**国家标准《钨精矿化学分析方法 第3部分：**

**磷含量的测定**

**磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法》**

**编**

**制**

**说**

**明**

**（送审稿）**

**赣州有色冶金研究所有限公司**

**二〇二二年十月**

**国家标准《钨精矿化学分析方法 第3部分：磷含量的测定》**

**（送审稿）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3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目计划编号：20211912-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，广东省科学院工业分析检测中心，国标（北京）检验认证有限公司，洛阳栾川钼业集团有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，西安汉唐分析检测有限公司，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，北矿检测技术有限公司。

**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。

**广东省科学院工业分析检测中心**是一验单位，中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。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。

**国标（北京）检验认证有限公司**是一验单位，公司是我国有色金属领域权威的第三方检测机构，运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富的研究和服务队伍，先后承担了国家科技支撑计划、国家863计划、国家自然科学基金、军工配套等省部级科技项目40余项；曾获国家科技进步奖6项，国家发明奖3项，省部级科技进步一等奖10项，二、三等奖107项。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。

**洛阳栾川钼业集团有限公司**是二验单位，公司（简称“洛钼集团”）成立于1969年8月，是香港H股（03993）+上海A股（603993）两地上市公司，主要从事基本金属、稀有金属采选和矿产贸易业务，资产遍及亚洲、非洲、南美洲、大洋洲和欧洲五大洲，是全球最大的白钨、钴生产商和第二大铌生产商，全球前五大钼生产商和领先的铜生产商，磷肥产量位居巴西第二位，基本金属贸易业务位居全球前三。在标准修订过程中，为起草单位提供统一样，按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据。

**国合通用（青岛）测试评价有限公司**是二验单位，公司（以下简称“国合青岛”）运营着国家新材料测试评价平台-主中心青岛实验室，重点面向新材料行业领域提供测试评价服务与技术标准研究。国合青岛具有CMA、CNAS与Nadcap资质，面向航空航天、轨道交通、风电核电、工业润滑、船舶等行业领域，提供化学成分分析、力学性能测试、组织结构分析、无损探伤检测、工业润滑监测、失效分析等测试评价服务，满足各类新材料产品研发、生产、应用需要。该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了电感耦合等离子体发射光谱法的精密度数据。

**西安汉唐分析检测有限公司**是二验单位，公司是西北有色金属研究院下属专业从事测试计量技术服务的第三方独立法人机构，经营范围包括材料检测；新材料研制与检测；陶瓷材料、矿产品检测；检测标准样品生产与销售；试样加工；计量校准；环境检测；材料失效分析；检测技术的技术研发；系统内部员工培训、实验室建设规划与技术咨询。该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据。

**中国有色桂林矿产地质研究院有限公司**是二验单位，公司现为中国有色矿业集团有限公司全资子公司，下设矿产地质研究所、资源环境研究所、资源综合利用所、有色金属矿产地质测试中心和“国家特种矿物材料工程技术研究中心”等研究开发机构,拥有地质勘查、矿权经营与矿业开发、超硬材料研发及制品、资源环境工程公司、矿产品贸易等10余家全资子公司。承担国家、省部级科研项目、技术开发与技术服务等任务。该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据。

**北矿检测技术有限公司**为第二验证单位，公司同时拥有国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、国家工信部质量控制与技术评价实验室、国家工信部产业技术公共服务平台等4个国家级平台，北京市金属矿产资源评价与分析检测重点实验室，中关村开放实验室，北京材料分析测试服务联盟副理事长单位。该单位按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据。

2.主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 谢璐 | 负责方法的起草，各阶段标准文本、编制说明的编写。 |
| 杨峰、刘鸿 | 协助完成实验方案制定和实验数据统计。 |
| 张文娟、罗盈盈 | 协助完成方法的相关试验。 |
| 许洁瑜、邓楠、徐思婷 | 负责方法一验工作，对方法的条件实验进行了验证，并完成精密度数据。 |
| 常志敏、李延槐、薛婷婷、张小燕、卢美玲、苗晓焕、孙计先 | 负责方法二验工作，提供精密度数据。 |

（三）主要工作过程

1**.**预研阶段

近年来随着原生钨精矿产量的减少，以硬质合金回收废料和钨钼共生矿采用湿法冶金方式获得钨精矿、人工合成白钨精矿以及各种方式获得的钨细泥增多，导致钨精矿中化学成分含量发生较大变化。故钨精矿产品标准（YS/T 231-2015）于2015年进行修订，将钨精矿主元素三氧化钨含量下限由30%调整为20%，纳入高磷高钼钨精矿，并调整相应成分含量。现行钨精矿化学分析方法系列发布于2008年，按现行钨精矿产品标准已无法满足产品检测的实际市场和生产要求，亟需对方法系列予以修订。赣州有色冶金研究所有限公司长期从事钨精矿产品检测，通过对近十多年的钨精矿产品数据统计并对相关钨企业调研，确定修订内容，并通过初步试验形成了草案稿，证明了本项目制定方案的可行性，在2020年完成立项报告及项目建议书的编写。

2**.**立项阶段

2020年，赣州有色冶金研究所在有色标委会上，提交了钨精矿化学分析方法系列修订的项目建议书、立项报告并进行了答辨，与会专家就钨精矿化学分析方法系列修订进行讨论；2021年7月，根据《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标准外文版计划的通知》（国标委发[2021]19号）文件，国家标准《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》的修订任务下达，项目由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口，由赣州有色冶金研究所有限公司负责起草，项目计划号20211912-T-610，周期为18个月。

3**.**起草阶段

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，确定由广东省科学院工业分析检测中心，国标（北京）检验认证有限公司，洛阳栾川钼业集团有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，西安汉唐分析检测有限公司，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，北矿检测技术有限公司一共7家单位参与起草验证。

2021年11月-2022年5月，赣州有色冶金研究所组建《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法》标准编制小组，收集合适的试验样品，进行方法试验并于5月中旬完成所有试验工作。

2022年6月2日，赣州有色冶金研究所完成实验数据整理工作，编写了《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法》方法研究报告，并将样品和方法研究报告邮寄给验证单位进行验证工作。

2022年5月30-31日，有色标委会召开标准网络讨论会，会上各位专家经过认真细致的讨论，有专家提出电感耦合等离子体发射光谱法中钨基体影响问题，建议补充钨基体影响实验。在试验报告谱线选择试验中，用钨（含W：70 μg/mL，相当于W含量70 %）溶液在选择的谱线213.618 nm处进行了轮廓扫描，钨溶液测定强度为127405，磷（含P：0 μg/mL）溶液测定强度为142585，钨基体对测定无影响。

截止2022年8月，各验证单位陆续完成验证试验，并将验证报告返回至起草单位。

2022年8月，标准编制组对验证单位意见和数据进行汇总处理，对讨论稿进一步完善，形成《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿。

4**.**征求意见阶段

编制组通过中国有色金属标准质量信息网上公开、会议、发函等形式对《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）征询意见。

2022年8月19日《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》在中国有色金属标准质量信息网上公开征求意见。

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，会上对钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿）进行意见征询。会上湖南柿竹园、西安汉唐、国标（北京）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等方式向18家相关单位发送《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》（征求意见稿），收到回函18家，回函并有建议或意见的单位3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《钨精矿化学分析方法第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》（送审稿）。

5**.**审定阶段

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

（一）规范性原则：本标准是根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》和GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编写的；

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

（三）适用性：本标准以满足我国钨精矿实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。本标准根据钨精矿中磷量的不同范围采用两种方法测定，反映了国内各企业的技术水平，适用性广。

（四）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

本标准为修订标准，因此在标准的修订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1.测定方法

原标准采用磷钼黄分光光度法测定钨精矿中磷量，测定范围为：0.005 0 % ~1.00 %。随着《钨精矿》产品标准YS/T 231-2015的颁布实施，混合钨精矿和钨细泥等钨精矿产品的出现完善了钨精矿的产品体系，钨精矿产品的化学成分发生了较大的变化，特别是磷的大量存在（其中钨细泥中磷的含量已高达10 %），原标准中采用的分光光度法已不能覆盖现有钨精矿产品的检测范围要求。近年来检测技术的更新和发展，电感耦合等离子体原子发射光谱法具有检测范围广，分析速度快，灵敏度高等优点，已广泛应用于矿产品检测领域。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中磷量，能在不分离主成分钨的条件下直接进行测定，更好的为钨精矿产品检测服务，满足钨精矿市场和应用要求。因此本次标准修订采用磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨精矿中磷量。

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，确定了磷钼黄分光光度法的测定范围为：0.005 0 % ~1.00 %，电感耦合等离子体原子发射光谱法的测定范围为：1.00 %~10.00 %。

（二）主要试验和验证情况分析

1.磷钼黄分光光度法条件试验

1.1方法原理

试料经碱熔、浸取后，以硫酸铍为载体，使磷与氢氧化铍共沉淀与其他元素分离。在一定酸度的硝酸溶液中，以钒酸铵-钼酸铵为显色剂，于分光光度计420 nm处测其吸光度。经分离后，残留的钨、砷、硅等均不影响测定。

1.2条件试验

由于磷钼黄分光光度法为修订方法，本次修订未做调整，故试验主要考察了方法的准确度试验和精密度试验。

1.2.1方法准确度试验

1.2.1.1方法回收率试验

试验通过加标回收试验判断方法的准确度，采用加入磷标准溶液的方式进行加标实验。统一样1#称取0.500 0 g，统一样3#称取0.200 0 g，统一样5#称取0.100 0 g，将统一样融熔浸取、定容分取后，统一样1#中加入15 μg磷标准溶液，统一样3#中加入20 μg磷标准溶液，统一样5#中加入50 μg磷标准溶液，后续按试验方法进行操作测定。结果表明，样品加标回收率在95 %～105 %之间，方法准确度满足测定的要求。

1.2.1.2国家标准样品验证试验

为进一步考察磷钼黄分光光度法的准确度，选择国家标准样品黑钨精矿66 %（GSB 04-3544-2019）和白钨精矿66 %（GSB 04-3546-2019）验证，测定结果见表2。

表2国家标准样品验证，/%

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值 | 标示值 |
| 黑钨精矿66 %（GSB 04-3544-2019） | 0.023 7 | 0.024±0.005 |
| 白钨精矿66 % （GSB 04-3546-2019） | 0.007 82 | 0.0079±0.002 |

表2结果表明，磷钼黄分光光度法测定钨精矿中磷量结果准确可靠。

1.2.1.2方法精密度试验

按照试验方法对统一样进行独立11次测定，考察本方法的精密度，结果见表3。

表3精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号测定次数 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| 1 | 0.0062 | 0.0108 | 0.0448 | 0.0998 | 0.502 | 1.021 |
| 2 | 0.0066 | 0.0113 | 0.0456 | 0.105 | 0.504 | 1.043 |
| 3 | 0.0058 | 0.0105 | 0.0462 | 0.109 | 0.489 | 1.041 |
| 4 | 0.0065 | 0.0107 | 0.0467 | 0.110 | 0.493 | 1.072 |
| 5 | 0.0071 | 0.0106 | 0.0459 | 0.107 | 0.501 | 1.053 |
| 6 | 0.0065 | 0.0102 | 0.0465 | 0.103 | 0.498 | 1.028 |
| 7 | 0.0063 | 0.0105 | 0.0463 | 0.104 | 0.499 | 1.034 |
| 8 | 0.0057 | 0.0101 | 0.0458 | 0.107 | 0.503 | 1.049 |
| 9 | 0.0061 | 0.0102 | 0.0469 | 0.103 | 0.507 | 1.058 |
| 10 | 0.0063 | 0.00991 | 0.0462 | 0.107 | 0.509 | 1.067 |
| 11 | 0.0060 | 0.0104 | 0.0467 | 0.106 | 0.501 | 1.071 |
| 平均值/% | 0.0063 | 0.0105 | 0.0461 | 0.106 | 0.501 | 1.049 |
| SD | 0.0004 | 0.0004 | 0.0007 | 0.003 | 0.006 | 0.018 |
| RSD/% | 6.35 | 3.81 | 1.52 | 2.83 | 1.20 | 1.72 |

表3结果表明，样品测定RSD在含量＜0.01 %时小于7 %，其他均小于5 %，方法准确可靠。。

1.3结论

磷钼黄分光光度法准确可靠，RSD在含量＜0.01 %时小于7 %，其他均小于5 %，适合钨精矿中磷量范围在0.005 0 % ~1.00 %时的测定。

2.电感耦合等离子体原子发射光谱法条件试验

2.1方法原理

试料经碱熔、浸取、酸化后，标准系列采用近似基体匹配法，在稀酸介质中，以氩等离子体光源激发，进行光谱测定。

2.2条件试验

2.2.1分析谱线的选择

通过查阅资料及谱线表，选择谱线213.618 nm、214.914 nm、253.561 nm、255.328 nm，配置一套不含钠的磷标准系列：0 μg/mL，1 μg/mL，5 μg/mL，10 μg/mL，用此标准系列对预选择的谱线进行轮廓扫描。用共存元素溶液（含Ca 40 μg/mL，Sn、Mn、Al各25 μg/mL，Mo 10 μg/mL，Ti、Ta、Nb、As、Bi、Co、Sb、Zn、Pb、Ni各5 μg/mL）及Fe（含Fe 250 μg/mL）、W（含W 70 μg/mL）溶液对预选择的分析谱线进行轮廓扫描。

从图可知共存元素和Fe对谱线253.561 nm、255.328 nm有严重干扰，W对谱线214.914 nm和255.332 nm有干扰，故实验选择213.618 nm作为分析谱线。。

2.2.2样品分解试验

采用氢氧化钠、氢氧化钾和过氧化钠均能分解钨精矿中磷，实验分别考察在铁坩埚和镍坩埚下四种分解方式，称取统一样6#和8#各0.200 0 g，按试验方法进行操作测定。结果表明，四种分解方式均能分解样品，考虑经济性、空白影响、样品分解完全及对坩埚的保护，故实验选择用铁坩埚加入过氧化钠+氢氧化钠作为样品分解方式。

2.2.3钠量影响试验

为了考察试液中钠含量不同对测定结果的影响，试验分别移取5.00 mL磷标准贮存溶液于6个100 mL容量瓶中，分别加入0 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL、3.50 mL氢氧化钠溶液（2.2.4），用水稀释至刻度，混匀，测定其强度。

表4钠量影响试验

|  |  |
| --- | --- |
| 磷量：μg/mL | 钠量/mg |
| 0 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 |
| 5.00  | 3.21  | 3.20  | 3.18  | 3.20  | 3.14  |

表4结果表明，钠对测定有影响，但钠量从150 mg到350 mg对测定结果影响一致。为保证标准与样品中钠量影响一致，试验选择标准中加入钠250 mg。。

2.2.4酸度试验

样品碱熔后，需用盐酸将溶液酸化以便上机测定。为了考察不同酸度对测定结果的影响，试验分别移取5.00 mL磷标准贮存溶液于6个100 mL容量瓶中，分别加入0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL盐酸2.2.3）和2.50 mL氢氧化钠溶液（2.2.4），用水稀释至刻度，混匀，测定其强度。

表5酸度试验

|  |  |
| --- | --- |
| 磷量：μg/mL | 酸度/% |
| 0 | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 |
| 5.00  | 5.02 | 5.01 | 4.96 | 4.91 |

表5结果表明溶液酸度在2 %以内各酸度对测定结果基本没有明显影响。考虑到样品酸化时需一定酸量，为保证标准与样品中酸量一致，所以选择在标准中加入1 %盐酸

2.2.5沉淀吸附影响试验

试液酸化后，部分钨在酸性条件下形成钨酸沉淀析出。考察沉淀对磷是否存在吸附，从而影响测定结果。试验称取3份国家标准样品黑钨66 %（GSB 04-3544-2019，P：0.024 %）各0.200 0 g，在浸取溶液中分别加入2 mg、10 mg、20 mg磷，按分析步骤操作测定，计算其回收率。

表6沉淀吸附影响试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底值/mg | 加入量/mg | 测得值/mg | 回收率/% |
| 黑钨66 %GSB 04-3544-2019 | 0.048 | 2.00 | 1.972 | 96.20 |
| 10.00 | 9.968 | 99.20 |
| 20.00 | 19.978 | 99.65 |

表6结果表明，方法检测范围1.00 %~10.00 %内磷回收率在96 %~100 %之间，说明钨酸沉淀对磷不存在吸附作用，不影响测定结果。

2.2.6方法检出限和测定下限

对空白溶液测定11次，计算标准偏差，以3倍标准偏差作为检出限，10倍标准偏差作为测定下限。

表7检出限和检测下限，/μg/mL

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定值 | SD | 检出限 | 测定下限 |
| 0.042、0.032、0.057、0.046、0.044、0.033、0.030、0.038、0.028、0.038、0.027 | 0.0091 | 0.0272 | 0.0907 |

表7结果表明，检出限小于0.1 μg/mL，测定下限小于1.00 %，满足方法范围。

2.2.7方法准确度试验

2.2.7.1方法回收率试验

按分析步骤分取试液后，在统一样1#中加入3.00 mL锡标准溶液（3.2.11），统一样4#中加入2.50 mL锡标准贮存溶液（3.2.10），统一样6#中加入7.50 mL锡标准贮存溶液（3.2.10），再按分析步骤进行操作测定，结果可见回收率在95 %～105 %之间，满足测定的要求。

2.2.7.2方法比对试验

将统一样1#分别用磷钼黄分光光度法测定，测定结果见表8。

表8方法比对，/%

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测定方法 样品编号 | 磷钼黄分光光度法 | ICP－OES法 |
| 1# | 1.049 | 1.006 |

从表8可见，磷钼黄分光光度法与ICP－OES法的结果保持一致，ICP－OES法准确可靠。

2.2.8方法精密度

按照最佳条件对统一样1#、2#、3#、4#、5#、6#和7#，进行了独立11次测定，考察本方法的精密度。测定结果见表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 | 0.0124  | 0.0266  | 0.102  | 0.485  | 0.824  | 1.508  | 1.817  |
| 2 | 0.0133  | 0.0241  | 0.103  | 0.495  | 0.795  | 1.536  | 1.820  |
| 3 | 0.0135  | 0.0246  | 0.096  | 0.467  | 0.787  | 1.488  | 1.817  |
| 4 | 0.0119  | 0.0223  | 0.102  | 0.479  | 0.801  | 1.549  | 1.865  |
| 5 | 0.0144  | 0.0229  | 0.097  | 0.475  | 0.792  | 1.507  | 1.835  |
| 6 | 0.0122  | 0.0214  | 0.101  | 0.468  | 0.808  | 1.515  | 1.807  |
| 7 | 0.0111  | 0.0255  | 0.0981  | 0.471  | 0.811  | 1.471  | 1.856  |
| 8 | 0.0126  | 0.0225  | 0.099  | 0.473  | 0.802  | 1.527  | 1.804  |
| 9 | 0.0131  | 0.0235  | 0.0992 | 0.481  | 0.796  | 1.532  | 1.812  |
| 10 | 0.0125  | 0.0234  | 0.0987 | 0.475  | 0.789  | 1.548  | 1.834  |
| 11 | 0.0127  | 0.0241  | 0.101 | 0.470  | 0.804  | 1.516  | 1.855  |
| 平均值/% | 0.0127 | 0.0237  | 0.0997 | 0.476  | 0.801  | 1.518  | 1.829  |
| SD | 0.00087 | 0.0015 | 0.0023 | 0.0083 | 0.0108 | 0.0241 | 0.0213 |
| RSD/% | 6.88  | 6.29  | 2.35  | 1.75  | 1.35  | 1.59  | 1.16  |

2.3结论

试样采用铁坩埚中加入过氧化钠+氢氧化钠分解，浸出液用盐酸酸化后，部分钨形成钨酸沉淀后不吸附磷不影响测定，标准系列中匹配2.50 mg/mL的钠和1 %的盐酸，在谱线213.618 nm处同时测定。电感耦合等离子体发射光谱法操作简便，准确度高，精密度好，方法检测下限满足要求，适用于测定钨精矿中1.00 %~10.00 %的磷量。

3.验证情况

在标准验证过程中，除文字上的修改，各验证单位提出意见如下：

广东省科学院工业分析检测中心：

1.试验报告中部分试剂编号有错误。采纳。

2.试验报告1.2.16未写清无水乙醇用量。采纳，系输入时漏写。

3.试验报告3.2.3和3.2.4中因各仪器型号不同，测定强度建议用浓度表示。采纳。

西安汉唐分析检测有限公司

4.方法1中采用硝酸、氨水等有强腐蚀性和强氧化性或刺激性气味的试剂，标准首页应有警告。采纳。

5.方法2中采用盐酸、过氧化钠等有强腐蚀性和强氧化性的试剂，标准首页应有警告。采纳。

中国有色桂林矿产地地质研究院有限公司

6.方法1试验报告中试剂编号有错误。采纳。

7.方法1试验报告的EDTA-乙醇浸取液配制中无乙醇体积。采纳。

8. 方法1公式$w\_{P}=\frac{m\_{1}V\_{0}}{m\_{0}V\_{1}×10^{6}}$×100%改为$w\_{P}=\frac{m\_{1}V\_{0}}{m\_{0}V\_{1}×10^{6}}$×100。不采纳。计算结果为是以百分计，公式中应有%表示。

9.方法2试验报告中试剂编号有错误。采纳。

10.方法2试液中钠浓度对热电 iCAP 6300 测定强度影响较大，建议适当降低试液中钠浓度，建议待测试液中钠质量浓度不超过1 g/L。不采纳。钠浓度不超过1 g/L则分取体积太小，误差增大，试验报告中有钠浓度影响试验

11.方法2公式$ w\_{P}=\frac{\left(ρ\_{1}-ρ\_{0}\right)V\_{2}V\_{0}}{m\_{0}V\_{1}×10^{6}}$×100%改为$w\_{P}=\frac{\left(ρ\_{1}-ρ\_{0}\right)V\_{2}V\_{0}}{m\_{0}V\_{1}×10^{6}}$×100。不采纳。计算结果为是以百分计，公式中应有%表示。

北矿检测技术有限公司

12.方法1中1.2.14钒酸铵-钼酸铵混合溶液的配制建议给出体积比。采纳。标准文本中加入体积比（1+1）。

13.方法1中EDTA-乙醇浸取液建议写明乙醇用量。采纳。

14.方法1中1.5.4.3“加入1~2滴对硝基酚乙醇溶液，用硝酸中和至无色”，在实际试验中发现有些样品浸取过滤后溶液本身呈淡黄色，用硝酸中和至无色的现象不易观察，建议指明用硝酸中和至无色时溶液pH范围，在不易观察颜色变化时，可使用pH计调整。采纳。标准文本中增加（pH约5.4）。

15.建议系列标准溶液的基体与待测样品的基体保持一致，做到系列标准溶液与待测试液基体匹配。即随同试样做空白试验，配制标液时分别分取与待测液稀释水平相当的空白溶液至系列标准溶液中。不采纳。采用空白溶液加入的方式较为繁琐，标准文本中已在标准溶液中加入相当的近似溶液进行匹配。

（三）精密度的确定依据

1.试验元素数据统计

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

2.对于岐离和离群数据的分析

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

**

式中：δE为相近测试标准规定的实验室之间的允许差。相近标准为现行钨精矿国标磷钼黄分光光度法和稀土精矿国标中磷铋钼蓝分光光度法。U为测量不确定度，由于试样样品不能提供测量不确定度，U值定义为0。试验数据取舍评价结果见表10。

注：实验室内格拉布斯检验和等精度检验（柯克伦检验）采用的平均值为剔除离群值后的该实验室平均值，实验室间均值格拉布斯检验采用的平均值为剔除离群值后的实验室均值平均值。

表10数据取舍评价

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 方法名称 | 水平 | 检验项目 | 检验结果 | Xmax | 剔除离群值后平均值 | |Xmax-μ0| | 推荐Δ | CD’ | 结论 |
| 2 | 比色 | 2 | 柯克伦 | 歧离 | 0.0106 | 0.0105 | 0.0001 | 0.004 | 0.0028 | 保留 |
| 4 | 比色 | 5 | 组内格拉布斯 | 歧离（Xmin) | 0.487 | 0.502 | 0.0150 | 0.04 | 0.0282 | 保留 |
| 2 | 比色 | 6 | 柯克伦 | 歧离 | 1.042 | 1.046 | 0.0040 | 0.04 | 0.0282 | 保留 |
| 2 | ICP | 6 | 组内格拉布斯 | 离群(Xmax) | 1.104 | 1.000 | 0.1040 | 0.20 | 0.1414 | 保留 |
| 8 | ICP | 6 | 柯克伦 | 歧离 | 1.035 | 1.013 | 0.0220 | 0.20 | 0.1414 | 保留 |
| 3 | ICP | 7 | 柯克伦 | 离群 | 2.616 | 2.534 | 0.0820 | 0.20 | 0.1414 | 保留 |
| 8 | ICP | 8 | 柯克伦 | 歧离 | 5.455 | 5.303 | 0.1520 | 0.30 | 0.2121 | 保留 |

3．重复性限和再现性限计算

试验对4种钨精矿产品8个水平样品所有保留数据进行了重复性限和再现性限计算，计算结果见附件A-B。

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 磷量的测定》的修订项目，修订后的分析方法，弥补了原标准的不足，提高了检测效率，有效拓宽了检测方法的上限，具有操作简单、测定结果精密度好、结果准确的优点，可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系，促进钨行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨精矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

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

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

八、重大分歧意见的处理经过和依据

 无。

九、标准性质的建议说明

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

十、贯彻标准的要求和措施建议

 本标准修订后增加了电感耦合等离子体发射光谱法，适用于钨精矿中磷量的测定，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 6150.3-2009《钨精矿化学分析方法第3部分：磷量的测定 磷钼黄分光光度法》。

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二二年十月

**附件A：磷钼黄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 |
| 1 | 0.0062  | 0.0066  | 0.0058  | 0.0065  | 0.0071  | 0.0065  | 0.0063  | 0.0057  | 0.0061  | 0.0063  | 0.0060  | 0.0063 | 0.0004  | 6.28 | 1.475 | 2.074 | 无异常值 |
| 2 | 0.0068  | 0.0063  | 0.0068  | 0.0072  | 0.0061  | 0.0057  | 0.0065  | 0.0066  | 0.0065  | 0.0065  | 0.0070  | 0.0065 | 0.0004  | 6.39 | 2.023 | 1.566 | 无异常值 |
| 3 | 0.0065  | 0.0073  | 0.0060  | 0.0063  | 0.0068  | 0.0071  | 0.0070  | 0.0075  | 0.0063  | 0.0066  | 0.0073  | 0.0068 | 0.0005  | 7.20 | 1.618 | 1.451 | 无异常值 |
| 4 | 0.0065  | 0.0067  | 0.0065  | 0.0065  | 0.0076  | 0.0073  | 0.0072  | 0.0062  | 0.0065  | 0.0068  | 0.0066  | 0.0068 | 0.0004  | 6.28 | 1.326 | 1.968 | 无异常值 |
| 5 | 0.0063  | 0.0071  | 0.0068  | 0.0065  | 0.0067  | 0.0069  | 0.0071  | 0.0059  | 0.0061  | 0.0064  | 0.0068  | 0.0066 | 0.0004  | 5.98 | 1.772 | 1.266 | 无异常值 |
| 6 | 0.0065  | 0.0059  | 0.0068  | 0.0061  | 0.0069  | 0.0063  | 0.0070  | 0.0065  | 0.0068  | 0.0064  | 0.0063  | 0.0065 | 0.0003  | 5.33 | 1.732 | 1.443 | 无异常值 |
| 7 | 0.0072  | 0.0071  | 0.0065  | 0.0069  | 0.0073  | 0.0063  | 0.0067  | 0.0059  | 0.0066  | 0.0069  | 0.0066  | 0.0067 | 0.0004  | 6.13 | 2.005 | 1.388 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.0063  | 0.0065  | 0.0068  | 0.0068  | 0.0066  | 0.0065  | 0.0067  |  |  |  |  | 0.0066  | 0.0002  | 2.72 | 1.778 | 1.055 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.1998 柯克伦检验结论：无异常值 |
| 表A.1.2各实验室水平2实验数据、一致性和离群值的检查 |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 1 | 0.0108  | 0.0113  | 0.0105  | 0.0107  | 0.0106  | 0.0102  | 0.0105  | 0.0101  | 0.0102  | 0.0099  | 0.0104  | 0.0105  | 0.0004  | 3.66  | 1.470  | 2.155  | 无异常值 |
| 2 | 0.0117  | 0.0102  | 0.0105  | 0.0116  | 0.0115  | 0.0102  | 0.0100  | 0.0112  | 0.0103  | 0.0100  | 0.0100  | 0.0106  | 0.0007  | 6.60  | 0.993  | 1.496  | 无异常值 |
| 3 | 0.0111  | 0.0111  | 0.0108  | 0.0111  | 0.0110  | 0.0104  | 0.0110  | 0.0107  | 0.0112  | 0.0111  | 0.0100  | 0.0109  | 0.0004  | 3.40  | 2.337  | 0.910  | 无异常值 |
| 4 | 0.0105  | 0.0095  | 0.0099  | 0.0099  | 0.0114  | 0.0101  | 0.0102  | 0.0104  | 0.0100  | 0.0102  | 0.0106  | 0.0102  | 0.0005  | 4.84  | 1.453  | 2.341  | 无异常值 |
| 5 | 0.0106  | 0.0103  | 0.0098  | 0.0102  | 0.0112  | 0.0103  | 0.0105  | 0.0109  | 0.0106  | 0.0107  | 0.0101  | 0.0105  | 0.0004  | 3.79  | 1.786  | 1.840  | 无异常值 |
| 6 | 0.0099  | 0.0101  | 0.0105  | 0.0108  | 0.0109  | 0.0110  | 0.0108  | 0.0106  | 0.0100  | 0.0109  | 0.0101  | 0.0105  | 0.0004  | 3.96  | 1.431  | 1.189  | 无异常值 |
| 7 | 0.0102  | 0.0106  | 0.0109  | 0.0105  | 0.0112  | 0.0103  | 0.0107  | 0.0104  | 0.0101  | 0.0114  | 0.0103  | 0.0106  | 0.0004  | 3.94  | 1.199  | 1.918  | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.0105  | 0.0106  | 0.0109  | 0.0102  | 0.0105  | 0.0105  | 0.0106  |  |  |  |  | 0.0105  | 0.0002  | 1.82  | 1.579  | 1.673  | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.3234 柯克伦检验结论：实验室2为歧离值 |
| 表A.1.3各实验室水平3实验数据、一致性和离群值的检查 |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 1 | 0.0448 | 0.0456 | 0.0462 | 0.0467 | 0.0459 | 0.0465 | 0.0463 | 0.0458 | 0.0469 | 0.0462 | 0.0467 | 0.0461  | 0.0006  | 1.31  | 2.234 | 1.253 | 无异常值 |
| 2 | 0.0455 | 0.0462 | 0.0437 | 0.0458 | 0.045 | 0.0471 | 0.0457 | 0.046 | 0.0459 | 0.0472 | 0.0466 | 0.0459  | 0.0010  | 2.13  | 2.230 | 1.347 | 无异常值 |
| 3 | 0.0466 | 0.0461 | 0.0484 | 0.045 | 0.0479 | 0.0465 | 0.0463 | 0.0479 | 0.0454 | 0.0474 | 0.0477 | 0.0468  | 0.0011  | 2.36  | 1.662 | 1.415 | 无异常值 |
| 4 | 0.0455 | 0.0475 | 0.0485 | 0.0467 | 0.0458 | 0.0463 | 0.0475 | 0.0461 | 0.0473 | 0.0459 | 0.0462 | 0.0467  | 0.0009  | 1.98  | 1.260 | 1.989 | 无异常值 |
| 5 | 0.0469 | 0.0453 | 0.0472 | 0.0463 | 0.0461 | 0.0458 | 0.0471 | 0.0464 | 0.0458 | 0.0459 | 0.0465 | 0.0463  | 0.0006  | 1.29  | 1.676 | 1.508 | 无异常值 |
| 6 | 0.0461 | 0.0456 | 0.046 | 0.0459 | 0.0468 | 0.0451 | 0.0463 | 0.0453 | 0.0461 | 0.0464 | 0.0459 | 0.0460  | 0.0005  | 1.06  | 1.756 | 1.738 | 无异常值 |
| 7 | 0.0438 | 0.0452 | 0.0455 | 0.0461 | 0.0468 | 0.0448 | 0.0451 | 0.0458 | 0.0431 | 0.0452 | 0.0456 | 0.0452  | 0.0010  | 2.27  | 2.030 | 1.578 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.0461  | 0.0459  | 0.0468  | 0.0467  | 0.0463  | 0.0460  | 0.0452  |  |  |  |  | 0.0461  | 0.0005  | 1.19  | 1.743 | 1.274 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.2423 柯克伦检验结论：无异常值 |
| 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 |
| 1 | 0.100  | 0.105  | 0.109  | 0.110  | 0.107  | 0.103  | 0.104  | 0.107  | 0.103  | 0.107  | 0.106  | 0.106  | 0.0029  | 2.79  | 1.942 | 1.517 | 无异常值 |
| 2 | 0.105  | 0.112  | 0.109  | 0.100  | 0.108  | 0.100  | 0.115  | 0.110  | 0.103  | 0.100  | 0.105  | 0.106  | 0.0052  | 4.90  | 1.204 | 1.722 | 无异常值 |
| 3 | 0.106  | 0.106  | 0.103  | 0.110  | 0.106  | 0.101  | 0.109  | 0.110  | 0.107  | 0.100  | 0.103  | 0.106  | 0.0034  | 3.26  | 1.609 | 1.293 | 无异常值 |
| 4 | 0.100  | 0.108  | 0.107  | 0.100  | 0.103  | 0.105  | 0.106  | 0.105  | 0.107  | 0.102  | 0.105  | 0.104  | 0.0029  | 2.76  | 1.667 | 1.285 | 无异常值 |
| 5 | 0.105  | 0.103  | 0.107  | 0.108  | 0.102  | 0.109  | 0.101  | 0.105  | 0.103  | 0.102  | 0.104  | 0.104  | 0.0026  | 2.51  | 1.318 | 1.734 | 无异常值 |
| 6 | 0.110  | 0.100  | 0.102  | 0.105  | 0.107  | 0.101  | 0.108  | 0.104  | 0.101  | 0.103  | 0.108  | 0.104  | 0.0034  | 3.27  | 1.358 | 1.630 | 无异常值 |
| 7 | 0.104  | 0.108  | 0.103  | 0.107  | 0.113  | 0.105  | 0.108  | 0.109  | 0.100  | 0.107  | 0.106  | 0.106  | 0.0035  | 3.25  | 1.896 | 1.928 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.106  | 0.106  | 0.106  | 0.104  | 0.104  | 0.104  | 0.106  |  |  |  |  | 0.105  | 0.0008  | 0.80  | 1.120 | 1.323 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.3127 柯克伦检验结论：无异常值 |
| 表A.1.5各实验室水平5实验数据、一致性和离群值的检查 |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 1 | 0.502  | 0.504  | 0.489  | 0.493  | 0.501  | 0.498  | 0.499  | 0.503  | 0.507  | 0.509  | 0.501  | 0.501  | 0.0058  | 1.15  | 2.002 | 1.466 | 无异常值 |
| 2 | 0.498  | 0.508  | 0.499  | 0.510  | 0.508  | 0.499  | 0.510  | 0.506  | 0.508  | 0.510  | 0.511  | 0.506  | 0.0050  | 0.98  | 1.628 | 0.988 | 无异常值 |
| 3 | 0.500  | 0.508  | 0.483  | 0.480  | 0.482  | 0.497  | 0.495  | 0.496  | 0.503  | 0.485  | 0.502  | 0.494  | 0.0097  | 1.96  | 1.422 | 1.478 | 无异常值 |
| 4 | 0.499  | 0.496  | 0.504  | 0.503  | 0.487  | 0.499  | 0.502  | 0.505  | 0.498  | 0.503  | 0.506  | 0.500  | 0.0054  | 1.08  | 2.449 | 1.081 | 歧离(Xmin) |
| 5 | 0.495  | 0.501  | 0.507  | 0.493  | 0.501  | 0.506  | 0.503  | 0.502  | 0.509  | 0.508  | 0.498  | 0.502  | 0.0052  | 1.04  | 1.734 | 1.318 | 无异常值 |
| 6 | 0.498  | 0.501  | 0.500  | 0.509  | 0.498  | 0.489  | 0.501  | 0.504  | 0.506  | 0.497  | 0.508  | 0.501  | 0.0057  | 1.14  | 2.102 | 1.401 | 无异常值 |
| 7 | 0.518  | 0.515  | 0.509  | 0.503  | 0.499  | 0.492  | 0.499  | 0.506  | 0.512  | 0.509  | 0.498  | 0.505  | 0.0080  | 1.59  | 1.678 | 1.565 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.501  | 0.506  | 0.494  | 0.500  | 0.502  | 0.501  | 0.505  |  |  |  |  | 0.501  | 0.0041  | 0.81  | 1.854 | 1.173 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7， n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计值C=0.3061 柯克伦检验结论：无异常值 |
| 表A.1.6各实验室水平6实验数据、一致性和离群值的检查 |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 1 | 1.021  | 1.043  | 1.041  | 1.072  | 1.053  | 1.028  | 1.034  | 1.049  | 1.058  | 1.067  | 1.071  | 1.049  | 0.0173  | 1.65  | 1.610 | 1.342 | 无异常值 |
| 2 | 1.025  | 1.018  | 1.005  | 1.102  | 1.055  | 1.019  | 1.045  | 1.033  | 1.038  | 1.056  | 1.071  | 1.042  | 0.0277  | 2.66  | 1.352 | 2.150 | 无异常值 |
| 3 | 1.050  | 1.040  | 1.030  | 1.040  | 1.050  | 1.030  | 1.030  | 1.010  | 1.000  | 1.050  | 1.010  | 1.031  | 0.0176  | 1.71  | 1.758 | 1.086 | 无异常值 |
| 4 | 1.041  | 1.042  | 1.025  | 1.059  | 1.065  | 1.085  | 1.065  | 1.072  | 1.068  | 1.053  | 1.046  | 1.056  | 0.0170  | 1.61  | 1.847 | 1.676 | 无异常值 |
| 5 | 1.063  | 1.053  | 1.047  | 1.058  | 1.067  | 1.034  | 1.062  | 1.036  | 1.049  | 1.068  | 1.043  | 1.053  | 0.0120  | 1.14  | 1.567 | 1.278 | 无异常值 |
| 6 | 1.058  | 1.056  | 1.046  | 1.052  | 1.039  | 1.070  | 1.056  | 1.068  | 1.035  | 1.069  | 1.037  | 1.053  | 0.0128  | 1.22  | 1.428 | 1.307 | 无异常值 |
| 7 | 1.064  | 1.026  | 1.013  | 1.025  | 1.038  | 1.052  | 1.006  | 1.028  | 1.033  | 1.042  | 1.071  | 1.036  | 0.0201  | 1.94  | 1.504 | 1.735 | 无异常值 |
| 室间平均 | 1.049  | 1.042  | 1.031  | 1.056  | 1.053  | 1.053  | 1.036  |  |  |  |  | 1.046  | 0.0096  | 0.92  | 1.556 | 1.108 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =7，n =11 临界值C(0.01)=0.3616 临界C(0.05)=0.3154 统计量C=0.3232 柯克伦检验结论：实验室2为歧离值 |

**表A.2重复性限r与再现性限R的计算**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 总平均值 | 0.0066  | 0.0105  | 0.0461  | 0.105  | 0.501  | 1.046  |
| T1 | 0.508  | 0.812  | 3.55260000  | 8.103  | 38.600  | 80.529  |
| T2 | 0.00335757 | 0.008561118 | 0.163928502 | 0.852818634 | 19.35123091 | 84.225809 |
| T3 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| T4 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 | 847 |
| T5 | 0.00001196 | 1.52806E-05 | 5.03782E-05 | 0.000862856 | 0.003045091 | 0.023742 |
| P | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Sr2 | 1.70857E-07 | 2.18295E-07 | 7.19688E-07 | 1.23265E-05 | 4.35013E-05 | 0.000339171 |
| SL2 | 1.67383E-08 | 1.69237E-08 | 2.35219E-07 | -4.19314E-07 | 1.27277E-05 | 6.11481E-05 |
| SR2 | 1.87595E-07 | 2.35219E-07 | 9.54908E-07 | 1.19072E-05 | 5.6229E-05 | 0.00040032 |
| Sr | 0.000413349 | 0.00046722 | 0.000848344 | 0.003510914 | 0.006595551 | 0.018416607 |
| SR | 0.000433123 | 0.000484993 | 0.000977194 | 0.003450682 | 0.007498603 | 0.020007987 |
| r | 0.0012 | 0.0014 | 0.0024 | 0.010 | 0.019 | 0.0521 |
| R | 0.0013 | 0.0014 | 0.0028 | 0. 010 | 0.021 | 0.057 |

**附件B：电感耦合等离子体原子发射光谱法精密度数据统计**

|  |
| --- |
| B.1 各实验室实验数据、一致性和离群值的检查 |
| 表B.1.1各实验室水平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 |
| 1 | 1.005  | 1.010  | 1.002  | 0.994  | 0.989  | 1.045  | 0.983  | 0.978  | 1.015  | 1.034  | 1.008  | 1.006  | 0.020  | 2.03  | 1.3581  | 1.9236  | 无异常值 |
| 2 | 0.972  | 1.104  | 1.007  | 0.988  | 0.974  | 0.995  | 1.022  | 1.005  | 1.035  | 0.989  | 1.014  | 1.010  | 0.037  | 3.65  | 1.0202  | 2.5667  | 离群(Xmax) |
| 3 | 1.002  | 0.997  | 1.000  | 0.997  | 1.001  | 1.006  | 1.004  | 0.998  | 1.002  | 0.998  | 0.999  | 1.000  | 0.003  | 0.29  | 1.1434  | 1.9159  | 无异常值 |
| 4 | 1.025  | 0.991  | 1.049  | 1.008  | 1.017  | 1.014  | 1.005  | 0.993  | 0.989  | 1.001  | 1.034  | 1.011  | 0.019  | 1.87  | 1.1893  | 1.9886  | 无异常值 |
| 5 | 0.996  | 0.985  | 1.032  | 1.028  | 0.988  | 0.977  | 1.028  | 1.015  | 1.048  | 1.020  | 1.005  | 1.011  | 0.023  | 2.24  | 1.5085  | 1.6333  | 无异常值 |
| 6 | 1.015  | 1.030  | 1.045  | 1.041  | 1.040  | 1.048  | 1.055  | 1.045  | 1.049  | 1.018  | 1.034  | 1.038  | 0.013  | 1.23  | 1.8159  | 1.3174  | 无异常值 |
| 7 | 0.989  | 1.015  | 1.015  | 1.016  | 1.013  | 1.034  | 1.029  | 0.996  | 1.013  | 0.970  | 1.081  | 1.016  | 0.028  | 2.78  | 1.6122  | 2.3170  | 无异常值 |
| 8 | 0.988  | 0.996  | 0.980  | 1.056  | 0.995  | 1.070  | 1.052  | 1.078  | 1.093  | 1.016  | 1.059  | 1.035  | 0.041  | 3.92  | 1.3512  | 1.4341  | 无异常值 |
| 室间平均 | 1.006  | 1.010  | 1.000  | 1.011  | 1.011  | 1.038  | 1.016  | 1.035  |  |  |  | 1.016  | 0.014  | 1.33  | 1.1434  | 1.6505  | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =8， n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计值C=0.3133 柯克伦检验结论：实验室8为歧离值 |
| 表B.1.2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 |
| 1 | 2.580  | 2.535  | 2.600  | 2.471  | 2.607  | 2.585  | 2.591  | 2.516  | 2.466  | 2.534  | 2.478  | 2.542  | 0.054  | 2.12  | 1.4133  | 1.2056  | 无异常值 |
| 2 | 2.437  | 2.386  | 2.480  | 2.550  | 2.598  | 2.584  | 2.453  | 2.468  | 2.553  | 2.565  | 2.496  | 2.506  | 0.068  | 2.72  | 1.7677  | 1.3458  | 无异常值 |
| 3 | 2.645  | 2.664  | 2.765  | 2.549  | 2.621  | 2.489  | 2.569  | 2.637  | 2.725  | 2.449  | 2.665  | 2.616  | 0.095  | 3.64  | 1.7544  | 1.5617  | 无异常值 |
| 4 | 2.570  | 2.587  | 2.599  | 2.601  | 2.684  | 2.687  | 2.589  | 2.568  | 2.557  | 2.549  | 2.531  | 2.593  | 0.050  | 1.95  | 1.2260  | 1.8633  | 无异常值 |
| 5 | 2.504  | 2.538  | 2.598  | 2.561  | 2.486  | 2.513  | 2.554  | 2.524  | 2.531  | 2.582  | 2.495  | 2.535  | 0.036  | 1.41  | 1.3718  | 1.7579  | 无异常值 |
| 6 | 2.518  | 2.532  | 2.554  | 2.537  | 2.517  | 2.503  | 2.508  | 2.484  | 2.533  | 2.451  | 2.586  | 2.520  | 0.036  | 1.41  | 1.9503  | 1.8505  | 无异常值 |
| 7 | 2.447  | 2.430  | 2.529  | 2.527  | 2.516  | 2.406  | 2.461  | 2.367  | 2.449  | 2.411  | 2.477  | 2.456  | 0.053  | 2.14  | 1.6983  | 1.3804  | 无异常值 |
| 8 | 2.626  | 2.599  | 2.546  | 2.618  | 2.587  | 2.550  | 2.481  | 2.557  | 2.553  | 2.690  | 2.596  | 2.582  | 0.054  | 2.10  | 1.8646  | 1.9904  | 无异常值 |
| 室间平均 | 2.542  | 2.506  | 2.616  | 2.593  | 2.535  | 2.520  | 2.456  | 2.582  |  |  |  | 2.544  | 0.052  | 2.04  | 1.6897  | 1.3945  | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =8， n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计值C=0.3312 柯克伦检验结论：实验室3的数据组离群（高度异常） |
| 表B.1.3各实验室水平8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 |
| 1 | 5.344  | 5.269  | 5.294  | 5.424  | 5.346  | 5.314  | 5.216  | 5.240  | 5.235  | 5.267  | 5.227  | 5.289  | 0.0637  | 1.20  | 1.142 | 2.125 | 无异常值 |
| 2 | 5.287  | 5.223  | 5.240  | 5.340  | 5.187  | 5.245  | 5.123  | 5.217  | 5.320  | 5.198  | 5.216  | 5.236  | 0.0617  | 1.18  | 1.830 | 1.685 | 无异常值 |
| 3 | 5.333  | 5.426  | 5.445  | 5.321  | 5.435  | 5.346  | 5.446  | 5.557  | 5.516  | 5.498  | 5.437  | 5.433  | 0.0755  | 1.39  | 1.480 | 1.646 | 无异常值 |
| 4 | 5.354  | 5.306  | 5.386  | 5.239  | 5.296  | 5.327  | 5.271  | 5.263  | 5.219  | 5.289  | 5.356  | 5.301  | 0.0518  | 0.98  | 1.574 | 1.650 | 无异常值 |
| 5 | 5.321  | 5.295  | 5.206  | 5.341  | 5.293  | 5.281  | 5.218  | 5.301  | 5.404  | 5.209  | 5.214  | 5.280  | 0.0635  | 1.20  | 1.170 | 1.948 | 无异常值 |
| 6 | 5.255  | 5.274  | 5.212  | 5.240  | 5.164  | 5.255  | 5.260  | 5.269  | 5.226  | 5.257  | 5.217  | 5.239  | 0.0323  | 0.62  | 2.325 | 1.085 | 无异常值 |
| 7 | 5.407  | 5.285  | 5.428  | 5.354  | 5.309  | 5.389  | 5.424  | 5.222  | 5.343  | 5.375  | 5.253  | 5.344  | 0.0696  | 1.30  | 1.761 | 1.201 | 无异常值 |
| 8 | 5.501  | 5.550  | 5.444  | 5.440  | 5.584  | 5.552  | 5.339  | 5.341  | 5.576  | 5.363  | 5.313  | 5.455  | 0.1036  | 1.90  | 1.369 | 1.247 | 无异常值 |
| 室间平均 | 5.289  | 5.236  | 5.433  | 5.301  | 5.280  | 5.239  | 5.344  | 5.455  |  |  |  | 5.322  | 0.0828  | 1.56  | 1.039 | 1.603 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =8， n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计值C=0.2908 柯克伦检验结论：实验室8为歧离值 |
| 表B.1.4各实验室水平9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 |
| 1 | 9.115  | 9.217  | 9.204  | 9.098  | 9.118  | 9.328  | 9.234  | 9.153  | 9.314  | 9.268  | 9.098  | 9.195  | 0.0850  | 0.92  | 1.144 | 1.563 | 无异常值 |
| 2 | 9.037  | 9.225  | 9.045  | 9.106  | 9.008  | 9.042  | 9.236  | 9.152  | 9.310  | 9.022  | 9.164  | 9.122  | 0.1022  | 1.12  | 1.120 | 1.835 | 无异常值 |
| 3 | 9.236  | 9.384  | 9.331  | 9.295  | 9.167  | 9.423  | 9.367  | 9.295  | 9.314  | 9.460  | 9.506  | 9.343  | 0.0985  | 1.05  | 1.792 | 1.651 | 无异常值 |
| 4 | 9.028  | 9.053  | 9.104  | 9.005  | 9.028  | 9.115  | 9.075  | 9.063  | 9.124  | 9.078  | 9.134  | 9.073  | 0.0427  | 0.47  | 1.600 | 1.419 | 无异常值 |
| 5 | 9.317  | 9.270  | 9.186  | 9.083  | 9.305  | 9.237  | 9.309  | 9.218  | 9.185  | 9.095  | 9.107  | 9.210  | 0.0871  | 0.95  | 1.460 | 1.227 | 无异常值 |
| 6 | 9.109  | 9.143  | 9.324  | 9.184  | 9.235  | 9.187  | 9.037  | 9.179  | 9.205  | 9.278  | 9.170  | 9.186  | 0.0778  | 0.85  | 1.921 | 1.768 | 无异常值 |
| 7 | 9.253  | 9.194  | 9.349  | 9.324  | 9.056  | 9.119  | 9.339  | 9.144  | 9.151  | 9.018  | 9.247  | 9.199  | 0.1131  | 1.23  | 1.604 | 1.322 | 无异常值 |
| 8 | 9.366  | 9.398  | 9.151  | 9.040  | 9.030  | 9.172  | 9.391  | 9.339  | 9.071  | 9.210  | 9.124  | 9.208  | 0.1421  | 1.54  | 1.255 | 1.334 | 无异常值 |
| 室间平均 | 9.195  | 9.122  | 9.343  | 9.073  | 9.210  | 9.186  | 9.199  | 9.208  |  |  |  | 9.192  | 0.0780  | 0.85  | 1.526 | 1.938 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =8， n =11 临界值C(0.01)=0.3248 临界C(0.05)=0.2829 统计值C=0.2665 柯克伦检验结论：无异常值 |
|  |

**表B.2重复性限r与再现性限R的计算**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 总平均值 | 1.016  | 2.544  | 5.322  | 9.192  |
| T1 | 89.394  | 223.865  | 468.342  | 808.928  |
| T2 | 90.82419091 | 569.7015065 | 2493.076044 | 7436.428309 |
| T3 | 88 | 88 | 88 | 88 |
| T4 | 968 | 968 | 968 | 968 |
| T5 | 0.052539091 | 0.274158545 | 0.368837636 | 0.758061273 |
| P | 8 | 8 | 8 | 8 |
| Sr2 | 0.000656739 | 0.003426982 | 0.00461047 | 0.009475766 |
| SL2 | 0.000123526 | 0.002373572 | 0.006437853 | 0.005216191 |
| SR2 | 0.000780265 | 0.005800554 | 0.011048323 | 0.014691957 |
| Sr | 0.025626912 | 0.058540429 | 0.067900445 | 0.097343546 |
| SR | 0.02793322 | 0.076161365 | 0.105111004 | 0.121210384 |
| r | 0.072 | 0.164 | 0.191 | 0.273 |
| R | 0.079 | 0.214 | 0.295 | 0.340 |