**镍合金化学分析方法**

**第4部分 铬含量的测定**

**硫酸亚铁铵电位滴定法**

**编制说明**

**（预审稿）**

**酒泉钢铁集团有限责任公司**

**2022年6月**

**镍合金化学分析方法**

**第4部分：铬含量的测定**

**硫酸亚铁铵电位滴定法**

1. **工作简况**

1 **方法概况**

* 1. **项目的必要性**

镍及镍合金普遍用作仪器仪表、电子通讯、压力容器、耐蚀装置，广泛用于航天航空以及高端特殊用途的机器设备制造等工业，是工业发展重要的金属原料之一。铬是镍合金中重要成分，其含量决定了镍合金的性能，从而产生了各种用途的产品，镍合金中铬含量的测定对镍合金的生产使用具有重要意义。然而国际标准已经存在数十年，目前国家尚没有镍合金铬含量的测定标准（产品标准仅为供需双方协议方法），随着我国工业进步，对高端金属材料镍合金的生产和进出口需求增大，为此，将国际标准转化为国家标准对助力有色工业发展升级和国内制造业发展具有重要意义。

## 镍合金中铬的测定国际标准尽管历时数年，同样也经历了ISOTC155的几经审定，依然存在。这一事实表明，镍合金中铬的测定在世界范围内镍合金产品的重要性和未来的不可或缺性。

### 在国内目前尚没有镍合金的国家标准，仅有其中部分属高温合金、精密合金材料有相关铬的检测标准：在钢铁领域有适用于钢铁和高温合金、精密合金的《钢铁及合金 铬含量的测定 可视滴定或电位滴定法》GB223.11-2008（未采用国际标准）和在航天航空领域适用于高温合金的HB5220.15-2008《高温合金化学分析方法 第15部分：过硫酸铵氧化-亚铁容量法测定铬含量》。

### 国内标准与国际标准原理相同，但没有采标，国内标准更偏向手工滴定，而国际标准推荐自动化水平更高、测量精度高的、利于智能化的自动电位滴定，引领了未来检测行业的进步。

* 1. **适用范围**

### 本部分规定了硫酸亚铁铵电位滴定法测定镍合金中铬含量，适用范围铬含量在1%(m/m)至25%(m/m)，新的修订（5-22%），钒含量小于0.2%，且不存在不溶解的碳化铬的镍合金。

* 1. **可行性**

酒泉钢铁（集团）有限责任公司具有钢铁及不锈钢、电解铝从原料、过程及产品完善和先进的质量检验体系，其检验检测中心具有近16年的国家认可实验室的资质，围绕镍铁ICP分析国际标准制定工作，2009年主导制定了《镍铁ICP分析》和《镍铁x射线荧光分析》两项先进仪器的国家标准并2017年提出《镍铁ICP分析》国际标准制定2021年成功完成制定；另外2016年2018年分别完成两项铁矿石国家标准，冰晶石氟化铝等多项地方标准，具有国家标准制定经验和国际标准合作经验的新老研发人员，具有标准文献查询系统信息资源，具有系统完善的仲裁检验设备设施，具备测试化验加工基础条件；共有电感耦合等离子发射光谱、红外碳硫、直读光谱、x-射线衍射仪、X射线荧光光谱仪、直读光谱仪、自动电位滴定仪等国外进口大型仪器，用于生产检测和方法研究。具有项目人员、设备、技术和经费和协调方面的支持和保障。参与国家行业标准几十项，具有丰富的方法研究经验。

目前国内市场上镍合金需求不断，本标准的建立对企业在后续生产及市场交易提供有力的指导。本标准在转化起草、调研中得到了北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、山西太钢不锈钢股份有限公司、广西壮族自治区分析测试中心、深圳中金岭南有色金属股份有限公司、甘肃宏基检测有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、广东省科学院工业分析检测中心8个单位参与制定，负责进行标准验证工作。

* 1. **要解决的主要问题**

目前国内对镍合金的检验方法无统一标准，且与国际标准有技术差距，无法适应我国镍合金生产和国内外贸易。因此进行先进国际标准转化，吸取其精华，拓展其应用，准确的测定镍合金铬的含量，助力镍合金生产和贸易检验。

2 **任务来源**

全国有色金属标准化技术委员会于2019年8月22日于大连召开有色金属标准工作会议进行的任务落实。当时会议确定了《镍合金化学分析方法 第4部分：铬含量测定 硫酸亚铁铵电位滴定法》由酒泉钢铁有限责任公司负责起草，落实了验证单位，明确了样品的制备单位及各项工作时间进度要求。根据2021年6月正式下达的国家标准化委员会下达的国家标准标准计划项目的安排要求，进行了计划的落实和实施。

3 **本标准编制单位、起草人及所做工作**

本标准由酒泉钢铁有限责任公司负责起草，主要起草人为康开斌、马振元、朱卫华。主要负责本标准的方法翻译、制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。

本部分参与起草单位包括北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、山西太钢不锈钢股份有限公司、广西壮族自治区分析测试中心、深圳中金岭南有色金属股份有限公司、福建紫金矿冶测试技术有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、甘肃宏基检测有限公司。参与起草人：主要负责本标准的翻译标准条款转化和主要技术内容验证工作。

**4主要工作过程**

2019年8月22日于大连召开有色金属标准工作会议进行了任务落实。，落实了标准计划项目的进度安排和分工。具体工作安排如下：

1、2021年7月底——起草单位完成样品采集；

2、2021年12月底——完成起草单位实验室完成试验报告、标准草案、验证方案的编写和一验单位验证样品的分发初验工作以及验证方案调整；

3、2022年3—5月——完成验证报告；同时撰写编制说明和标准预审稿报预审会；

4、2022年5-6月——预审。

各验证单位在验证过程中，对本标准的主要修改意见如下：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| １ | / | 建议加硫磷混酸冒烟处理 | 山西太钢不锈钢股份有限公司 | 不采纳，关键技术点保持与国际标准一致 |  |
| 2 | 7.1.5 | 加入5ml稀释的盐酸(4.2)后，（这一步骤，在加入盐酸的时候，可以适当加入较高浓度的，不用重复多次该步骤）继续煮 5 min,直至所有的粉红色应全部消失。 | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 不采纳，加入量与锰含量有关，加入5ml稀释的盐酸可解决大部分样品，仅当锰含量较高时加入量不足后再进行补加。 |  |
| 3 | / | 标定浓度为0.05 mol/l的硫酸亚铁铵标准滴定溶液，建议配置低浓度的重铬酸钾标准溶液。 | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 不采纳，使用同一浓度重铬酸钾，减少移取量更具操作性。 |  |
| 4 | / | 硫酸亚铁铵标准滴定溶液不是特别稳定，建议滴定样品的时候同步用重铬酸钾标准溶液标定2~3次。 | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳。 |  |
| 5 | / | 样品溶解方式，可以简化一下，对于铬含量低的合金样品，先加入硝酸溶解，后滴加盐酸溶解；对于铬含量高的合金样品，先加入盐酸溶解，后滴加硝酸溶解。硅含量高的样品，滴加3~5滴氟化铵溶液。 | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳，对溶样方式进行优化归纳。 |  |
| 6 | / | 实际分析操作中不知道铬的含量，建议称取样品量优化一下。 | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 不采纳 |  |
| 7 | / | 铬含量较低的6#、7#样品，ICP比对，结果和本试验方法一致。 | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳 |  |
| 8 | / | 硫酸冒烟的作用应该是除去氯，防止加入硝酸银时产生沉淀而起不到催化作用，建议在原理处加以表述。 | 广西壮族自治区分析测试研究中心 | 采纳。 |  |
| 9 | / | 建议试剂增加氢氟酸。 | 广西壮族自治区分析测试研究中心 | 采纳。 |  |
| 10 | / | 建议硫酸亚铁铵标准溶液只用0.05mol/L一种浓度，含量高的样品可定容分取，这样在实际工作中无需更换标准溶液更为方便。 | 广西壮族自治区分析测试研究中心 | 不采纳，关键技术点与国际标准保持一致。 |  |
| 11 | / | 如需两种浓度，建议4.9.2标定硫酸亚铁铵分两种情况，标定0.1mol/L时取重铬酸钾标准溶液40.00mL（建议此处有效数字改为4位，原文为3位）,标定0.05mol/L时应取20.00mL。 | 广西壮族自治区分析测试研究中心 | 采纳。 |  |
| 12 | / | 建议采用一个统一的溶样方法，这样适用于未知含量和组分的盲样测定。 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳，对溶样方法进行优化归纳。 |  |
| 13 | / | 铬小于5%的低含量样品，滴定误差大效果不好 | 北矿检测技术有限公司 | 采纳，采用更稀浓度的0.05mol/L的硫酸亚铁铵滴定，予以解决。 |  |
| 14 | / | 含钒样品如何验证 | 北矿检测技术有限公司 | 采纳，采用加限量内的钒干扰元素合成样品法，予以验证。 |  |
| 15 | / | 5-8%的样品如何验证 | 北矿检测技术有限公司 | 采纳，采用标准样品合成样品法，予以验证。 |  |
| 16 | / | 没有二阶导数判定终点的滴定仪是否可用 | 北矿检测技术有限公司 |  |  |

1. **标准编制原则**

本标准等效采用ISO7529-2017,翻译后根据GB/T1.1-2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。与国外先进技术接轨，同时考虑镍合金铬含量的实际范围的覆盖，进行了5%以下含量的拓展。

1. **标准主要内容的确定依据**
2. **铬含量范围确定及使用检测手段确定**

本部分等效采用的ISO7529-2017，由于考虑没有5%以下的验证数据，因此更新时将所替代的ISO7529-1998其样品验证的含量范围5-22%作为方法的测定范围，将原含量围1-25%进行了限定。为此本部分补充了1-5%范围的样品验证，精度数据证实方法准确，同时为减少滴定误差，增加采用了稀的硫酸亚铁铵标准溶液进行低含量铬的滴定。

1. **干扰及消除**

本部分等效采用的ISO7529-2017，钒是本方法的主要干扰元素，通常钒是镍合金杂质低于0.2%的钒，对测定的影响可以忽略；当大于0.2%时，可按本部分用钒铬比进行扣除修正。

1. **重复性及再现性**

本文等效采用ISO7529-2017，5-22%的精度实验数据，及确定的重复性和再现性。9个实验室对12个水平的镍合金样品进行了协同验证试验。

另增加了5%以下2个低含量样品的精度数据，根据国家标准GB/T6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，ITD）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。镍合金中铬含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见试验报告中实验数据及处理。剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表1。

表1 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **平均值** | **1.25** | **2.80** | **5.61** | **7.67** | **14.31** | **14.35** | **15.79** | **17.45** | **17.83** | **18.34** | **20.04** | **21.21** |
| sr2 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.002 |
| sL2 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0045 | 0.0065 | 0.0027 | 0.0012 | -0.0001 | 0.0053 | 0.0042 | 0.0017 | 0.0233 | 0.0030 |
| sR2 | 0.0002 | 0.0009 | 0.005 | 0.008 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.008 | 0.008 | 0.005 | 0.027 | 0.005 |
| sr | 0.000 | 0.032 | 0.032 | 0.045 | 0.032 | 0.055 | 0.055 | 0.055 | 0.063 | 0.063 | 0.063 | 0.045 |
| sR | 0.014 | 0.030 | 0.071 | 0.089 | 0.063 | 0.063 | 0.055 | 0.089 | 0.089 | 0.071 | 0.164 | 0.071 |
| r | 0.02 | 0.09 | 0.10 | 0.12 | 0.09 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.18 | 0.17 | 0.17 | 0.13 |
| R | 0.04 | 0.09 | 0.33 | 0.25 | 0.17 | 0.17 | 0.15 | 0.25 | 0.25 | 0.20 | 0.46 | 0.20 |

1. **标准水平分析**

标准的编写符合GB/T 1.1-2009《标准化工作导则》的编制要求。该标准技术先进、可操作性强，结构合理、文字简练、条理清晰。

1. **与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套的情况**

本标准完全满足现行法律、法规等的要求，标准格式规范。

1. **标准中涉及到的专利**

无

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无

1. **标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议**

无

1. **贯彻标准的要求和措施建议**

无

1. **废止现行有关标准的建议**

本标准为首次起草，无废止/替代现行有关标准。

1. **其他应予说明的事项**

附件1：试验报告

镍合金化学分析方法

第4部分：铬含量测定 硫酸亚铁铵电位滴定法

试验报告

**前言**

### 镍及镍合金普遍用作仪器仪表、电子通讯、压力容器、耐蚀装置，广泛用于航天航空以及高端特殊用途的机器设备制造等工业，是工业发展重要的金属原料之一。铬是镍合金中重要成分，其含量决定了镍合金的性能，从而产生了各种用途的产品，镍合金中铬含量的测定对镍合金的生产使用具有重要意义。目前国内对镍合金的检验方法无统一标准，且与国际标准有技术差距，无法适应我国镍合金生产和国内外贸易。因此进行先进国际标准转化，吸取其精华，拓展其应用，准确的测定镍合金铬的含量，助力镍合金生产和贸易检验。

### 国内高温合金行业标准与国际标准原理相同，但没有采标，国内标准更偏向手工滴定，而国际标准推荐自动化水平更高、测量精度高的、利于智能化的自动电位滴定，引领了未来检测行业的进步。为此通过国际标准转化，吸收先进国际经验，从而完善我国镍合金分析标准体系，适应检验智能化发展。

### 全国有色金属标准化技术委员会于2019年8月22日于大连召开有色金属标准工作会议进行的任务落实。当时会议确定了《镍合金化学分析方法 第4部分：铬含量测定 硫酸亚铁铵电位滴定法》由酒泉钢铁有限责任公司负责起草，落实了验证单位，明确了样品的制备单位及各项工作时间进度要求。国标委发【2021】12号国家标准计划项目20210812-T-610镍合金化学分析方法第4部分 铬含量的测定-硫酸亚铁铵电位滴定法（采用ISO 7529:2017）

**1 实验部分**

**1.1方法提要**

本部分规定了硫酸亚铁铵电位滴定法测定镍合金5% ～ 22% (m/m) 含量范围的铬。

用盐酸硝酸溶解，硫酸冒烟，水溶解盐类。以硝酸银为催化剂，用过硫酸铵氧化，将铬氧化为铬(VI)。通过煮沸去除过量的过硫酸盐，用盐酸还原锰(Vll)。用硫酸铁铵滴定铬(VI)，电位滴定法测定滴定终点。

**1.2试剂**

除非另有说明外，在分析过程中只使用分析纯试剂和符合GB/T 6682中规定的实验室用水。

1.2.1 盐酸（ρ20=1.18 g/mL）。

1.2.2 盐酸（ρ20=1.18 g/mL），稀释1+3。

1.2.3 硝酸（ρ20=1.41 g/mL）。

1.2.4 硫酸（ρ20=1.83 g/mL），稀释1+1。

1.2.5 氢氟酸

1.2.6 硝酸银(AgNO3)，15 g/L溶液。

1.2.7 过硫酸铵(NH4)2S2O8)

1.2.8 硝酸/盐酸混酸，在使用前将25 mL硝酸(ρ20=1.41 g/mL)和75毫升盐酸(ρ20=1.18 g/mL)小心混合。

**警告:这种混酸腐蚀性很强，不稳定，静置时会有有毒气体氯气释放出来，应在通风柜中配制和使用，不得保存在密闭容器中。**

1.2.9 重铬酸钾，标准溶液，c(1/6 K2Cr2O7) = 0.100 mol/L。

将4.903克重铬酸钾(K2Cr2O7,最低纯度 99.95%)在105℃下干燥1小时，溶于500 mL水中。转移到1000 mL的单标线容量瓶中，用水稀释至刻线，混匀。

1.2.10 硫酸亚铁铵标准溶液，c[(NH4)2Fe(S04)2] = 0.l mol/l；c[(NH4)2Fe(S04)2] = 0.05 mol/L。

1.2.10.1 配制

1.2.10.1.1 将40g六水合硫酸亚铁铵[(NH4)2Fe(SO4)2.6H2O]溶于400 mL水中。在不断搅拌下，慢慢加入100 mL硫酸（见4.4）。冷却后，转移到1 000 mL单标线容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。c[(NH4)2Fe(SO4)2] = 0.l mol/L

1.2.10.1.2 将20g六水合硫酸亚铁铵[(NH4)2Fe(SO4)2.6H20]溶于400 mL水中。在不断搅拌下，慢慢加入100 mL硫酸（4.4）。冷却后，转移到1 000 mL单标线容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。c[(NH4)2Fe(SO4)2] = 0.05 mol/L。

1.2.10.2 标定

用滴定管取40.00 mL(4.9.1.2移取20.00 mL)重铬酸钾溶液(见4.8)加入到盛有200 mL水的400 mL的高型烧杯中。加入10 mL硫酸（见4.4），5 mL硝酸银溶液(见4.5)和5 mL盐酸（见4.2）。按7.2用硫酸铁铵溶液对该溶液进行电位滴定。

硫酸亚铁铵溶液的实际浓度 c 按下述公式计算, 用铁的每升摩尔数表示：



式中：

—标定用的重铬酸钾溶液的体积（=40.00或20.00），单位为毫升。

—滴定用的硫酸铁铵溶液的体积，单位为毫升。

**1.3样品**

1.3.1 实验室样品的取样和制备应按正常的协议程序进行，或在发生争议时，按适当的国家标准进行。

1.3.2 实验室样本通常以铣或钻加工而成，不需要进一步的制备。

1.3.3 如果怀疑实验室样品被铣或钻孔过程中产生的油或油脂污染，应用高纯度丙酮清洗，然后在空气中干燥。

1.3.4 如果实验室样品中含有颗粒或颗粒大小相差较大的碎片，则测试样品应采用随机分样器分取。

本实验采用典型镍合金标准样品，铬含量1-22%进行了验证

**1.4试验方法**

1.4.1试料

按表1称取试料量，精确至0.0001g。

表1 称取的样品量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 预期的铬含量，% (m/m） | 样品量，g | 称量精度，g | 滴定液 |
| 1～5 | 0.5～1.0 | 0.001 | 4.9.1.2 |
| 5～8 | 0.5～1.0 | 0.001 | 4.9.1.2 |
| 8～15 | 0.3～0.5 | 0.0005 | 4.9.1.1 |
| 15～22 | 0.2～0.3 | 0.0002 | 4.9.1.1 |

1.4.2平行试验

平行做两份试验。

1.4.3 空白试验

随同试料做空白试验。

1.4.4 试验步骤

7.1.1按照表1称取含有20mg至80mg铬的试料，并将其转移到400 ml或600 ml高型烧杯中。

7.1.2对于低铬试样，加入20 mL硝酸和盐酸混酸(见4.8)加热至样品溶解。如果合金不易溶解，以每次1 mL的量逐次加入盐酸(见5.1)，并继续加热直至溶解样品。

对于高铬试样，加入30mL盐酸(见5.1)和2 mL硝酸(见5.3)加热至样品溶解。（铬高样品，先加30 mL盐酸，低温逐步滴加硝酸，持续保持溶解反应剧烈，如此反复直至完全溶解。）

注:如果实验室样品由大块金属屑组成，铬含量高于10% (m/m)时，可称取1g的试料。此时，测试溶液应转移到100毫升的单刻标的容量烧瓶中，对铬含量为10 %～15% (m/m)的试料，用移液管分取50 ml，对铬含量为15 %～30% (m/m)的试料，用移液管分取25 ml，移入400 ml或600 ml高型烧杯中，按7.1.3步骤进行。

7.1.3滴加2～3滴氢氟酸（见4.5），20 mL稀释的硫酸(见4.4)，蒸发至冒烟（明显出现硫酸烟1min或硫酸烟流下落，保证试液中氯完全除去）。稍微冷却，加入100 mL热水，煮沸，直到残渣溶解。（样品量大的低铬样品或含钨、钼、铌等元素的样品，硫酸近冒烟时，应防止快速冒烟时大量盐类沉淀引起的迸溅。）

7.1.4将溶液稀释至200 ml，加入多孔瓷片或沸珠，加热至沸腾。加入 5 ml硝酸银溶液 (4.5) 和 5 g 的过硫酸铵 (4.6)，保持持续微沸15 min，（剧烈沸腾易产生静沸，且过硫酸铵分解过快，造成迸溅和氧化剂不足）使铬完全氧化为铬(VI)。如果样品中锰的含量显著，粉红色可以持续大约10 min即表明铬被完全氧化了。对于铬含量很高而锰含量较低的样品，可以加几滴高锰酸钾溶液(1O g/l)来指示铬是否完全氧化。

7.1.5 加入5 ml稀释的盐酸(4.2)后，继续煮 5 min,直至所有的粉红色应全部消失。如果持续沸腾5 min后，高锰酸盐的颜色仍在，则再加5 ml盐酸，再煮沸5 分钟, 如果有必要，重复此操作，直到高锰酸盐的颜色完全消失（此时保证溶液呈重铬酸钾的橙红色，且氯化银白色沉淀明显可见）。

7.1.6 将溶液冷却至室温，按7.2规定的方法，用硫酸亚铁铵溶液(4.9)进行电位滴定。

7.2滴定

将盛有测试溶液的烧杯放在滴定仪(5.1)的搅拌器上，插入指示电极(5.1)和参比电极(5.1.2)，然后连接到电压表(5.1.4)上。打开搅拌器，按表1用相应浓度的硫酸亚铁铵溶液(4.9.1.1或4.9.1.2)滴定 ，快速加入滴定剂（可预滴定至近终点余5ml左右），直到接近终点。继续以 0.l ml或逐滴加入滴定剂，每滴一次达到电位平衡后，记录滴定管读和电位的读数，继续滴定通过终点。通过插值或滴定曲线确定终点(见9.2)。

1.5 结果计算

按下述公式（1）计算铬含量，以质量的百分比%（m/m）表示：

…………….………………….…（1）

式中：

*V0*——硫酸亚铁铵滴定空白消耗的体积，单位为毫升（mL）；

*V3*——硫酸亚铁铵滴定样品消耗的体积，单位为毫升（mL）；

c ——硫酸亚铁铵溶液的实际浓度，单位为摩尔/升（mol/L）；

*m* ——试料的质量，单位为克（g）；

*0.01733*——1ml硫酸亚铁溶液（c=1mol/l）相当于铬的质量，以g表示（%）。

 …………………………….…….…….…….（2）

上式中：

*c* — 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V3* — 滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V2* — 滴定空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

M — 铜的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）,[M（Cu）=63.546]。

*m0* — 试料的质量，单位为克（g）；

计算结果保留至小数点后二位。

**2 结果与讨论**

**2.1 样品分解试验**

典型的镍合金成分表A.1源自ISO7529:1998，主要有镍高铬低、的镍合金、铬高的镍合金、硅高的镍合金、钨高、铌高、钼高、钛高的镍合金，这些元素使得镍合金在溶解时，行为各不相同。按试验方法分别对其进行溶样试验：不同类型溶解酸加入顺序和时机，直接影响样品溶解速度和最终是否溶解完全。

仅镍高铬低的镍合金，易溶解在稀硝酸中，滴加盐酸助溶。

仅铬高的镍合金，硝酸易使铬形成氧化膜致使样品难溶解，因此需先加盐酸溶解，滴加硝酸助溶

硅高的镍合金样品，上述加酸溶解同时有硅析出时，需滴加几滴氢氟酸，否则析出会包裹样品使样品很难彻底溶解。

钨高、铌高、钼高、钛高的镍合金样品，上述加酸溶解同时会有其氧化物沉淀包裹样品，同时硫酸冒烟时会有沉淀，需低温缓慢冒烟，防止迸溅。

因此，尽管本部分等效采用ISO7529:2017给出的溶解规范，但考虑到可操作性，具体细节仍需根据具体样品组成进行确定，本部分增加了典型样品的溶解细节注释。

表A.1 镍合金的成分示例%（m/m）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 合金2) | Al | B | C | Co3) | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | P | s | Si | Ti | 其他 |
| A | - | - | 0.30 | - | - | 28.0  34.0 | 2.5 | 2.0 | - | 63.0 | - | 0.025 | 0.5 | - | - |
| B | - | - | 0.15 | - | 14.0  17.0 | 0.5 | 6.0  10.0 | 1.0 | - | 72.0 | - | 0.015 | 0.5 | - | - |
| C | 0.4 1.0 | - | 0.08 | - | 14.0  17.0 | 0.5 | 5.0  9.0 | 1.0 | - | 70.0 | - | 0.015 | 0.5 | 2.2  2.8 | Nb+Ta  0.7-5.5 |
| D | 0.2  0.8 | 0.006 | 0.08 | - | 17.0  21.0 | 0.3 | 余量 | 0.4 | 2.8  3.3 | 50.0  55.0 | 0.015 | 0.015 | 0.4 | 0.6  1.2 | Nb+Ta  4.7-5.5 |
| E | 0.15  0.6 | - | 0.10 | - | 19.0  23.0 | 0.7 | 余量 | 1.5 | - | 30.0  35.0 | - | 0.015 | 1 | 0.15  0.60 | - |
| F | - | - | 0.08  0.15 | 5.0 | 18.0  21.0 | 0.5 | 5.0 | 1.0 | - | 余量4） | - | 0.020 | 1 | 0.2  0.6 | Pb0.005 |
| G | 1.0  2.0 | 0.02 | 0.13 | 15.0  21.0 | 18.0  21.0 | 0.2 | 1.5 | 1.0 | - | 余量 | - | 0.015 | 1 | 2.0  3.0 | Zr0.15 |
| H | 4.5  4.9 | 0.003  0.010 | 0.12  0.17 | 18.0  22.0 | 14.0  15.7 | 0.2 | 1.0 | 1.0 | 4.5  5.5 | 余量 | - | 0.015 | 1 | 0.9  1.5 | Zr0.1 |
| I | 0.3  0.6 | 0.005 | 0.04  0.08 | 19.0  21.0 | 19.0  21.0 | 0.2 | 0.7 | 0.6 | 5.6  6.1 | 余量 | - | 0.007 | 0.4 | 1.9  2.4 | Ti+Al2.4-2.8 |
| J | - | - | 0.02 | 1.0 | 1.0 | - | 2.0 | 1.0 | 26.0  30.0 | 余量 | 0.040 | 0.035 | 0.1 | - | - |
| K | 1.2  1.6 | 0.003  0.003 | 0.02  0.10 | 18.0  21.0 | 18.0  21.0 | 0.1 | 2.0 | 1.0 | 3.5  5.0 | 余量4） | 0.015 | 0.015 | 0.1 | 2.8  3.3 | Zr0.02-0.08 |
| L | - | - | 0.02 | 14.5  16.5 | 14.5  16.5 | - | 4.0  7.0 | 1.0 | 15.0 | 余量 | 0.040 | 0.035 | 0.08 | - | V0.5  W3.0-4.5 |
| 1)单值为最大值，镍除外，其中单值为最小值。  2)在中性IS0标识被开发出来之前，合金字母被用来代替商业名称。  3)在没有任何限制的情况下，钴的含量最高可达1.5% (m/m)。  4)钴在某些合金中可算作镍。 | | | | | | | | | | | | | | | |

**2.2 样品量的确定**

本部分等效采用如下ISO7529:2017规定的试料量，但受样品量影响大的低含量样品试验表明，选择低限的样品量有利于样品溶解，同时可以保证精度（试验结果见下表2），尤其合金元素组成复杂时。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品1# | 称样量g | 1.50 | 1.50 | 1.00 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 测得铬含量%m/m | 2.69 | 2.72 | 2.81 | 2.79 | 2.81 | 2.83 | 2.80 |
| 样品2# | 称样量g | 1.50 | 1.00 | 1.00 | 0.50 | 0.50 | / | / |
| 测得铬含量%m/m | 1.26 | 1.26 | 1.25 | 1.26 | 1.27 | / | / |

为保证样品滴定误差小，相应采用稀浓度硫酸亚铁滴定液。

因此，本部分在表1中增加了小于5%低含量铬测定，并增加采用了稀浓度滴定液。

按表1称取试料量，精确至0.0001g。

表1 称取的样品量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 预期的铬含量，% (m/m） | 样品量，g | 称量精度，g | 滴定液 |
| 1～5 | 0.5～1.0 | 0.001 | 4.9.1.2 |
| 5～8 | 0.5～1.0 | 0.001 | 4.9.1.2 |
| 8～15 | 0.3～0.5 | 0.0005 | 4.9.1.1 |
| 15～22 | 0.2～0.3 | 0.0002 | 4.9.1.1 |

**2.3 硫酸冒烟程度的影响**

ISO7529:2017规定，样品溶解后加硫酸蒸发至冒烟，试验表明硫酸冒烟的程度不同，会影响下步铬的氧化。冒烟不足，残余盐酸会与加入的氧化还原催化剂硝酸银反应，阻止过硫酸铵氧化三价铬；冒烟时间长，易出现难溶氧化物，严重时引起迸溅。通过几种典型镍合金溶解试验表明，“出现硫酸烟1min或观察到硫酸烟流下落”效果最佳，为此本部分增加了此注释。

**2.4过硫酸铵氧化铬时的煮沸条件**

ISO7529:2017规定，过硫酸铵氧化铬时需保持微沸15min，为了强调微沸的意见，本部分增加了“（剧烈沸腾易产生静沸，且过硫酸铵分解过快，造成迸溅和氧化剂不足）”注释微沸的目的，强调微沸条件的重要性。

**2.5 高锰酸盐的还原褪色和银盐沉淀时的煮沸条件**

按ISO7529:2017规定，铬**氧化后加入盐酸还原**高锰酸盐使其红色完全消失，同时与溶液中的硝酸银形成白色沉淀，二次煮沸时间必须充足，方可保证氧化性的过硫酸铵、高锰酸等干扰测定的氧化物完全分解，同时氯化银白色沉淀明显。试验表明，不见明显的氯化银白色沉淀下沉，滴定终点拖延，突跃不明显，甚至无终点，直接影响滴定结果。因此，本部分在“直到高锰酸盐的颜色完全消失”后加注了“（此时保证溶液呈重铬酸钾的橙红色，且氯化银白色沉淀明显可见）”。

**2.6 滴定参数的设置**

按ISO7529:2017，要求滴定时要快速加入滴定剂，直到接近终点，缓慢滴定直到过滴定才能计算出滴定终点。这在不同的滴定仪上如何实现？

试验发现采用电位滴定如果滴定方式和终点控制参数设置不当，会误判滴定终点，终点提前终止滴定；每个样品滴定终点的电位不尽相同，不能设定固定电位进行终点控制，而是采用终点突跃判定，本部分要求采用二阶导数与滴定剂体积变化曲线判定终点，试验表明一阶导数不如二阶导数判定准确。因此用于本部分试验的电位滴定仪具有二阶导数判定终点的功能。

本试验采用典型镍合金样品进行了试验。试验表明，未知样品分析前均需手工事先预试验，初步确定样品滴定体积，再设置滴定方式和突跃控制参数选择，精确自动测定。自动滴定采用提前预加滴定液，近终点余5ml左右，充分搅拌继续以 0.l ml或逐滴加入滴定剂，每滴一次达到电位平衡后，记录滴定管读和电位的读数，继续滴定通过终点。本部分推荐在大的电位变化前后加入等量的滴定液，很容易看出的二阶导数函数在两次滴加之间改变符号。因此，它一定在某一点上通过了零点，而该点由插值确定。

本部分增加了“（可预滴定至近终点余5ml左右）”，再自动滴定，以明确快速滴定如何实现。这样一是避免前期滴定电位波动产生的假终点，同时减少样品滴定测定消耗的时间。

本实验采用雷磁自动电位滴定仪型号ZDJ-4B，终点自动控制设置参数：终点控制方式选择二阶导数，突跃幅度选择中，滴定速度选择慢。其它型号仪器待各验证单位补充。

**2.7 含钒合金干扰问题**

按ISO7529:2017，如果钒存在于合金中，会使铬的结果产生正偏差。铬对钒的毫克重量之比是0,340。因此，如果但在适用范围：本部分适用于钒含量小于0.2 % (m/m)的镍合金， 但是从实际应用的角度，本部分应增加“对已知钒的含量，可以用铬的含量减去钒的含量乘以0,340进行修正。”在钒的质量分数为0.2%时，这个修正是质量分数0,068%，约为该方法重现性的一半，被认为是不显著的。

验证结果见下表：

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钒标液加入体积/mL | 钒标液加入量/mg | 相对含量/% | | 滴定体积/mL | | 称样量/g | 标准值/理论值/% | 检验结果/% | 折算扣除钒结果/% | 偏差/% | 回收率/% | 每0.2%钒相当铬的量 |
| 0 | 0 | 0 | | 27.079 | | 0.3004 |  | 14.37 |  | 0.02 | 100.15 | / |
| 3 | 0.3 | 0.1 | | 27.107 | | 0.3005 |  | 14.38 |  | 0.03 | 100.22 | 0.064 |
| 6 | 0.6 | 0.2 | | 27.123 | | 0.2998 |  | 14.42 |  | 0.07 | 100.52 | 0.074 |
| 9 | 0.9 | 0.3 | | 27.237 | | 0.3009 |  | 14.43 |  | 0.08 | 100.57 | 0.055 |
| 12 | 1.2 | 0.4 | | 27.337 | | 0.3005 |  | 14.50 |  | 0.15 | 101.07 | 0.077 |
| 15 | 1.5 | 0.5 | | 27.366 | | 0.3003 |  | 14.53 |  | 0.18 | 101.25 | 0.072 |
|  | | |  | | ~~平均值~~ | | | | | | | ~~0.0684~~ |

实验结论讨论

1）适用范围是否限定本方法的钒含量小于0.2%？

2）试验范围是否可增加0.2以上的钒试验证明可按按钒量扣除？

**2.8 精度试验**

分别对不同镍合金样品中的铬含量按照拟定的分析步骤进行精密度实验，结果见表。

对样品数据进行分析，采用格拉布斯检验方法，当n=7，α=0.05时临界值为2.020，其中,，分析结果见表14。结果表明本方法不同水平7次分析数据无异常值，方法重复性好。

表14 试样测定结果异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 测定结果 | 1.261 | 2.791 | 14.374 | 14.293 | 15.872 | 17.321 | 17.918 | 18.280 | 19.843 | 21.191 |
| 1.260 | 2.815 | 14.230 | 14.370 | 15.770 | 17.445 | 17.987 | 18.292 | 19.969 | 21.299 |
| 1.270 | 2.812 | 14.317 | 14.437 | 15.730 | 17.450 | 17.793 | 18.296 | 19.903 | 21.159 |
| 1.259 | 2.794 | 14.374 | 14.475 | 15.842 | 17.321 | 17.797 | 18.337 | 19.895 | 21.244 |
| 1.260 | 2.825 | 14.317 | 14.341 | 15.839 | 17.405 | 17.918 | 18.292 | 19.947 | 21.334 |
| 1.254 | 2.815 | 14.340 | 14.314 | 15.796 | 17.445 | 17.924 | 18.317 | 19.969 | 21.199 |
| 1.257 | 2.846 | 14.291 | 14.370 | 15.779 | 17.421 | 17.987 | 18.296 | 19.891 | 21.220 |
| 平均值/% | 1.260 | 2.814 | 14.320 | 14.371 | 15.804 | 17.401 | 17.903 | 18.301 | 19.917 | 21.235 |
| 标准偏差 | 0.005 | 0.019 | 0.050 | 0.065 | 0.049 | 0.057 | 0.080 | 0.019 | 0.047 | 0.062 |
| RSD/% | 0.393 | 0.662 | 0.351 | 0.453 | 0.312 | 0.328 | 0.446 | 0.105 | 0.235 | 0.293 |
| 测定结果最大值 | 1.270 | 2.846 | 14.374 | 14.475 | 15.872 | 17.450 | 17.987 | 18.337 | 19.969 | 21.334 |
| 测定结果最小值 | 1.254 | 2.791 | 14.230 | 14.293 | 15.730 | 17.321 | 17.793 | 18.280 | 19.843 | 21.159 |
| Gmax | 1.992 | 1.719 | 1.065 | 1.592 | 1.378 | 0.857 | 1.045 | 1.856 | 1.117 | 1.589 |
| Gmin | 1.242 | 1.235 | 1.797 | 1.205 | 1.499 | 1.406 | 1.381 | 1.118 | 1.575 | 1.224 |

**2.9准确度试验**

称取1g，0.3g 1#和3#两个镍合金样品，按试样分析方法进行加标回收试验，同时，对10个标准样品做方法比对试验和标样比对试验，结果见表15？、表16？、表17？。

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品中Cr量/mg | 加入Cr量/mg | 回收Ni量/mg | 回收率，% |
| 1# | 12.25 | 25 | 25.22 | 100.88 |
| 12.34 | 50 | 50.29 | 100.58 |
| 3# | 44.82 | 10 | 10.13 | 101.3 |
| 43.37 | 20 | 19.89 | 99.45 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 镍合金标准样品 | 标准值  (Cr%) | 本法测定值  (Cr%) |
| 1 | 1.21 | 1.260 |
| 2 | 2.78 | 2.814 |
| 3 | 14.35 | 14.320 |
| 4 | 14.35 | 14.371 |
| 5 | 15.82 | 15.804 |
| 6 | 17.44 | 17.401 |
| 7 | 17.78 | 17.903 |
| 8 | 18.34 | 18.301 |
| 9 | 19.90 | 19.917 |
| 10 | 21.16 | 21.235 |

以上结果表明，该方法准确度较高。

**3 结论**

由以上实验结果可以看出, 使用ISO 7529-2017进行镍合金中铬电位滴定法检验，方法操作简单，流程短，干扰少，结果准确度高，精密度好，能够满足镍合金中铬含量的测定要求。

**附件2：精密度试验报告**

本精密度试验依据GB/T 6379.2-2004T,由北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、山西太钢不锈钢股份有限公司、广西壮族自治区分析测试中心、深圳中金岭南有色金属股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、紫金矿业集团股份有限公司、甘肃宏基检测有限公司8个单位按照标准草案要求对每个样品各进行4次独立测定，对收到的数据进行了统计分析，本方法的重复性和再现性。

**1.原始数据及检验**

汇总了各实验室试验原始数据，在柯克伦检验之前，为防止一个实验室内较高的变异来自某个测试结果，对各实验室内每个水平的的数据进行格拉布斯检验。

表1：共同精密度原始结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 1.259 | 2.794 | 5.45 | 7.564 | 14.374 | 14.475 | 15.842 | 17.321 | 17.797 | 18.337 | 19.895 | 21.244 |
| 1.26 | 2.825 | 5.524 | 7.622 | 14.317 | 14.341 | 15.839 | 17.405 | 17.918 | 18.292 | 19.947 | 21.334 |
| 1.254 | 2.815 | 5.537 | 7.516 | 14.34 | 14.314 | 15.796 | 17.445 | 17.924 | 18.317 | 19.969 | 21.199 |
| 1.257 | 2.846 | 5.52 | 7.548 | 14.291 | 14.37 | 15.779 | 17.421 | 17.987 | 18.296 | 19.891 | 21.22 |
| 2 | 1.65 | 3.01 | 5.87 | 7.85 | 14.2 | 14.14 | 15.91 | 17.34 | 17.76 | 18.6 | 19.81 | 21.18 |
| 1.67 | 3.11 | 5.91 | 7.83 | 14.29 | 14.13 | 15.83 | 17.41 | 17.69 | 18.57 | 19.72 | 21.23 |
| 1.64 | 3.08 | 5.83 | 7.75 | 14.24 | 14.07 | 15.9 | 17.39 | 17.86 | 18.48 | 19.87 | 21.18 |
| 1.7 | 3.02 | 5.95 | 7.78 | 14.21 | 14.1 | 15.99 | 17.42 | 17.67 | 18.68 | 19.79 | 21.07 |
| 3 | 1.229 | 2.775 | 5.508 | 7.559 | 14.325 | 14.316 | 15.807 | 17.484 | 17.923 | 18.421 | 20.185 | 21.247 |
| 1.225 | 2.782 | 5.522 | 7.565 | 14.319 | 14.285 | 15.824 | 17.39 | 17.94 | 18.379 | 20.271 | 21.155 |
| 1.239 | 2.778 | 5.513 | 7.537 | 14.346 | 14.329 | 15.822 | 17.463 | 17.915 | 18.48 | 20.237 | 21.288 |
| 1.237 | 2.776 | 5.505 | 7.553 | 14.283 | 14.315 | 15.743 | 17.466 | 17.94 | 18.351 | 20.199 | 21.219 |
| 4 | 1.258 | 2.813 | 5.687 | 7.737 | 14.283 | 14.225 | 15.77 | 17.427 | 17.801 | 18.373 | 19.926 | 21.147 |
| 1.264 | 2.795 | 5.647 | 7.711 | 14.331 | 14.269 | 15.74 | 17.387 | 17.74 | 18.331 | 19.904 | 21.18 |
| 1.253 | 2.802 | 5.646 | 7.7 | 14.339 | 14.333 | 15.804 | 17.461 | 17.871 | 18.393 | 19.984 | 21.203 |
| 1.254 | 2.781 | 5.7 | 7.759 | 14.291 | 14.338 | 15.798 | 17.474 | 17.841 | 18.357 | 19.877 | 21.236 |
| 5 | 1.241 | 2.831 | 5.625 | 7.69 | 14.252 | 14.318 | 15.802 | 17.44 | 17.686 | 18.27 | 20.012 | 21.185 |
| 1.186 | 2.822 | 5.678 | 7.711 | 14.19 | 14.36 | 15.814 | 17.531 | 17.736 | 18.295 | 20.104 | 21.245 |
| 1.27 | 2.793 | 5.593 | 7.722 | 14.286 | 14.452 | 15.674 | 17.567 | 17.82 | 18.237 | 20.188 | 21.194 |
| 1.242 | 2.87 | 5.68 | 7.604 | 14.264 | 14.403 | 15.72 | 17.602 | 17.707 | 18.364 | 20.109 | 21.262 |
| 6 | 1.244 | 2.817 | 5.683 | 7.713 | 14.28 | 14.382 | 15.795 | 17.39 | 17.823 | 18.392 | 20.09 | 21.104 |
| 1.258 | 2.763 | 5.653 | 7.635 | 14.271 | 14.336 | 15.664 | 17.323 | 17.752 | 18.337 | 20.082 | 21.085 |
| 1.26 | 2.798 | 5.677 | 7.629 | 14.254 | 14.388 | 15.789 | 17.444 | 17.804 | 18.418 | 20.057 | 21.108 |
| 1.258 | 2.8 | 5.657 | 7.657 | 14.287 | 14.301 | 15.818 | 17.343 | 17.843 | 18.449 | 20.099 | 21.125 |
| 7 | 1.238 | 2.797 | 5.675 | 7.729 | 14.38 | 14.452 | 15.764 | 17.582 | 17.851 | 18.351 | 20.27 | 21.274 |
| 1.243 | 2.794 | 5.679 | 7.719 | 14.425 | 14.431 | 15.816 | 17.523 | 17.821 | 18.406 | 20.277 | 21.391 |
| 1.232 | 2.793 | 5.664 | 7.745 | 14.429 | 14.376 | 15.758 | 17.523 | 17.76 | 18.281 | 20.356 | 21.307 |
| 1.249 | 2.803 | 5.657 | 7.734 | 14.432 | 14.425 | 15.814 | 17.549 | 17.871 | 18.3 | 20.225 | 21.306 |
| 8 | 1.26 | 2.89 | 5.68 | 7.72 | 14.36 | 14.29 | 15.74 | 17.45 | 17.94 | 18.34 | 19.92 | 21.25 |
| 1.23 | 2.78 | 5.61 | 7.83 | 14.3 | 14.45 | 15.78 | 17.42 | 17.79 | 18.29 | 20.17 | 21.21 |
| 1.26 | 2.77 | 5.59 | 7.72 | 14.37 | 14.35 | 15.9 | 17.26 | 17.95 | 18.53 | 20.06 | 21.19 |
| 1.25 | 2.74 | 5.64 | 7.65 | 14.35 | 14.31 | 15.67 | 17.32 | 17.97 | 18.28 | 20.1 | 21.17 |
| 9 | 1.285 | 2.803 | 5.61 | 7.628 | 14.344 | 14.316 | 15.843 | 17.498 | 17.706 | 18.337 | 19.881 | 21.131 |
| 1.271 | 2.838 | 5.611 | 7.669 | 14.355 | 14.441 | 15.792 | 17.578 | 17.869 | 18.273 | 20.041 | 21.156 |
| 1.279 | 2.799 | 5.546 | 7.603 | 14.276 | 14.293 | 15.861 | 17.624 | 17.762 | 18.216 | 19.919 | 21.162 |
| 1.266 | 2.843 | 5.551 | 7.592 | 14.265 | 14.347 | 15.804 | 17.55 | 17.779 | 18.225 | 19.923 | 21.248 |

1#实验室原始数据及格拉布斯检验结果见表1-1。

表1-1 1#化验室原始数据及检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 1.259 | 2.794 | 5.450 | 7.564 | 14.374 | 14.475 | 15.842 | 17.321 | 17.797 | 18.337 | 19.895 | 21.244 |
| 1.260 | 2.825 | 5.524 | 7.622 | 14.317 | 14.341 | 15.839 | 17.405 | 17.918 | 18.292 | 19.947 | 21.334 |
| 1.254 | 2.815 | 5.537 | 7.516 | 14.340 | 14.314 | 15.796 | 17.445 | 17.924 | 18.317 | 19.969 | 21.199 |
| 1.257 | 2.846 | 5.520 | 7.548 | 14.291 | 14.370 | 15.779 | 17.421 | 17.987 | 18.296 | 19.891 | 21.220 |
| 平均值/% | 1.258 | 2.820 | 5.508 | 7.563 | 14.331 | 14.375 | 15.814 | 17.398 | 17.907 | 18.311 | 19.926 | 21.249 |
| 标准偏差/% | 0.003 | 0.022 | 0.039 | 0.044 | 0.035 | 0.070 | 0.031 | 0.054 | 0.079 | 0.021 | 0.039 | 0.059 |
| 相对标准偏差/% | 0.210 | 0.767 | 0.711 | 0.587 | 0.246 | 0.490 | 0.199 | 0.310 | 0.443 | 0.114 | 0.194 | 0.280 |
| 测定结果最大值 | 1.260 | 2.846 | 5.537 | 7.622 | 14.374 | 14.475 | 15.842 | 17.445 | 17.987 | 18.337 | 19.969 | 21.334 |
| 测定结果最小值 | 1.254 | 2.794 | 5.450 | 7.516 | 14.291 | 14.314 | 15.779 | 17.321 | 17.797 | 18.292 | 19.891 | 21.199 |
| Gmax | 0.945 | 1.203 | 0.747 | 1.340 | 1.234 | 1.419 | 0.892 | 0.872 | 1.014 | 1.274 | 1.126 | 1.426 |
| Gmin | 1.323 | 1.203 | 1.474 | 1.047 | 1.121 | 0.866 | 1.115 | 1.429 | 1.379 | 0.890 | 0.893 | 0.846 |

表1-1格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=4，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

2#实验室原始数据及格拉布斯检验结果见表1-2。

表1-2 2#化验室原始数据及检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 2 | 1.65 | 3.01 | 5.87 | 7.85 | 14.2 | 14.14 | 15.91 | 17.34 | 17.76 | 18.6 | 19.81 | 21.18 |
| 1.67 | 3.11 | 5.91 | 7.83 | 14.29 | 14.13 | 15.83 | 17.41 | 17.69 | 18.57 | 19.72 | 21.23 |
| 1.64 | 3.08 | 5.83 | 7.75 | 14.24 | 14.07 | 15.9 | 17.39 | 17.86 | 18.48 | 19.87 | 21.18 |
| 1.7 | 3.02 | 5.95 | 7.78 | 14.21 | 14.1 | 15.99 | 17.42 | 17.67 | 18.68 | 19.79 | 21.07 |
| 平均值/% | 1.665 | 3.055 | 5.890 | 7.803 | 14.235 | 14.110 | 15.908 | 17.390 | 17.745 | 18.583 | 19.798 | 21.165 |
| 标准偏差/% | 0.026 | 0.048 | 0.052 | 0.046 | 0.040 | 0.032 | 0.066 | 0.036 | 0.086 | 0.083 | 0.062 | 0.068 |
| 相对标准偏差/% | 1.589 | 1.570 | 0.877 | 0.586 | 0.284 | 0.224 | 0.412 | 0.205 | 0.484 | 0.445 | 0.312 | 0.319 |
| 测定结果最大值 | 1.700 | 3.110 | 5.950 | 7.850 | 14.290 | 14.140 | 15.990 | 17.420 | 17.860 | 18.680 | 19.870 | 21.230 |
| 测定结果最小值 | 1.640 | 3.010 | 5.830 | 7.750 | 14.200 | 14.070 | 15.830 | 17.340 | 17.670 | 18.480 | 19.720 | 21.070 |
| Gmax | 1.323 | 1.147 | 1.162 | 1.039 | 1.361 | 0.949 | 1.259 | 0.843 | 1.340 | 1.180 | 1.172 | 0.962 |
| Gmin | 0.945 | 0.938 | 1.162 | 1.148 | 0.866 | 1.265 | 1.183 | 1.405 | 0.874 | 1.241 | 1.253 | 1.406 |

表1-2格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=4，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

3#实验室原始数据及格拉布斯检验结果见表1-3。

表1-3 3#化验室原始数据及检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 3 | 1.229 | 2.775 | 5.508 | 7.559 | 14.325 | 14.316 | 15.807 | 17.484 | 17.923 | 18.421 | 20.185 | 21.247 |
| 1.225 | 2.782 | 5.522 | 7.565 | 14.319 | 14.285 | 15.824 | 17.39 | 17.94 | 18.379 | 20.271 | 21.155 |
| 1.239 | 2.778 | 5.513 | 7.537 | 14.346 | 14.329 | 15.822 | 17.463 | 17.915 | 18.48 | 20.237 | 21.288 |
| 1.237 | 2.776 | 5.505 | 7.553 | 14.283 | 14.315 | 15.743 | 17.466 | 17.94 | 18.351 | 20.199 | 21.219 |
| 平均值/% | 1.233 | 2.778 | 5.512 | 7.554 | 14.318 | 14.311 | 15.799 | 17.451 | 17.930 | 18.408 | 20.223 | 21.227 |
| 标准偏差/% | 0.007 | 0.003 | 0.007 | 0.012 | 0.026 | 0.019 | 0.038 | 0.042 | 0.013 | 0.056 | 0.039 | 0.056 |
| 相对标准偏差/% | 0.536 | 0.111 | 0.135 | 0.159 | 0.183 | 0.130 | 0.241 | 0.238 | 0.070 | 0.305 | 0.192 | 0.263 |
| 测定结果最大值 | 1.239 | 2.782 | 5.522 | 7.565 | 14.346 | 14.329 | 15.824 | 17.484 | 17.940 | 18.480 | 20.271 | 21.288 |
| 测定结果最小值 | 1.225 | 2.775 | 5.505 | 7.537 | 14.283 | 14.285 | 15.743 | 17.390 | 17.915 | 18.351 | 20.185 | 21.155 |
| Gmax | 0.984 | 1.373 | 1.344 | 0.955 | 1.059 | 0.953 | 0.656 | 0.800 | 0.836 | 1.288 | 1.237 | 1.087 |
| Gmin | 1.135 | 0.888 | 0.941 | 1.370 | 1.346 | 1.409 | 1.470 | 1.462 | 1.155 | 1.012 | 0.979 | 1.293 |

表1-4格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=4，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

4#实验室原始数据及格拉布斯检验结果见表1-4。

表1-4 4#化验室原始数据及检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 4 | 1.258 | 2.813 | 5.687 | 7.737 | 14.283 | 14.225 | 15.77 | 17.427 | 17.801 | 18.373 | 19.926 | 21.147 |
| 1.264 | 2.795 | 5.647 | 7.711 | 14.331 | 14.269 | 15.74 | 17.387 | 17.74 | 18.331 | 19.904 | 21.18 |
| 1.253 | 2.802 | 5.646 | 7.7 | 14.339 | 14.333 | 15.804 | 17.461 | 17.871 | 18.393 | 19.984 | 21.203 |
| 1.254 | 2.781 | 5.7 | 7.759 | 14.291 | 14.338 | 15.798 | 17.474 | 17.841 | 18.357 | 19.877 | 21.236 |
| 平均值/% | 1.257 | 2.798 | 5.670 | 7.727 | 14.311 | 14.291 | 15.778 | 17.437 | 17.813 | 18.364 | 19.923 | 21.192 |
| 标准偏差/% | 0.005 | 0.013 | 0.028 | 0.027 | 0.028 | 0.054 | 0.029 | 0.039 | 0.057 | 0.026 | 0.045 | 0.038 |
| 相对标准偏差/% | 0.397 | 0.479 | 0.488 | 0.343 | 0.196 | 0.379 | 0.186 | 0.223 | 0.318 | 0.143 | 0.228 | 0.177 |
| 测定结果最大值 | 1.264 | 2.813 | 5.700 | 7.759 | 14.339 | 14.338 | 15.804 | 17.474 | 17.871 | 18.393 | 19.984 | 21.236 |
| 测定结果最小值 | 1.253 | 2.781 | 5.646 | 7.700 | 14.283 | 14.225 | 15.740 | 17.387 | 17.740 | 18.331 | 19.877 | 21.147 |
| Gmax | 1.352 | 1.138 | 1.085 | 1.216 | 0.997 | 0.863 | 0.886 | 0.944 | 1.020 | 1.126 | 1.347 | 1.186 |
| Gmin | 0.851 | 1.250 | 0.868 | 1.009 | 0.997 | 1.222 | 1.295 | 1.291 | 1.293 | 1.241 | 1.006 | 1.186 |

表1-4格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=4，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

5#实验室原始数据及格拉布斯检验结果见表1-5。

表1-5 5#化验室原始数据及检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 5 | 1.241 | 2.831 | 5.625 | 7.69 | 14.252 | 14.318 | 15.802 | 17.44 | 17.686 | 18.27 | 20.012 | 21.185 |
| 1.186 | 2.822 | 5.678 | 7.711 | 14.19 | 14.36 | 15.814 | 17.531 | 17.736 | 18.295 | 20.104 | 21.245 |
| 1.27 | 2.793 | 5.593 | 7.722 | 14.286 | 14.452 | 15.674 | 17.567 | 17.82 | 18.237 | 20.188 | 21.194 |
| 1.242 | 2.87 | 5.68 | 7.604 | 14.264 | 14.403 | 15.72 | 17.602 | 17.707 | 18.364 | 20.109 | 21.262 |
| 平均值/% | 1.235 | 2.829 | 5.644 | 7.682 | 14.248 | 14.383 | 15.753 | 17.535 | 17.737 | 18.292 | 20.103 | 21.222 |
| 标准偏差/% | 0.035 | 0.032 | 0.042 | 0.054 | 0.041 | 0.057 | 0.067 | 0.070 | 0.059 | 0.054 | 0.072 | 0.038 |
| 相对标准偏差/% | 2.848 | 1.123 | 0.753 | 0.697 | 0.289 | 0.400 | 0.425 | 0.397 | 0.332 | 0.294 | 0.358 | 0.178 |
| 测定结果最大值 | 1.270 | 2.870 | 5.680 | 7.722 | 14.286 | 14.452 | 15.814 | 17.602 | 17.820 | 18.364 | 20.188 | 21.262 |
| 测定结果最小值 | 1.186 | 2.793 | 5.593 | 7.604 | 14.190 | 14.318 | 15.674 | 17.440 | 17.686 | 18.237 | 20.012 | 21.185 |
| Gmax | 1.002 | 1.290 | 0.847 | 0.752 | 0.923 | 1.196 | 0.918 | 0.962 | 1.406 | 1.346 | 1.177 | 1.072 |
| Gmin | 1.386 | 1.133 | 1.201 | 1.453 | 1.409 | 1.135 | 1.172 | 1.364 | 0.871 | 1.012 | 1.268 | 0.966 |

表1-5格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=4，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

6#实验室原始数据及格拉布斯检验结果见表1-6。

表1-6 6#化验室原始数据及检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 6 | 1.244 | 2.817 | 5.683 | 7.713 | 14.28 | 14.382 | 15.795 | 17.390 | 17.823 | 18.392 | 20.090 | 21.104 |
| 1.258 | 2.763 | 5.653 | 7.635 | 14.271 | 14.336 | 15.664 | 17.323 | 17.752 | 18.337 | 20.082 | 21.085 |
| 1.260 | 2.798 | 5.677 | 7.629 | 14.254 | 14.388 | 15.789 | 17.444 | 17.804 | 18.418 | 20.057 | 21.108 |
| 1.258 | 2.800 | 5.657 | 7.657 | 14.287 | 14.301 | 15.818 | 17.343 | 17.843 | 18.449 | 20.099 | 21.125 |
| 平均值/% | 1.255 | 2.795 | 5.668 | 7.659 | 14.273 | 14.352 | 15.767 | 17.375 | 17.806 | 18.399 | 20.082 | 21.106 |
| 标准偏差/% | 0.007 | 0.023 | 0.015 | 0.038 | 0.014 | 0.041 | 0.069 | 0.054 | 0.039 | 0.047 | 0.018 | 0.016 |
| 相对标准偏差/% | 0.589 | 0.811 | 0.260 | 0.500 | 0.100 | 0.286 | 0.441 | 0.310 | 0.219 | 0.258 | 0.090 | 0.078 |
| 测定结果最大值 | 1.260 | 2.817 | 5.683 | 7.713 | 14.287 | 14.388 | 15.818 | 17.444 | 17.843 | 18.449 | 20.099 | 21.125 |
| 测定结果最小值 | 1.244 | 2.763 | 5.653 | 7.629 | 14.254 | 14.301 | 15.664 | 17.323 | 17.752 | 18.337 | 20.057 | 21.085 |
| Gmax | 0.676 | 0.993 | 1.052 | 1.424 | 0.982 | 0.883 | 0.741 | 1.280 | 0.960 | 1.054 | 0.942 | 1.187 |
| Gmin | 1.488 | 1.390 | 0.984 | 0.771 | 1.332 | 1.237 | 1.476 | 0.965 | 1.370 | 1.307 | 1.385 | 1.248 |

表1-6格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=4，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

7#实验室原始数据及格拉布斯检验结果见表1-7。

表1-7 7#化验室原始数据及检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 7 | 1.238 | 2.797 | 5.675 | 7.729 | 14.38 | 14.452 | 15.764 | 17.582 | 17.851 | 18.351 | 20.27 | 21.274 |
| 1.243 | 2.794 | 5.679 | 7.719 | 14.425 | 14.431 | 15.816 | 17.523 | 17.821 | 18.406 | 20.277 | 21.391 |
| 1.232 | 2.793 | 5.664 | 7.745 | 14.429 | 14.376 | 15.758 | 17.523 | 17.76 | 18.281 | 20.356 | 21.307 |
| 1.249 | 2.803 | 5.657 | 7.734 | 14.432 | 14.425 | 15.814 | 17.549 | 17.871 | 18.3 | 20.225 | 21.306 |
| 平均值/% | 1.241 | 2.797 | 5.669 | 7.732 | 14.417 | 14.421 | 15.788 | 17.544 | 17.826 | 18.335 | 20.282 | 21.320 |
| 标准偏差/% | 0.007 | 0.004 | 0.010 | 0.011 | 0.025 | 0.032 | 0.031 | 0.028 | 0.048 | 0.056 | 0.054 | 0.050 |
| 相对标准偏差/% | 0.583 | 0.161 | 0.178 | 0.140 | 0.170 | 0.223 | 0.198 | 0.160 | 0.272 | 0.306 | 0.268 | 0.235 |
| 测定结果最大值 | 1.249 | 2.803 | 5.679 | 7.745 | 14.432 | 14.452 | 15.816 | 17.582 | 17.871 | 18.406 | 20.356 | 21.391 |
| 测定结果最小值 | 1.232 | 2.793 | 5.657 | 7.719 | 14.380 | 14.376 | 15.758 | 17.523 | 17.760 | 18.281 | 20.225 | 21.274 |
| Gmax | 1.175 | 1.389 | 1.017 | 1.225 | 0.633 | 0.964 | 0.895 | 1.349 | 0.935 | 1.275 | 1.359 | 1.428 |
| Gmin | 1.175 | 0.833 | 1.166 | 1.179 | 1.490 | 1.399 | 0.959 | 0.759 | 1.358 | 0.954 | 1.047 | 0.909 |

表1-7格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=4，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

8#实验室原始数据及格拉布斯检验结果见表1-8。

表1-8 8#化验室原始数据及检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 8 | 1.26 | 2.89 | 5.68 | 7.72 | 14.36 | 14.29 | 15.74 | 17.45 | 17.94 | 18.34 | 19.92 | 21.25 |
| 1.23 | 2.78 | 5.61 | 7.83 | 14.3 | 14.45 | 15.78 | 17.42 | 17.79 | 18.29 | 20.17 | 21.21 |
| 1.26 | 2.77 | 5.59 | 7.72 | 14.37 | 14.35 | 15.9 | 17.26 | 17.95 | 18.53 | 20.06 | 21.19 |
| 1.25 | 2.74 | 5.64 | 7.65 | 14.35 | 14.31 | 15.67 | 17.32 | 17.97 | 18.28 | 20.1 | 21.17 |
| 平均值/% | 1.250 | 2.795 | 5.630 | 7.730 | 14.345 | 14.350 | 15.773 | 17.363 | 17.913 | 18.360 | 20.063 | 21.205 |
| 标准偏差/% | 0.014 | 0.066 | 0.039 | 0.074 | 0.031 | 0.071 | 0.096 | 0.088 | 0.083 | 0.116 | 0.105 | 0.034 |
| 相对标准偏差/% | 1.131 | 2.346 | 0.696 | 0.962 | 0.217 | 0.496 | 0.611 | 0.507 | 0.461 | 0.634 | 0.525 | 0.161 |
| 测定结果最大值 | 1.260 | 2.890 | 5.680 | 7.830 | 14.370 | 14.450 | 15.900 | 17.450 | 17.970 | 18.530 | 20.170 | 21.250 |
| 测定结果最小值 | 1.230 | 2.740 | 5.590 | 7.650 | 14.300 | 14.290 | 15.670 | 17.260 | 17.790 | 18.280 | 19.920 | 21.170 |
| Gmax | 0.707 | 1.449 | 1.277 | 1.344 | 0.804 | 1.405 | 1.323 | 0.993 | 0.696 | 1.461 | 1.021 | 1.317 |
| Gmin | 1.414 | 0.839 | 1.022 | 1.075 | 1.447 | 0.843 | 1.063 | 1.164 | 1.483 | 0.688 | 1.353 | 1.025 |

表1-8格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=4，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

9#实验室原始数据及格拉布斯检验结果见表1-9。

表1-9 9#化验室原始数据及检验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 9 | 1.285 | 2.803 | 5.61 | 7.628 | 14.344 | 14.316 | 15.843 | 17.498 | 17.706 | 18.337 | 19.881 | 21.131 |
| 1.271 | 2.838 | 5.611 | 7.669 | 14.355 | 14.441 | 15.792 | 17.578 | 17.869 | 18.273 | 20.041 | 21.156 |
| 1.279 | 2.799 | 5.546 | 7.603 | 14.276 | 14.293 | 15.861 | 17.624 | 17.762 | 18.216 | 19.919 | 21.162 |
| 1.266 | 2.843 | 5.551 | 7.592 | 14.265 | 14.347 | 15.804 | 17.55 | 17.779 | 18.225 | 19.923 | 21.248 |
| 平均值/% | 1.275 | 2.821 | 5.580 | 7.623 | 14.310 | 14.349 | 15.825 | 17.563 | 17.779 | 18.263 | 19.941 | 21.174 |
| 标准偏差/% | 0.008 | 0.023 | 0.036 | 0.034 | 0.046 | 0.065 | 0.032 | 0.053 | 0.068 | 0.055 | 0.069 | 0.051 |
| 相对标准偏差/% | 0.660 | 0.814 | 0.643 | 0.448 | 0.322 | 0.453 | 0.205 | 0.300 | 0.380 | 0.304 | 0.348 | 0.241 |
| 测定结果最大值 | 1.285 | 2.843 | 5.611 | 7.669 | 14.355 | 14.441 | 15.861 | 17.624 | 17.869 | 18.337 | 20.041 | 21.248 |
| 测定结果最小值 | 1.266 | 2.799 | 5.546 | 7.592 | 14.265 | 14.293 | 15.792 | 17.498 | 17.706 | 18.216 | 19.881 | 21.131 |
| Gmax | 1.158 | 0.969 | 0.879 | 1.346 | 0.977 | 1.411 | 1.111 | 1.166 | 1.331 | 1.339 | 1.443 | 1.447 |
| Gmin | 1.098 | 0.948 | 0.934 | 0.907 | 0.977 | 0.865 | 1.018 | 1.223 | 1.080 | 0.843 | 0.866 | 0.849 |

表1-9格拉布斯检验结果表明测定结果中无异常值（当n=4，α=0.05时临界值为2.020，α=0.01时临界值为2.139）。

**2.一致性和离群检验**

**2.1曼德尔h-k检验**

对各实验室提供的数据进行曼德尔h-k检验，检验结果分别见表2-1、表2-2.

表2-1 曼德尔h统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | -0.28 | -0.14 | -1.18 | -1.34 | 0.38 | 0.53 | 0.30 | -0.68 | 1.08 | -0.61 | -0.72 | 0.72 |
| 2 | 2.65 | 2.62 | 2.20 | 1.54 | -1.37 | -2.42 | 2.32 | -0.78 | -1.15 | 2.29 | -1.54 | -0.70 |
| 3 | -0.46 | -0.63 | -1.14 | -1.45 | 0.16 | -0.18 | -0.03 | 0.00 | 1.40 | 0.42 | 1.19 | 0.35 |
| 4 | -0.28 | -0.40 | 0.26 | 0.63 | 0.02 | -0.40 | -0.48 | -0.17 | -0.21 | -0.05 | -0.74 | -0.25 |
| 5 | -0.44 | -0.03 | 0.03 | 0.09 | -1.13 | 0.63 | -1.03 | 1.08 | -1.26 | -0.82 | 0.42 | 0.25 |
| 6 | -0.30 | -0.44 | 0.23 | -0.19 | -0.67 | 0.28 | -0.73 | -0.97 | -0.31 | 0.33 | 0.28 | -1.69 |
| 7 | -0.20 | -0.08 | 0.10 | 0.09 | 0.03 | 0.03 | -0.01 | -0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.11 | 0.05 |
| 8 | -0.33 | -0.43 | -0.10 | 0.67 | 0.65 | 0.26 | -0.60 | -1.13 | 1.16 | -0.09 | 0.16 | -0.03 |
| 9 | -0.15 | -0.13 | -0.54 | -0.62 | 0.01 | 0.25 | 0.53 | 1.44 | -0.68 | -1.13 | -0.62 | -0.54 |
| 注： 显著水平1%(离群)时h=2.13, 显著水平5%（歧离）时h=1.78 | | | | | | | | | | | | |

实验室数p=9,显著性水平为1%时h临界值为2.13，显著性水平为5%时h临界值为=1.78。从表2-1可看出样品2#实验室1#、2#、3#、6#、7#、10#结果为离群值（红色标注）。

剔除前后曼德尔统计图如下：

表2-2 曼德尔k统计量的值

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 0.17 | 0.91 | 1.27 | 1.29 | 1.08 | 1.48 | 0.67 | 1.16 | 1.35 | 0.39 | 0.73 | 1.20 |
| 2 | 1.68 | 2.03 | 1.68 | 1.33 | 1.24 | 0.66 | 1.39 | 0.76 | 1.46 | 1.55 | 1.17 | 1.37 |
| 3 | 0.42 | 0.13 | 0.24 | 0.35 | 0.80 | 0.39 | 0.81 | 0.89 | 0.21 | 1.05 | 0.73 | 1.13 |
| 4 | 0.32 | 0.57 | 0.90 | 0.77 | 0.86 | 1.13 | 0.62 | 0.84 | 0.96 | 0.49 | 0.86 | 0.76 |
| 5 | 2.23 | 1.34 | 1.38 | 1.56 | 1.26 | 1.20 | 1.42 | 1.50 | 1.00 | 1.01 | 1.36 | 0.77 |
| 6 | 0.47 | 0.96 | 0.48 | 1.11 | 0.44 | 0.86 | 1.48 | 1.16 | 0.66 | 0.89 | 0.34 | 0.33 |
| 7 | 0.46 | 0.19 | 0.33 | 0.31 | 0.75 | 0.67 | 0.67 | 0.60 | 0.82 | 1.05 | 1.03 | 1.01 |
| 8 | 0.46 | 0.19 | 0.33 | 0.31 | 0.75 | 0.67 | 0.67 | 0.60 | 0.82 | 1.05 | 1.03 | 1.01 |
| 9 | 0.53 | 0.97 | 1.16 | 0.99 | 1.41 | 1.36 | 0.69 | 1.13 | 1.15 | 1.04 | 1.31 | 1.03 |
| 注： 显著水平1%(离群)时k=1.82, 显著水平5%（歧离）时k=1.57 | | | | | | | | | | | | |

实验室数p=9、重复测定次数n=4时，显著性水平为1%时，k临界值为1.82；显著性水平为5%，k临界值为1.57。表2-2中红色标注为离群值，蓝色为歧离值。2#实验室2结果为离群值,1#、3#为歧离值，5#实验室1#结果为歧离值。剔除离群值。

剔除前后曼德尔统计图如下：

剔除异常数据后曼德尔统计图

**2.2 单元平均值y的计算**

剔除离群值后的单元平均值y见表2-3，单位为质量百分数（%）。

**表2-3 单元平均值**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 1.258 | 2.820 | 5.508 | 7.563 | 14.331 | 14.375 | 15.814 | 17.398 | 17.907 | 18.311 | 19.926 | 21.249 |
| 2 | / | / | / | 7.803 | 14.235 | / | / | 17.390 | 17.745 | / | 19.798 | 21.165 |
| 3 | 1.233 | 2.778 | 5.512 | 7.554 | 14.318 | 14.311 | 15.799 | 17.451 | 17.930 | 18.408 | 20.223 | 21.227 |
| 4 | 1.257 | 2.798 | 5.670 | 7.727 | 14.311 | 14.291 | 15.778 | 17.437 | 17.813 | 18.364 | 19.923 | 21.192 |
| 5 | / | 2.829 | 5.644 | 7.682 | 14.248 | 14.383 | 15.753 | 17.535 | 17.737 | 18.292 | 20.103 | 21.222 |
| 6 | 1.255 | 2.795 | 5.668 | 7.659 | 14.273 | 14.352 | 15.767 | 17.375 | 17.806 | 18.399 | 20.082 | 21.106 |
| 7 | 1.241 | 2.797 | 5.669 | 7.732 | 14.417 | 14.421 | 15.788 | 17.544 | 17.826 | 18.335 | 20.282 | 21.320 |
| 8 | 1.250 | 2.795 | 5.630 | 7.730 | 14.345 | 14.350 | 15.773 | 17.363 | 17.913 | 18.360 | 20.063 | 21.205 |
| 9 | 1.275 | 2.821 | 5.580 | 7.623 | 14.310 | 14.349 | 15.825 | 17.563 | 17.779 | 18.263 | 19.941 | 21.174 |
| 平均值 | 1.25 | 2.80 | 5.61 | 7.67 | 14.31 | 14.35 | 15.79 | 17.45 | 17.83 | 18.34 | 20.04 | 21.21 |

**2.3标准差s的计算**

标准差见表2-4，单位为质量百分数（%）。

**表2-4 标准差**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 0.003 | 0.022 | 0.039 | 0.044 | 0.035 | 0.070 | 0.031 | 0.054 | 0.079 | 0.021 | 0.039 | 0.059 |
| 2 | / | / | / | 0.046 | 0.040 | / | / | 0.036 | 0.086 | / | 0.062 | 0.068 |
| 3 | 0.007 | 0.003 | 0.007 | 0.012 | 0.026 | 0.019 | 0.038 | 0.042 | 0.013 | 0.056 | 0.039 | 0.056 |
| 4 | 0.005 | 0.013 | 0.028 | 0.027 | 0.028 | 0.054 | 0.029 | 0.039 | 0.057 | 0.026 | 0.045 | 0.038 |
| 5 | / | 0.032 | 0.042 | 0.054 | 0.041 | 0.057 | 0.067 | 0.070 | 0.059 | 0.054 | 0.072 | 0.038 |
| 6 | 0.007 | 0.023 | 0.015 | 0.038 | 0.014 | 0.041 | 0.069 | 0.054 | 0.039 | 0.047 | 0.018 | 0.016 |
| 7 | 0.007 | 0.004 | 0.010 | 0.011 | 0.025 | 0.032 | 0.031 | 0.028 | 0.048 | 0.056 | 0.054 | 0.050 |
| 8 | 0.007 | 0.004 | 0.010 | 0.011 | 0.025 | 0.032 | 0.031 | 0.028 | 0.048 | 0.056 | 0.054 | 0.050 |
| 9 | 0.008 | 0.023 | 0.036 | 0.034 | 0.046 | 0.065 | 0.032 | 0.053 | 0.068 | 0.055 | 0.069 | 0.051 |

**2.4 柯克伦检验**

对n=4，p=9，科克伦检验5%临界值为0.403，1%临界值为0.481。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| C | 0.232 | 0.368 | 0.308 | 0.269 | 0.222 | 0.254 | 0.309 | 0.249 | 0.235 | 0.168 | 0.206 | 0.208 |
| C显著水平1%(离群) | 0.481 | 0.481 | 0.481 | 0.481 | 0.481 | 0.481 | 0.481 | 0.481 | 0.481 | 0.481 | 0.481 | 0.481 |
| C显著水平5%(歧离) | 0.403 | 0.403 | 0.403 | 0.403 | 0.403 | 0.403 | 0.403 | 0.403 | 0.403 | 0.403 | 0.403 | 0.403 |
| 注： 显著水平1%(离群)时C=0.481, 显著水平5%时（歧离）C=0.403 | | | | | | | | | | | | |

这表明，无歧离值及离群值。

**2.5 格拉布斯检验**

将格拉布斯检验应用于单元平均值，结果见表2-5。没有出现歧离值或离群值。

**表2-5 格拉布斯检验**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平j | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 单个低值 | 1.4680 | 1.5071 | 1.4905 | 1.4509 | 1.3668 | 1.5442 | 1.4026 | 1.1312 | 1.2580 | 1.5369 | 1.5436 | 1.6943 |
| 单个高值 | 1.6587 | 1.4424 | 0.8761 | 1.5355 | 1.9543 | 1.6440 | 1.5503 | 1.4372 | 1.3997 | 1.3042 | 1.5697 | 1.8947 |
| 两个低值 | 0.3839 | 0.1840 | 0.7137 | 0.5581 | 0.3497 | 0.3888 | 0.3156 | 0.4365 | 0.4681 | 0.4323 | 0.3788 | 0.3654 |
| 两个高值 | 0.3267 | 0.4633 | 0.1883 | 0.3721 | 0.4960 | 0.2994 | 0.5010 | 0.6434 | 0.5330 | 0.3771 | 0.5409 | 0.4784 |
| 单个值1%(离群) | 2.387 | 2.387 | 2.387 | 2.387 | 2.387 | 2.387 | 2.387 | 2.387 | 2.387 | 2.387 | 2.387 | 2.387 |
| 单个值5%(歧离) | 2.215 | 2.215 | 2.215 | 2.215 | 2.215 | 2.215 | 2.215 | 2.215 | 2.215 | 2.215 | 2.215 | 2.215 |
| 两个值1%(离群) | 0.0851 | 0.0851 | 0.0851 | 0.0851 | 0.0851 | 0.0851 | 0.0851 | 0.0851 | 0.0851 | 0.0851 | 0.0851 | 0.0851 |
| 两个值5%(歧离) | 0.1482 | 0.1482 | 0.1482 | 0.1482 | 0.1482 | 0.1482 | 0.1482 | 0.1482 | 0.1482 | 0.1482 | 0.1482 | 0.1482 |
| 注： 单个值显著水平1%(离群)时2.387,显著水平5%（歧离）时2.215;两个值著水平1%(离群)0.0851;显著水平5%（歧离）0.1492 | | | | | | | | | | | | |

**3.Sr、SR、r与R的计算**

**表3-1 精密度计算**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 | 水平9 | 水平10 | 水平11 | 水平12 |
| 总平均值 | 1.253 | 2.804 | 5.610 | 7.674 | 14.310 | 14.354 | 15.787 | 17.451 | 17.828 | 18.341 | 20.038 | 21.207 |
| sr2 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.002 |
| sL2 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0045 | 0.0065 | 0.0027 | 0.0012 | -0.0001 | 0.0053 | 0.0042 | 0.0017 | 0.0233 | 0.0030 |
| sR2 | 0.0002 | 0.0009 | 0.005 | 0.008 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.008 | 0.008 | 0.005 | 0.027 | 0.005 |
| sr | 0.008 | 0.029 | 0.030 | 0.042 | 0.033 | 0.052 | 0.055 | 0.054 | 0.063 | 0.060 | 0.061 | 0.048 |
| sR | 0.015 | 0.030 | 0.073 | 0.091 | 0.062 | 0.063 | 0.053 | 0.091 | 0.091 | 0.073 | 0.164 | 0.073 |
| r | 0.023 | 0.082 | 0.085 | 0.118 | 0.093 | 0.146 | 0.153 | 0.152 | 0.177 | 0.169 | 0.170 | 0.134 |
| R | 0.043 | 0.084 | 0.205 | 0.255 | 0.173 | 0.177 | 0.149 | 0.255 | 0.254 | 0.205 | 0.460 | 0.203 |

参考文献

[1] GB/T6379.2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。

**附件3：精密度试验准确度与国际标准ISO 7529-2017准确度比较**

1. **验证样品与国际标准的对应情况**

该标准起草项目为国际标准的等同采用，选用10个标准样品，铬含量覆盖1.2%-21%，进行验证试验。国际标准ISO 7529-2017中使用6个标准样品进行精密度试验，所选择的10个标准样品中包含国际标准中5个类型。另增加了镍铜合金、镍铁合金两个品种，同时增加两个配标验证含量范围2.8%-14%之间部分。

表1：验证用标准样品信息

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品编号** | **Al%** | **Co%** | **Cr%** | **Cu%** | **Fe%** | **Mn%** | **Ni%** | **Si%** | **Ti%** | **Mo%** | **Nb%** | **W%** |
| **镍合金**1# | / | 0.03 | 1.2 | 60 | 0.6 | 0.5 | 33 | 0.3 | / | / | / | / |
| **镍合金**2# | / | / | 2.8 | 0.03 | 15 | 1 | 80 | 1.4 | / | / | / | / |
| **镍合金**3# | 1.5 | 4.9 | 5.5 | 40 | 0.5 | 0.3 | 41.7 | 0.2 | 1.1 | 1.4 | 0 | 0 |
| **镍合金**4# | 0.4 | 0 | 7.5 | 0 | 12.5 | 0.7 | 74.7 | 1 | 0.8 | 1 | 0.3 | 1.3 |
| **镍合金**5# | 4.4 | 14.5 | 14 | 0.004 | 0.2 | 0.01 | 59 | 0.04 | 3.4 | 4.2 | 0.03 | 0.05 |
| **镍合金**6# | 1.2 | / | 14 | 0.18 | 2 | 0.04 | 75 | 0.11 | 2.1 | 2.9 | 1.8 | / |
| **镍合金**7# | / | / | 16 | 0.05 | 9.6 | 0.3 | 73 | 0.4 | 0.01 | / | / | / |
| **镍合金**8# | 1.3 | / | 17 | 0.012 | 7.6 | 0.01 | 64 | 0.1 | 2.4 | 2.9 | 0.8 | 3.9 |
| **镍合金**9# | 1.8 | / | 18 | 0.4 | 14 | 0.5 | 55 | 0.4 | 1.4 | 3.3 | 5.4 | / |
| **镍合金10**# | 0.02 | 0.04 | 18 | 0.03 | 44 | 1.3 | 15 | 1.2 | 0.02 | 0.1 | 0.19 |  |
| **镍合金11**# | / | 0.13 | 20 | / | 11 | 0.3 | / | 1 | / | 15.5 |  | 5.5 |
| **镍合金12**# | 0.2 | / | 21 | 0.02 | 22 | 0.1 | 50 | 0.2 | 0.2 | 2.2 | 4.3 | / |

表2：国际标准验证用标准样品信息

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品编号** | **Al%** | **Co%** | **Cr%** | **Cu%** | **Fe%** | **Mn%** | **Ni%** | **Si%** | **Ti%** | **Mo%** | **Nb%** | **W%** |
| **825** | 0.2 | 0.07 | 21 | 1.6 | 30 | 0.7 | 余量 | 0.4 | 1.1 | / | / | / |
| **902** | 0.4 | 0.05 | 5 | 0.04 | 48 | 0.4 | 余量 | 0.35 | 2.5 | / | / | / |
| **3920** | 0.15 | 2 | 19 | 0.1 | 3 | 0.3 | 余量 | 0.6 | 2.3 | / | / | / |
| **3927** | 0.1 | 1 | 20 | 0.05 | 44 | 0.4 | 余量 | 0.8 | 0.6 | / | / | / |
| **7013** | 1.5 | 17 | 20 | 0.2 | 0.2 | 0.05 | 余量 | 0.7 | 2.4 | / | / | / |
| **7049** | 1 | 0.01 | 15 | 0.15 | 7 | 0.8 | 余量 | 0.3 | 2.3 | / | / | / |

表3：验证用标准样品与国际标准用验证标样对应关系

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品编号** | **Al%** | **Co%** | **Cr%** | **Cu%** | **Fe%** | **Mn%** | **Ni%** | **Si%** | **Ti%** | **Mo%** | **Nb%** | **W%** |
| **镍合金**1# | / | 0.03 | 1.2 | 60 | 0.6 | 0.5 | 33 | 0.3 | / | / | / | / |
| **镍合金**2# | / | / | 2.8 | 0.03 | 15 | 1 | 80 | 1.4 | / | / | / | / |
| **镍合金**3# | 1.5 | 4.9 | 5.5 | 40 | 0.5 | 0.3 | 41.7 | 0.2 | 1.1 | 1.4 | 0 | 0 |
| **镍合金**4# | 0.4 | 0 | 7.5 | 0 | 12.5 | 0.7 | 74.7 | 1 | 0.8 | 1 | 0.3 | 1.3 |
| **镍合金**5# | 4.4 | 14.5 | 14 | 0.004 | 0.2 | 0.01 | 59 | 0.04 | 3.4 | 4.2 | 0.03 | 0.05 |
| **7013** | 1.5 | 17 | 20 | 0.2 | 0.2 | 0.05 | 余量 | 0.7 | 2.4 | / | / | / |
| **镍合金**6# | 1.2 | / | 14 | 0.18 | 2 | 0.04 | 75 | 0.11 | 2.1 | 2.9 | 1.8 | / |
| **3920** | 0.15 | 2 | 19 | 0.1 | 3 | 0.3 | 余量 | 0.6 | 2.3 | / | / | / |
| **镍合金**7# | / | / | 16 | 0.05 | 9.6 | 0.3 | 73 | 0.4 | 0.01 | / | / | / |
| **镍合金**8# | 1.3 | / | 17 | 0.012 | 7.6 | 0.01 | 64 | 0.1 | 2.4 | 2.9 | 0.8 | 3.9 |
| **7049** | 1 | 0.01 | 15 | 0.15 | 7 | 0.8 | 余量 | 0.3 | 2.3 | / | / | / |
| **镍合金**9# | 1.8 | / | 18 | 0.4 | 14 | 0.5 | 55 | 0.4 | 1.4 | 3.3 | 5.4 | / |
| **镍合金10**# | 0.02 | 0.04 | 18 | 0.03 | 44 | 1.3 | 15 | 1.2 | 0.02 | 0.1 | 0.19 | / |
| **3927** | 0.1 | 1 | 20 | 0.05 | 44 | 0.4 | 余量 | 0.8 | 0.6 | / | / | / |
| **镍合金11**# | / | 0.13 | 20 | / | 11 | 0.3 | / | 1 | / | 15.5 | / | 5.5 |
| **镍合金12**# | 0.2 | / | 21 | 0.02 | 22 | 0.1 | 50 | 0.2 | 0.2 | 2.2 | 4.3 | / |
| **825** | 0.2 | 0.07 | 21 | 1.6 | 30 | 0.7 | 余量 | 0.4 | 1.1 | / | / | / |

1. **验证样品与国际标准的准确度符合情况**

**1号 验证样品：所有验证结果重复性均能满足**，2#试验室平均检验结果与标准值偏差超出再现性限。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 标准值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 1# 1.21 | 1 | 1.259 | 1.260 | 0.001 | 1.260 | 1.254 | 1.257 | 0.003 | 1.256 | 1.26 | 0.00 | 0.43 | 0.14 | 0.048 | 0.20 |
| 2 | 1.650 | 1.670 | 0.020 | 1.660 | 1.640 | 1.700 | 0.060 | 1.670 | 1.67 | 0.03 | 0.455 |
| 3 | 1.229 | 1.225 | 0.004 | 1.227 | 1.239 | 1.237 | 0.002 | 1.238 | 1.23 | 0.01 | 0.023 |
| 4 | 1.258 | 1.264 | 0.006 | 1.261 | 1.253 | 1.254 | 0.001 | 1.254 | 1.26 | 0.00 | 0.047 |
| 5 | 1.241 | 1.186 | 0.055 | 1.214 | 1.270 | 1.242 | 0.028 | 1.256 | 1.23 | 0.04 | 0.025 |
| 6 | 1.244 | 1.258 | 0.014 | 1.251 | 1.260 | 1.258 | 0.002 | 1.259 | 1.26 | 0.01 | 0.045 |
| 7 | 1.238 | 1.243 | 0.005 | 1.241 | 1.232 | 1.249 | 0.017 | 1.241 | 1.24 | 0.01 | 0.031 |
| 8 | 1.260 | 1.230 | 0.030 | 1.245 | 1.260 | 1.250 | 0.010 | 1.255 | 1.25 | 0.01 | 0.040 |
| 9 | 1.285 | 1.271 | 0.006 | 1.268 | 1.279 | 1.266 | 0.013 | 1.273 | 1.28 | 0.01 | 0.065 |

**2号 验证样品：所有验证结果重复性均能满足**，2#试验室平均检验结果与标准值偏差超出再现性限。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 2# 2.78 | 1 | 2.794 | 2.825 | 0.031 | 2.810 | 2.815 | 2.791 | 0.024 | 2.803 | 2.81 | 0.02 | 0.28 | 0.14 | 0.026 | 0.200 |
| 2 | 3.010 | 3.110 | 0.100 | 3.060 | 3.080 | 3.020 | 0.060 | 3.050 | 3.06 | 0.05 | 0.275 |
| 3 | 2.775 | 2.782 | 0.007 | 2.779 | 2.778 | 2.776 | 0.002 | 2.777 | 2.78 | 0.00 | -0.002 |
| 4 | 2.813 | 2.795 | 0.018 | 2.804 | 2.802 | 2.781 | 0.021 | 2.792 | 2.80 | 0.01 | 0.018 |
| 5 | 2.831 | 2.822 | 0.009 | 2.827 | 2.793 | 2.870 | 0.077 | 2.832 | 2.83 | 0.03 | 0.049 |
| 6 | 2.817 | 2.763 | 0.054 | 2.790 | 2.798 | 2.800 | 0.002 | 2.799 | 2.79 | 0.02 | 0.015 |
| 7 | 2.797 | 2.794 | 0.003 | 2.796 | 2.793 | 2.803 | 0.010 | 2.798 | 2.80 | 0.00 | 0.017 |
| 8 | 2.890 | 2.780 | 0.110 | 2.835 | 2.770 | 2.740 | 0.030 | 2.755 | 2.80 | 0.07 | 0.015 |
| 9 | 2.813 | 2.828 | 0.045 | 2.806 | 2.799 | 2.873 | 0.074 | 2.836 | 2.83 | 0.03 | 0.048 |

**3号 验证样品：所有验证结果重复性均能满足**，2#试验室平均检验结果与标准值偏差超出再现性限。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 3# 5.59 | 1 | 5.450 | 5.524 | 0.074 | 5.487 | 5.537 | 5.520 | 0.017 | 5.529 | 5.51 | 0.04 | 0.38 | 0.14 | -0.082 | 0.20 |
| 2 | 5.870 | 5.910 | 0.040 | 5.890 | 5.830 | 5.950 | 0.120 | 5.890 | 5.89 | 0.05 | 0.300 |
| 3 | 5.508 | 5.522 | 0.014 | 5.515 | 5.513 | 5.505 | 0.008 | 5.509 | 5.51 | 0.01 | -0.078 |
| 4 | 5.687 | 5.647 | 0.040 | 5.667 | 5.646 | 5.700 | 0.054 | 5.673 | 5.67 | 0.03 | 0.080 |
| 5 | 5.625 | 5.678 | 0.053 | 5.652 | 5.593 | 5.680 | 0.087 | 5.637 | 5.64 | 0.04 | 0.054 |
| 6 | 5.683 | 5.653 | 0.030 | 5.668 | 5.677 | 5.657 | 0.020 | 5.667 | 5.67 | 0.01 | 0.077 |
| 7 | 5.675 | 5.679 | 0.004 | 5.677 | 5.664 | 5.657 | 0.007 | 5.661 | 5.67 | 0.01 | 0.079 |
| 8 | 5.680 | 5.610 | 0.070 | 5.645 | 5.590 | 5.640 | 0.050 | 5.615 | 5.63 | 0.04 | 0.040 |
| 9 | 5.610 | 5.611 | 0.001 | 5.611 | 5.546 | 5.551 | 0.005 | 5.549 | 5.58 | 0.04 | -0.011 |

**4号 验证样品：所有验证结果重复性均能满足**，所有实验室检测值与标准值偏差均满足再现性限要求。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 4# 7.67 | 1 | 7.564 | 7.622 | 0.058 | 7.593 | 7.516 | 7.548 | 0.032 | 7.532 | 7.56 | 0.04 | 0.25 | 0.14 | -0.108 | 0.20 |
| 2 | 7.850 | 7.830 | 0.020 | 7.840 | 7.750 | 7.780 | 0.030 | 7.765 | 7.80 | 0.05 | 0.133 |
| 3 | 7.559 | 7.565 | 0.006 | 7.562 | 7.537 | 7.553 | 0.016 | 7.545 | 7.55 | 0.01 | -0.116 |
| 4 | 7.737 | 7.711 | 0.026 | 7.724 | 7.700 | 7.759 | 0.059 | 7.730 | 7.73 | 0.03 | 0.057 |
| 5 | 7.690 | 7.711 | 0.021 | 7.701 | 7.722 | 7.604 | 0.118 | 7.663 | 7.68 | 0.05 | 0.012 |
| 6 | 7.713 | 7.635 | 0.078 | 7.674 | 7.629 | 7.657 | 0.028 | 7.643 | 7.66 | 0.04 | -0.012 |
| 7 | 7.729 | 7.719 | 0.010 | 7.724 | 7.745 | 7.734 | 0.011 | 7.740 | 7.73 | 0.01 | 0.062 |
| 8 | 7.720 | 7.830 | 0.110 | 7.775 | 7.720 | 7.650 | 0.070 | 7.685 | 7.73 | 0.07 | 0.060 |
| 9 | 7.628 | 7.669 | 0.041 | 7.649 | 7.603 | 7.592 | 0.011 | 7.598 | 7.62 | 0.03 | -0.047 |

**5号 验证样品：所有验证结果重复性均能满足**，所有实验室检测值与标准值偏差均满足再现性限要求。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 5# 14.35 | 1 | 14.374 | 14.317 | 0.057 | 14.346 | 14.340 | 14.291 | 0.049 | 14.316 | 14.33 | 0.04 | 0.18 | 0.14 | -0.019 | 0.20 |
| 2 | 14.200 | 14.290 | 0.090 | 14.245 | 14.240 | 14.210 | 0.030 | 14.225 | 14.24 | 0.04 | -0.115 |
| 3 | 14.325 | 14.319 | 0.006 | 14.322 | 14.346 | 14.283 | 0.063 | 14.315 | 14.32 | 0.03 | -0.032 |
| 4 | 14.283 | 14.331 | 0.048 | 14.307 | 14.339 | 14.291 | 0.048 | 14.315 | 14.31 | 0.03 | -0.039 |
| 5 | 14.252 | 14.190 | 0.062 | 14.221 | 14.286 | 14.264 | 0.022 | 14.275 | 14.25 | 0.04 | -0.102 |
| 6 | 14.280 | 14.271 | 0.009 | 14.276 | 14.254 | 14.287 | 0.033 | 14.271 | 14.27 | 0.01 | -0.077 |
| 7 | 14.380 | 14.425 | 0.045 | 14.403 | 14.429 | 14.432 | 0.003 | 14.431 | 14.42 | 0.02 | 0.067 |
| 8 | 14.360 | 14.300 | 0.060 | 14.330 | 14.370 | 14.350 | 0.020 | 14.360 | 14.35 | 0.03 | -0.005 |
| 9 | 14.344 | 14.355 | 0.011 | 14.450 | 14.276 | 14.265 | 0.011 | 14.271 | 14.31 | 0.05 | -0.040 |

**6号 验证样品：所有验证结果重复性均能满足**，所有检验结果重复性均能满足，2#化验室平均检验结果与标准值偏差超出再现性限。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 6# 14.35 | 1 | 14.475 | 14.341 | 0.134 | 14.408 | 14.314 | 14.370 | 0.056 | 14.342 | 14.38 | 0.07 | 0.31 | 0.14 | 0.025 | 0.20 |
| 2 | 14.140 | 14.130 | 0.010 | 14.135 | 14.070 | 14.100 | 0.030 | 14.085 | 14.11 | 0.03 | -0.240 |
| 3 | 14.316 | 14.285 | 0.031 | 14.301 | 14.329 | 14.315 | 0.014 | 14.322 | 14.31 | 0.02 | -0.039 |
| 4 | 14.225 | 14.269 | 0.044 | 14.247 | 14.333 | 14.338 | 0.005 | 14.336 | 14.29 | 0.05 | -0.059 |
| 5 | 14.318 | 14.360 | 0.042 | 14.339 | 14.452 | 14.403 | 0.049 | 14.428 | 14.38 | 0.06 | 0.033 |
| 6 | 14.382 | 14.336 | 0.046 | 14.359 | 14.388 | 14.301 | 0.087 | 14.345 | 14.35 | 0.04 | 0.002 |
| 7 | 14.452 | 14.431 | 0.021 | 14.442 | 14.376 | 14.425 | 0.049 | 14.401 | 14.42 | 0.03 | 0.071 |
| 8 | 14.290 | 14.450 | 0.160 | 14.370 | 14.350 | 14.310 | 0.040 | 14.330 | 14.35 | 0.07 | 0.000 |
| 9 | 14.316 | 14.441 | 0.125 | 14.379 | 14.293 | 14.347 | 0.054 | 14.320 | 14.35 | 0.07 | -0.001 |

**7号 验证样品：所有验证结果重复性均能满足**，8#实验室第二天检验结果超重复性限，所有实验室检测值与标准值偏差均满足再现性限要求。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 7# 15.82 | 1 | 15.872 | 15.869 | 0.003 | 15.871 | 15.766 | 15.719 | 0.05 | 15.74 | 15.81 | 0.08 | 0.16 | 0.14 | -0.014 | 0.20 |
| 2 | 15.910 | 15.830 | 0.080 | 15.870 | 15.900 | 15.990 | 0.09 | 15.95 | 15.91 | 0.07 | 0.088 |
| 3 | 15.807 | 15.824 | 0.017 | 15.816 | 15.822 | 15.743 | 0.08 | 15.78 | 15.80 | 0.04 | -0.021 |
| 4 | 15.772 | 15.740 | 0.000 | 15.740 | 15.804 | 15.798 | 0.01 | 15.80 | 15.78 | 0.04 | -0.039 |
| 5 | 15.802 | 15.814 | 0.012 | 15.808 | 15.674 | 15.720 | 0.05 | 15.70 | 15.75 | 0.07 | -0.068 |
| 6 | 15.795 | 15.664 | 0.131 | 15.730 | 15.789 | 15.818 | 0.03 | 15.80 | 15.77 | 0.07 | -0.054 |
| 7 | 15.764 | 15.816 | 0.052 | 15.790 | 15.758 | 15.814 | 0.06 | 15.79 | 15.79 | 0.03 | -0.032 |
| 8 | 15.740 | 15.780 | 0.040 | 15.760 | 15.900 | 15.670 | 0.23 | 15.79 | 15.77 | 0.10 | -0.047 |
| 9 | 15.823 | 15.771 | 0.052 | 15.797 | 15.761 | 15.692 | 0.07 | 15.73 | 15.76 | 0.05 | -0.058 |

**8号 验证样品：所有验证结果重复性均能满足**，所有实验室检测值与标准值偏差均满足再现性限要求。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 8# 17.44 | 1 | 17.321 | 17.405 | 0.084 | 17.363 | 17.445 | 17.421 | 0.024 | 17.433 | 17.40 | 0.05 | 0.20 | 0.12 | -0.042 | 0.20 |
| 2 | 17.340 | 17.410 | 0.070 | 17.375 | 17.390 | 17.420 | 0.030 | 17.405 | 17.39 | 0.04 | -0.050 |
| 3 | 17.484 | 17.390 | 0.094 | 17.437 | 17.463 | 17.466 | 0.003 | 17.465 | 17.45 | 0.04 | 0.011 |
| 4 | 17.427 | 17.387 | 0.040 | 17.407 | 17.461 | 17.474 | 0.013 | 17.468 | 17.44 | 0.04 | -0.003 |
| 5 | 17.440 | 17.531 | 0.091 | 17.486 | 17.567 | 17.602 | 0.035 | 17.585 | 17.54 | 0.07 | 0.095 |
| 6 | 17.390 | 17.323 | 0.067 | 17.357 | 17.444 | 17.343 | 0.101 | 17.394 | 17.38 | 0.05 | -0.065 |
| 7 | 17.582 | 17.523 | 0.059 | 17.553 | 17.523 | 17.549 | 0.026 | 17.536 | 17.54 | 0.03 | 0.104 |
| 8 | 17.450 | 17.420 | 0.030 | 17.435 | 17.260 | 17.320 | 0.060 | 17.290 | 17.36 | 0.09 | -0.077 |
| 9 | 17.498 | 17.578 | 0.080 | 17.538 | 17.624 | 17.550 | 0.074 | 17.587 | 17.56 | 0.05 | 0.122 |

**9号 验证样品：**8#实验室第一天检验结果超重复性限，所有实验室检测值与标准值偏差均满足再现性限要求。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 9# 17.78 | 1 | 17.797 | 17.918 | 0.121 | 17.858 | 17.924 | 17.987 | 0.06 | 17.96 | 17.91 | 0.08 | 0.19 | 0.12 | 0.127 | 0.20 |
| 2 | 17.760 | 17.690 | 0.070 | 17.725 | 17.86 | 17.67 | 0.19 | 17.77 | 17.75 | 0.09 | -0.035 |
| 3 | 17.923 | 17.940 | 0.017 | 17.932 | 17.915 | 17.94 | 0.03 | 17.93 | 17.93 | 0.01 | 0.150 |
| 4 | 17.801 | 17.740 | 0.061 | 17.771 | 17.871 | 17.841 | 0.03 | 17.86 | 17.81 | 0.06 | 0.033 |
| 5 | 17.686 | 17.736 | 0.050 | 17.711 | 17.82 | 17.707 | 0.11 | 17.76 | 17.74 | 0.06 | -0.043 |
| 6 | 17.823 | 17.752 | 0.071 | 17.788 | 17.804 | 17.843 | 0.04 | 17.82 | 17.81 | 0.04 | 0.026 |
| 7 | 17.851 | 17.821 | 0.030 | 17.836 | 17.76 | 17.871 | 0.11 | 17.82 | 17.83 | 0.05 | 0.046 |
| 8 | 17.940 | 17.790 | 0.150 | 17.865 | 17.95 | 17.97 | 0.02 | 17.96 | 17.91 | 0.08 | 0.133 |
| 9 | 17.706 | 17.869 | 0.063 | 17.838 | 17.762 | 17.779 | 0.02 | 17.77 | 17.78 | 0.07 | -0.001 |

**10号 验证样品：**8#实验室第二天检验结果超重复性限，2#试验室平均检验结果与标准值偏差超出再现性限。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 10# 18.337 | 1 | 18.337 | 18.292 | 0.045 | 18.315 | 18.317 | 18.296 | 0.02 | 18.31 | 18.31 | 0.02 | 0.32 | 0.14 | -0.026 | 0.20 |
| 2 | 18.600 | 18.570 | 0.030 | 18.585 | 18.480 | 18.680 | 0.20 | 18.58 | 18.58 | 0.08 | 0.246 |
| 3 | 18.421 | 18.379 | 0.042 | 18.400 | 18.480 | 18.351 | 0.13 | 18.42 | 18.41 | 0.06 | 0.071 |
| 4 | 18.373 | 18.331 | 0.042 | 18.352 | 18.393 | 18.357 | 0.04 | 18.38 | 18.36 | 0.03 | 0.027 |
| 5 | 18.270 | 18.295 | 0.025 | 18.283 | 18.237 | 18.364 | 0.13 | 18.30 | 18.29 | 0.05 | -0.046 |
| 6 | 18.392 | 18.337 | 0.055 | 18.365 | 18.418 | 18.449 | 0.03 | 18.43 | 18.40 | 0.05 | 0.062 |
| 7 | 18.351 | 18.406 | 0.055 | 18.379 | 18.281 | 18.300 | 0.02 | 18.29 | 18.33 | 0.06 | -0.003 |
| 8 | 18.340 | 18.290 | 0.050 | 18.315 | 18.530 | 18.280 | 0.25 | 18.41 | 18.36 | 0.12 | 0.023 |
| 9 | 18.337 | 18.273 | 0.064 | 18.305 | 18.216 | 18.225 | 0.01 | 18.22 | 18.26 | 0.06 | -0.074 |

**11号 验证样品：**8#实验室第一天检验结果超重复性限，所有实验室检测值与标准值偏差均满足再现性限要求。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 11# 19.90 | 1 | 19.895 | 19.947 | 0.052 | 19.921 | 19.969 | 19.891 | 0.08 | 19.93 | 19.93 | 0.04 | 0.48 | 0.14 | 0.026 | 0.20 |
| 2 | 19.810 | 19.720 | 0.090 | 19.765 | 19.870 | 19.790 | 0.08 | 19.83 | 19.80 | 0.06 | -0.102 |
| 3 | 20.185 | 20.271 | 0.086 | 20.228 | 20.237 | 20.199 | 0.04 | 20.22 | 20.22 | 0.04 | 0.323 |
| 4 | 19.926 | 19.904 | 0.022 | 19.915 | 19.984 | 19.877 | 0.11 | 19.93 | 19.92 | 0.05 | 0.023 |
| 5 | 20.012 | 20.104 | 0.092 | 20.058 | 20.188 | 20.109 | 0.08 | 20.15 | 20.10 | 0.07 | 0.203 |
| 6 | 20.090 | 20.082 | 0.008 | 20.086 | 20.057 | 20.099 | 0.04 | 20.08 | 20.08 | 0.02 | 0.182 |
| 7 | 20.270 | 20.277 | 0.007 | 20.274 | 20.356 | 20.225 | 0.13 | 20.29 | 20.28 | 0.05 | 0.382 |
| 8 | 19.920 | 20.170 | 0.250 | 20.045 | 20.060 | 20.100 | 0.04 | 20.08 | 20.06 | 0.11 | 0.163 |
| 9 | 19.881 | 20.041 | 0.060 | 20.011 | 19.919 | 19.923 | 0.00 | 19.92 | 19.94 | 0.07 | 0.041 |

**12号 验证样品：所有验证结果重复性均能满足**，所有实验室检测值与标准值偏差均满足再现性限要求。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 验证单位 | 第一天结果 | | | | 第二天结果 | | | |  | | | | | |
| 1 | 2 | 重复性 | 平均值 | 3 | 4 | 重复性 | 平均值 | 平均值 | RSD | 极差（室间） | 重复性限r | 偏差 | 再现性限R |
| 12# 21.16 | 1 | 21.244 | 21.334 | 0.090 | 21.289 | 21.199 | 21.220 | 0.02 | 21.21 | 21.25 | 0.06 | 0.21 | 0.14 | 0.089 | 0.20 |
| 2 | 21.180 | 21.230 | 0.050 | 21.205 | 21.180 | 21.070 | 0.11 | 21.13 | 21.17 | 0.07 | 0.005 |
| 3 | 21.247 | 21.155 | 0.092 | 21.201 | 21.288 | 21.219 | 0.07 | 21.25 | 21.23 | 0.06 | 0.067 |
| 4 | 21.147 | 21.180 | 0.033 | 21.164 | 21.203 | 21.236 | 0.03 | 21.22 | 21.19 | 0.04 | 0.032 |
| 5 | 21.185 | 21.245 | 0.060 | 21.215 | 21.194 | 21.262 | 0.07 | 21.23 | 21.22 | 0.04 | 0.061 |
| 6 | 21.104 | 21.085 | 0.019 | 21.095 | 21.108 | 21.125 | 0.02 | 21.12 | 21.11 | 0.02 | -0.055 |
| 7 | 21.274 | 21.391 | 0.117 | 21.333 | 21.307 | 21.306 | 0.00 | 21.31 | 21.32 | 0.05 | 0.159 |
| 8 | 21.250 | 21.210 | 0.040 | 21.230 | 21.190 | 21.170 | 0.02 | 21.18 | 21.21 | 0.03 | 0.045 |
| 9 | 21.131 | 21.156 | 0.025 | 21.244 | 21.162 | 21.248 | 0.09 | 21.21 | 21.17 | 0.05 | 0.014 |

因此，2号实验室的结果，在精密度统计中尽管异常值检验没有全部检出异常，但考虑准确度问题删除该异常实验室所有超差结果。