**国家标准《钨精矿化学分析方法 第8部分：**

**钼含量的测定**

**硫氰酸盐分光光度法》**

**编**

**制**

**说**

**明**

**（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8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》**

**（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8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目计划编号：20211905-T-610，由赣州有色冶金研究所有限公司负责起草，项目周期18个月。

（二）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1.主要参加单位情况

本文件起草单位：赣州有色冶金研究所有限公司，国标（北京）检验认证有限公司，紫金矿冶测试技术有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，大冶有色设计研究院有限公司，铜陵有色金属集团控股有限公司，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，金堆城钼业股份有限公司，紫金铜业有限公司。

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

**国标（北京）检验认证有限公司**为第一验证单位，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；近5年获得国家发明专利20余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准、行业标准300余项；国家标准物质/标准样品120个，在国内外科技期刊上发表论文800余篇，撰写论著22部。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。

**紫金矿冶测试技术有限公司**为第一验证单位，公司是紫金矿业集团股份有限公司的全资子公司，注册成立于2006年。公司是一家服务国内外客户的第三方检测机构，为“低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室”的组成部分，集生产测试、地质测试、选冶研究测试、环保测试以及样品加工于一体，具备实验室认可（CNAS）、计量认证（CMA）、伦敦金银市场协会（LBMA）认可注册、玻璃量器检定资质，是国家和福建省高新技术企业、福建省首批省级新型研发机构、福建省科技小巨人企业、福建省科技型中小企业、福建省技术转移机构、福建省知识产权优势企业和中国矿冶检测机构联盟成员。在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行了验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文件提出修改意见。

**国合通用（青岛）测试评价有限公司**为第二验证单位，公司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，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，提供了精密度数据。

**大冶有色设计研究院有限公司**为第二验证单位，公司是大冶有色金属有限责任公司的全资子公司，独立法人，是国家认定的高新技术企业，是大冶有色金属集团控股有限公司技术中心的主体。主要从事矿产品分析测试、环保检测、安全检测等业务，拥有CNAS和CMA资质。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。

**铜陵有色金属集团控股有限公司**为第二验证单位，中心于2006年9月通过了中国合格评定国家认可委员会的评审，现有国家实验室认可资质（CNAS）和安徽省实验室资质认定资质（CMA），属于面向社会服务的第三方专业化检验检测机构；主要从事有色金属、黑色金属、稀贵金属及非金属矿产品、中间产品及其产成品（合金）化学成分检测，还开展工业废水、煤炭、焦炭等成分分析。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。

**深圳市中金岭南有色金属股份有限公司**为第二验证单位，公司拥有国家级技术中心，设立了“博士后科研工作站”、“院士工作站”。公司为国家高新技术企业，拥有享受国务院特殊津贴的专家共19人。多年来，公司共获得省部级以上科技奖励超100项，其中国家级奖励13项：科技进步一等奖二项、二等奖七项、三等奖三项，技术发明二等奖一项。目前，持有自行研究开发所获得的专利近两百项，其中有效发明专利48项。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。

**金堆城钼业股份有限公司**为第二验证单位，公司拥有钼采矿、选矿、冶炼、化工、金属加工、科研、贸易一体化全产业链条，拥有国内唯一专业从事钼及相关难熔金属研发的国家级企业技术中心，建立了以企业技术中心、博士后科研工作站、企业院士专家工作站为主体的技术研发平台，引领着中国钼工业技术的发展方向。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。

**紫金铜业有限公司**为第二验证单位，公司取得了“中国计量认证（CMA）”、“中国合格评定国家认可委员会（CNAS）”、“THE LONDON BULLION MARKET ASSOCIATION（LBMA）”等资质认证，同时也评为“中华人民共和国人事部博士后科研工作站”、“铜冶炼生产及伴生资源综合利用，福建省重点实验室”、“福建省院士专家工作站”、“福建省龙岩学院化学与材料，实习实训基地”。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。

**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。

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。 |
| 刘鸿、王长基 | 协助完成实验方案制定和实验数据统计。 |
| 严晶、汪光鑫 | 协助完成方法的相关试验。 |
| 张强、黄菊梅、邱长丹、龙秀甲 | 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。 |
| 郭飞、肖泽红、杨星、程思莹、赵昱、刘芳美、常志敏、李延槐、吕茜茜、陈秋芳、黄丽英 | 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8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》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20211905-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，确定由国标（北京）检验认证有限公司，紫金矿冶测试技术有限公司，国合通用（青岛）测试评价有限公司，大冶有色设计研究院有限公司，铜陵有色金属集团控股有限公司，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，金堆城钼业股份有限公司，紫金铜业有限公司和洛阳栾川钼业集团有限公司一共9家单位参与起草验证。

2021年11-2022年5月，赣州有色冶金研究所组建《钨精矿化学分析方法第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》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8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》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，专家提出试验中采用室温显色，但有些地区显色温度在10 ℃时易出现混浊现象，建议调整显色温度条件。采纳。调整为在15 ℃～30 ℃下显色。

截止2022年8月15日，除2家二验尚在验证外，其余7家验证单位完成验证实验，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

编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公示、会议等形式对《钨精矿化学分析方法第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》（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8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》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8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》（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8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》（征求意见稿），收到回函17家，回函并有建议或意见的单位4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8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法》（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：本标准操作简单，检测速度快，技术水平不低于当前国内先进水平。

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

（四）充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

本次标准修订过程中主要对以下几个方面进行了确认：

1.测定方法

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

2.测定范围

在修订本方法时，根据最新版钨精矿产品标准和结合生产厂家及使用厂家的含量要求并在此基础上结合日常检测样品的实际情况，确定了硫氰酸盐分光光度法的测定范围为：0.005 0 % ~4.50 %。

（二）主要试验和验证情况分析

本次标准修订主要是扩大了方法检测范围，由原来的0.005 0 % ~1.00 %扩大至0.005 0 % ~4.50 %，并在熔样时增加使用铁坩埚。试验主要考察杂质对测定的影响，空白对测定的影响及显色条件的选择，研制了7个不同梯度、不同类型的钨精矿统一样，进行准确度和精密度试验。

2.1方法原理

试料在坩埚中以过氧化钠熔融，用水浸出，使钼与大部分铁锰铜铋钙等分离。用柠檬酸掩蔽钨，以铜盐为催化剂，在稀硫酸溶液中，用硫脲将钼还原为五价，然后与硫氰酸盐生成橙红色络合物，于分光光度计波长460 nm处测量其吸光度。

2.2条件试验

2.2.1方法空白试验及检出限和检测下限

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

表2方法空白试验

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

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

2.2.2杂质干扰试验

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

表3杂质干扰试验

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

表3说明，2～5号坩埚与1号坩埚的吸光度一致，所含杂质元素不干扰钼的测定。

2.2.3显色时间试验

移取钼标准溶液（2.1.13）2.00 mL于25 mL容量瓶中，按分析步骤2.5.3和2.5.4操作，以试剂空白为参比，吸光度结果见表4。

表4 显色时间试验

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

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

2.2.4显色温度试验

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

表5 显色温度试验

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

从表5可看出，显色温度在10 ℃～30 ℃时，吸光度基本不变，考虑全国各地温度有差异，10 ℃下显色效果不稳定，故方法选择在15 ℃～30 ℃下显色。

2.2.5硫氰酸钾用量试验

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

表6 硫氰酸钾用量试验

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

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

2.2.6工作曲线

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



吸光度

含量/μg

图1 工作曲线

2.2.7方法准确度试验

2.2.7.1加标回收试验

试验通过加标回收试验判断方法的准确度，采用加入钼标准溶液的方式进行加标实验。统一样1#称取0.500 0 g，其余统一样称取0.200 0 g，将统一样融熔浸入烧杯后，统一样1#中加入3 mL钼标准溶液（2.2.13），统一样4#中加入2.50 mL钼标准贮存溶液（2.2.12），统一样6#中加入20 mL钼标准贮存溶液（2.2.12），后续按分析步骤进行操作测定，测定的结果见表7。

表7方法回收率试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 本底值/μg | 加入量/μg | 测得值/μg | 回收率/% |
| 统一样1# | 30.42 | 30.00 | 59.34 | 96.40 |
| 统一样4# | 234.36 | 250.00 | 489.09 | 101.89 |
| 统一样6# | 2014.18 | 2000.00 | 4080.79 | 103.33 |

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

2.2.7.2 国家标准样品验证试验

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

表8国家标准样品验证，/%

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

表8结果表明，方法测定钨精矿中钼量结果准确可靠。

2.2.8方法精密度试验

按照测定条件对统一样1#、2#、3#、4#、5#、6#、7#和8#，进行独立11次测定，考察本方法的精密度，结果见表9。

表9精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号测定次数 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| 1 | 0.00641 | 0.0123 | 0.0431 | 0.112 | 0.483 | 0.987 | 2.335 | 4.565 |
| 2 | 0.00672 | 0.0119 | 0.0442 | 0.113 | 0.474 | 0.991 | 2.282 | 4.455 |
| 3 | 0.00583 | 0.0109 | 0.0449 | 0.114 | 0.482 | 0.989 | 2.366 | 4.482 |
| 4 | 0.00567 | 0.0114 | 0.0456 | 0.122 | 0.481 | 0.994 | 2.347 | 4.402 |
| 5 | 0.00648 | 0.0107 | 0.0457 | 0.121 | 0.475 | 1.033 | 2.335 | 4.512 |
| 6 | 0.00636 | 0.0121 | 0.0468 | 0.120 | 0.487 | 1.033 | 2.315 | 4.487 |
| 7 | 0.00569 | 0.0116 | 0.0461 | 0.117 | 0.491 | 0.996 | 2.268 | 4.437 |
| 8 | 0.00621 | 0.0125 | 0.0457 | 0.114 | 0.487 | 0.994 | 2.271 | 4.503 |
| 9 | 0.00652 | 0.0117 | 0.0467 | 0.123 | 0.475 | 1.012 | 2.269 | 4.527 |
| 10 | 0.00548 | 0.0122 | 0.0458 | 0.116 | 0.492 | 1.037 | 2.287 | 4.439 |
| 11 | 0.00555 | 0.0118 | 0.0455 | 0.117 | 0.481 | 1.012 | 2.285 | 4.535 |
| 平均值/% | 0.00608 | 0.0117 | 0.0455 | 0.117 | 0.483 | 1.007 | 2.305 | 4.486 |
| SD | 0.00045 | 0.0006 | 0.0011 | 0.004 | 0.007 | 0.019 | 0.035 | 0.0489 |
| RSD/% | 7.33 | 4.81 | 2.36 | 3.26 | 1.30 | 1.92 | 1.53 | 1.09 |

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

2.3结论

试样采用铁坩埚或高铝坩埚碱熔，杂质元素不干扰测定，加入1 mL硫氰酸钾与钼生成橙红色络合物，在15 ℃～30 ℃下显色30 min，于分光光度计波长460 nm处测量其吸光度。方法操作简便，检测下限低，工作曲线线性好，准确度高，精密度好，适合钨精矿中的钼量测定。

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：

国标（北京）检验认证有限公司

1. 经过实验表明过量的过氧化钠碱融会导致熔融结束后碱从坩埚中溢出，建议起草单位做碱融试剂量的条件实验。不采纳。碱融试剂量与原标准一致，原标准起草时已做碱融试剂量条件试验，本次修订不再重复。

紫金矿业集团股份有限公司

2. 方法中“2.5.3　按表1移取试液（2.5.2）于25 mL容量瓶中，补加氢氧化钠溶液（2.1.3）至体积为10 mL”。不同含量试样的分取体积为2mL-10mL，通过补加氢氧化钠溶液至10mL,使试液碱度与标准溶液碱度一致。在实验过程中发现，补加的氢氧化钠溶液如过量1mL，试液吸光度会下降，建议修改为“补加氢氧化钠溶液（2.1.3）至体积为10.0 mL”。采纳。

国合通用（青岛）测试评价有限公司

3. 干过滤的滤纸选择：快、中、慢速没有明确。采纳。用中速定性滤纸干过滤。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司

4. 仅用于配试剂溶液的试剂，不需单列。采纳。

5. 建议明确用什么滤纸干滤，建议初滤液弃去。采纳。

6. 建议以水为参比，扣减空白试验溶液，防止空白污染导致结果误差。会上讨论。

7. 计算结果保留至小数点后2位有效数字，（一般没这种描述，建议分段写：若钼的质量分数≤1%,计算结果保留至。。。。。）。采纳。

8. 正文中未描述显色温度。不采纳。标准文本及试验报告中均有描述，如文本8.4.3“在15 ℃～30 ℃下放置30 min”。

（三）精密度的确定依据

1.试验元素数据统计

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

2.对于岐离和离群数据的分析

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

**

式中：δE为相近测试标准规定的实验室之间的允许差。相近标准为现行钨精矿国标钼量硫氰酸盐分光光度法和国标钨钼矿石钼量测定。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 | 水平 | 检验项目 | 检验结果 | Xmax | 平均值 | |Xmax-μ0| | 推荐Δ | CD’ | 结论 |
| 3 | 3 | 组内格拉布斯 | 离群(Xmin) | 0.0405 | 0.0424 | 0.0019 | 0.006 | 0.0042 | 保留 |
| 6 | 3 | 组内格拉布斯 | 歧离(Xmin) | 0.0432 | 0.0455 | 0.0023 | 0.006 | 0.0042 | 保留 |
| 2 | 3 | 组间格拉布斯 | 离群(Xmin) | 0.037 | 0.0449 | 0.0079 | 0.006 | 0.0042 | 舍去 |
| 7 | 3 | 柯克伦 | 离群 | 0.0446 | 0.0441 | 0.0005 | 0.006 | 0.0042 | 保留 |
| 7 | 5 | 柯克伦 | 歧离 | 0.463 | 0.472 | 0.009 | 0.04 | 0.0283 | 保留 |
| 3 | 6 | 组内格拉布斯 | 歧离(Xmax) | 1.107 | 1.062 | 0.045 | 0.072 | 0.0509 | 保留 |
| 6 | 6 | 组内格拉布斯 | 歧离(Xmax) | 1.118 | 1.013 | 0.105 | 0.069 | 0.0488 | 舍去 |
| 10 | 6 | 组内格拉布斯 | 离群(Xmax) | 1.082 | 1.031 | 0.051 | 0.069 | 0.0488 | 舍去 |
| 3 | 6 | 组间格拉布斯 | 歧离(Xmax) | 1.066 | 1.011 | 0.055 | 0.069 | 0.0488 | 舍去 |
| 6 | 6 | 柯克伦 | 离群 | 1.023 | 1.016 | 0.007 | 0.069 | 0.0488 | 保留 |
| 10 | 7 | 柯克伦 | 离群 | 2.417 | 2.323 | 0.094 | 0.153 | 0.108 | 保留 |
| 10 | 8 | 组内格拉布斯 | 歧离(Xmin) | 4.36 | 4.583 | 0.223 | 0.298 | 0.211 | 舍去 |

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。

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

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

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

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

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

八、重大分歧意见的处理经过和依据

 无。

九、标准性质的建议说明

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

十、贯彻标准的要求和措施建议

 本标准修订后适用于钨精矿中钼量的测定，实施日期自发布之日起6个月。建议相关生产和检测单位积极组织本标准的培训和宣贯，可向企业、公司和科研院校推荐本标准。

十一、废止现行相关标准的建议

在本标准发布实施之日起，代替GB/T 6150.8-2009《钨精矿化学分析方法第8部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法》。

十二、其他应予说明的事项

 无。

 赣州有色冶金研究所有限公司

 二O二二年十月

**附件A：硫氰酸盐分光光度法精密度数据统计**

|  |
| --- |
| A.1 各实验室实验数据、一致性和离群值的检查 |
| 表A.1.1各实验室水平1实验数据、一致性和离群值的检查 |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 1 | 0.00641 | 0.00672 | 0.00583 | 0.00567 | 0.00648 | 0.00636 | 0.00569 | 0.00621 | 0.00652 | 0.00548 | 0.00555 | 0.00608  | 0.0004  | 7.33  | 1.353 | 1.426 | 无异常值 |
| 2 | 0.00795 | 0.00847 | 0.00751 | 0.00806 | 0.00822 | 0.00821 | 0.00825 | 0.00824 | 0.00802 | 0.00778 | 0.0078 | 0.00805  | 0.0003  | 3.39  | 1.965 | 1.552 | 无异常值 |
| 3 | 0.00706 | 0.00682 | 0.0068 | 0.00695 | 0.00708 | 0.00697 | 0.00667 | 0.00712 | 0.00699 | 0.00632 | 0.00758 | 0.00694  | 0.0003  | 4.49  | 1.996 | 2.048 | 无异常值 |
| 4 | 0.00723 | 0.00593 | 0.00712 | 0.00683 | 0.00585 | 0.00642 | 0.00637 | 0.00702 | 0.00676 | 0.00644 | 0.00612 | 0.00655  | 0.0005  | 7.24  | 1.483 | 1.426 | 无异常值 |
| 5 | 0.00596 | 0.00555 | 0.00569 | 0.00686 | 0.00554 | 0.00647 | 0.00633 | 0.00661 | 0.00579 | 0.00567 | 0.00652 | 0.00609  | 0.0005  | 7.85  | 1.150 | 1.610 | 无异常值 |
| 6 | 0.00661 | 0.00621 | 0.00664 | 0.00692 | 0.0059 | 0.00579 | 0.00622 | 0.00607 | 0.00686 | 0.00687 | 0.00578 | 0.00635  | 0.0004  | 6.98  | 1.291 | 1.282 | 无异常值 |
| 7 | 0.00621 | 0.00597 | 0.00591 | 0.00642 | 0.00612 | 0.00609 | 0.00614 | 0.00634 | 0.00608 | 0.00606 | 0.00597 | 0.00612  | 0.0002  | 2.54  | 1.344 | 1.934 | 无异常值 |
| 8 | 0.00667 | 0.00681 | 0.00652 | 0.00658 | 0.00667 | 0.00648 | 0.00664 | 0.00666 | 0.00664 | 0.00658 | 0.00648 | 0.00661  | 0.0001  | 1.48  | 1.351 | 2.032 | 无异常值 |
| 9 | 0.00539 | 0.00523 | 0.00635 | 0.00463 | 0.00563 | 0.00621 | 0.00563 | 0.00516 | 0.00652 | 0.00629 | 0.00616 | 0.00575  | 0.0006  | 10.52  | 1.845 | 1.281 | 无异常值 |
| 10 | 0.00841 | 0.00862 | 0.00892 | 0.00862 | 0.00769 | 0.00764 | 0.00788 | 0.00774 | 0.00784 | 0.00748 | 0.00796 | 0.00807  | 0.0005  | 5.98  | 1.228 | 1.755 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.00608  | 0.00805  | 0.00694  | 0.00655  | 0.00609  | 0.00635  | 0.00612  | 0.00661  | 0.00575  | 0.00807  |  | 0.00666  | 0.0008  | 12.15  | 1.132 | 1.744 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =10， n =11 临界值C(0.01)=0.2704 临界C(0.05)=0.2353 统计值C=0.2211 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 | 0.0123 | 0.0119 | 0.0109 | 0.0114 | 0.0107 | 0.0121 | 0.0116 | 0.0125 | 0.0117 | 0.0122 | 0.0118 | 0.0117  | 0.0006  | 4.81  | 1.836 | 1.353 | 无异常值 |
| 2 | 0.0121 | 0.0115 | 0.0122 | 0.0124 | 0.013 | 0.0122 | 0.0121 | 0.0123 | 0.0129 | 0.011 | 0.013 | 0.0122  | 0.0006  | 5.00  | 2.035 | 1.233 | 无异常值 |
| 3 | 0.0125 | 0.0123 | 0.0113 | 0.0122 | 0.0121 | 0.0127 | 0.0114 | 0.012 | 0.0118 | 0.0128 | 0.0122 | 0.0121  | 0.0005  | 3.95  | 1.707 | 1.423 | 无异常值 |
| 4 | 0.0134 | 0.0133 | 0.0125 | 0.0118 | 0.0119 | 0.0121 | 0.0122 | 0.0127 | 0.0118 | 0.0115 | 0.0125 | 0.0123  | 0.0006  | 4.99  | 1.359 | 1.729 | 无异常值 |
| 5 | 0.0111 | 0.0103 | 0.012 | 0.0117 | 0.0122 | 0.0115 | 0.0117 | 0.0114 | 0.0126 | 0.0119 | 0.0116 | 0.0116  | 0.0006  | 5.16  | 2.226 | 1.605 | 无异常值 |
| 6 | 0.0126 | 0.0121 | 0.0129 | 0.0135 | 0.0133 | 0.0132 | 0.0126 | 0.0135 | 0.0128 | 0.0124 | 0.0121 | 0.0128  | 0.0005  | 3.99  | 1.404 | 1.333 | 无异常值 |
| 7 | 0.0107 | 0.0104 | 0.0102 | 0.01 | 0.0101 | 0.0121 | 0.0116 | 0.0113 | 0.0119 | 0.0106 | 0.0108 | 0.0109  | 0.0007  | 6.76  | 1.198 | 1.655 | 无异常值 |
| 8 | 0.0113 | 0.0125 | 0.012 | 0.0123 | 0.0116 | 0.012 | 0.0118 | 0.0125 | 0.012 | 0.0116 | 0.0118 | 0.0119  | 0.0004  | 3.18  | 1.697 | 1.458 | 无异常值 |
| 9 | 0.0119 | 0.0116 | 0.0123 | 0.0109 | 0.0111 | 0.0109 | 0.0119 | 0.0121 | 0.0119 | 0.0117 | 0.012 | 0.0117  | 0.0005  | 4.17  | 1.570 | 1.308 | 无异常值 |
| 10 | 0.0131 | 0.0128 | 0.0124 | 0.0126 | 0.0119 | 0.012 | 0.0132 | 0.0124 | 0.0131 | 0.0125 | 0.0124 | 0.0126  | 0.0004  | 3.44  | 1.574 | 1.427 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.0117  | 0.0122  | 0.0121  | 0.0123  | 0.0116  | 0.0128  | 0.0109  | 0.0119  | 0.0117  | 0.0126  |  | 0.0120  | 0.0006  | 4.62  | 2.011 | 1.483 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =10， n =11 临界值C(0.01)=0.2704 临界C(0.05)=0.2353 统计值C=0.1785 柯克伦检验结论：无异常值 |
| 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 | 0.0431 | 0.0442 | 0.0449 | 0.0456 | 0.0457 | 0.0468 | 0.0461 | 0.0457 | 0.0467 | 0.0458 | 0.0455 | 0.0455 | 0.0011 | 2.36 | 2.207 | 1.248 | 无异常值 |
| 2 | 0.0374 | 0.0374 | 0.0375 | 0.0377 | 0.0353 | 0.0353 | 0.0351 | 0.0352 | 0.0373 | 0.0393 | 0.0397 | 0.0370 | 0.0016 | 4.39 | 1.182 | 1.652 | 无异常值 |
| 3 | 0.0421 | 0.0423 | 0.0424 | 0.0423 | 0.0424 | 0.0405 | 0.0422 | 0.0424 | 0.0428 | 0.0423 | 0.0425 | 0.0422 | 0.0006 | 1.40 | 2.874 | 1.014 | 离群(Xmin) |
| 4 | 0.0472 | 0.0451 | 0.0458 | 0.0447 | 0.0455 | 0.0461 | 0.0452 | 0.0471 | 0.0473 | 0.0476 | 0.0449 | 0.0460 | 0.0011 | 2.33 | 1.253 | 1.448 | 无异常值 |
| 5 | 0.0426 | 0.0430 | 0.0449 | 0.0459 | 0.045 | 0.0461 | 0.0442 | 0.0441 | 0.0466 | 0.0429 | 0.0427 | 0.0444 | 0.0015 | 3.27 | 1.216 | 1.542 | 无异常值 |
| 6 | 0.0457 | 0.0459 | 0.0432 | 0.0451 | 0.0452 | 0.0462 | 0.0446 | 0.0460 | 0.0450 | 0.0462 | 0.0454 | 0.0453 | 0.0009 | 1.93 | 2.418 | 1.006 | 歧离(Xmin) |
| 7 | 0.0416 | 0.0416 | 0.0435 | 0.0424 | 0.0467 | 0.0468 | 0.0478 | 0.0469 | 0.0446 | 0.0448 | 0.0441 | 0.0446 | 0.0022 | 4.97 | 1.362 | 1.436 | 无异常值 |
| 8 | 0.0420 | 0.0435 | 0.0430 | 0.0438 | 0.0442 | 0.0444 | 0.0436 | 0.0449 | 0.0452 | 0.0450 | 0.0440 | 0.0440 | 0.0009 | 2.14 | 2.083 | 1.312 | 无异常值 |
| 9 | 0.0429 | 0.0446 | 0.0451 | 0.0469 | 0.0456 | 0.0469 | 0.0459 | 0.0439 | 0.0462 | 0.0466 | 0.0453 | 0.0454 | 0.0013 | 2.79 | 2.007 | 1.147 | 无异常值 |
| 10 | 0.0464 | 0.0462 | 0.0465 | 0.0455 | 0.0469 | 0.0463 | 0.0481 | 0.0482 | 0.0471 | 0.0482 | 0.0471 | 0.0470 | 0.0009 | 1.92 | 1.617 | 1.385 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.0455 | 0.0370 | 0.0422 | 0.0460 | 0.0444 | 0.0453 | 0.0446 | 0.0440 | 0.0454 | 0.0470 |  | 0.0441 | 0.0028 | 6.37 | 2.532 | 1.001 | 离群(Xmin) |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =10， n =11 临界值C(0.01)=0.2704 临界C(0.05)=0.2353 统计值C=0.3000 柯克伦检验结论：实验室7的数据组离群（高度异常） |
| 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 | 0.112 | 0.113 | 0.114 | 0.122 | 0.121 | 0.12 | 0.117 | 0.114 | 0.123 | 0.116 | 0.117 | 0.117  | 0.0038  | 3.26  | 1.358 | 1.525 | 无异常值 |
| 2 | 0.122 | 0.121 | 0.128 | 0.127 | 0.12 | 0.131 | 0.124 | 0.126 | 0.119 | 0.126 | 0.128 | 0.125  | 0.0038  | 3.07  | 1.498 | 1.641 | 无异常值 |
| 3 | 0.121 | 0.118 | 0.114 | 0.119 | 0.12 | 0.117 | 0.12 | 0.121 | 0.116 | 0.115 | 0.119 | 0.118  | 0.0024  | 2.03  | 1.742 | 1.174 | 无异常值 |
| 4 | 0.115 | 0.109 | 0.108 | 0.113 | 0.115 | 0.111 | 0.105 | 0.114 | 0.106 | 0.118 | 0.115 | 0.112  | 0.0042  | 3.78  | 1.594 | 1.486 | 无异常值 |
| 5 | 0.112 | 0.111 | 0.123 | 0.118 | 0.118 | 0.118 | 0.117 | 0.119 | 0.114 | 0.116 | 0.116 | 0.117  | 0.0034  | 2.88  | 1.652 | 1.922 | 无异常值 |
| 6 | 0.117 | 0.117 | 0.122 | 0.119 | 0.124 | 0.126 | 0.12 | 0.117 | 0.121 | 0.117 | 0.115 | 0.120  | 0.0034  | 2.86  | 1.330 | 1.889 | 无异常值 |
| 7 | 0.116 | 0.117 | 0.116 | 0.115 | 0.111 | 0.113 | 0.116 | 0.115 | 0.114 | 0.113 | 0.112 | 0.114  | 0.0019  | 1.67  | 1.760 | 1.379 | 无异常值 |
| 8 | 0.117 | 0.118 | 0.117 | 0.118 | 0.12 | 0.118 | 0.118 | 0.116 | 0.118 | 0.117 | 0.12 | 0.118  | 0.0012  | 1.04  | 1.564 | 1.712 | 无异常值 |
| 9 | 0.11 | 0.115 | 0.113 | 0.118 | 0.119 | 0.112 | 0.111 | 0.116 | 0.118 | 0.113 | 0.116 | 0.115  | 0.0030  | 2.65  | 1.524 | 1.434 | 无异常值 |
| 10 | 0.127 | 0.124 | 0.129 | 0.127 | 0.121 | 0.124 | 0.122 | 0.128 | 0.122 | 0.124 | 0.122 | 0.125  | 0.0028  | 2.22  | 1.280 | 1.608 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.117  | 0.125  | 0.118  | 0.112  | 0.117  | 0.120  | 0.114  | 0.118  | 0.115  | 0.125  |  | 0.118  | 0.0042  | 3.54  | 1.486 | 1.625 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =10， n =11 临界值C(0.01)=0.2704 临界C(0.05)=0.2353 统计值C=0.1822 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 | 0.483 | 0.474 | 0.482 | 0.481 | 0.475 | 0.487 | 0.491 | 0.487 | 0.475 | 0.492 | 0.481 | 0.483  | 0.0063  | 1.30  | 1.364 | 1.509 | 无异常值 |
| 2 | 0.468 | 0.468 | 0.455 | 0.46 | 0.458 | 0.462 | 0.462 | 0.464 | 0.459 | 0.457 | 0.461 | 0.461  | 0.0042  | 0.90  | 1.503 | 1.612 | 无异常值 |
| 3 | 0.46 | 0.464 | 0.461 | 0.465 | 0.463 | 0.473 | 0.468 | 0.46 | 0.462 | 0.465 | 0.461 | 0.464  | 0.0039  | 0.85  | 0.974 | 2.343 | 无异常值 |
| 4 | 0.485 | 0.478 | 0.482 | 0.479 | 0.465 | 0.477 | 0.484 | 0.463 | 0.479 | 0.481 | 0.467 | 0.476  | 0.0077  | 1.62  | 1.727 | 1.116 | 无异常值 |
| 5 | 0.455 | 0.465 | 0.469 | 0.46 | 0.46 | 0.462 | 0.473 | 0.461 | 0.447 | 0.469 | 0.459 | 0.462  | 0.0072  | 1.56  | 2.056 | 1.551 | 无异常值 |
| 6 | 0.469 | 0.466 | 0.456 | 0.478 | 0.486 | 0.476 | 0.476 | 0.488 | 0.482 | 0.49 | 0.475 | 0.477  | 0.0101  | 2.13  | 2.028 | 1.328 | 无异常值 |
| 7 | 0.445 | 0.453 | 0.463 | 0.448 | 0.467 | 0.459 | 0.467 | 0.476 | 0.482 | 0.463 | 0.467 | 0.463  | 0.0111  | 2.41  | 1.591 | 1.729 | 无异常值 |
| 8 | 0.474 | 0.482 | 0.483 | 0.472 | 0.475 | 0.468 | 0.48 | 0.475 | 0.48 | 0.472 | 0.484 | 0.477  | 0.0053  | 1.10  | 1.680 | 1.368 | 无异常值 |
| 9 | 0.489 | 0.486 | 0.483 | 0.49 | 0.486 | 0.493 | 0.492 | 0.496 | 0.48 | 0.489 | 0.482 | 0.488  | 0.0049  | 1.01  | 1.584 | 1.658 | 无异常值 |
| 10 | 0.461 | 0.469 | 0.451 | 0.474 | 0.452 | 0.457 | 0.453 | 0.461 | 0.462 | 0.461 | 0.463 | 0.460  | 0.0070  | 1.53  | 1.332 | 1.939 | 无异常值 |
| 室间平均 | 0.483  | 0.461  | 0.464  | 0.476  | 0.462  | 0.477  | 0.463  | 0.477  | 0.488  | 0.460  |  | 0.471  | 0.0101  | 2.15  | 1.052 | 1.661 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =10， n =11 临界值C(0.01)=0.2704 临界C(0.05)=0.2353 统计值C=0.2425 柯克伦检验结论：实验室7为歧离值 |
| 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 | 0.987 | 0.991 | 0.989 | 0.994 | 1.033 | 1.033 | 0.996 | 0.994 | 1.012 | 1.037 | 1.012 | 1.007  | 0.0193  | 1.92  | 1.039 | 1.546 | 无异常值 |
| 2 | 0.969 | 1.007 | 1.039 | 1.024 | 1.011 | 0.994 | 0.989 | 1.012 | 1.028 | 1.001 | 0.983 | 1.005  | 0.0208  | 2.06  | 1.743 | 1.629 | 无异常值 |
| 3 | 1.048 | 1.05 | 1.063 | 1.076 | 1.079 | 1.107 | 1.06 | 1.059 | 1.063 | 1.057 | 1.066 | 1.066  | 0.0165  | 1.55  | 1.104 | 2.478 | 歧离(Xmax) |
| 4 | 1.008 | 0.979 | 0.998 | 1.023 | 0.977 | 0.974 | 1.006 | 1.015 | 1.022 | 0.986 | 0.984 | 0.997  | 0.0184  | 1.84  | 1.278 | 1.392 | 无异常值 |
| 5 | 1.035 | 0.979 | 1.031 | 1.017 | 1.015 | 1.02 | 1.015 | 0.99 | 1.012 | 0.982 | 1.029 | 1.011  | 0.0194  | 1.92  | 1.670 | 1.220 | 无异常值 |
| 6 | 1.118 | 1.061 | 0.987 | 0.99 | 1.034 | 0.986 | 1.013 | 1.019 | 1.002 | 1.008 | 1.031 | 1.023  | 0.0390  | 3.81  | 0.940 | 2.447 | 歧离(Xmax) |
| 7 | 1.009 | 1.092 | 1.042 | 1.051 | 1.011 | 0.998 | 0.975 | 0.983 | 0.998 | 1.012 | 1.023 | 1.018  | 0.0335  | 3.29  | 1.274 | 2.222 | 无异常值 |
| 8 | 0.994 | 1.011 | 1 | 1.011 | 1.012 | 0.998 | 1.011 | 1.012 | 1.000 | 1.006 | 1.01 | 1.006  | 0.0067  | 0.66  | 1.789 | 0.915 | 无异常值 |
| 9 | 0.999 | 0.998 | 0.996 | 0.997 | 1.002 | 1.001 | 0.998 | 0.995 | 0.996 | 1.009 | 1.008 | 1.000  | 0.0047  | 0.47  | 1.035 | 1.917 | 无异常值 |
| 10 | 1.024 | 1.036 | 1.024 | 1.036 | 1.027 | 1.041 | 1.05 | 1.023 | 1.019 | 1.034 | 1.082 | 1.036  | 0.0178  | 1.72  | 0.955 | 2.584 | 离群(Xmax) |
| 室间平均 | 1.007  | 1.005  | 1.066  | 0.997  | 1.011  | 1.023  | 1.018  | 1.006  | 1.000  | 1.036  |  | 1.017  | 0.0208  | 2.04  | 0.938 | 2.372 | 歧离(Xmax) |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =10， n =11 临界值C(0.01)=0.2704 临界C(0.05)=0.2353 统计值C=0.3157 柯克伦检验结论：实验室6的数据组离群（高度异常） |
| 表A.1.7各实验室水平7实验数据、一致性和离群值的检查 |
| 单位名称 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 平均值 | SD | RSD,% | G1值 | Gn值 | X(Min,Max)离群检验 |
| 1 | 2.335 | 2.282 | 2.366 | 2.347 | 2.335 | 2.315 | 2.268 | 2.271 | 2.269 | 2.287 | 2.285 | 2.305  | 0.0353  | 1.53  | 1.061 | 1.715 | 无异常值 |
| 2 | 2.357 | 2.426 | 2.286 | 2.316 | 2.359 | 2.427 | 2.387 | 2.299 | 2.401 | 2.43 | 2.327 | 2.365  | 0.0530  | 2.24  | 1.490 | 1.226 | 无异常值 |
| 3 | 2.434 | 2.525 | 2.486 | 2.508 | 2.493 | 2.546 | 2.559 | 2.457 | 2.44 | 2.499 | 2.458 | 2.491  | 0.0416  | 1.67  | 1.380 | 1.627 | 无异常值 |
| 4 | 2.315 | 2.253 | 2.345 | 2.268 | 2.321 | 2.312 | 2.254 | 2.323 | 2.247 | 2.322 | 2.249 | 2.292  | 0.0372  | 1.62  | 1.202 | 1.431 | 无异常值 |
| 5 | 2.356 | 2.299 | 2.313 | 2.277 | 2.25 | 2.355 | 2.317 | 2.293 | 2.25 | 2.362 | 2.338 | 2.310  | 0.0405  | 1.75  | 1.482 | 1.285 | 无异常值 |
| 6 | 2.259 | 2.267 | 2.226 | 2.249 | 2.209 | 2.154 | 2.191 | 2.187 | 2.264 | 2.174 | 2.118 | 2.209  | 0.0491  | 2.22  | 1.851 | 1.183 | 无异常值 |
| 7 | 2.352 | 2.323 | 2.345 | 2.296 | 2.267 | 2.364 | 2.334 | 2.246 | 2.257 | 2.268 | 2.278 | 2.303  | 0.0422  | 1.83  | 1.344 | 1.452 | 无异常值 |
| 8 | 2.308 | 2.351 | 2.322 | 2.33 | 2.298 | 2.332 | 2.31 | 2.31 | 2.322 | 2.34 | 2.324 | 2.322  | 0.0155  | 0.67  | 1.582 | 1.846 | 无异常值 |
| 9 | 2.302 | 2.321 | 2.34 | 2.267 | 2.268 | 2.263 | 2.319 | 2.336 | 2.341 | 2.343 | 2.309 | 2.310  | 0.0312  | 1.35  | 1.505 | 1.062 | 无异常值 |
| 10 | 2.451 | 2.498 | 2.547 | 2.505 | 2.311 | 2.322 | 2.402 | 2.399 | 2.334 | 2.42 | 2.398 | 2.417  | 0.0777  | 3.22  | 1.364 | 1.672 | 无异常值 |
| 室间平均 | 2.305  | 2.365  | 2.491  | 2.292  | 2.310  | 2.209  | 2.303  | 2.322  | 2.310  | 2.417  |  | 2.332  | 0.0768  | 3.29  | 1.608 | 2.069 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =10， n =11 临界值C(0.01)=0.2704 临界C(0.05)=0.2353 统计值C=0.2983 柯克伦检验结论：实验室10的数据组离群（高度异常） |

表A.1.8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 | 4.565 | 4.455 | 4.482 | 4.402 | 4.512 | 4.487 | 4.437 | 4.503 | 4.527 | 4.439 | 4.535 | 4.486  | 0.0489  | 1.09  | 1.713 | 1.619 | 无异常值 |
| 2 | 4.284 | 4.233 | 4.307 | 4.313 | 4.265 | 4.206 | 4.212 | 4.255 | 4.314 | 4.216 | 4.282 | 4.262  | 0.0411  | 0.96  | 1.375 | 1.255 | 无异常值 |
| 3 | 4.655 | 4.631 | 4.755 | 4.845 | 4.873 | 4.773 | 4.748 | 4.66 | 4.822 | 4.767 | 4.769 | 4.754  | 0.0785  | 1.65  | 1.572 | 1.511 | 无异常值 |
| 4 | 4.443 | 4.516 | 4.532 | 4.389 | 4.443 | 4.45 | 4.399 | 4.412 | 4.432 | 4.453 | 4.48 | 4.450  | 0.0449  | 1.01  | 1.356 | 1.828 | 无异常值 |
| 5 | 4.419 | 4.425 | 4.404 | 4.411 | 4.399 | 4.372 | 4.451 | 4.278 | 4.353 | 4.466 | 4.47 | 4.404  | 0.0554  | 1.26  | 2.283 | 1.186 | 无异常值 |
| 6 | 4.601 | 4.6589 | 4.6112 | 4.496 | 4.5785 | 4.563 | 4.6151 | 4.5286 | 4.5035 | 4.4876 | 4.6488 | 4.572  | 0.0611  | 1.34  | 1.383 | 1.423 | 无异常值 |
| 7 | 4.547 | 4.506 | 4.517 | 4.466 | 4.425 | 4.533 | 4.521 | 4.447 | 4.456 | 4.551 | 4.562 | 4.503  | 0.0468  | 1.04  | 1.661 | 1.263 | 无异常值 |
| 8 | 4.46 | 4.5 | 4.42 | 4.47 | 4.44 | 4.58 | 4.5 | 4.46 | 4.52 | 4.46 | 4.48 | 4.481  | 0.0435  | 0.97  | 1.401 | 2.280 | 无异常值 |
| 9 | 4.54 | 4.46 | 4.47 | 4.49 | 4.48 | 4.5 | 4.52 | 4.53 | 4.48 | 4.45 | 4.46 | 4.489  | 0.0302  | 0.67  | 1.296 | 1.688 | 无异常值 |
| 10 | 4.36 | 4.52 | 4.60 | 4.68 | 4.57 | 4.56 | 4.61 | 4.54 | 4.57 | 4.64 | 4.54 | 4.563  | 0.0821  | 1.80  | 2.469 | 1.428 | 歧离(Xmin) |
| 室间平均 | 4.486  | 4.262  | 4.754  | 4.450  | 4.404  | 4.572  | 4.503  | 4.481  | 4.489  | 4.563  |  | 4.496  | 0.1258  | 2.80  | 1.860 | 2.050 | 无异常值 |
| 柯克伦检验： | 当实验室数 p =10， n =11 临界值C(0.01)=0.2704 临界C(0.05)=0.2353 统计值C=0.219 柯克伦检验结论：无异常值 |

**表A.2重复性限r与再现性限R的计算**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 | 水平7 | 水平8 |
| 总平均值 | 0.00666  | 0.0120  | 0.0449  | 0.118  | 0.471  | 1.010  | 2.332  | 4.498  |
| T1 | 0.73271 | 1.3178 | 4.4484 | 12.991 | 51.821 | 97.924 | 256.564 | 490.241 |
| T2 | 0.004945375 | 0.0158169 | 0.20004446 | 1.536051 | 24.423267 | 98.865504 | 598.992438 | 2206.514107 |
| T3 | 110 | 110 | 99 | 110 | 110 | 97 | 110 | 109 |
| T4 | 1210 | 1210 | 1089 | 1210 | 1210 | 1047 | 1210 | 1189 |
| T5 | 0.0000166 | 0.00003 | 0.0001399 | 0.0009729 | 0.0050999 | 0.033069482 | 0.2025237 | 0.262665335 |
| P | 10 | 10 | 9 | 10 | 10 | 9 | 10 | 10 |
| Sr2 | 0.000000166 | 0.0000003 | 1.55444E-06 | 0.000009729 | 0.000050999 | 0.00037579 | 0.002025237 | 0.002653185 |
| SL2 | 6.39386E-07 | 2.72283E-07 | 1.71119E-06 | 1.74378E-05 | 0.000100353 | 6.60726E-05 | 0.005700376 | 0.016011673 |
| SR2 | 8.05386E-07 | 5.72283E-07 | 3.26563E-06 | 2.71668E-05 | 0.000151352 | 0.000441862 | 0.007725613 | 0.018664858 |
| Sr | 0.000407431 | 0.000547723 | 0.001246774 | 0.003119134 | 0.007141358 | 0.019385293 | 0.045002633 | 0.051509079 |
| SR | 0.000897433 | 0.000756494 | 0.001807106 | 0.005212175 | 0.012302504 | 0.021020518 | 0.087895469 | 0.136619392 |
| r | 0.001140807 | 0.001533623 | 0.003490966 | 0.008733577 | 0.019995804 | 0.054278819 | 0.126007373 | 0.144225421 |
| R | 0.002512812 | 0.002118183 | 0.005059896 | 0.01459409 | 0.034447013 | 0.058857451 | 0.246107313 | 0.382534296 |