**国家标准《钨精矿化学分析方法 第8部分：**

**钼含量的测定**

**硫氰酸盐分光光度法》**

**编**

**制**

**说**

**明**

**（讨论稿）**

**赣州有色冶金研究所有限公司**

**二〇二二年五月**

**国家标准《钨精矿化学分析方法第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》**

**（讨论稿）编制说明**

一、工作简况

（一）任务来源

根据2021年7月21日，国家标准化管理委员会《关于下达2021年推荐性国家标准计划（修订）的通知〉》（国标委发[2021]19号）的要求，国家标准《钨精矿化学分析方法第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》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：20211905-T-610，由赣州有色冶金研究所有限公司负责起草，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，紫金矿冶测试技术有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，大冶有色设计研究院有限公司，铜陵有色金属集团控股有限公司，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，金堆城钼业股份有限公司，紫金铜业有限公司。

赣州有色冶金研究所有限公司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司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，紫金矿冶测试技术有限公司为第一验证单位，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，对标准文件提出修改意见。

国合通用（青岛）测试评价有限公司，大冶有色设计研究院有限公司，铜陵有色金属集团控股有限公司，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，金堆城钼业股份有限公司，紫金铜业有限公司6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 |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

（三）主要工作过程

1**.**起草阶段

2021年7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8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》国家标准的任务（国标委发[2021]19号），计划号20211905-T-610。

2021年10月底，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8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，紫金矿冶测试技术有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，大冶有色设计研究院有限公司，铜陵有色金属集团控股有限公司，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，金堆城钼业股份有限公司，紫金铜业有限公司一共8家单位参与起草验证。

2021年11月，赣州有色冶金研究所有限公司组建《钨精矿化学分析方法第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》标准编制小组，确定编制组成员，落实试验任务分工，确定标准编审原则。

2022年5月，标准编制组完成方法相应试验样品的收集和所有试验工作，形成方法讨论稿和实验报告。

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：本标准操作简单，检测速度快，技术水平不低于当前国内先进水平。

（三）适用性：本标准以满足我国钨精矿产品的实际检测需求为原则，经济合理，宜于应用。反映了国内各企业的技术水平，适用性广，能够满足企业需求。

（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

本次标准修订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1.测定方法

硫氰酸盐分光光度法是测定钼量的经典方法，方法具有适用性广，准确度高，检测范围宽，经济省时的特点，是目前钨精矿产品中主流的检测方法，满足了钨精矿市场和应用的要求。因此本次标准修订采用硫氰酸盐分光光度法测定钨精矿中钼量。

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，确定了硫氰酸盐分光光度法的测定范围为：0.0050 % ~2.50 %。

（二）主要试验和验证情况分析

本次标准修订主要是扩大了方法检测范围，由原来的0.0050 % ~1.00 %扩大至0.0050 % ~2.50 %，并在熔样时增加使用铁坩埚。试验主要考察杂质对测定的影响，空白对测定的影响及显色条件的选择，研制了7个不同梯度、不同类型的钨精矿统一样，进行准确度和精密度试验。

2.1方法空白试验及检出限和检测下限

分别用铁坩埚和高铝坩埚进行了11次空白试验，于坩埚中各加入4~5 g过氧化钠，按分析步骤进行操作测定，以试剂空白为参比，按最大称样量计算其SD，以3倍标准偏差作为本方法的检出限，5倍标准偏差作为本方法的检测下限，结果见表2。

表2方法空白试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 坩埚品种 | 吸光度 | 平均值/% | SD | 检出限/% | 测定下限/% |
| 铁坩埚 | 0.018，0.025，0.022，0.014，0.019，0.016，0.019，0.010，0.018，0.016，0.019 | 0.0015 | 0.00055 | 0.00165 | 0.00275 |
| 高铝坩埚 | 0.010，0.009，0.005，0.007，0.006，0.008，0.007，0.006，0.005，0.009，0.008 | 0.00003 | 0.00024 | 0.00072 | 0.0012 |

从表2可看出，铁坩埚与高铝坩埚空白平均值均小于0.005 0 %，5倍SD均能满足方法检测下限0.005 0 %，考虑铁坩埚的经济性及实用性，在方法中增加铁坩埚。

2.2杂质干扰试验

根据钨精矿不同类型产品内杂质元素含量不同的特点，按表3分别在5个铁坩埚中加入杂质元素，浸取液中加入钼标准溶液（2.1.12）2 mL，按分析步骤进行操作测定，以试剂空白为参比，测定结果见表3。

表3杂质干扰试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 加入杂质元素量/mg | Mo/μg | 吸光度 |
| 1号 | 无 | 200 | 0.298 |
| 2号 | WO3：400，Ca:200，P:100，SiO2:50，FeO3:25，MnO2:25，As、Sb、Pb、Bi、Sn、Cu、Zn、F、Ta、Nb各5 | 200 | 0.301 |
| 3号 | WO3：400，FeO3:100，MnO2:100，SiO2:50，Ca:25，P:15，As、Sb、Pb、Bi、Sn、Cu、Zn、F、Ta、Nb各5 | 200 | 0.292 |
| 4号 | WO3：400，FeO3:25，MnO2:25，SiO2:50，Ca:25，P:15，As、Sb、Pb、Bi、Sn、Cu、Zn、F、Ta、Nb各5 | 200 | 0.300 |
| 5号 | WO3：400 | 200 | 0.297 |

表3说明，2～5号坩埚与1号坩埚的吸光度一致，杂质元素不干扰钼的测定。

2.3显色时间试验

移取钼标准溶液（2.1.13）2mL于25 mL容量瓶中，按分析步骤2.5.3和2.5.4操作，以试剂空白为参比，吸光度结果见表4。

表4 显色时间试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 显色时间 | 5 min | 15 min | 30 min | 60 min | 120 min | 180 min |
| 吸光度 | 0.260 | 0.297 | 0.298 | 0.302 | 0.299 | 0.301 |

从表4可看出，显色时间15 min后，吸光度基本不变，方法选择显色时间为30 min。

2.4显色温度试验

移取钼标准溶液（2.1.13）2 mL于25 mL容量瓶中，按分析步骤2.5.3和2.5.4操作，以试剂空白为参比，吸光度结果见表5。

表5 显色温度试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 显色温度 | 10 ℃ | 20 ℃ | 30 ℃ |
| 吸光度 | 0.298 | 0.298 | 0.299 |

从表5可看出，显色温度在10 ℃～30 ℃时，吸光度基本不变，故方法选择室温显色即可。

2.5硫氰酸钾用量试验

移取钼标准溶液（2.1.13）2 mL于25 mL容量瓶中，按分析步骤2.5.3和2.5.4操作，以试剂空白为参比，吸光度结果见表6。

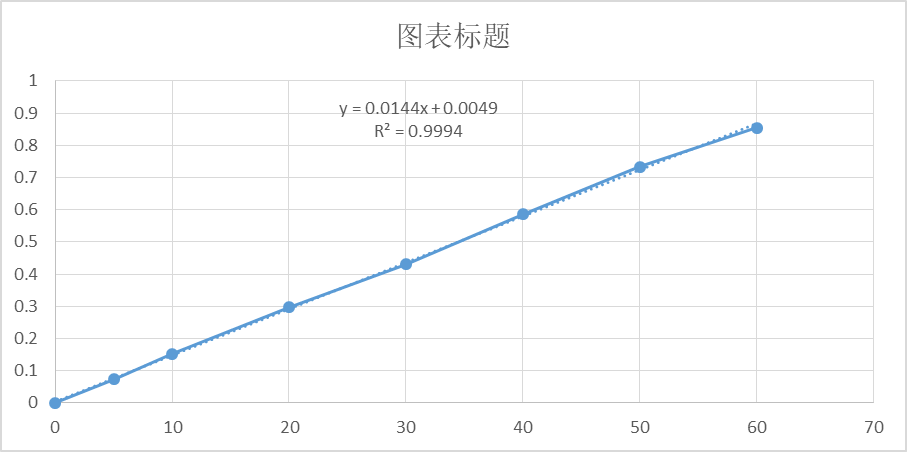
表6 硫氰酸钾用量试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫氰酸钾/mL | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 |
| 吸光度 | 0.242 | 0.295 | 0.296 | 0.298 | 0.299 | 0.299 | 0.301 |

从表6可看出，硫氰酸钾用量在0.6 mL～1.6 mL内，吸光度基本不变，故方法选择硫氰酸钾加入量为1 mL。

2.6工作曲线

按实验方法绘制工作曲线见图1。由图可知，钼量在0 μg～60 μg范围内符合郎博比尔定律，工作曲线线性良好。工作曲线方程：y=0.0144X+0.0049，线性相关系数为0.9994。



吸光度

含量/μg

图1 工作曲线

2.7方法准确度试验

2.7.1加标回收试验

试验通过加标回收试验判断方法的准确度，采用加入钼标准溶液的方式进行加标实验。统一样1#称取0.500 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1#中加入3 mL钼标准溶液（2.2.13），统一样4#中加入2.50 mL钼标准贮存溶液（2.2.12），统一样6#中加入20 mL钼标准贮存溶液（2.2.12），后续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/% |
| 统一样1# | 30.42 | 30.00 | 59.34 | 96.40 |
| 统一样4# | 234.36 | 250.00 | 489.09 | 101.89 |
| 统一样6# | 2014.18 | 2000.00 | 4080.79 | 103.33 |

表7结果表明，加入钼标准溶液，样品加标回收率在95 %～105 %之间，方法准确度满足测定的要求。

2.7.2 国家标准样品验证试验

为进一步考察方法的准确度，选择国家标准样品白钨精矿66 %（GSB 04-3546-2019）和黑钨精矿66 %（GSB 04-3544-2019）验证，测定结果见表8。

表8国家标准样品验证，/%

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值 | 标示值 |
| 白钨精矿66 %  （GSB 04-3546-2019） | 0.0734 | 0.073±0.010 |
| 黑钨精矿66 %  （GSB 04-3544-2019） | 0.0118 | 0.012±0.002 |

表8结果表明，方法测定钨精矿中钼量结果准确可靠。

2.8方法精密度试验

按照测定条件对统一样1#、2#、3#、4#、5#、6#和7#，进行独立11次测定，考察本方法的精密度，结果见表9。

表9精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号  测定次数 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 1 | 0.00641 | 0.0123 | 0.0431 | 0.112 | 0.483 | 0.987 | 2.335 |
| 2 | 0.00672 | 0.0119 | 0.0442 | 0.113 | 0.474 | 0.991 | 2.282 |
| 3 | 0.00583 | 0.0109 | 0.0449 | 0.114 | 0.482 | 0.989 | 2.366 |
| 4 | 0.00567 | 0.0114 | 0.0456 | 0.122 | 0.481 | 0.994 | 2.347 |
| 5 | 0.00648 | 0.0107 | 0.0457 | 0.121 | 0.475 | 1.033 | 2.335 |
| 6 | 0.00636 | 0.0121 | 0.0468 | 0.120 | 0.487 | 1.033 | 2.315 |
| 7 | 0.00569 | 0.0116 | 0.0461 | 0.117 | 0.491 | 0.996 | 2.268 |
| 8 | 0.00621 | 0.0125 | 0.0457 | 0.114 | 0.487 | 0.994 | 2.271 |
| 9 | 0.00652 | 0.0117 | 0.0467 | 0.123 | 0.475 | 1.012 | 2.269 |
| 10 | 0.00548 | 0.0122 | 0.0458 | 0.116 | 0.492 | 1.037 | 2.287 |
| 11 | 0.00555 | 0.0118 | 0.0455 | 0.117 | 0.481 | 1.012 | 2.285 |
| 平均值/% | 0.00608 | 0.0117 | 0.0455 | 0.117 | 0.483 | 1.007 | 2.305 |
| SD | 0.00045 | 0.0006 | 0.0011 | 0.004 | 0.007 | 0.019 | 0.035 |
| RSD/% | 7.33 | 4.81 | 2.36 | 3.26 | 1.30 | 1.92 | 1.53 |

表9结果表明，样品测定RSD在＜0.01 %下小于8 %，其余均小于5 %，满足方法要求，方法准确可靠。

2.9重复性限和再现性限计算

在完成相关条件试验并汇总数据后，赣州有色冶金研究所有限公司按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》，对9家参编单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出各统一样的重复性限和再现性限。

2.9.1重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值的范围内，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10数据采用线性内插法或外延法求得。

表10 重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| wMo/% |  |  |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |  |  |

2.9.2再现性

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值的范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表11数据采用线性内插法或外延法求得。

表11 再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| wMo/% |  |  |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |  |  |

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 钼量的测定》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

本标准修订后适用于钨精矿中钼磷量的测定，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 6150.8-2009《钨精矿化学分析方法第8部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法》。

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二二年五月

**附件：硫氰酸盐分光光度法精密度数据统计**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 室间平均 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 柯克伦检验： | | 当实验室数 p =9， 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： | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 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 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 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 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 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： | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 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： | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 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： | | | | | | | | | | | | | | | |
| 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 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 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： | | | | | | | | | | | | | | | |

**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 |  |  |  |  |  |  |  |
| T1 |  |  |  |  |  |  |  |
| T2 |  |  |  |  |  |  |  |
| T3 |  |  |  |  |  |  |  |
| T4 |  |  |  |  |  |  |  |
| T5 |  |  |  |  |  |  |  |
| P |  |  |  |  |  |  |  |
| Sr2 |  |  |  |  |  |  |  |
| SL2 |  |  |  |  |  |  |  |
| SR2 |  |  |  |  |  |  |  |
| Sr |  |  |  |  |  |  |  |
| SR |  |  |  |  |  |  |  |
| r |  |  |  |  |  |  |  |
| R |  |  |  |  |  |  |  |