# 镍合金化学分析方法

# 第4部分:钒含量测定

# 氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

**编制说明**

（送审稿）

**主编单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂**

**2023年3月**

镍合金化学分析方法 第4部分:钒含量测定

氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

## 一、工作简况

一）任务来源

# 根据全国有色金属标准化技术委员会下达《2021年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》（国标委综合[2021]41号文件）精神，于2021年12月召开有色金属标准工作网络会议，会议确定了《镍合金化学分析方法 第7部分：钒含量测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的制定工作由深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂负责起草，落实了验证单位及各项工作时间进度要求，标准名称更改为：《镍合金化学分析方法 第4部分：钒含量测定 氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法》。该项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：（国标委发【2021】41号（20214807-T-610），项目周期为24个月，项目计划完成年限为 2023 年。

# 标准名称更改原因：《ISO 7530-9:1993 Nickel alloys -- Flame atomic absorption spectrometric analysis -- Part 9: Determination of vanadium content 镍合金-火焰原子吸收光谱法 第9 部分：钒含量的测定》已发布二十多年，方法原理为：试样在酸中溶解，并将试验溶液吸入原子吸收光谱仪的一氧化二氮-乙炔火焰中，于原子吸收光谱仪波长318.4 nm处，使用一氧化二氮-乙炔火焰，测量钒的吸光度，用工作曲线法计算钒的含量。考虑到一氧化二氮是一种麻醉性气体，长期吸食可能引起高血压，晕厥，甚至心脏病发作，长期接触此类气体还可引起贫血及中枢神经系统损害，2017年起国家明令将笑气列入属于管制气体，购买非常困难，且在使用过程中易引起爆火现象，现在在行业中应用不普及。但是该法作为经典方法，能克服不明基体对钒的干扰，作为方法间比对较适用，因此保留 氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法，增加方法2 电感耦合等离子体原子发射光谱法。且因为原来排序在前的项目下计划较晚，秉着先报批的项目先排序原则，因此标准名称修改为“镍合金化学分析方法 第4部分：钒含量测定 氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法”

二）试验方法概述

2.1 项目的必要性简述

根据国家标准委办公室《关于印发<装备制造业重点领域国际标准转化工作计划>的通知》（标委办工——[2017] 169号）要求，为落实《装备制造业标准化和质量提升规划》，实现重点领域国际标准转化率达到90%以上的目标。《ISO 7530-9:1993 Nickel alloys -- Flame atomic absorption spectrometric analysis -- Part 9: Determination of vanadium content 镍合金-火焰原子吸收光谱法 第9 部分：钒含量的测定》为2019年装备制造业重点领域国际标准转化计划项目的第281项。

镍具有良好的力学、物理和化学性能，添加适宜的元素可提高它的抗氧化性、耐蚀性、高温强度和改善某些物理性能。镍合金可作为电子管用材料、[精密合金](https://baike.baidu.com/item/%E7%B2%BE%E5%AF%86%E5%90%88%E9%87%91/4761524" \t "_blank)（精度精密合金板带材已列入国家鼓励发展的高科技项目）、镍基高温合金以及[镍基耐蚀合金](https://baike.baidu.com/item/%E9%95%8D%E5%9F%BA%E8%80%90%E8%9A%80%E5%90%88%E9%87%91/2943763" \t "_blank)和形状记忆合金等。在[能源开发](https://baike.baidu.com/item/%E8%83%BD%E6%BA%90%E5%BC%80%E5%8F%91/5809914" \t "_blank)、化工、电子、航海、航空和航天等部门中，镍合金是不可缺少的，也是不可被替代的。随着工业领域的层次的不断提高，越来越多的项目需要档次更高的镍合金。

2011年我国镍基合金市场规模达到230.7亿元，同比增长率19.47%。行业发展水平处于稳步上升[趋势](https://baike.baidu.com/item/%E8%B6%8B%E5%8A%BF/3695041" \t "_blank)。目前国内镍合金加工水平整体落后，主要体现在工艺技术、产品规格、产品质量、生产规模等方面。国内急需的电子电工行业镍合金带材、工业建设镍合金板材等，大部分依赖国外进口，受到国外制约。因此，全面提升镍合金加工水平、加快产品结构调整和技术进步显得非常紧迫，这是国家对镍合金产业发展的要求，也是加快经济发展的必需。镍合金中添加钒是与镍形成中间化合物强化相，其材料的性能，特别是高温力学性能、耐蚀性和某些物理性能，将会进一步提高。准确分析镍合金中钒的化学成分，对指导镍合金加工工艺则有着尤为关键的作用。

2.2 项目的可行性简述

方法1，镍合金-一氧化二氮-乙炔火焰原子吸收光谱法 已应用31年，对复杂物料较适用，因此继续保留该法原理，根据现代镍合金新增品种，优化溶样方式。

方法2，电感耦合等离子体原子发射光谱法已广泛应用于其他物料。本方法作为企业标准方法已经应用实施多年了，较成熟。

方法2试验系统地研究了样品分解、分析线的选择、背景扣除、测定介质及酸度、工作曲线线性范围、干扰离子及消除等，并对此方法进行了精密度、准确度试验，建立了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍合金中0.0020 %~1.0 %钒量的方法， 从而提高了方法的适用性和可操作性，以满足市场贸易结算的需求，结果满意。

2.3 标准的适用范围

适用于镍合金中钒量的测定。方法1测定范围：0.05 %～1.00 %； 方法2 测定范围：0.0020 %～1.00 %。

2.4 拟要解决的主要问题

解决镍合金中钒含量测定无标准可执行，无检测依据。目前镍合金中钒的测定，有些企业参考碳化钨化学分析方法 钒0.00010 %～0.8 %。，有些企业参考锆合金化学分析方法 中钒的测定方法，有些企业参考铝及铝合金中钒的测定 0.0005%-0.5%，方法不统一，导致贸易时常有争议。

2.5 国内外标准情况

国内无合适的镍合金中钒的测定方法。目前国内镍及镍合金的分析方法有：

①、《GB/T 8647-2010 镍化学分析方法》，无钒的测定方法。

②、《YS/T 539-2009 镍基合金粉化学分析方法》，无钒的测定方法。

③、《YS/T 325-2009 镍铜合金化学分析方法 》，无钒的测定方法。

④、《JB/T 6326-2008 镍铬及镍铬铁合金化学分析方法 》，无钒的测定方法。

⑤、《SJ 1542-1987 电真空器件用镍及镍合金化学分析方法》，无钒的测定方法。

……..

该方法的建立，可以填补国内镍合金中无钒分析 的空白，完善镍及镍合金国家标准体系，规范行业的检测方法，促进行业的科技进步，使我国全面提升镍合金加工水平、加快产品结构调整和技术进步有着更大的发展。

**三）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作**

3.1 主要参加单位情况

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂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。拥有世界先进、国内首创的大规模锌氧压浸出生产线，对我国铅锌冶炼生产工艺的改造和技术提升具有示范性的推动作用。

中心实验室配备了目前世界上最为高端的诸多精密分析仪器，拥有ICP-AES、ICP-MS、、X射线荧光光谱仪、电子探针、光电直读光谱、原子荧光、原子吸收、分光光度计、高频红外碳硫分析仪等多套设备。具有优良的科研传统和较强的研究能力，开发的分析方法上百种，主编过多项国家标准和行业标准。

3.2 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 本标准主要起草人及工作职责

表1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 单位名称 | 人员 | 分工 |
| 1 | 深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、深圳中金岭南有色金属股份有限公司 |  | 负责调研、负责全过程的标准编制、标准起草、协调工作 |
| 2 | 山西北方铜业股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 3 | 中国检验认证集团广西有限公司 | 叶玲玲 魏雅娟 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 4 | 广东省科学院工业分析检测中心 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 5 | 金川集团股份有限公司  甘肃精普检测科技有限公司 | 朱国忠 吴雪琳 仲媛媛 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 6 | 国标（北京）检验认证有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 7 | 云南华联锌铟股份有限公司质检中心 | 颜忠国 杨绍辉 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 8 | 国合通用（青岛）测试评价有限公司 | 王兴君 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 9 | 北矿检测技术有限公司 | 杜浩 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 10 | 株洲冶炼集团股份有限公司 | 杨月 于亮 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 11 | 大冶有色设计研究院有限公司 | 鲁双林 潘晓玲 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 12 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 13 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 王子轩 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 14 | 山西太钢不锈钢股份有限公司 | 杨菊蕾 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 15 | 浙江华友钴业股份有限公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 16 | 酒泉钢铁（集团）有限责任公司 |  | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 17 | 湖南有色金属研究院有限责任公司 | 左花 侯丹 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 18 | 中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 | 廖满生 陈瑞杨 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 19 | 防城港市东途矿产检验有限公司 | 蒙晶棉 韦亮平 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 20 | 紫金铜业有限公司 | 廖彬玲 罗小兵 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |
| 21 | 长沙矿冶院检测技术有限责任公司 | 唐胜兰 彭湘新 | 参与标准起草、资料收集、提供相关的验证数据 |

3.3、主要工作过程

**3.3.1 预研阶段**

2019年1月-2019年10月，起草单位对《镍合金化学分析方法第7部分：钒含量测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》的含量范围及各企业所用方法以电话和书面问卷进行了全面调研，确定了含量范围和初步方案，经过为期近1年的试验和生产实际应用，确定方案准确度高，精密度好，于是向全国有色金属标准化技术委员会提交了立项建议书。

**3.3.2 立项阶段**

2019年年底全国有色金属标准化技术委员会在 青岛召开了项目论证，该项目的论证结论：亟待建立镍合金中钒含量的测定方法，来指导生产和规范贸易。2020年，全国有色金属标准化技术委员会向国标委提出了立项申请，2021年，国标委下发计划（国标委发【2021】41号（20214807-T-610），项目周期为24个月，项目计划完成年限为 2023 年。

**3.3.3 任务落实及起草阶段**

2021年12月，有色金属标准工作会议对标准计划《镍合金化学分析方法第7部分：钒含量测定 火焰原子吸收光谱法》进行任务落实。会议确定了标准制定的起草单位和验证单位，落实了标准制定项目的进度安排和分工。样品由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、金川集团股份有限公司、酒钢集团有限公司等单位提供。由深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、负责制备、准备（包括均匀性、粒度等），提供了5个水平试验样品。

深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂在接到任务后立即组织技术人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。在拟制定分析方法开展了多方调研、资料收集后进行试验工作，包括溶样酸用量的考察、酸度的影响、共存元素干扰等的研究，形成了标准文本、试验报告和编制说明的讨论稿。2022年7月将完成的试验报告发至各验证单位，各单位开始验证工作，在此期间起草单位根据各单位反馈情况，不断优化试验，确定了最终试验报告和方法文本。

**3.3.4 征求意见阶段**

1）预审会：2022年9月26-28 日全国有色金属标准化技术委员会在太原 召开会议《镍合金化学分析方法第7部分：钒含量测定 火焰原子吸收光谱法》标准第一次会议。会议对标准预审稿、试验报告及验证报告进行分析和讨论，并安排了系列标准研究的后续工作。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、广东先导稀材股份有限公司 、中色桂林地质研究院、广西分析测试研究中心、紫金铜业有限公司、防城港市东途矿产检测有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、北矿检测技术有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、云南云铜锌业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司等30多家企事业单位，70多名专家代表参加了会议，对标准提出了如下意见，

1）盐酸+双氧水 1号样无法溶解完全，与标准草案中描述不统一。

采纳。具体表述为：“注3：如果样品中含铬高，先加10 mL盐酸，以2 mL量递增加入双氧水（5.2.5），在室温下溶解至剧烈反应停止，在电热板上蒸至近干，取下。再重复加入10 mL盐酸，以2 mL量递增加入双氧水（5.2.5），在室温下溶解至剧烈反应停止。如此重复操作，直至样品溶解完全。”

2）溶样方法宜统一

采纳。增加注释，按不同镍合金类型采用不同酸进行溶解。

3）标准推荐使用292.464nm 和309.311nm作为分析线，但292.464nm背景干扰更严重，背景扣除更难，建议只推荐V309.311nm作为分析线；若不进行背景扣除，建议采用基体匹配。

采纳。各家仪器不一致，干扰有差异。选择哪条分析线，应根据具体仪器做具体选择。

根据会议精神，会后标准编制小组对征求意见稿和编制说明进行了认真修改、补充、完善，形成了送审稿、意见汇总表及编制说明。

1. 发函征求意见：共发征求意见函22份，其中用户单位9份，占比41%；科研院所6份，占比27%；经销商0份，占比0%；检验院所4份，占比18%；大专院校1份，占比5%；回函22份，回函有意见或建议的单位13份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》，详细内容见《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

**3.3.5 审查阶段**

**1）技术专家审查**

**2）委员审查阶段：**

2023年x月x日，全国有色金属标准化技术委员会在XXX召开了全国有色金属标准化技术委员会重金属分技术委员会年会。全国有色金属标准化技术委员会重金属分技术委员会（SAC/TC243/SC2）全体委员大会应到会委员共计 64 名，实际到会委员 \* 名。与会委员对该标准制修订程序、征求意见的过程、以及技术内容的确定等多方面进行了审查。

与会 \* 名委员全体投票通过，同意该标准《送审稿》及和《送审稿编制说明》通过审查。

**3.6 报批阶段**

标准编制组按照审查意见对标准文本进一步完善后，于 2023年\*\*月最终形成《报批稿》和《报批稿编制说明》，提交到有色标委会秘书处。

## 标准编制原则

符合性：本标准严格根据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》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写；并按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》进行数理统计分析。

适用性和先进性：根据国际标准，确定测定方法及测定范围，提高本标准的适用性。通过充分调研，采用操作简便、灵敏度高精密度和准确度好、在行业内普及的分析方法，能很好的满足行业对镍合金中钒含量的分析测试要求，提高了本标准的可操作性和先进性。

## 三、标准主要内容的确定依据

**方法1 IS07530-9:1993 引用依据 （**按原稿翻译，顺序、内容不变**）表格不一致**

1 范围

本部分规定了镍合金中钒含量的测定方法。

本部分适用于镍合金中钒含量的测定。测定范围：0.05% ～1%。

镍合金的典型成分见IS0 7530-I:1990附录B。

一般要求，有关仪器、取样、试样溶解、原子吸收测量、计算和试验报告的一般要求见IS0 7530-I。

2.规范性引用文件

下列文件对本文件的应用必不可少。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

IS0 5725:1986 试验方法精度-通过实验室间试验测定确定了标准试验方法的重复性和再现性。

IS0 7530-I:1990 镍合金-火焰原子吸收光谱分析-第1部分：一般要求和样品溶解。

3原理

试样在酸中溶解，并将试验溶液吸入原子吸收光谱仪的一氧化二氮-乙炔火焰中，于原子吸收光谱仪波长318.4 nm处，使用一氧化二氮-乙炔火焰，测量钒的吸光度，用工作曲线法计算钒的含量。

4试剂

除IS0 7530-I:I 990第4条所列试剂外，还需要以下特殊试剂。

4.1 偏钒酸铵（NH4VO3），纯金属钒的替代品。

4.2 氯化锶溶液。

将113.5 g六水氯化锶（SrCI2.6H2O）于600 ml烧杯中，溶解于400 ml热水（50°C～60°C）中，冷却并转移至1000 ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。氯化锶不应含有重金属。

4.3钒标准贮存溶液（1000 g/l）

4.3.1金属钒制备

称取1.000 g金属钒（*w*V ≥99.99%）（精确至0.001 g）于400 ml烧杯中，加入60毫升盐酸盐酸（ρ1.19 g/mL）和20毫升硝酸（ρ1.42 g/mL），加热至完全溶解。冷却并转移到1000毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。储存在聚乙烯瓶中。

4.3.2偏钒酸铵盐制备

称取2.296 g偏钒酸铵（4.1）于600 ml烧杯中，加入约400毫升水，加热溶解盐。将温热溶液移入1000 ml容量瓶中，并用400 ml冷水稀释。加入50毫升盐酸（ρ1.19 g/mL）和10毫升硝酸（ρ1.42 g/mL），冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀，贮存在聚乙烯瓶中。

4.4 钒标准溶液（250µg/mL）。

移取25.00 mL钒标准贮存溶液（4.3）于200 ml容量瓶中用水稀释至刻度，混匀，并储存在聚乙烯瓶。

5 仪器

所需装置见IS0 7530-1:1990第5条。

6 取样和样品制备

参考IS0 7530-1:1990第6条。

7 试验步骤

7.1试验溶液的制备

按照IS0 7530-1:1990第7.1.1至7.1.4节的指示进行，使用3 ml盐酸（ρ1.19 g/mL）和lml硝酸（ρ1.42 g/mL）代替5 ml盐酸（ρ1.19 g/mL）溶解盐，冷却，将溶液转移到100 ml容量瓶中，加入5毫升氯化锶溶液（4.2），加水至刻度，混匀。通过沉降和干过滤或离心去除任何水解产物。

7.1.1 试液分取

根据表1分取滤液，置于相应的容量瓶中，用 水稀释至刻度，混匀。

表1 试液分取体积及定容体积

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钒质量分数/% | 分取体积/mL | 补加氯化锶体积/mL | 补加盐酸体积/mL | 补加硝酸体积/mL | 测定体积/ mL |
| 0.05～0.35 | 全量 | / | / | / | 100 |
| ＞0.35～1.00 | 20.00 | 4 | 3 | 1 | 100 |

7.2 空白试验

随同试料做空白试验。

7.3钒标准溶液

移取0 ml、4.00 ml、8.00 ml、12.00 ml和16.00 ml钒标准溶液（4.4），分别置于一组100 mL容量瓶中，加入5 ml氯化锶溶液（4.2）、3 ml盐酸（ρ1.19 g/mL）和lml硝酸（ρ1.42 g/mL），用 水稀释至刻度，混匀。这些标准溶液对应于0µg/mL、1Oµg/mL、20µg/mL、30µg/mL和40µg/mL钒。

7.4校准和测定

7.4.1原子吸收测量

按照IS0 7530-1:1990第7.4.1条的指示，使用318.4 nm的波长和富燃料氧化亚氮乙炔火焰。

7.4.2工作曲线的绘制

按照IS0 7530-1:1990第7.4.2条的指示进行。

8 试验数据处理

8.1计算

按照IS0 7530-1:1990第8.1条的指示进行。

8.2精密度

8.2.1实验室试验

四个国家的六个实验室使用IN100样本参与了该程序的测试。五个国家的九个实验室分析了样本NPK31和925。样品的名义成分见表1。

8.2.2统计分析

8.2.2.1结果按照IS0 7530-1:1990第8.2.2节所述的IS0 5725进行处理。分析结果见表2。

8.2.2.2一个实验室 的样本925的Cochran异常值被拒绝。

9 试验报告

参考IS0 7530-1:1990第9条。

表2 试样的元素成分/%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | Al | Co | Cr | Fe | Mo | Ni | Nb | Ti | V | Zr |
| IN100 | 5.5 | 15 | 10 | <0.5 | 3 | 73 | 余 | 5 | 1 | 0.05 |
| NPK31 | 0.5 | 14 | 20 | 1 | 4.5 | 64 | 余 | 2 | 0.3 | / |
| 925 | 0.3 | 0.2 | 21 | 27 | 3 | 40 | 余 | 2 | 0.05 | / |

表3 统计分析结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品参考 | 平均值/% | 实验室内标准偏差/% | 实验室间标准差/% | 重复性/% | 再现性/% |
| IN100 | 0.965 | 0.0058 | 0.0357 | 0.0165 | 0.1017 |
| NPK31 | 0.286 | 0.0087 | 0.0262 | 0.0247 | 0.0761 |
| 925 | 0.042 | 0.0012 | 0.0059 | 0.0034 | 0.0170 |

方法1 结果与讨论

1.1 称样量和样品的溶解

1）溶解试样

考虑到镍合金种类复杂，通过对多个牌号的镍合金采用多个溶解方案比较，原溶解方案不能完全满足现代镍合金种类，因此采取多个方案溶解不同牌号镍合金。

溶样方法：

方法1：硝酸直接溶解，可溶解部分样品。

方法2：王水溶解，可溶解大多数样品。含硅、铌等元素的样品需滴加几滴氢氟酸才能溶解，含碳高则需高氯酸冒烟才能溶解清亮。

方法3：盐酸加双氧水溶解，适用于铬含量较高的样品。

2）称样量：随着镍合金种类增加，钒的含量范围低至0.001%，本文件结合实际样品含量及仪器的测定下限考虑是否将原1.0g的称样量减少为0.5g？

将提供的3个镍合金样品按照本方法分别进行了称样量试验，试验结果见下表

表1 称样量试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 0.2g | | 0.5g | | 1.0g | |
| 溶解速度及现象 | 测定值 | 溶解速度及现象 | 测定值 | 溶解速度及现象 | 测定值 |
| 1# | 溶解快速，清亮 | 0.65 | 溶解快速，清亮 | 0.66 | 溶解缓慢，用酸量多，清亮 | 0.653 |
| 2# | 溶解快速，清亮 | 0.387 | 溶解稍慢，少许浑浊 | 0.394 | 溶解缓慢，用酸量多，少许浑浊 | 0.381 |
| 3# | 溶解稍慢，清亮 | 1.023 | 溶解慢，清亮 | 1.035 | 溶解缓慢，用酸量多，清亮， | 0.989 |

由称样量试验可知：鉴于目前镍合金生产技术成熟，样品的均匀性较好。在试验中，减少了样品的称样量。分解样品所有的酸量和分解时间都有所减少。测定结果满意，日常分析可操作性更强。

1.2仪器工作条件的选择:

按照仪器推荐的燃烧器高度、狭缝宽度、燃气流量设置仪器工作条件，改变其中一项，对其进行优化。

1.2.1燃烧器高度的选择

固定狭缝宽度0.7nm、燃气流量5.0 L/min，改变燃烧器高度，测定20 ug/mL V标准溶液的A，结果见表2。

表2 不同燃烧器高度测定V的吸光度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| V标准浓度 | 燃烧器高度及吸光度 | | | | |
| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 20 ug/mL | 0.1012 | 0.1056 | 0.1191 | 0.1109 | 0.1055 |
| 0.1015 | 0.1048 | 0.1193 | 0.1102 | 0.1059 |
| 0.1021 | 0.1052 | 0.1190 | 0.1092 | 0.1045 |
| 平均值 | 0.1013 | 0.1049 | 0.1192 | 0.1111 | 0.1041 |
| RSD/% | 0.40 | 0.34 | 0.10 | 0.78 | 0.80 |

由表2可知，燃烧器高度为9.00mm时，V的吸光度最高且稳定性好。本方法选择燃烧器高度为9.00mm。

1.2.2燃气流量的选择

固定狭缝宽度0.7nm、燃烧器高度9.00mm，改变燃气流量，测定20 ug/mL V标准溶液的A，结果见表3。

表3 不同燃气流量测定V的吸光度

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| V标准浓度 | 燃气流量及吸光度 | | | | | |
| 4.3 | 4.4 | 4.6 | 4.8 | 5 | 5.5 |
| 20 ug/mL | 0.1021 | 0.1073 | 0.1111 | 0.1154 | 0.1090 | 0.1001 |
| 0.1028 | 0.1066 | 0.1121 | 0.1157 | 0.1085 | 0.0992 |
| 0.1034 | 0.1070 | 0.1119 | 0.1160 | 0.1083 | 0.1009 |
| 平均值 | 0.1029 | 0.1062 | 0.1118 | 0.1156 | 0.1092 | 0.0999 |
| RSD/% | 0.52 | 0.45 | 0.39 | 0.22 | 0.39 | 0.70 |

由表3可知，燃气流量为4.8 L/min时，V的吸光度最高且稳定性好。本方法选择燃气流量4.8 L/min。

1.2.3狭缝宽度的选择

固定燃气流量4.8 L/min、燃烧器高度9.00mm，改变狭缝宽度，测定20 ug/mL V标液的A，结果见表4。

表4 不同夹缝宽度测定V的吸光度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| V标准浓度 | 狭缝宽度及吸光度 | | |
| 0.4 | 0.7 | 1.4 |
| 20 ug/mL | 0.1158 | 0.1190 | 0.1144 |
| 0.1156 | 0.1192 | 0.1149 |
| 0.1170 | 0.1193 | 0.1140 |
| 平均值 | 0.1161 | 0.1191 | 0.1144 |
| RSD/% | 0.65 | 0.13 | 0.39 |

由表5可知，狭缝宽度为0.7mm时，钒的吸光度最高且稳定性好。本方法选择狭缝宽度0.7mm。

由以上条件试验得出仪器的工作参数：灯电流3mA、燃气流量4.8L/min、燃烧器高度9mm、带宽0.7nm、燃烧头宽度50nm。

2.1 工作曲线线性考察

表5 工作曲线的确定

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Vµg/mL | 0 | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 30.00 | 40.00 |
| 吸光度,A | 0.0000 | 0.0311 | 0.0605 | 0.1190 | 0.1752 | 0.2263 |

由表5数据可知：工作曲线相关系数大于0.999，最高段吸光度与最低段吸光度之比大于0.7，满足仪器测量要求。

2.1.1 特征浓度考察及方法的检出限和测定下限

在与测量溶液的基体相一致的溶液中，钒的特征质量浓度C=△C\*0.0044/△A=0.73µg/mL,不大于2µg/mL。

对钒标准空白试液连续测定11次，计算标准偏差SD，结果见表3。

表6 空白溶液吸光度数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 空白溶液吸光度 | 标准偏差（SD） | 检出限(µg/mL) | 测定下限(µg/mL) |
| 0.0003、0.0001、-0.0001、0.0006、0.0004、0.0006、0.0007、0.0004、0.0003、0.0001、0.0003、 | 0.000216 | 0.11 | 0.4 |

2.3共存元素干扰实验

镍合金中主要存在元素有下表7所列元素。根据拟定镍合金中各元素的干扰上限，按本方法，称样量0.5000g，定容100mL,计算出测定溶液中各元素的干扰量见表7。

表7 干扰元素上限及测定液中最大干扰量

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 干扰元素 | Ni | Fe | Cu | Nb | Mo | Si | Cr | Mn | Ti | Co | W | Zr | Ta |
| 拟定干扰上限/% | 80 | 46 | 10 | 6. | 30 | 3 | 30 | 5 | 5 | 9 | 5 | 0.15 | 1 |
| 100mL待测液中含量/mg | 400 | 230 | 50 | / | 150 | / | 150 | 5 | / | 110 | / | / | / |

由于镍合金成分复杂,本次选择元素含量较高的杂质元素进行了干扰试验测定。配制浓度分别为5.00μg/mL、20.00μg/mL的V标准溶液，并分别加入表7中所列单元素基体元素进行干扰实验，吸光度测定结果见表8。

表8 单元素干扰实验测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素加入量(mg) | 5.00ug/mL钒溶液测定值(A) | 20.00ug/mL钒溶液测定值(A) |
| / | 0 | 0.0332 | 0.1191 |
| Ni | 400 | 0.0342 | 0.1204 |
| Fe | 230 | 0.0336 | 0.1209 |
| Cu | 50 | 0.0330 | 0.1199 |
| Mo | 150 | 0.0345 | 0.1180 |
| Co | 110 | 0.0349 | 0.1192 |
| Cr | 150 | 0.0337 | 0.1188 |

实验结果表明：从表8可以看出，考虑±5%的误差干扰，各共存元素对待测元素的干扰可忽略。

2.4 精密度实验

按照分析步骤对提供的3个镍合金样品按照本方法分别进行了7次试验测定，结果见表9。

表9方法精密度试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 | 标准偏差% |
| 3# | 0.661 | 0.639 | 0.638 | 0.680 | 0.651 | 0.662 | 0.646 | 0.654 | 0.013851 |
| 4# | 0.394 | 0.390 | 0.383 | 0.388 | 0.410 | 0.389 | 0.396 | 0.393 | 0.008007 |
| 5# | 1.151 | 1.012 | 1.084 | 0.976 | 0.918 | 1.027 | 1.095 | 1.038 | 0.072873 |

**2.5 结论**

本试验对原国际标准ISO 7530-9:1993验证，该法具有结果准确、操作简便等特点，回收率在96.4%～103.4%之间，满足镍合金中钒含量的测定要求。

通过溶解试样，由于镍合金样品成分的多样性，宜增加溶解方案。通过称样量试验可知，镍合金生产技术成熟，样品的均匀性较好。在试验中，减少了样品的称样量。分解样品所有的酸量和分解时间都有所减少。测定结果满意，日常分析可操作性更强

**（3）方法2标准内容确定依据**

3.1 测定范围的确定

经调研国内各镍合金生产单位及参考国际标准ISO7530-9的测定范围可知，随着镍合金种类增加，钒的含量范围低至0.001%，最高1%，本文件结合实际样品含量及仪器的测定下限，确定测定范围：0.002 %～1 %。

3.2 样品溶解方案的确定

试验按以下方案进行溶样试验

方案1：硝酸 方案2：盐酸+硝酸

方案3：盐酸+硝酸+氢氟酸 方案4：盐酸+硝酸+高氯酸

方案5：盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸 方案6：盐酸+双氧水

试验发现，由于镍合金成分复杂，部分样品仅用硝酸就能溶解，部分样品需逆王水溶解，部分含硅、铌等元素的样品需滴加几滴氢氟酸才能溶解，含碳高则需高氯酸冒烟才能溶解清亮，含铬特别高的样品需用盐酸+双氧水溶解。因此本文件选择王水溶样，然后视合金种类和样品溶解情况，增加备注补加盐酸或氢氟酸或双氧水。

表10

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品 | 溶样方法 | 盐类溶解 |
| V1（标） | 10ml逆王水,4滴HF,低温反应至溶解完全，蒸至近干 | 3ml盐酸低温溶解至较清亮，补加1ml 硝酸继续溶解至清亮 |
| V2（6625） | 5ml盐酸+2ml双氧水，室温溶解，剧烈反应停止后，补加2ml双氧水，室温溶解完全后，补加4d HF,移至电热板蒸至近干 |
| V3（825） | 5ml盐酸+2ml双氧水，室温溶解，剧烈反应停止后，补加2ml双氧水，室温，溶解完全后，补加4d HF,移至电热板蒸至近干 |
| V4（标） | 10ml逆王水,4滴HF,低温反应至溶解完全，蒸至近干 |
| V5（镍铁I） | 10ml逆王水，溶至反应停止，此时还有碳未反应，补加1ml高氯酸冒烟至近干 |
| V练习（镍铁E） | 10ml逆王水,4滴HF,低温反应至溶解完全，蒸至近干 |

3.3 谱线选择的依据

谱线优先选择干扰小，且灵敏度高的分析线进行测定，各谱线附近的干扰离子及强度见表11。

表11

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长/nm | 离子 | Intensity | Info | 干扰离子在镍合金中最高含量% | 波长/nm | 离子 | Intensity | Info | 干扰离子在镍合金中最高含量% |
| 311.028 | Ce | 1240 | 0.043 | 0.01% | 292.354 | W(Ⅰ) | 860 | 0.048 | 5% |
| 311.067 | Ti | 100 | 0.004 | 5% | 292.362 | V(Ⅰ) | 2820 | 0.04 |  |
| 311.068 | Mn(Ⅰ) | 80 | 0.003 | 5% | 292.385 | Fe(Ⅰ) |  | 0.017 | 50% |
| 311.071 | V(Ⅱ) | 18400 |  |  | 292.402 | V(Ⅱ) | 17600 |  |  |
| 311.082 | Co | 0 | 0.011 | 22% | 292.402 | Rh(Ⅰ) | 560 | 0 | / |
| 311.086 | Cr | 48 | 0.015 | 30% | 292.432 | Mo(Ⅰ) | 480 | 0.03 | 30% |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 波长/nm | 离子 | Intensity | 波长差/nm | 干扰离子在镍合金中最高含量% | 波长/nm | 离子 | Intensity | Info | 干扰离子在镍合金中最高含量% |
| 309.271 | Al(Ⅰ) | 936 | 0.04 | 6% |  |  |  |  |  |
| 309.284 | Al(Ⅰ) | 816 | 0.027 | 6% |  |  |  |  |  |
| 309.292 | Nb(Ⅱ) | 880 | 0.019 | 6% | 292.432 | Mo(Ⅰ) | 480 | 0.032 | 30% |
| 309.298 | Mg(Ⅰ) | 0 | 0.013 | / | 292.462 | Hf(Ⅰ) | 560 | 0.002 |  |
| 309.311 | V(Ⅱ) | 27200 |  |  | 292.464 | V(Ⅱ) | 10800 |  |  |
| 309.324 | V(Ⅰ) | 0 | 0.013 |  | 292.479 | Ir(Ⅰ) | 33600 | 0.015 | / |
| 309.335 | Mn(Ⅰ) | 0 | 0.024 | 5% | 292.519 | Ta(Ⅰ) | 1620 | 0.055 | 1% |
| 309.340 | Ar(Ⅱ) | 100 | 0.029 |  | 292.513 | W(Ⅰ) | 860 | 0.049 | 5% |
| 309.350 | W(Ⅰ) | 1340 | 0.039 | 5% | 292.536 | Fe(Ⅰ) | 0 | 0.072 | 50% |

Ｖ292.402nm线与合金中常见元素线Fe292.385nMnm、Cr292.368nm、Mo292.432、Ｗ292.354nm、Ｎa292.349nm比较接近，波长差大于0.01nm，在理论上仪器可以分辨，但是考虑到铁高达50%，在实际测定时产生光谱干扰，相当V的质量分数为0.0006％～0.0009％。部分文献用基体匹配（在曲线溶液中加铁基）和在扣空白时通过扣除铁基空白溶液的强度的方法，可以使铁的影响进一步降 低到0.0003％（相当于Ｖ的质量分数）以下。当被测Ｖ的质量分数在0.00X％以上时，Fe干扰的影响可以忽略。本文考虑到镍合金中铁含量不是固定数，基体匹配不适宜，因此不宜选择作为分析线。

Ｖ309.311nm线与合金中常见元素Mn309.335nm线以及仪器等离子气体Ar309.34nm线比较接近，波长差大于0.01nm，仪器可以分辨。虽然Ｖ309.311nm线与Ｍｇ309.299nm线的波长差接近0.01nm，但高温合金中几乎不含Ｍg，且Ｖ309.311nm线的灵敏度又最高，因此也可以选择为分析线。

Ｖ292.464nm线与合金中常见元素Mo(Ⅰ)、Ta(Ⅰ)波长差大于0.03nm，仪器可以分辨，因此也可以选择为分析线。

3.4 背景扣除方式确定的依据

扣背景一般是扣除测定元素左右两边无干扰的背景强度，但合金中合金元素较多，且各合金元素的含量变化也非常大，有些合金元素不仅对测定元素的光谱强度有干扰，而且对其背景的扣除也有影响。如 Mo 虽然在292.464nm 波长处的光谱干扰非常小 ，但从图可看出左面的 Mo峰强度远远大于292.464nm 处的背景，且随浓度变化很大，扣除292.464nm 处左面背景时极易使测定值偏低，扣除背景的影响甚至会大于干扰元素在测定元素积分处的光谱干扰影 响。当样品中这些合金元素含量不同时，对Ｖ的测定的准确性会有较大的影响，因此背景的扣除非常难。类似 的情况也出现在用 Ｖ309.311nm 线作为分析线的测定中。因此本文对扣背景和不扣背景两种方法进行试验比较。从表12试验结果可见，不扣除背景的准确性远远好于扣除背景。因此选择左边不扣背景的测量方法。

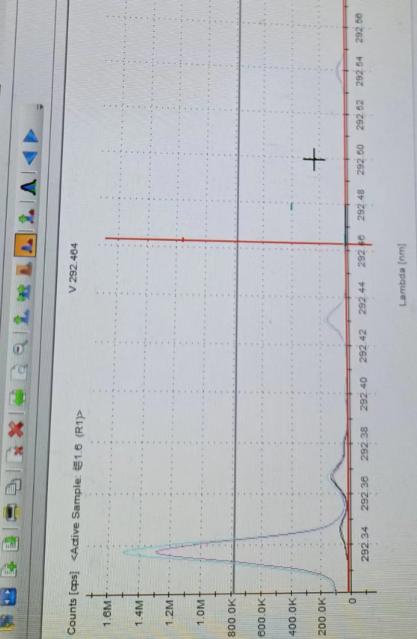


表12

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 波长/nm | 左边不扣右边扣背景的测定值/% | 左右两边扣背景的测定值/% | ICP-MS/% |
| V1 | 292.464 | 0.0019 | 0.0010 | 0.0019 |
| 309.311 | 0.0020 | 负数 |
| V2 | 292.464 | 0.013 | 负数 | 0.013 |
| 309.311 | 0.013 | 0.0059 |

3.5 酸度确定的依据

试验考察了介质酸度对被测元素谱线强度的影响。取质量浓度为0.02μg/mL及0.2μg/mL的V溶液，试验了王水体积分数3.0%、4.0%、5.0%、10.0%、15.0%时对其测定的影响。结果见表13。

表13 介质酸度的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素浓度μg/mL | 测定波长 | 介质酸度 | | | | |
| 3% | 4% | 5% | 10% | 15% |
| 0.02 | V 292.464 | 7066.5 | 7040.3 | 7077.5 | 6960.5 | 6954.4 |
| V 309.311 | 23744.3 | 23712.5 | 23671.4 | 23235.1 | 22697.5 |
| 2 | V 292.464 | 691145 | 691053 | 697135 | 675603 | 659367 |
| V 309.311 | 2369690 | 2376098 | 2379160 | 2305440 | 2280310 |

由表13数据可知：随着酸度的增加，各杂质元素发射强度不同程度下降，基本在5%的下降幅度内，为了确保结果准确，因此标准溶液与样品溶液尽量保持酸度一致。本实验选择4%的王水介质测定。

3.6 共存元素干扰

钛、钴、铜、锆、钽在分析线选择时已筛除。镍、铁是主要的共存元素，其他如铝，铌、锰、钼、铬在所选分析线V292.464nm/V309.311nm附近，含量也较高，因此配置浓度分别为0.020μg/mL、2.00μg/mL的钒标准溶液，并分别加入单元素基体元素进行干扰实验，浓度测定结果见表14。

表14 共存元素的干扰

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素加入量(mg) | 0.020ug/mLV溶液测定值(ug/mL) | 2.00ug/mLV溶液测定值(ug/mL) |
| / | 0 | 0.02 | 2.00 |
| Ni | 80 | 0.0202 | 2.008 |
| Fe | 50 | 0.0210 | 1.995 |
| Nb | 6 | 0.0201 | 2.007 |
| Mo | 30 | 0.0210 | 2.016 |
| Al | 7 | 0.0200 | 2.005 |
| Cr | 30 | 0.0207 | 2.010 |
| Mn | 5 | 0.0206 | 2.004 |

实验结果表明：从表14可以看出，各共存元素对待测元素的测定基本没有干扰。

3.7 混合离子干扰实验

根据拟镍合金中各元素的干扰上限，按本方法，称样量0.1000g，按表6所列最大元素干扰量，分别向浓度为0.020μg/mL、2.00μg/mL的V标准溶液进行混合离子干扰实验，结果如表15所示。

表15 混合离子干扰实验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 待测元素 | 波长 | V标液待测量/μg/mL | 测定值/μg/mL |
| V | 292.462 | 0.02 | 0.0205 |
| 0.2 | 0.204 |
| 309.311 | 0.02 | 0.0199 |
| 0.2 | 0.203 |

从表15可以看出，在±5%的误差允许范围内，上述混合离子加入量的条件下，共存离子对V元素干扰小，均可以不加考虑。

3.8 精密度实验

按照实验方法，对公共样品进行精密度实验，各杂质元素均独立测定7次，结果见表16。

表16 精密度试验

| 名称 | 质量分数/%(n=7) | | | | | | | 平均值/% | RSD/% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| V-1 | 0.0019 | 0.0021 | 0.0019 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0021 | 0.0019 | 0.0019 | 5.789 |
| V-2 | 0.0145 | 0.0130 | 0.0140 | 0.0135 | 0.0140 | 0.0150 | 0.0140 | 0.0140 | 4.64 |
| V-3 | 0.063 | 0.065 | 0.067 | 0.064 | 0.069 | 0.063 | 0.065 | 0.065 | 3.36 |
| V-4 | 0.385 | 0.375 | 0.390 | 0.390 | 0.385 | 0.0.380 | 0.395 | 0.387 | 1.76 |
| V-5 | 0.996 | 0.985 | 1.01 | 0.975 | 0.995 | 0.985 | 0.990 | 0.991 | 1.11 |

3.9加标回收试验

为了验证本方法的准确性，对1#、3#、5#样品进行加标回收实验，并采用一氧化二氮-乙炔火焰原子吸收光谱法进行方法比对，测定结果见表17。

表17 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 本底值/μg | 加标量  /μg | 测定值  /μg | 回收率  /% | 氧化亚氮-火焰原子吸收法//% | 标准值 |
| 1# | 1.70 | 2.00 | 3.6 | 95 | / | \* |
| 4.00 | 5.76 | 102 |
| 3# | 670 | 300 | 951 | 98 | 0.656 | 0.661 |
| 500 | 1158 | 99 |
| 5# | 1000 | 500 | 1523 | 104.6 | 0.996 | 1.005 |
| 1000 | 1984 | 98.4 |

由表17数据可知：各元素的回收率在95%~105%之间，加标回收良好，与AAS结果基本一致，与标样给定标准值基本吻合。

3.10 R、r确定的依据见附件 精密度数据处理情况表

**四、标准中涉及专利的情况**

本标准不涉及专利和知识产权问题。

## 标准预期达到的社会效益等情况

5.1 标准编写的目的和意义

镍合金具有良好的力学、物理和化学性能，添加适宜的元素可提高它的抗氧化性、耐腐蚀性、高温强度和改善其他一些物理性能。镍及镍合金普遍用作仪器仪表、电子通讯、压力容器、耐腐蚀装置，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。随着工业领域的不断发展与提高，越来越多项目需要更高级的镍合金材料。其中大部分都依赖国外进口，受到制约。镍合金中添加钒可以与镍形成中间化合强化相，其耐高温性能、耐腐蚀性和其他物理性能可以有效提高。

准确分析镍合金中钒的化学成分对其加工工艺和性能起着尤为关键的作用。

5.2 标准预期的作用和效益

本标准充分考虑了目前国内镍合金生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本标准颁布执行后，将在国内形成对镍合金中钒化学成分的统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国镍合金产业的发展发挥着十分重要的作用。

## 六、采用国际标准和国外先进标准的情况

本文件方法1采用（包括等同采用、修改采用及非等效采用）国际标准，方法2 为国内新增方法。

## 七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准的关系

本标准属于镍合金化学分析方法标准，领域内没有强制性国家标准。本标准与现行法律、法规和相关标准相协调、无冲突。

## 八、重大分歧意见的处理和依据

无重大分歧。

## 九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议本标准为推荐性国家标准，供相关组织参考采用。

## 十、贯彻标准的要求和措施建议

建议向镍合金研发、生产、销售、检测的相关企业和单位积极贯彻本标准的内容。

## 十一、废止现行有关标准的建议

本标准不涉及相关标准的废止。

## 十二、其它应予说明的事项

无。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂编制组

2023 年3月3 日

附件：

镍合金化学分析方法 第4部分:钒含量测定

氧化亚氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法

精密度试验数据处理

1 各实验室实验数据

表1

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **样品编号** | **1#** | **2#** | **3#** | **4#** | **5#** |
| 1  国合通用（青岛）测试评价有限公司 | 1 | 0.00167 | 0.0126 | 0.0643 | 0.3912 | 1.0074 |
| 2 | 0.00166 | 0.0129 | 0.064 | 0.3914 | 1.0082 |
| 3 | 0.00165 | 0.013 | 0.0639 | 0.3893 | 1.0105 |
| 4 | 0.0017 | 0.013 | 0.064 | 0.3923 | 1.0129 |
| 5 | 0.0017 | 0.0128 | 0.0651 | 0.3937 | 1.0082 |
| 6 | 0.00167 | 0.0128 | 0.0648 | 0.3891 | 1.0146 |
| 7 | 0.0017 | 0.0127 | 0.0648 | 0.3877 | 1.0065 |
| 平均值/% | 0.00167 | 0.013 | 0.064 | 0.391 | 1.01 |
| SD/% | 0.0000207 | 0.0001496 | 0.000481 | 0.0020742 | 0.0030248 |
| RSD/% | 1.24 | 1.15 | 0.75 | 0.54 | 0.30 |
| 2  广东省科学院工业分析检测中心 | 1 | 0.0022 | 0.013 | 0.062 | 0.38 | 0.98 |
| 2 | 0.0020 | 0.014 | 0.060 | 0.37 | 0.96 |
| 3 | 0.0026 | 0.013 | 0.058 | 0.38 | 0.98 |
| 4 | 0.0023 | 0.013 | 0.060 | 0.38 | 0.98 |
| 5 | 0.0020 | 0.013 | 0.061 | 0.39 | 0.99 |
| 6 | 0.0024 | 0.014 | 0.059 | 0.37 | 0.97 |
| 7 | 0.0022 | 0.013 | 0.061 | 0.37 | 1.00 |
| 平均值/% | 0.0022 | 0.013 | 0.060 | 0.38 | 0.98 |
| SD/% | 0.000215 | 0.000488 | 0.0013452 | 0.007559 | 0.012909 |
| RSD/% | 9.58 | 9.58 | 9.58 | 9.58 | 9.58 |
| 3  北方铜业股份有限公司 | 1 | 0.0018 | 0.013 | 0.063 | 0.362 | 0.982 |
| 2 | 0.0019 | 0.014 | 0.061 | 0.356 | 0.988 |
| 3 | 0.0018 | 0.014 | 0.061 | 0.358 | 0.989 |
| 4 | 0.0017 | 0.013 | 0.060 | 0.359 | 0.988 |
| 5 | 0.0019 | 0.014 | 0.060 | 0.359 | 0.992 |
| 6 | 0.0018 | 0.013 | 0.060 | 0.357 | 0.986 |
| 7 | 0.0019 | 0.013 | 0.061 | 0.360 | 0.986 |
| 平均值/% | 0.0018 | 0.013 | 0.061 | 0.359 | 0.987 |
| SD/% | 0.000074 | 0.0005345 | 0.001069 | 0.001976 | 0.003094 |
| RSD/% | 4.13 | 3.98 | 1.76 | 0.55 | 0.31 |
| 4  北矿检测技术有限公司 | 1 | 0.0025 | 0.0122 | 0.054 | 0.381 | 0.997 |
| 2 | 0.0026 | 0.0127 | 0.054 | 0.385 | 0.988 |
| 3 | 0.0027 | 0.0126 | 0.054 | 0.384 | 1.028 |
| 4 | 0.0025 | 0.0117 | 0.055 | 0.384 | 0.979 |
| 5 | 0.0026 | 0.0123 | 0.054 | 0.383 | 0.990 |
| 6 | 0.0025 | 0.0120 | 0.055 | 0.385 | 1.010 |
| 7 | 0.0026 | 0.0117 | 0.054 | 0.382 | 0.985 |
| 平均值/% | 0.0026 | 0.012 | 0.054 | 0.383 | 0.997 |
| SD/% | 0.000069 | 0.0003988 | 0.000488 | 0.0015118 | 0.016968 |
|  | RSD/% | 2.69 | 3.27 | 0.99 | 0.64 | 1.57 |
| 5  国标（北京）检验认证有限公司 | 1 | 0.00171 | 0.0145 | 0.0671 | 0.368 | 1.052 |
| 2 | 0.00165 | 0.0138 | 0.0672 | 0.371 | 1.041 |
| 3 | 0.00161 | 0.0136 | 0.0665 | 0.382 | 1.033 |
| 4 | 0.00177 | 0.0141 | 0.0642 | 0.362 | 1.029 |
| 5 | 0.00166 | 0.0133 | 0.0633 | 0.385 | 1.042 |
| 6 | 0.00177 | 0.0132 | 0.0621 | 0.366 | 1.023 |
| 7 | 0.00169 | 0.0131 | 0.0655 | 0.369 | 1.021 |
| 平均值/% | 0.00169 | 0.0137 | 0.0651 | 0.372 | 1.034 |
| SD/% | 0.000061 | 0.0005127 | 0.0019827 | 0.0084747 | 0.011197 |
| RSD/% | 3.6 | 3.7 | 3.0 | 2.3 | 1.1 |
| 6  铜陵有色金属集团控股有限公司 | 1 | 0.0018% | 0.0128 | 0.0601 | 0.352 | 0.983 |
| 2 | 0.0018% | 0.0122 | 0.0583 | 0.351 | 0.996 |
| 3 | 0.0019% | 0.0119 | 0.0582 | 0.353 | 0.980 |
| 4 | 0.0018% | 0.0121 | 0.0580 | 0.347 | 0.984 |
| 5 | 0.0020% | 0.0119 | 0.0577 | 0.340 | 0.989 |
| 6 | 0.0020% | 0.0123 | 0.0572 | 0.348 | 0.989 |
| 7 | 0.0019% | 0.0123 | 0.0579 | 0.343 | 0.983 |
| 平均值/% | 0.0019 | 0.0122 | 0.0582 | 0.348 | 0.986 |
| SD/% | 0.000090 | 0.000308 | 0.0009129 | 0.0048208 | 0.005407 |
| RSD/% | 4.77 | 0.0252 | 1.57 | 1.39 | 0.548 |
| 7  中国检验认证集团广西有限公司 | 1 | 0.00181 | 0.0114 | 0.0617 | 0.397 | 1.112 |
| 2 | 0.00172 | 0.0122 | 0.0619 | 0.401 | 1.091 |
| 3 | 0.00175 | 0.0118 | 0.0623 | 0.411 | 1.021 |
| 4 | 0.00169 | 0.0107 | 0.0614 | 0.392 | 0.985 |
| 5 | 0.00184 | 0.0115 | 0.0627 | 0.395 | 1.103 |
| 6 | 0.00173 | 0.0117 | 0.0637 | 0.403 | 1.031 |
| 7 | 0.00177 | 0.0112 | 0.0618 | 0.408 | 1.042 |
| 平均值/% | 0.00176 | 0.0115 | 0.0622 | 0.401 | 1.055 |
| SD/% | 0.000049 | 0.0004761 | 0.0007798 | 0.006904 | 0.047697 |
| RSD/% | 2.98 | 4.14 | 1.25 | 1.72 | 4.52 |
| 8  云南华联锌铟股份有限公司质检中心 | 1 | 0.00213 | 0.0131 | 0.0547 | 0.367 | 0.986 |
| 2 | 0.00215 | 0.0127 | 0.0549 | 0.369 | 0.997 |
| 3 | 0.00211 | 0.0129 | 0.0551 | 0.371 | 1.021 |
| 4 | 0.00212 | 0.0128 | 0.0558 | 0.372 | 0.997 |
| 5 | 0.00215 | 0.0137 | 0.0548 | 0.368 | 1.012 |
| 6 | 0.00214 | 0.0135 | 0.0551 | 0.370 | 1.031 |
| 7 | 0.00216 | 0.0133 | 0.0552 | 0.372 | 0.997 |
| 平均值/% | 0.00213 | 0.0131 | 0.0551 | 0.370 | 1.001 |
| SD/% | 0.000015 | 0.0003735 | 0.0003625 | 0.001952 | 0.0159628 |
| RSD/% | 0.701 | 2.84 | 0.66 | 0.53 | 1.59 |
| 9  株洲冶炼集团股份有限公司 | 1 | 0.0017 | 0.0126 | 0.0633 | 0.384 | 1.026 |
| 2 | 0.0016 | 0.0125 | 0.0644 | 0.391 | 1.023 |
| 3 | 0.0015 | 0.0133 | 0.0666 | 0.406 | 1.043 |
| 4 | 0.0017 | 0.0135 | 0.0657 | 0.390 | 1.028 |
| 5 | 0.0018 | 0.0136 | 0.0650 | 0.408 | 1.037 |
| 6 | 0.0017 | 0.0135 | 0.0643 | 0.406 | 1.036 |
| 7 | 0.0018 | 0.0133 | 0.0640 | 0.389 | 1.021 |
| 平均值/% | 0.0017 | 0.0132 | 0.0648 | 0.396 | 1.030 |
| SD/% | 0.000107 | 0.000449 | 0.001109 | 0.009978 | 0.008182 |
| RSD/% | 6.34 | 3.40 | 1.71 | 2.52 | 0.79 |
| 10  中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司 | 1 | 0.0019 | 0.012 | 0.061 | 0.392 | 1.004 |
| 2 | 0.0018 | 0.012 | 0.060 | 0.382 | 0.993 |
| 3 | 0.0018 | 0.012 | 0.063 | 0.384 | 0.997 |
| 4 | 0.0018 | 0.012 | 0.063 | 0.391 | 0.994 |
| 5 | 0.0017 | 0.012 | 0.062 | 0.391 | 1.005 |
| 6 | 0.0019 | 0.011 | 0.061 | 0.393 | 0.992 |
| 7 | 0.0018 | 0.012 | 0.063 | 0.398 | 0.993 |
| 平均值/% | 0.0018 | 0.012 | 0.062 | 0.390 | 0.997 |
| SD/% | 0.000068 | 0.000378 | 0.001215 | 0.00546 | 0.00546 |
| RSD/% | 3.80 | 3.19 | 1.96 | 1.40 | 0.55 |
| 11  中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 1 | 0.0021 | 0.013 | 0.062 | 0.376 | 0.948 |
| 2 | 0.0021 | 0.012 | 0.062 | 0.376 | 0.951 |
| 3 | 0.0022 | 0.014 | 0.063 | 0.387 | 0.954 |
| 4 | 0.0020 | 0.012 | 0.062 | 0.384 | 0.951 |
| 5 | 0.0021 | 0.014 | 0.062 | 0.372 | 0.940 |
| 6 | 0.0021 | 0.014 | 0.062 | 0.389 | 0.948 |
| 7 | 0.0020 | 0.014 | 0.063 | 0.385 | 0.949 |
| 平均值/% | 0.0021 | 0.013 | 0.062 | 0.381 | 0.949 |
| SD/% | 0.000060 | 0.00095 | 0.000488 | 0.006525 | 0.004386 |
| RSD/% | 2.85 | 6.38 | 0.70 | 1.48 | 0.40 |
| 12  防城港市东途矿产检验有限公司 | 1 | 0.0020 | 0.012 | 0.063 | 0.386 | 1.034 |
| 2 | 0.0021 | 0.013 | 0.060 | 0.373 | 0.997 |
| 3 | 0.0019 | 0.013 | 0.060 | 0.381 | 0.998 |
| 4 | 0.0019 | 0.013 | 0.060 | 0.395 | 1.006 |
| 5 | 0.0019 | 0.013 | 0.061 | 0.393 | 1.008 |
| 6 | 0.0019 | 0.012 | 0.060 | 0.377 | 1.004 |
| 7 | 0.0020 | 0.013 | 0.061 | 0.381 | 0.999 |
| 8 | 0.0018 | 0.013 | 0.061 | 0.391 | 1.004 |
| 9 | 0.0019 | 0.013 | 0.061 | 0.404 | 0.992 |
| 10 | 0.0018 | 0.013 | 0.059 | 0.399 | 1.003 |
| 11 | 0.0018 | 0.012 | 0.061 | 0.392 | 0.956 |
| 平均值/% | 0.0019 | 0.013 | 0.061 | 0.388 | 1.000 |
| SD/% | 0.0001 | 0.0004 | 0.0010 | 0.0097 | 0.0182 |
| RSD/% | 4.15 | 3.21 | 1.58 | 2.49 | 1.82 |
| 13  大冶有色设计研究院有限公司 | 1 | 0.0021 | 0.0132 | 0.0570 | 0.3857 | 1.0035 |
| 2 | 0.0019 | 0.0133 | 0.0572 | 0.3885 | 1.0032 |
| 3 | 0.0020 | 0.0124 | 0.0567 | 0.3914 | 1.0023 |
| 4 | 0.0020 | 0.0131 | 0.0573 | 0.3947 | 0.9972 |
| 5 | 0.0022 | 0.0132 | 0.0566 | 0.3890 | 1.0020 |
| 6 | 0.0022 | 0.0121 | 0.0566 | 0.3875 | 1.0260 |
| 7 | 0.0021 | 0.0120 | 0.0567 | 0.3891 | 1.0036 |
| 平均值/% | 0.0021 | 0.0128 | 0.0569 | 0.3894 | 1.0054 |
| SD/% | 0.000111 | 0.000568 | 0.000292 | 0.002899 | 0.00935 |
| RSD/% | 5.30 | 4.39 | 0.51 | 0.74 | 0.93 |
| 14  金川集团股份有限公司 甘肃精普检测科技有限公司 | 1 | 0.0022 | 0.0131 | 0.0642 | 0.374 | 0.945 |
| 2 | 0.0017 | 0.0132 | 0.0623 | 0.383 | 0.932 |
| 3 | 0.0020 | 0.0144 | 0.0594 | 0.407 | 0.996 |
| 4 | 0.0016 | 0.0140 | 0.0585 | 0.421 | 0.998 |
| 5 | 0.0021 | 0.0154 | 0.0584 | 0.379 | 0.987 |
| 6 | 0.0018 | 0.0132 | 0.0591 | 0.368 | 0.940 |
| 7 | 0.0017 | 0.0146 | 0.0602 | 0.391 | 0.938 |
| 平均值/% | 0.00187 | 0.0140 | 0.0603 | 0.389 | 0.962 |
| SD/% | 0.0002289 | 0.0008726 | 0.002173 | 0.018947 | 0.029792 |
| RSD/% | 12.29 | 6.30 | 3.65 | 4.89 | 3.12 |
| 15  紫金铜业有限公司 | 1 | 0.00205 | 0.0123 | 0.0592 | 0.354 | 0.985 |
| 2 | 0.00209 | 0.0125 | 0.0587 | 0.342 | 0.968 |
| 3 | 0.00211 | 0.0129 | 0.0591 | 0.356 | 0.977 |
| 4 | 0.00215 | 0.0131 | 0.0582 | 0.362 | 0.996 |
| 5 | 0.00209 | 0.0124 | 0.0579 | 0.348 | 0.982 |
| 6 | 0.00211 | 0.0125 | 0.0582 | 0.357 | 0.974 |
| 7 | 0.00210 | 0.0126 | 0.0593 | 0.354 | 0.9683 |
| 平均值/% | 0.0021 | 0.01261 | 0.05866 | 0.35329 | 0.97861 |
| SD/% | 0.00003 | 0.00031 | 0.00053 | 0.00711 | 0.00973 |
| RSD/% | 1.43 | 2.26 | 0.96 | 1.84 | 1.02 |
| 16  酒泉钢铁（集团）有限责任公司 | 1 | 0.0014 | 0.014 | 0.063 | 0.395 | 1.00 |
| 2 | 0.0013 | 0.015 | 0.063 | 0.405 | 0.985 |
| 3 | 0.0014 | 0.015 | 0.068 | 0.390 | 1.02 |
| 4 | 0.0013 | 0.014 | 0.067 | 0.410 | 0.995 |
| 5 | 0.0012 | 0.016 | 0.069 | 0.410 | 0.995 |
| 6 | 0.0018 | 0.016 | 0.069 | 0.400 | 0.985 |
| 7 | 0.0014 | 0.014 | 0.068 | 0.395 | 1.00 |
| 平均值/% | 0.0014 | 0.015 | 0.067 | 0.401 | 0.997 |
| SD/% | 0.00019 | 0.00091 | 0.000913 | 0.00264 | 0.0119 |
| RSD/% | 13.68 | 6.06 | 3.94 | 1.96 | 1.19 |
| 17  深圳中金岭南有色金属股份有限公司 | 1 | 0.0019 | 0.0145 | 0.063 | 0.385 | 0.996 |
| 2 | 0.0021 | 0.0130 | 0.065 | 0.375 | 0.985 |
| 3 | 0.0019 | 0.0140 | 0.067 | 0.390 | 1.01 |
| 4 | 0.0019 | 0.0135 | 0.064 | 0.390 | 0.975 |
| 5 | 0.0018 | 0.0140 | 0.069 | 0.385 | 0.995 |
| 6 | 0.0021 | 0.0150 | 0.063 | 0.380 | 0.985 |
| 7 | 0.0019 | 0.0140 | 0.065 | 0.395 | 0.990 |
| 平均值/% | 0.0019 | 0.0140 | 0.065 | 0.387 | 0.991 |
| SD/% | 0.00011 | 0.00065 | 0.00219 | 0.0068 | 0.0110 |
| RSD/% | 5.789 | 4.64 | 3.36 | 1.76 | 1.11 |
| 18深圳中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂 | 1 | 0.0018 | 0.0130 | 0.065 | 0.379 | 0.985 |
| 2 | 0.0019 | 0.0142 | 0.067 | 0.390 | 1.01 |
| 3 | 0.0019 | 0.0135 | 0.064 | 0.390 | 0.975 |
| 4 | 0.0018 | 0.0133 | 0.069 | 0.385 | 0.995 |
| 5 | 0.0018 | 0.0144 | 0.063 | 0.380 | 0.985 |
| 6 | 0.0017 | 0.0134 | 0.062 | 0.389 | 0.989 |
| 7 | 0.0018 | 0.0139 | 0.064 | 0.392 | 1.012 |
| 平均值/% | 0.0018 | 0.0137 | 0.0649 | 0.3864 | 0.9930 |
| SD/% | 0.00007 | 0.00051 | 0.00241 | 0.00519 | 0.01367 |
| RSD/% |  |  |  |  |  |
| 19  湖南有色金属研究院有限责任公司 | 1 | 0.0015 | 0.011 | 0.058 | 0.371 | 0.953 |
| 2 | 0.0015 | 0.011 | 0.058 | 0.383 | 0.964 |
| 3 | 0.0016 | 0.012 | 0.057 | 0.372 | 0.972 |
| 4 | 0.0016 | 0.012 | 0.059 | 0.384 | 0.981 |
| 5 | 0.0016 | 0.012 | 0.06 | 0.375 | 0.962 |
| 6 | 0.0015 | 0.011 | 0.059 | 0.391 | 0.953 |
| 7 | 0.0016 | 0.013 | 0.059 | 0.372 | 0.964 |
| 平均值/% | 0.0016 | 0.0117 | 0.0586 | 0.3783 | 0.9641 |
| SD/% | 0.00005 | 0.00076 | 0.00098 | 0.00774 | 0.00999 |
| 20  长沙矿冶 | 1 | 0.0021 | 0.012 | 0.052 | 0.38 | 0.92 |
| 2 | 0.002 | 0.011 | 0.054 | 0.37 | 0.9 |
| 3 | 0.0022 | 0.012 | 0.055 | 0.39 | 0.93 |
| 4 | 0.002 | 0.012 | 0.05 | 0.36 | 0.94 |
| 5 | 0.0024 | 0.012 | 0.052 | 0.37 | 0.95 |
| 6 | 0.0021 | 0.010 | 0.051 | 0.37 | 0. 92 |
| 7 | 0.0022 | 0.011 | 0.05 | 0.35 | 0.95 |
| 平均值/% | 0.0021 | 0.0114 | 0.052 | 0.37 | 0.93 |
| SD/% | 0.0001397 | 0.000786 | 0.0019148 | 0.01291 | 0.019408 |
| 21  太钢 | 1 | 0.0018 | 0.0114 | 0.0588 | 0.379 | 0.988 |
|  | 2 | 0.0019 | 0.0115 | 0.059 | 0.38 | 0.99 |
|  | 3 | 0.0022 | 0.012 | 0.06 | 0.373 | 0.997 |
|  | 4 | 0.002 | 0.0121 | 0.0603 | 0.374 | 0.999 |
|  | 5 | 0.0021 | 0.0117 | 0.0597 | 0.372 | 0.987 |
|  | 6 | 0.0023 | 0.0119 | 0.0601 | 0.377 | 0.985 |
|  | 7 | 0.002 | 0.012 | 0.06 | 0.385 | 0.993 |
|  | 平均值/% | 0.00204 | 0.0118 | 0.0597 | 0.377 | 0.991 |
|  | SD/% | 0.0001718 | 0.0002708 | 0.0005774 | 0.004598 | 0.005251 |

2、单元平均值的计算

由表1的数据，计算单元平均值如表2

表2 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.00167 | 0.013 | 0.064 | 0.391 | 1.01 |
| 2 | 0.0022 | 0.013 | 0.060 | 0.38 | 0.98 |
| 3 | 0.0018 | 0.013 | 0.061 | 0.359 | 0.987 |
| 4 | 0.0026 | 0.0088 | 0.054 | 0.383 | 0.997 |
| 5 | 0.00169 | 0.0137 | 0.0651 | 0.372 | 1.034 |
| 6 | 0.00474 | 0.0122 | 0.0582 | 0.348 | 0.986 |
| 7 | 0.00176 | 0.0115 | 0.0622 | 0.401 | 1.055 |
| 8 | 0.00213 | 0.0131 | 0.0551 | 0.370 | 1.001 |
| 9 | 0.0017 | 0.0132 | 0.0648 | 0.396 | 1.030 |
| 10 | 0.0018 | 0.012 | 0.062 | 0.390 | 0.997 |
| 11 | 0.0021 | 0.013 | 0.062 | 0.381 | 0.949 |
| 12 | 0.0019 | 0.013 | 0.061 | 0.388 | 1.000 |
| 13 | 0.0021 | 0.0128 | 0.0569 | 0.3894 | 1.0054 |
| 14 | 0.00187 | 0.0140 | 0.0603 | 0.389 | 0.962 |
| 15 | 0.00476 | 0.01261 | 0.05866 | 0.35329 | 0.97861 |
| 16 | 0.0014 | 0.015 | 0.067 | 0.401 | 0.997 |
| 17 | 0.0019 | 0.0140 | 0.065 | 0.387 | 0.991 |
| 18 | 0.0018 | 0.0137 | 0.0649 | 0.3864 | 0.993 |
| 19 | 0.0016 | 0.0117 | 0.0586 | 0.3783 | 0.9641 |
| 20 | 0.0021 | 0.011 | 0.052 | 0.37 | 0.93 |
| 21 | 0.00204 | 0.0118 | 0.0597 | 0.377 | 0.991 |

3、单元离散度的计算

表3 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.0000207 | 0.0001496 | 0.000481 | 0.0020742 | 0.003025 |
| 2 | 0.000215 | 0.000488 | 0.0013452 | 0.007559 | 0.012909 |
| 3 | 0.000074 | 0.0005345 | 0.001069 | 0.001976 | 0.003094 |
| 4 | 0.000069 | 0.000365 | 0.000488 | 0.0015118 | 0.016968 |
| 5 | 0.000061 | 0.0005127 | 0.0019827 | 0.0084747 | 0.011197 |
| 6 | 0.0001087 | 0.000308 | 0.0009129 | 0.0048208 | 0.005407 |
| 7 | 0.000049 | 0.0004761 | 0.0007798 | 0.006904 | 0.047697 |
| 8 | 0.000015 | 0.0003735 | 0.0003625 | 0.001952 | 0.0159628 |
| 9 | 0.000107 | 0.000449 | 0.001109 | 0.009978 | 0.008182 |
| 10 | 0.000068 | 0.000378 | 0.001215 | 0.00546 | 0.00546 |
| 11 | 0.000060 | 0.00095 | 0.000488 | 0.006525 | 0.004386 |
| 12 | 0.0001 | 0.0004 | 0.0010 | 0.0097 | 0.0182 |
| 13 | 0.000111 | 0.000568 | 0.000292 | 0.002899 | 0.00935 |
| 14 | 0.0002289 | 0.0008726 | 0.002173 | 0.018947 | 0.029792 |
| 15 | 0.00006 | 0.00031 | 0.00053 | 0.00711 | 0.00973 |
| 16 | 0.00019 | 0.00091 | 0.000913 | 0.00264 | 0.0119 |
| 17 | 0.00011 | 0.00065 | 0.00219 | 0.0068 | 0.0110 |
| 18 | 0.00007 | 0.00051 | 0.00241 | 0.00519 | 0.01367 |
| 19 | 0.00005 | 0.00076 | 0.00098 | 0.00774 | 0.00999 |
| 20 | 0.0001397 | 0.000786 | 0.0019148 | 0.01291 | 0.019408 |
| 21 | 0.0001718 | 0.0002708 | 0.0005774 | 0.004598 | 0.005251 |

3.1一致性和离群值的检查

3.1.1 柯克伦检验

各实验室提供的精密度数据的重复次数不一，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004, C临界值采用n=6，p=21，此时柯克伦检验5%临界值为0.167，1%临界值为0.197。岐离值（用单星号（\*）标出）予以保留，离群值（用双星号（\*\*）标出）予以剔除。

表4 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| S标准差 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| Smax= | 0.0002289 | 0.00095 | 0.00241 | 0.018947 | 0.047697 |
| ∑S2 | 2.77674E-07 | 6.76991E-06 | 3.43562E-05 | 0.001226013 | 0.005628117 |
| C=Smax2/∑S2 | 0.188 | 0.133 | 0.169 | 0.293 | 0.404 |

柯克伦检验显示，实验室2的水平3离群值舍去。

3.1.2 格拉布斯检验

表6 格拉布斯检验（单个最大或最小值检验）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均 | 0.0022 | 0.0127 | 0.0606 | 0.380 | 0.992 |
| S | 0.0009 | 0.0013 | 0.0039 | 0.0144 | 0.0280 |
| Gmax | **2.894** | **1.796** | **1.624** | **1.425** | **2.241** |
| Gmin | **0.867** | **2.986** | **2.178** | **2.258** | **2.226** |
| p=21，格拉布斯检验，Gp或G1：一个最大值上1%点3.031，上5%点值为2.733 | | | | | |

表7 格拉布斯检验（两个最大或最小值检验）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 总平均 | 0.0022 | 0.0127 | 0.0606 | 0.380 | 0.992 |
| S | 0.0009 | 0.0013 | 0.0039 | 0.0144 | 0.0280 |
| **max值** | 0.00476\*\* | 0.015 | 0.067 | 0.401 | 1.055 |
| **次Max值** | 0.00474\*\* | 0.014 | 0.0651 | 0.401 | 1.034 |
| **min值** | 0.0016 | 0.011\* | 0.054 | 0.35329 | 0.949 |
| **次min值** | 0.0014 | 0.0088\* | 0.052 | 0.348 | 0.93 |
| **Gp-1，p=** | **0.081** | **0.765** | **0.783** | **0.776** | **0.601** |
| **G1，2=** | **0.936** | **0.438** | **0.584** | **0.521** | **0.595** |
| p=21，格拉布斯检验，二个最大值下1%点0.3761，下5%点值为0.4556 | | | | | |

经检验 水平1的实验室6/实验室15的值为离群值，待复查。水平2的实验室4/实验室20为可疑值，留用

**3.2精密度计算**

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表8。

表8 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SL2 | 0.0000001 | 0.0000010 | 0.0000168 | 0.0002048 | 0.0007694 |
| SR2 | 0.0000001 | 0.0000013 | 0.0000185 | 0.0002610 | 0.0010272 |
| Sr | 0.000114 | 0.000577 | 0.0013 | 0.0075 | 0.0161 |
| SR | 0.000290 | 0.001154 | 0.0043 | 0.0162 | 0.0320 |
| 总平均值 | 0.0019 | 0.0129 | 0.0606 | 0.3805 | 0.9923 |
| r | 0.00032 | 0.00162 | 0.00360 | 0.02098 | 0.04496 |
| R | 0.00081 | 0.00323 | 0.01203 | 0.04523 | 0.08974 |