**国家标准《钨精矿化学分析方法 第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》修订**

**编**

**制**

**说**

**明**

**（预审稿）**

**赣州有色冶金研究所有限公司**

**二〇二二年八月**

**国家标准《钨精矿化学分析方法 第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》修订（预审稿）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年推荐性国家标准修订计划及相关外文版计划的通知》（国标委发【2021】19号）的要求，国家标准《钨精矿化学分析方法第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》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：20211913-T-610，由赣州有色冶金研究所（2021年更名为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，湖南柿竹园有色金属有限责任公司，江西省钨与稀土产品质量监督检验中心，湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司，赣州华兴钨制品有限公司，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，江西漂塘钨业有限公司，江西应用技术职业学院，大冶有色设计研究院有限公司，福建紫金矿业测试研究院有限公司，广东省科学院工业分析检测中心。

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，协助有色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。

本标准统一验证样品共计8个梯度，包含钨细泥，白钨精矿、黑钨精矿、混合钨精矿4个类别，样品来自湖南、江西、广西等典型钨矿。由湖南柿竹园有色金属有限责任公司、江西漂塘钨业有限公司、江西铁山垅钨矿有限公司、江西大吉山钨矿等公司提供。

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 |
| 张文星 | 项目负责人，负责项目申报，方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写、数据统计、方案设计、项目实施、组织协调。 |
| 罗燕生、刘鸿 | 完成方法的实验方案及研究报告相关部分的撰写，样品准备和检测。 |
| 张文娟、何小凤 | 两人完成方法条件试验、精密度、准确度试验。  |
| 温世薇、张碧兰 | 负责一验工作，对方法的条件实验进行了验证，并完成精密度测定数据。 |
| 罗肇鸣、张冬梅、胡贞贞、熊晓燕、左鸿毅、曾静等 | 负责二验工作，提供精密度测定数据。 |

（三）主要工作过程

1.预研阶段

近年来原生钨精矿产量逐渐减少，人工合成钨精矿产量逐渐增多，最新的钨精矿产品标准YS/T 231-2015，对钨精矿的化学成分做了比较大的调整，其中五级黑白钨精矿牌号的三氧化钨含量分别从原产品标准的50%调整至45%，钨细泥从30%调整为20%。现行国家标准 GB/T 6150.1-2008《钨精矿化学分析方法 三氧化钨量的测定 钨酸铵灼烧重量法》，其测定范围为>50%，从2008年发布至今，实施已十余年，对钨精矿行业起到了积极的作用，但其测定范围等已不能完全适应现行产品标准。标准起草单位通过对集团内外钨矿企业进行了充分的调研等，形成了标准修订草案和项目建议书。

2.立项阶段

2019年10月赣州有色冶金研究所有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委全体委员会提交了国家标准《钨精矿化学分析方法 第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》修订项目建议书、标准草案及标准立项可研报告等材料，全体委员会议论证结论为同意国家标准立项。由秘书处组织委员现场投票，投票通过后转报国标委，并挂网向社会公开征求意见。

3**.**起草阶段

2021年7月21日，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1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》国家标准的任务（国标委发[2021]9号），计划号20211913-T-610。

2021年10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 第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》等共8个部分的国家标准修订任务落实会，确定了本标准的起草单位。

2021年11月，赣州有色冶金研究所有限公司《钨精矿化学分析方法 第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》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。

2021年12月-2022年3月，设计试验方案，收集合适的试验统一样品，进行方法试验。

2022年5月，主起草单位完成试验报告，形成征求意见稿，发送给相关单位征求意见。

2022年6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。

2022年7月-8月，验证单位陆续完成验证试验，主起草单位完成数据收集、统计和意见汇总，形成标准预审稿、编制说明等预审材料，验证过程中。

4.征求意见阶段

项目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1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》（征求意见稿）征询意见。

2022年5月26日《钨精矿化学分析方法 第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》（征求意见稿）在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

2022年5月30日-5月31日，全国稀有金属标准化技术委员会以网络会议形式召开标准讨论会，会议对《钨精矿化学分析方法 第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》的修订点、试验方案及标准征求意见稿进行了会议讨论，与会专家同意标准修订意见及试验方案。其中湖南柿竹园、江西应用技术学院对标准文本的原理阐述、白钨混合钨盐酸用量进提出了意见建议。

2022年8月19日项目在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

2022年8月24日~26日在湖北宜昌召开全国有色金属标准工作会议，会上对项目进行意见征询。会上西安汉唐、国标（北京）、湖南柿竹园等单位的30余位专家代表对本标准征求意见稿、编制说明等进行了细致的讨论，并提出修改意见。

征求意见阶段通过邮件、微信、电话等方式向12家相关单位发送项目征求意见稿，收到回函12家，回函并有建议或意见的单位1家，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2022年10月形成了项目送审稿。

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：本次修订的标准重新考虑最新的钨精矿产品标准和市场行业需求，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。检测方法为经典的化学分析方法，具有良好的操作性和适用性。

（四）考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的相关要求。

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，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.测定方法的确定

现行国家标准 GB/T 6150.1-2008《钨精矿化学分析方法 三氧化钨量的测定》采用的钨酸铵灼烧重量法，是钨精矿中钨含量测定的经典化学分析方法，从1985年以来，实践三十多年，效果良好。

本次修订后，方法依旧采用钨酸铵灼烧重量法。

2.适用范围、测定范围的确定

钨是国家重要的战略资源，具有高熔点、高比重、高硬度的特点，钨精矿作为钨及其合金生产、应用的重要工业原料，广泛应用于机械加工、冶金、采矿行业、电子电讯、建筑工业、兵器工业、航空航天等领域。

近年来原生钨精矿产量逐渐减少，人工合成钨精矿产量逐渐增多，钨精矿的主量元素品位发生及其化学成分有了较大变化，2015年发布的钨精矿产品标准YS/T 231-2015（现行），对钨精矿的化学成分做了比较大的调整，其中五级黑白钨精矿牌号的三氧化钨含量分别从原产品标准的50%调整至45%，钨细泥从30%调整为20%。

现行测定范围为>50%，已不能完全覆盖现行钨精矿产品标准（YS/T 231-2015）中全部牌号的钨精矿产品。

本次修订依据钨精矿产品标准中对各牌号主量元素WO3含量技术指标，方法测定范围修订为≥20%，使方法完全覆盖产品标准中的WO3这一技术指标，满足市场交易检测需求。

根据多年实践经验，一些低品位（WO3含量<50%）的钨精矿，可能存在磷、钼含量较高的情况，本次结合方法本身及现行高杂质钨矿化学分析方法 二次分离灼烧重量法(GB/T 26019-2010)，增加了方法的适应范围限制说明（不适应于磷、钼含量大于0.3%的试样）。此外考虑到黑钨精矿分解较为缓慢，适当增加盐酸用量可获得较好的分解效果，本次修订增加黑精矿样品分解时的盐酸用量，一些低品位的钨精矿的出现分解状况不佳时，为方便控制洗涤、浸取体积，将原标准中残渣浸取部分定容体积从100mL修改为200mL。

3.其他修订内容的确定

根据最新的《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 1.1-2020）、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》等对标准的篇章结构、数据统计进行了修订。

（二）主要试验和验证情况分析

1 分解实验

在盐酸中白钨矿能够迅速分解，而黑钨矿则分解较为缓慢，只有用浓酸长时间缓慢加热处理研细的试料，方能得到有效的分解，为保证较好的分解效果，必须在温度均衡的条件下加热，否则钨酸过早析出，包裹未溶的钨矿物，阻碍分解，导致不溶物中残渣过高。本次修订根据实践经验，拟对黑钨矿的分解酸用量进行实验。

实验方法为：称取统一样品W1#、W5#、W6#（黑钨矿，来源江西铁山垅，湖南郴州） 0.5g，分别加入不同量的盐酸，沸水浴分解40分钟按分析步骤（2.5）进行实验，观察现象及残渣中钨含量。实验结果见表1。

表1黑钨矿分解实验

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 不同盐酸用量下残渣中WO3含量，% |
| 50 mL | 75 mL | 100 mL | 125 mL |
| W1# | 0.76 | 0.60 | 0.26 | 0.30 |
| W5# | 0.52 | 0.38 | 0.33 | 0.25 |
| W6# | 0.58 | 0.49 | 0.42 | 0.42 |

实验结果表明，盐酸用量增加，黑钨精矿分解效果较好，在盐酸用量为 100 mL以上 分解效果均较好，残渣中WO3较低，考虑节约试剂，本次修订，将黑钨精矿的盐酸用量更改为100 mL盐酸。

3 方法精密度

方法精密度是准确度的前提，在最佳实验条件下，对不同类型、不同含量的钨精矿统一样品共8个，独立进行测定11次，考察方法精密度，结果见表2。

表2方法精密度结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品****编号** | **样品类型** | **测定结果(%)** | **平均值(%)** | **SD** | **RSD(%)** |
|  **W0#** | **白钨细泥** | 21.85、21.95、21.92、21.82、21.86、21.76、22.04、22.03、22.05、22.15、22.00 | 21.95 | 0.12 | 0.54 |
| W1# | 黑钨细泥 | 27.11、27.04、27.15、27.09、27.17、27.24、27.08、27.07、27.22、27.35、27.40 | 27.17 | 0.12 | 0.43 |
| W2# | 混合钨 | 34.75、34.82、34.78、34.83、34.92、34.80、35.01、34.85、34.87、34.91、34.98 | 34.87 | 0.082 | 0.24 |
| W3# | 黑钨 | 41.49、41.62、41.29、41.55、41.38、41.42、41.61、41.41、41.59、41.60、41.59 | 41.50 | 0.11 | 0.27 |
| W4# | 白钨矿 | 51.48、51.49、51.51、51.52、51.41、51.21、51.21、51.31、51.23、51.30、51.42 | 51.37 | 0.12 | 0.24 |
| W5# | 黑钨矿 | 49.67、49.60、49.63、49.79、49.63、49.58、49.69、49.79、49.73、49.99、49.63 | 49.70 | 0.12 | 0.24 |
| W6 | 黑钨 | 60.20、60.46、60.43、60.48、60.38、60.38、60.38、60.38、60.44、60.48、60.46 | 60.38 | 0.12 | 0.20 |
| W7# | 白钨 | 70.17、70.02、70.33、70.20、70.21、70.20、70.17、70.16、70.17、69.95、69.97 | 70.14 | 0.11 | 0.17 |

实验数据表明，精密度(RSD)小于 0.55 %，表明方法精密度良好，能够满足分析检测要求。

4 方法准确度

4.1 有证国家标准样品验证

采用两个钨精矿有证国家标准样品（黑钨精矿 GSB 04-3544-2019,白钨精矿 GSB 04-3547-2019）,按最佳检测条件进行测定。结果见表3。

表3 有证标准样品验证结果

| **样品编号** | **样品类型** | **测定结果(%)** | **标识值(%)** |
| --- | --- | --- | --- |
| GSB 04-3544-2019 | 黑钨矿 66 | 66.89 | 67.18 |
| GSB 04-3547-2019 | 白钨矿 58 | 57.13 | 57.01 |

实验结果表明，本方法准确度好。

4.2 加标回收率

本实验采用在统一样品中加入不同含量的钨精矿有证国家标准样品（黑钨精矿 GSB 04-3544-2019 67.18%,白钨精矿 GSB 04-3546-2019 57.01%）进行加标实验。

实验方法为：称取0.2-0.4统一样，加入0.1-0.2g有证钨精矿标准样品（统一样和有证标样称样量合量为0.5g）,本实验统一样的选取原则是WO3含量为50%以下，样品类型涵盖白钨、黑钨、混合物。按最佳检测条件进行测定，回收率结果见表5。

表5 方法加标回收率试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品编号** | **样品类型** | **WO3的本底测得值\*(mg)** | **加入钨精矿****标样** | **加入WO3量****(mg)** | **测得WO3量(mg)** | **回收率(%)** | **备注** |
| W0# | 白钨（0.4043g） | 88.74 | 白钨精矿 GSB 04-3547-2019（0.1068） | 60.88 | 150.87149.62 | 100.83 | 白钨  |
| 白钨（0.3079g） | 67.58 | 白钨精矿 GSB 04-3547-2019（0.2016） | 114.92 | 183.27 | 100.42 |
| W1# | 钨细泥（0.4010g） | 108.95 | 黑钨精矿 GSB 04-3544-2019）（0.1037） | 69.67 | 178.99 | 100.20 | 黑钨  |
| 钨细泥（0.3514g） | 95.47 | 黑钨精矿 GSB 04-3544-2019）（0.1520） | 102.11 | 196.47 | 99.44 |
| W2# | 混合钨 （0.3201g） | 111.62 | 黑钨精矿 GSB 04-3544-2019）（0.1895） | 127.30 | 239.36 | 100.18 | 混合钨 |
| 混合钨（0.3290g） | 114.72 | 白钨精矿 GSB 04-3547-2019）（0.1832） | 104.42 | 217.48 | 99.24 |
| 表注：WO3本底值以精密度试验平均值计算。 |

实验结果表明，本方法有良好的回收率和准确度。

5 验证情况

本标准验证单位共计11家，在本项目验证过程中，10家无意见。除文字上的修改外，

大冶有色研究院，提出W6#、W7#样品分解过程中有结底、结块现象。这是钨酸沉淀析出过程中吸附在杯底造成，属于正常现象，后续操作氨水溶解钨酸有描述在烧杯连同烧杯一起溶解过滤，并不影响结果，分解过程中宜定期进行摇动烧杯以减少该现象的发生。

（三）精密度的确定依据

1.试验数据统计

对各试验室内数据按6732.2进行精密度数据统计。

2.对于岐离和离群数据的分析

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 三氧化钨量的测定》的修订项目，修订后的分析方法，提高了标准适用性，有效拓宽了检测方法的测定范围，具有检测方法经典、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 6150.1-2008《钨精矿化学分析方法 三氧化钨量的测定 钨酸铵灼烧重量法》。

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二二年八月

1. **附录各参与实验室实验数据及其统计分析**

**实验室及其代号，如下表1所示。各实验室验证数据见表2。**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **实验室名称** | **代号** | **备注** |
| 赣研所 | 1 | 主起草单位 |
| 湖南柿竹园 | 2 | 一验 |
| 江西钨与稀土质检中心 | 3 | 一验 |
| 郴州钨制品 | 4 | 二验 |
| 赣州华兴钨制品 | 5 | 二验 |
| 桂林地质院 | 6 | 二验 |
| 中金岭南 | 7 | 二验 |
| 江西漂塘钨业 | 8 | 二验 |
| 江西应用技术 | 9 | 二验 |
| 大冶有色 | 10 | 二验 |
| 福建紫金矿业 | 11 | 二验 |
| 广东省科学院 | 12 | 二验 |

表1 精密度试验原始数据

| 实验室 | 测定数 | *w*wo3/%，（n=11） |
| --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1 | 1 | 21.85 | 27.11 | 34.75 | 41.49 | 51.48 | 49.67 | 60.20 | 70.17 |
| 2 | 21.95 | 27.04 | 34.82 | 41.62 | 51.49 | 49.60 | 60.46 | 69.95 |
| 3 | 21.92 | 27.15 | 34.78 | 41.29 | 51.51 | 49.63 | 60.43 | 69.97 |
| 4 | 21.82 | 27.09 | 34.83 | 41.55 | 51.52 | 49.79 | 60.48 | 70.17 |
| 5 | 21.86 | 27.17 | 34.92 | 41.38 | 51.41 | 49.63 | 60.38 | 70.02 |
| 6 | 21.76 | 27.24 | 34.80 | 41.42 | 51.21 | 49.58 | 60.38 | 70.33 |
| 7 | 22.04 | 27.08 | 35.01 | 41.61 | 51.21 | 49.69 | 60.38 | 70.20 |
| 8 | 22.03 | 27.07 | 34.85 | 41.41 | 51.31 | 49.79 | 60.00 | 70.21 |
| 9 | 22.05 | 27.22 | 34.87 | 41.59 | 51.23 | 49.73 | 60.48 | 70.20 |
| 10 | 22.15 | 27.35 | 34.91 | 41.60 | 51.30 | 49.99 | 60.46 | 70.17 |
| 11 | 22.00 | 27.40 | 34.98 | 41.59 | 51.42 | 49.63 | 60.44 | 70.16 |
| 2 | 1 | 21.76 | 27.20 | 34.93 | 41.88 | 51.22 | 49.56 | 60.24 | 70.47 |
| 2 | 21.93 | 27.28 | 35.06 | 41.93 | 51.41 | 49.79 | 60.32 | 70.20 |
| 3 | 21.91 | 26.92 | 34.75 | 41.51 | 51.29 | 49.65 | 60.28 | 70.20 |
| 4 | 22.19 | 27.27 | 35.04 | 41.72 | 51.31 | 49.58 | 60.31 | 70.08 |
| 5 | 22.02 | 27.08 | 34.84 | 41.88 | 51.52 | 49.93 | 60.06 | 70.30 |
| 6 | 21.98 | 27.26 | 35.02 | 41.51 | 51.08 | 49.39 | 60.42 | 70.17 |
| 7 | 22.02 | 27.08 | 35.00 | 41.43 | 51.43 | 49.64 | 60.32 | 70.36 |
| 8 | 21.92 | 27.16 | 34.92 | 41.66 | 51.39 | 49.48 | 60.16 | 70.46 |
| 9 | 21.99 | 27.33 | 35.06 | 42.03 | 51.02 | 49.42 | 60.20 | 70.42 |
| 10 | 22.08 | 27.40 | 35.01 | 41.60 | 51.31 | 49.84 | 60.34 | 70.36 |
| 11 | 22.12 | 27.30 | 34.94 | 41.71 | 51.42 | 49.42 | 60.49 | 70.35 |
| 3 | 1 | 22.04 | 27.07 | 35.13 | 41.20 | 51.33 | 49.19 | 59.94 | 70.26 |
| 2 | 21.94 | 27.10 | 34.94 | 41.21 | 51.43 | 49.53 | 59.95 | 70.26 |
| 3 | 22.00 | 27.10 | 35.13 | 41.24 | 51.13 | 49.40 | 59.94 | 70.25 |
| 4 | 21.97 | 27.12 | 34.99 | 41.42 | 51.26 | 49.49 | 59.91 | 70.23 |
| 5 | 21.92 | 27.13 | 35.04 | 41.44 | 51.35 | 49.50 | 60.29 | 70.30 |
| 6 | 21.88 | 27.03 | 35.20 | 41.23 | 51.29 | 49.36 | 60.22 | 70.11 |
| 7 | 21.91 | 27.04 | 34.93 | 41.36 | 51.19 | 49.23 | 60.16 | 70.06 |
| 8 | 21.96 | 26.99 | 35.11 | 41.27 | 51.25 | 49.38 | 60.14 | 70.01 |
| 9 | 21.97 | 27.13 | 35.01 | 41.34 | 51.33 | 49.29 | 60.01 | 70.21 |
| 10 | 22.06 | 26.96 | 34.97 | 41.22 | 51.27 | 49.44 | 60.22 | 70.16 |
| 11 | 21.87 | 27.19 | 35.15 | 41.21 | 51.36 | 49.34 | 60.14 | 70.24 |

| 实验室 | 测定数 | wwo3/%，（n=11） |
| --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 4 | 1 | 22.13 | 26.89 | 35.12 | 41.29 | 51.07 | 49.32 | 60.13 | 70.10 |
| 2 | 22.04 | 26.82 | 35.08 | 41.43 | 51.22 | 49.15 | 60.20 | 69.89 |
| 3 | 22.00 | 26.79 | 35.22 | 41.36 | 51.02 | 49.26 | 60.25 | 70.01 |
| 4 | 22.11 | 27.14 | 35.00 | 41.19 | 51.30 | 49.36 | 59.96 | 69.90 |
| 5 | 22.14 | 26.99 | 35.35 | 41.51 | 51.23 | 49.20 | 60.01 | 69.99 |
| 6 | 22.04 | 26.88 | 35.14 | 41.20 | 50.97 | 49.37 | 60.00 | 70.11 |
| 7 | 22.26 | 27.11 | 35.10 | 41.50 | 51.00 | 49.39 | 60.30 | 69.96 |
| 8 | 22.24 | 27.10 | 35.32 | 41.22 | 51.11 | 49.30 | 60.16 | 70.09 |
| 9 | 22.26 | 26.80 | 35.26 | 41.32 | 51.25 | 49.34 | 59.97 | 70.08 |
| 10 | 22.01 | 27.02 | 35.28 | 41.27 | 51.10 | 49.32 | 60.00 | 70.12 |
| 11 | 22.10 | 27.08 | 35.13 | 41.40 | 51.30 | 49.25 | 59.97 | 69.90 |
| 5 | 1 | 21.79 | 26.92 | 35.03 | 40.94 | 50.98 | 49.30 | 60.09 | 69.95 |
| 2 | 21.97 | 26.97 | 34.86 | 41.37 | 51.48 | 49.44 | 60.23 | 70.24 |
| 3 | 22.18 | 27.05 | 35.02 | 41.42 | 51.42 | 49.22 | 60.27 | 70.45 |
| 4 | 21.73 | 27.01 | 34.88 | 41.29 | 51.39 | 49.58 | 60.22 | 69.93 |
| 5 | 21.73 | 27.05 | 34.78 | 40.98 | 51.15 | 49.55 | 60.25 | 70.04 |
| 6 | 21.72 | 27.03 | 34.90 | 41.26 | 51.06 | 49.34 | 60.12 | 70.21 |
| 7 | 21.85 | 26.98 | 34.79 | 41.18 | 51.01 | 49.35 | 60.23 | 70.19 |
| 8 | 21.90 | 26.92 | 34.90 | 40.99 | 51.21 | 49.31 | 60.21 | 70.09 |
| 9 | 21.78 | 26.89 | 34.84 | 41.09 | 51.13 | 49.21 | 60.19 | 70.33 |
| 10 | 21.82 | 26.99 | 34.78 | 40.88 | 51.01 | 49.28 | 60.09 | 70.01 |
| 11 | 21.90 | 26.78 | 35.09 | 41.01 | 51.11 | 49.19 | 60.21 | 70.39 |
| 6 | 1 | 21.74 | 27.18 | 35.06 | 41.49 | 51.56 | 49.49 | 60.26 | 69.97 |
| 2 | 21.88 | 26.92 | 34.79 | 41.16 | 51.44 | 49.54 | 60.38 | 69.86 |
| 3 | 21.95 | 26.81 | 34.88 | 41.13 | 51.36 | 49.67 | 60.58 | 70.03 |
| 4 | 21.77 | 26.94 | 34.66 | 41.28 | 51.33 | 49.63 | 60.48 | 69.95 |
| 5 | 22.01 | 27.04 | 35.10 | 41.24 | 51.47 | 49.52 | 60.45 | 70.13 |
| 6 | 21.85 | 27.22 | 34.99 | 41.19 | 51.21 | 49.48 | 60.18 | 70.20 |
| 7 | 21.91 | 26.99 | 34.83 | 41.23 | 51.43 | 49.55 | 60.29 | 69.80 |
| 8 | 21.93 | 27.12 | 34.90 | 41.20 | 51.43 | 49.49 | 60.62 | 70.10 |
| 9 | 21.83 | 27.11 | 35.02 | 41.26 | 51.28 | 49.81 | 60.47 | 70.20 |
| 10 | 21.72 | 27.01 | 34.98 | 41.17 | 51.22 | 49.61 | 60.23 | 70.00 |
| 11 | 22.01 | 26.89 | 35.12 | 41.48 | 51.59 | 49.48 | 60.26 | 69.85 |

| 实验室 | 测定数 | wwo3/%，（n=11） |
| --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 7 | 1 | 21.92 | 27.17 | 34.73 | 41.57 | 51.37 | 49.66 | 60.13 | 70.08 |
| 2 | 21.94 | 27.16 | 34.80 | 41.67 | 51.45 | 49.68 | 60.30 | 70.23 |
| 3 | 21.98 | 27.09 | 34.92 | 41.68 | 51.41 | 49.56 | 60.16 | 70.25 |
| 4 | 22.02 | 27.20 | 34.78 | 41.70 | 51.38 | 49.77 | 60.11 | 70.09 |
| 5 | 21.96 | 27.17 | 34.90 | 41.74 | 51.55 | 49.68 | 60.02 | 70.10 |
| 6 | 21.86 | 27.21 | 34.86 | 41.63 | 51.37 | 49.56 | 60.22 | 70.36 |
| 7 | 21.94 | 27.09 | 34.92 | 41.69 | 51.40 | 49.58 | 60.23 | 70.17 |
| 8 | 21.86 | 27.26 | 34.90 | 41.57 | 51.38 | 49.79 | 60.09 | 70.27 |
| 9 | 21.92 | 27.11 | 34.88 | 41.79 | 51.48 | 49.64 | 60.30 | 70.13 |
| 10 | 21.96 | 27.21 | 34.73 | 41.66 | 51.37 | 49.56 | 60.22 | 70.06 |
| 11 | 21.86 | 27.16 | 34.75 | 41.75 | 51.48 | 49.69 | 60.04 | 70.20 |
| 8 | 1 | 21.96 | 27.13 | 34.91 | 41.77 | 51.35 | 49.38 | 60.10 | 69.87 |
| 2 | 21.63 | 26.87 | 34.85 | 41.36 | 51.24 | 49.73 | 60.05 | 69.73 |
| 3 | 21.81 | 27.26 | 34.72 | 41.21 | 51.05 | 49.56 | 60.15 | 69.96 |
| 4 | 21.56 | 26.98 | 34.88 | 41.18 | 51.22 | 49.44 | 60.10 | 69.80 |
| 5 | 21.78 | 27.06 | 34.72 | 41.36 | 51.18 | 49.53 | 60.06 | 70.02 |
| 6 | 21.61 | 27.03 | 34.77 | 41.28 | 51.20 | 49.36 | 60.10 | 69.98 |
| 7 | 21.90 | 26.96 | 34.94 | 41.50 | 51.29 | 49.45 | 60.28 | 70.16 |
| 8 | 21.98 | 26.94 | 34.88 | 41.26 | 51.29 | 49.56 | 60.30 | 70.22 |
| 9 | 22.01 | 27.01 | 34.95 | 41.46 | 51.36 | 49.39 | 60.26 | 70.22 |
| 10 | 21.89 | 27.09 | 34.72 | 41.38 | 51.30 | 49.40 | 60.24 | 70.18 |
| 11 | 21.82 | 27.16 | 34.90 | 41.40 | 51.32 | 49.56 | 60.30 | 70.19 |
| 9 | 1 | 22.16 | 27.23 | 35.10 | 41.35 | 51.43 | 49.24 | 60.64 | 70.31 |
| 2 | 22.11 | 27.03 | 35.04 | 41.53 | 51.26 | 49.36 | 60.66 | 70.29 |
| 3 | 22.16 | 27.07 | 35.06 | 41.31 | 51.45 | 49.48 | 60.48 | 70.30 |
| 4 | 22.12 | 27.01 | 35.15 | 41.34 | 51.39 | 49.35 | 60.48 | 70.45 |
| 5 | 22.16 | 27.12 | 34.96 | 41.39 | 51.30 | 49.60 | 60.56 | 70.22 |
| 6 | 22.05 | 27.16 | 35.05 | 41.44 | 51.27 | 49.21 | 60.50 | 70.39 |
| 7 | 22.01 | 27.06 | 34.98 | 41.32 | 51.31 | 49.47 | 60.66 | 70.42 |
| 8 | 22.07 | 27.09 | 35.11 | 41.40 | 51.21 | 49.40 | 60.63 | 70.26 |
| 9 | 22.06 | 27.20 | 35.00 | 41.24 | 51.48 | 49.50 | 60.46 | 70.49 |
| 10 | 22.14 | 27.14 | 35.01 | 41.33 | 51.49 | 49.24 | 60.43 | 70.32 |
| 11 | 22.00 | 27.00 | 34.96 | 41.22 | 51.38 | 49.31 | 60.49 | 70.36 |

| 实验室 | 测定数 | wwo3/%，（n=11） |
| --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 10 | 1 | 21.73 | 26.95 | 34.69 | 41.62 | 51.36 | 49.06 | 60.65 | 69.90 |
| 2 | 22.06 | 27.34 | 34.87 | 41.34 | 51.13 | 48.96 | 60.24 | 69.89 |
| 3 | 21.68 | 26.88 | 34.98 | 41.46 | 51.34 | 49.12 | 60.27 | 69.97 |
| 4 | 21.85 | 26.87 | 34.53 | 41.60 | 50.93 | 49.35 | 60.35 | 69.80 |
| 5 | 21.96 | 27.00 | 34.76 | 41.30 | 50.98 | 49.25 | 60.46 | 69.78 |
| 6 | 22.15 | 26.88 | 34.66 | 41.33 | 51.16 | 48.97 | 60.39 | 69.89 |
| 7 | 22.05 | 27.15 | 35.08 | 41.52 | 51.26 | 49.41 | 60.55 | 69.88 |
| 8 | 21.85 | 27.04 | 34.52 | 41.37 | 50.90 | 49.32 | 60.36 | 69.76 |
| 9 | 21.76 | 27.22 | 34.65 | 41.66 | 50.94 | 49.12 | 60.44 | 69.94 |
| 10 | 21.87 | 26.80 | 34.78 | 41.69 | 50.96 | 49.24 | 60.15 | 69.87 |
| 11 | 21.75 | 26.76 | 34.65 | 41.54 | 51.02 | 49.14 | 60.21 | 69.95 |
| 11 | 1 | 21.62 | 26.48 | 34.52 | 41.23 | 51.10 | 49.37 | 60.43 | 70.24 |
| 2 | 21.49 | 26.40 | 34.50 | 41.45 | 51.26 | 49.14 | 60.46 | 70.04 |
| 3 | 21.49 | 26.35 | 34.42 | 41.15 | 51.17 | 49.49 | 60.19 | 70.20 |
| 4 | 21.78 | 26.91 | 34.80 | 41.16 | 51.22 | 49.29 | 60.22 | 70.11 |
| 5 | 21.87 | 26.79 | 34.77 | 41.32 | 51.21 | 49.40 | 60.12 | 70.20 |
| 6 | 21.73 | 26.82 | 35.00 | 41.23 | 51.12 | 49.48 | 60.22 | 70.35 |
| 7 | 21.70 | 26.62 | 34.78 | 41.39 | 51.22 | 49.28 | 60.47 | 70.23 |
| 8 | 21.71 | 26.81 | 34.65 | 41.51 | 51.14 | 49.42 | 60.43 | 70.10 |
| 9 | 21.74 | 26.82 | 34.60 | 41.20 | 51.23 | 49.39 | 60.45 | 70.08 |
| 10 | 21.77 | 26.88 | 34.86 | 41.33 | 51.22 | 49.37 | 60.22 | 70.21 |
| 11 | 21.65 | 26.85 | 34.94 | 41.42 | 51.22 | 49.41 | 60.30 | 70.25 |
| 11 | 1 | 21.78 | 27.21 | 34.93 | 41.38 | 51.10 | 49.47 | 60.57 | 70.50 |
| 2 | 21.93 | 27.04 | 35.06 | 41.68 | 51.15 | 49.76 | 60.53 | 70.27 |
| 3 | 22.10 | 27.35 | 35.04 | 41.71 | 51.09 | 49.91 | 60.50 | 70.40 |
| 4 | 22.17 | 27.32 | 35.06 | 41.65 | 51.03 | 49.52 | 60.51 | 70.27 |
| 5 | 22.07 | 27.28 | 34.85 | 41.72 | 51.58 | 49.65 | 60.12 | 70.55 |
| 6 | 22.12 | 27.06 | 34.74 | 41.73 | 51.50 | 49.83 | 60.56 | 70.31 |
| 7 | 22.16 | 27.11 | 35.02 | 41.78 | 51.22 | 49.88 | 60.51 | 70.29 |
| 8 | 22.09 | 27.15 | 34.95 | 41.83 | 51.09 | 49.81 | 60.54 | 70.41 |
| 9 | 21.98 | 27.24 | 34.90 | 41.65 | 51.25 | 49.66 | 60.50 | 70.48 |
| 10 | 22.00 | 27.30 | 35.11 | 41.62 | 51.11 | 49.78 | 60.59 | 70.51 |
| 11 | 21.89 | 27.22 | 35.20 | 41.80 | 51.31 | 49.82 | 60.59 | 70.29 |

表A.2 各单元平均值（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1 | 21.95 | 27.17 | 34.87 | 41.50 | 51.37 | 49.70 | 60.37 | 70.14 |
| 2 | 21.99 | 27.21 | 34.96 | 41.71 | 51.31 | 49.61 | 60.29 | 70.31 |
| 3 | 21.96 | 27.08 | 35.05 | 41.29 | 51.29 | 49.38 | 60.08 | 70.19 |
| 4 | 22.12 | 26.97 | 35.18 | 41.34 | 51.14 | 49.30 | 60.09 | 70.01 |
| 5 | 21.85 | 26.96 | 34.90 | 41.13 | 51.18 | 49.34 | 60.19 | 70.17 |
| 6 | 21.87 | 27.02 | 34.94 | 41.26 | 51.39 | 49.57 | 60.38 | 70.01 |
| 7 | 21.93 | 27.17 | 34.83 | 41.68 | 51.42 | 49.65 | 60.17 | 70.18 |
| 8 | 21.81 | 27.04 | 34.84 | 41.38 | 51.25 | 49.49 | 60.18 | 70.03 |
| 9 | 22.09 | 27.10 | 35.04 | 41.35 | 51.36 | 49.38 | 60.54 | 70.35 |
| 10 | 21.88 | 26.99 | 34.74 | 41.49 | 51.09 | 49.18 | 60.37 | 69.88 |
| 11 | 21.69 | 26.70 | 34.71 | 41.31 | 51.19 | 49.37 | 60.32 | 70.18 |
| 12 | 22.03 | 27.21 | 34.99 | 41.69 | 51.22 | 49.74 | 60.50 | 70.39 |

表A.3 各单元的标准差

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 1 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.15 | 0.11 |
| 2 | 0.12 | 0.14 | 0.10 | 0.20 | 0.15 | 0.18 | 0.12 | 0.13 |
| 3 | 0.061 | 0.068 | 0.093 | 0.089 | 0.084 | 0.11 | 0.14 | 0.093 |
| 4 | 0.10 | 0.13 | 0.11 | 0.11 | 0.12 | 0.074 | 0.13 | 0.091 |
| 5 | 0.14 | 0.08 | 0.11 | 0.19 | 0.18 | 0.13 | 0.06 | 0.18 |
| 6 | 0.10 | 0.13 | 0.14 | 0.12 | 0.13 | 0.10 | 0.15 | 0.14 |
| 7 | 0.052 | 0.054 | 0.077 | 0.069 | 0.060 | 0.082 | 0.10 | 0.095 |
| 8 | 0.16 | 0.11 | 0.09 | 0.16 | 0.090 | 0.11 | 0.10 | 0.18 |
| 9 | 0.06 | 0.08 | 0.06 | 0.09 | 0.10 | 0.12 | 0.09 | 0.08 |
| 10 | 0.15 | 0.18 | 0.18 | 0.14 | 0.17 | 0.15 | 0.15 | 0.07 |
| 11 | 0.1174 | 0.2038 | 0.1887 | 0.1231 | 0.0513 | 0.0996 | 0.1306 | 0.0908 |
| 12 | 0.1225 | 0.1052 | 0.1292 | 0.1212 | 0.1784 | 0.1433 | 0.1311 | 0.1077 |

2 一致性和离群值的检查

2.1 柯克伦检验

按柯克伦检验统计量计算结果如表A.4。

表A.4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| Smax实验室 | 8 | 11 | 11 | 5 | 12 | 2 | 10 | 5 |
| Smax值 | 0.1555 | 0.2038 | 0.1887 | 0.1953 | 0.1784 | 0.1820 | 0.1502 | 0.1772 |
| ∑S2 | 0.1519 | 0.1849 | 0.1701 | 0.2100 | 0.1916 | 0.1804 | 0.1798 | 0.1689 |
| C | 0.1555 | 0.2038 | 0.1887 | 0.1953 | 0.1784 | 0.1820 | 0.1502 | 0.1772 |
| 离群（Y/N） | N  | N  | N  | N | N  | N  | N  | N  |
| 歧离（Y/N） | N  | N  | N  | N | N  | N  | N  | N |
| C临界 | 实验室数p=8，n=11时，科克伦检验5%临界值为0.2680，1%临界值为0.2299。 |

12家数据经柯克伦检验统计结果表明，在0.05显著性水平和0.01显著性水平下，数据无岐离、离群。

2.2 格拉布斯检验

表A.5 格拉布斯检验

| 统计量 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 均值的平均值 | 21.93 | 27.05 | 34.92 | 41.43 | 51.27 | 49.47 | 60.29 | 70.15 |
| 均值的标准差 | 0.12 | 0.14 | 0.13 | 0.19 | 0.11 | 0.18 | 0.15 | 0.15 |
| 最大均值 | 22.12  | 27.21  | 35.18  | 41.71  | 51.42  | 49.74  | 60.54  | 70.39  |
| 最小均值 | 21.69 | 26.70 | 34.71 | 41.13 | 51.09 | 49.18 | 60.08 | 69.88 |
| Gmax | 1.555 | 1.111 | 1.555 | 1.520 | 1.439 | 1.487 | 1.358 | 1.569 |
| Gmin | 2.015 | 2.455 | 1.935 | 1.580 | 1.683 | 1.656 | 1.679 | 1.826 |
| G临界值 | 实验室数p=12时，G临界值：上1%点时为2.636；上5%点时为2.412。 |

格拉布斯检验显示，无离群值，无歧离值。

2.3 Sr、SR、r与R的计算

表A.6 精密度计算数据

|  |  |
| --- | --- |
| 统计项 | 水平 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 总平均值 | 21.93 | 27.05 | 34.92 | 41.43 | 51.27 | 49.49 | 60.29 | 70.15 |
| T1 | 2894.93 | 3570.83 | 4609.59 | 3728.50364 | 6767.444 | 4454.18182 | 7958.26 | 9260.08 |
| T2 | 63491.328 | 96599.6122 | 160974.309 | 154465.748 | 346958.178 | 220443.645 | 479805.085 | 649617.03 |
| T3 | 132 | 132 | 132 | 90 | 132 | 90 | 132 | 132 |
| T4 | 1452 | 1452 | 1452 | 810 | 1452 | 810 | 1452 | 1452 |
| T5 | 1.5190545 | 1.84929091 | 1.70138182 | 1.10020364 | 1.91557545 | 0.99803636 | 1.79772727 | 1.68890909 |
| P | 12 | 12 | 12 | 10 | 12 | 10 | 12 | 12 |
| Sr2 | 0.0126588 | 0.01541076 | 0.01417818 | 0.01375255 | 0.01596313 | 0.01247545 | 0.01498106 | 0.01407424 |
| SL2 | 0.0136015 | 0.01875446 | 0.01679329 | 0.0228863 | 0.00989707 | 0.02500741 | 0.02174445 | 0.02165851 |
| SR2 | 0.0262603 | 0.03416522 | 0.03097147 | 0.03663885 | 0.0258602 | 0.03748287 | 0.03672551 | 0.03573276 |
| Sr | 0.1125113 | 0.12414007 | 0.11907217 | 0.11727125 | 0.12634528 | 0.11169357 | 0.12239714 | 0.11863491 |
| SR | 0.1620502 | 0.18483836 | 0.17598713 | 0.19141277 | 0.16081106 | 0.19360492 | 0.191639 | 0.1890311 |
| r | 0.315 | 0.347 | 0.3338 | 0.328 | 0.353 | 0.313 | 0.343 | 0.333 |
| R | 0.454 | 0.518 | 0.493 | 0.536 | 0.450 | 0.542 | 0.537 | 0.529 |