | 1.747 | 1.482 | 无异常值 |
| 赣州金源 | 1.792 | 1.837 | 1.724 | 1.817 | 1.747 | 1.824 | 1.784 | 1.860 | 1.732 | 1.812 | 1.756 | 1.790 | 0.0450 | 2.51 | 1.457 | 1.566 | 无异常值 |
| 洛阳栾川 | 1.824 | 1.815 | 1.845 | 1.806 | 1.814 | 1.810 | 1.835 | 1.842 | 1.834 | 1.830 | 1.800 | 1.823 | 0.0151 | 0.83 | 1.531 | 1.441 | 无异常值 |
| 室间平均 | 1.840 | 1.809 | 1.832 | 1.897 | 1.807 | 1.790 | 1.823 |  |  |  |  | 1.828 | 0.0348 | 1.90 | 1.115 | 1.979 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.4078 柯克伦检验结论：实验室赣州金源的数据组离群（高度异常） | | | | | | | | | | | | | | | |

**C.2重复性限r与再现性限R的计算**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均值 | 0.101 | 0.477 | 0.804 | 1.490 | 1.828 |
| T1 | 7.8092 | 36.7375 | 61.8849 | 114.692 | 140.784 |
| T2 | 0.792540087 | 17.53103302 | 49.77130776 | 170.9120487 | 257.4843582 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.001189676 | 0.007779276 | 0.01043934 | 0.021345998 | 0.027317565 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 1.69954E-05 | 0.000111133 | 0.000149133 | 0.000304943 | 0.000390251 |
| SL2 | 6.7159E-06 | 3.82317E-05 | 0.000507861 | 0.001147581 | 0.001176826 |
| SR2 | 2.37113E-05 | 0.000149364 | 0.000656995 | 0.001452523 | 0.001567077 |
| Sr | 0.004122544 | 0.010541941 | 0.01221202 | 0.017462612 | 0.01975477 |
| SR | 0.004869422 | 0.012221464 | 0.025631905 | 0.038111985 | 0.039586318 |
| r | 0.011666799 | 0.029833693 | 0.034560015 | 0.049419193 | 0.055905998 |
| R | 0.013780464 | 0.034586742 | 0.072538291 | 0.107856917 | 0.112029281 |